

Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das  
Dibrom-*o*-anetholdibromid.

10 g Tetrabromid wurden in absolut-alkoholischer Lösung mit einer Lösung von 3 g metallischem Natrium in 100 g absolutem Alkohol gelöst, genau in der beim Monobrom-*o*-anetholdibromid beschriebenen Weise erst im Wasserbade und dann im Oelbade behandelt. Nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches mit Aether extrahirt und nach dem Abdestilliren desselben im Vacuum der Destillation unterworfen wurde. Das Allylenderivat des Dibrom-*o*-anethols ging als ein farbloses, dickflüssiges, geruchloses Oel bei 165—166° und 10 mm Druck über.

0.2130 g Sbst.: 0.3062 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O. — 0.2692 g Sbst.: 0.3351 g AgBr.

Allylenderivat des Dibrom-*o*-anethols, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>).C:C.CH<sub>3</sub>.

Ber. C 39.44, H 2.63, Br 52.63.

Gef. » 39.21, » 2.82, » 52.97.

Auch dieses Allylenderivat nimmt mit Leichtigkeit 1 Mol. Brom auf, ist aber zu einer weiteren Bromaufnahme nicht befähigt. Es wurde deshalb genau ebenso behandelt wie das Allylenderivat des Monobrom-*o*-anethols. Das Dibromid bildet dann ebenfalls ein dickflüssiges, geruchloses Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

0.1458 g Sbst.: 0.2386 g AgBr.

Dibromid des Allylenderivates, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)CBr = CBr.CH<sub>3</sub>.

Ber. Br 68.96. Gef. Br 69.64.

Stuttgart, März 1903. Kgl. Techn. Hochschule, Laboratorium für allgem. Chemie.

231. Carl Neuberg: Ueber die Spaltung von racemischen  
Aldehyden und Ketonen.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium d. Pathologischen Instituts d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Für die Zerlegung racemischer Aldehyde und Ketone sind bisher nur biologische Methoden in Benutzung. Allein dieselben stellen keine allgemeine Reactionen dar, indem sie sich bei den bekannten Configurationsbeziehungen zwischen Ferment und seinem Angriffsobject nur in speciellen Fällen verwirklichen lassen. Diese Beschränkung zeigt sich besonders in der Kohlehydratreihe. Nur ein einziges Ferment ist bei den Zuckern selbst für den genannten Zweck bekannt,

das der alkoholischen Gährung, und dieses vermag von der grossen Zahl der Zucker nur die wenigen gährungsfähigen der Sechs-Kohlenstoff-Reihe zu zerlegen, wobei allein die *l*-Komponente erhalten wird. Eine in ähnlicher Weise specielle Reaction ist, wie E. Fischer<sup>1)</sup> gezeigt hat, das Verhalten stereoisomerer Glucoside zu Emulsin oder Maltase. Nun sind gerade in den niederen Reihen durch Synthese verschiedene racemische Zucker relativ leicht zugänglich, und ihre Spaltung würde zu den unbekannten, activen Componenten führen, resp. deren Darstellung in grösserer Menge gestatten als dies bisher möglich ist. Dieser Gesichtspunkt ist für einige physiologische Fragen von Bedeutung, zu deren Beantwortung sich die niederen Zucker besonders eignen.

Die Versuche über das Verhalten stereoisomerer Substanzen im höher entwickelten Thierkörper von Neuberg und Wohlgemuth<sup>2)</sup>, sowie Neuberg und P. Mayer<sup>3)</sup> haben ergeben, dass die Passage durch den menschlichen oder thierischen Organismus selbst einen neuen Weg zur Zerlegung von Racemkörpern bietet, der eine Erweiterung von Pasteur's biologischem Verfahren darstellt. Trotz der Complicirtheit der Phänomene vermag der Durchgang durch den Körper des Menschen oder des Kaninchens bisweilen mehr zu leisten als die Verwendung von Mikroorganismen; so wird racemische Arabinose partiell zerlegt (l. c.), was mit Hefe z. B. nicht möglich ist. Obgleich dieses Verfahren gelegentlich die Reindarstellung eines activen Spaltungsproductes gestattet<sup>4)</sup>, so ist es doch keine allgemeine Methode. Eine solche mit rein chemischer Grundlage bietet das Verhalten racemischer Aldehyde und Ketone zu optisch-activen Hydrazinen.

Die bisherigen, orientirenden Versuche wurden mit *l*-Menthylhydrazin angestellt; ich theile dieselben mit, da im letzten Heft dieser Berichte (Seite 976) E. Erlenmeyer jun. für den gleichen Zweck die Bildung von Anhydrobasen aus optisch-activen Aminen und Aldehyden vorschlägt und den umgekehrten Vorgang durch Zerlegung von Iso-diphenyloxäthylamin mittels Helicin verwirklicht hat. Während dieses Verfahren aber nur bei Aldehyden zu wieder rückwärts spaltbaren Körpern führt, sind optisch-active Hydrazine ungleich allgemeinere Reagentien, da sie auch mit Ketonen solche Verbindungen eingehen und ebenfalls mit Säuren reagieren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2992 [1894] und Zeitschr. für. physiolog. Chem. 26, 60 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1745 [1901] und Zeitschr. für physiolog. Chem. 35, 41 [1902].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 37, 530 [1903].

<sup>4)</sup> Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

deren meist vortrefflich krystallisirende Hydrazide hinsichtlich günstiger Spaltungsbedingungen mit den Alkaloïdsalzen wetteifern können, ja diesen bei schwachen Säuren überlegen sein müssen, da sie sich unzersetzt umkrystallisiren und eindampfen lassen, ohne dass Säure entweicht.

Giebt man zu einer Lösung von 3.0 g racemischer Arabinose in 6 ccm Wasser eine solche von 3.5 g *l*-Menthylhydrazin in 20 ccm Alkohol, kocht auf und lässt im bedeckten Gefäss 24 Stdn. stehen, so scheiden sich farblose Prismen von *d*-Arabinose-*l*-Menthylhydrazon ab. Wenn nach 2—3 Tagen ihre Menge sich nicht weiter vermehrt, werden sie abgesaugt und aus Alkohol von 80 pCt. umkrystallisirt. Durch Zerlegung der bei 131° schmelzenden Verbindung mittels Formaldehyd<sup>1)</sup> etc. und Eindampfen der resultirenden Lösung resultirt reine *d*-Arabinose;  $[\alpha]_{D16} = -100^{\circ} 36'$  statt  $-104^{\circ}$ .

Die nicht krystallisirende Mutterlauge wurde über Schwefelsäure zum Syrup verdunstet und ergab bei der Spaltung eine rechtsdrehende Lösung, die *l*-Arabinose neben unzerlegtem Racemkörper enthielt.

Dieses Beispiel zeigt die principielle Brauchbarkeit des Verfahrens. Aus verschiedenen Gründen sind die Hydrazine der Campherreihe für den gedachten Zweck nicht besonders zu empfehlen, und ich möchte mir diese Hydrazinversuche mit einem geeigneteren Material vorbehalten. Ein solches dürfte das optisch-active Amyl-phenylhydrazin sein, das sich mit dem jetzt nach W. Marckwald's<sup>2)</sup>, sowie Marckwald's und Mc Kenzie's Untersuchungen zugänglichen *d*-2-Methylbutanol-1 darstellen lässt.

## 232. Wilhelm Wislicenus und Anton Endres: Stilben aus Phenylnitromethan.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. April 1903.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgetheilt<sup>3)</sup>, dass Aethylnitrat<sup>4)</sup> sich mit Benzylcyanid in einer alkoholischen Natriumäthylatlösung zu der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils,  $C_6H_5.C(CN):NO.ONa$ , condensirt. Kocht man diese Verbindung mit Natronlauge, so spaltet

<sup>1)</sup> Ruff und Ollendorf, diese Berichte 32, 3234 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 479 und 485 [1901] und 35, 1595 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 773 [1900]; 35, 1755 [1902].

<sup>4)</sup> Aethylnitrat als Nitrirungsmittel hat zuerst Angeli beim Hydroxylamin mit Erfolg angewendet (Chem. Centralbl. 1896, I, 843). J. Thiele hat Cyclopentadien, Phenylisocrotonester und Dibenzylketon auf dieselbe Weise nitriert (diese Berichte 33, 666 [1900]).