

$\beta$ -Dioxim. Löst sich nur sehr wenig beim Kochen, denn es fallen beim Ansäuern der filtrirten Lösung nur geringe Mengen Dioxim wieder aus.

$\gamma$ -Dioxim. Löst sich leicht schon in der Kälte.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Dioxime gegen concentrirte Schwefelsäure.

Während  $\alpha$  und  $\beta$  durch 6stündiges Erhitzen mit viel concentrirter Schwefelsäure auf 65° absolut nicht verändert werden, wandelt sich das  $\gamma$ -Dioxim unter dem Einfluss der Säure in  $\alpha$ -Dioxim vom Schmp. 181—182° um.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxim werden aus ihrer schwefelsauren Lösung quantitativ wieder zurückgewonnen.

Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Ich habe auch bereits die Reduction der Dioxime in Angriff genommen, um zum Orthodiamin des Camphers, dem Bornylendiamin zu gelangen.

#### 49. C. Liebermann: Ueber das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Januar vom Verfasser.)

Wie Herr stud. L. Meyer kürzlich<sup>1)</sup> mitgetheilt hat, war es ihm in einer auf meine Veranlassung unternommenen Versuchsreihe gelungen, das Zimmtsäuredibromid (die Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure) mittels des Strychninsalzes in zwei optisch entgegengesetzte Modificationen zu zerlegen. Unmittelbar vorher hatte auch schon E. Erlenmeyer jun.<sup>2)</sup> die Spaltbarkeit des Zimmtsäuredibromides in die optisch activen Modificationen beiläufig erwähnt, ohne indessen seine Zerlegungsmethode anzugeben. Auch über die Grösse des Rotationsvermögens hatte er sich nur soweit geäußert, dass sie ungefähr so stark wie die der Weinsäure sei. Obwohl die letztere Angabe mit Meyer's Resultaten, der  $\alpha_D = -13.1^\circ$  und  $+14^\circ$  in maximo gefunden hatte, leidlich übereinstimmt, machte doch schon Meyer selbst darauf aufmerksam, dass zur sicheren Feststellung des Rotationsvermögens noch weitere Versuche nöthig seien, da wiederholt auch niedrigere Drehungszahlen gefunden waren, und es selbst für die höchstgefundenen Werthe noch nicht sicher feststand, ob sie einer vollständigen Trennung der optisch Isomeren entsprächen, oder ob das Drehungsvermögen nicht vielleicht noch grösser sei.

Da Hr. Meyer die Arbeit nicht fortzusetzen wünschte, habe ich selber sie wieder aufgenommen. Auch meine Versuche mit den von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3121.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 271, 160.

Meyer benutzten Verhältnissen (1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Säure) ergaben ziemlich beträchtliche Schwankungen in dem beobachteten spec. Drehungsvermögen. Die Zahlen blieben meist niedriger als die angegebenen und hingen offenbar von der Concentration und Temperatur der Lösungen ab, aus denen sich die Substanz ausgeschieden hatte. Als in einer Winternacht die Laboratoriumstemperatur auf wenige Grade über 0° gesunken war, enthielt das auskrystallisirte Strychninsalz sogar fast völlig inactive Säure.

Da Versuche mit anderen, in grösserem Maassstabe besser handlichen Alkaloiden — Chinin, Cinchonin — eine Trennung der optischen activen Zimmtsäuredibromide nicht ergaben, kehrte ich zur Benutzung der Strychninsalze mit folgender Abänderung zurück.

Meyer hatte gleiche Moleküle Strychnin und Zimmtsäuredibromid angewendet, wobei das neutrale Salz  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ,  $C_9H_8Br_2O_2$  ausfiel. Ich hatte dann beobachtet, dass die Lösung des Strychnins viel besser verläuft, wenn man dasselbe in die alkoholische Lösung der überschüssigen Säure einträgt, und dass sich dabei, auch bei Anwendung von 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Strychnin nur das obige neutrale Salz abscheidet. Und zwar war die Salzabscheidung bei den unten angegebenen Mischungsverhältnissen nach etwa 20 Stunden beendet, und betrug stets weniger als die Hälfte der Säure in Form des neutralen Strychninsalzes. In der abfiltrirten Mutterlauge, die auch nach Tagen nur noch wenig absetzte, befindet sich dann hauptsächlich freie Säure und nur noch relativ wenig Strychninsalz.

Diese Versuchsanordnung hat für das Arbeiten mit Strychnin schon den grossen Vortheil, dass man für das gleiche Resultat nur die Hälfte des früher erforderlichen Strychnins in Arbeit zu nehmen hat und auch weniger Alkohol braucht, was im vorliegenden Falle, wo man wegen der Zersetzlichkeit des Zimmtsäuredibromids die alkoholischen Lösungen nicht abdampfen darf, von nicht zu unterschätzendem Vortheil ist.

Vor allem leitete mich bei dieser Abänderung der Reactionsverhältnisse aber der Gedanke, dass von den beiden, dem Strychnin dargebotenen Molekülen Zimmtsäuredibromid das Strychnin sich ausschliesslich oder doch zum überwiegenden Theil desjenigen bemächtigen würde, welches vermöge seiner Drehungsrichtung zur Salzbildung mit ihm am geeignetsten wäre.

Die gefundenen Thatsachen haben diese Voraussetzung vollaus bestätigt, obwohl, wie das Folgende zeigen wird, die Trennung auch hier keineswegs sogleich eine absolute ist. Vielmehr stellt sich stets erst ein gewisser Gleichgewichtszustand her, und es bedarf noch weiterer, sehr langwieriger Fractionirungen mittels Strychnin, um zu reineren, leider darf ich noch nicht sagen reinen, optischen Isomeren zu gelangen.

Betreffs der Ausführung der nachstehenden Versuche möchte ich noch Folgendes vorausschicken. Während Zimmtsäuredibromid in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist, ist das Strychnin darin so schwer löslich (100 Theile Alkohol lösen 0.94 Theile Strychnin), dass die Anwendung seiner alkoholischen Lösung mit Bezug auf die verlangte Endconcentration unthunlich ist. Rührt man andererseits krystallisirtes käufliches Strychnin in die alkoholische Säurelösung ein, so wird ersteres nur sehr wenig und äusserst langsam gelöst, und schliesslich bleibt sehr viel unverändertes Strychnin bei dem bereits ausfallenden Salz. Vorheriges Feinreiben des Strychnins, an sich sehr lästig, ändert daran wenig. Vorzüglich und momentan löst sich aber die erforderliche Strychninmenge in der alkoholischen Säurelösung, wenn man wie folgt, verfährt. Das zuvor abgewogene Strychnin wird mit überschüssiger, reiner Salzsäure und dann mit siedendem Wasser übergossen, bis, event. unter Weitererwärmung, Lösung eingetreten ist. Diese wird noch heiss mit Ammoniak ausgefällt, wobei sich das Strychnin feinkrystallinisch und vorzüglich filtrirbar abscheidet, so dass es sich in kürzester Zeit auswaschen lässt. Aus dem sehr dichten Niederschlag verdrängt man durch zweimaliges Nachspülen mit wenig Alkohol das Wasser — die geringe hierbei in Lösung gehende Menge Strychnin kann man eventuell schon beim Abwägen berücksichtigen — durchstösst das Filter, und spritzt mit der gewünschten Menge Alkohol das Strychnin in den die Säurelösung enthaltenden Kolben. Diese Art des Verfahrens macht es möglich, selbst mit noch viel geringeren Mengen Alkohol auszukommen, als in den folgenden Versuchen benutzt sind, bei deren Anstellung die Methode zum Theil noch nicht so gut ausgebildet war.

Als geeignete Mischungsverhältnisse erwiesen sich:

20 g Zimmtsäuredibromid, 400 ccm absoluter Alkohol;

11 g Strychnin, 220 ccm absoluter Alkohol.

Die Vorversuche wurden meist mit kleineren absoluten Mengen, z. B. von 5 g Zimmtsäuredibromid ausgehend, angestellt.

Von den zahlreichen, einander sehr ähnlichen Einzelversuchen will ich hier nur das Wichtigste mittheilen.

Im Allgemeinen war die Ausscheidung nach 20 Stunden beendet und betrug, roh gewogen, meist nur  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  des gesammten Zimmtsäuredibromids, verbunden mit der äquimolecularen Strychninmenge. Beim späteren Freimachen der Säure aus dem auskrystallisirten Salz liess sich dies Verhältniss von Strychnin zu Säure durch Wägen der trocknen Säure noch jedesmal besonders controlliren. Zur Gewinnung strychninfreier Säure aus dem Salz genügt es vollständig, das mit Wasser angeschlemmte und mit verdünnter Salzsäure versetzte Salz mit Aether anzuschütteln, und die nochmals mit Wasser geschüttelte ätherische Lösung auf dem Wasserbade zu verdampfen. Die dabei

hinterbleibende Säure erwies sich stets, sowohl nach der directen Stickstoff- als nach der Strychninprobe, als strychninfrei. Meist wurde sie daher ohne weiteres in dieser Form für die Polarisation benutzt, bisweilen auch nach vorherigem Umkrystallisiren durch Lösen in kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser.

Ganz ebenso wurde auch die Säure aus den alkoholischen Mutterlaugen, welche von dem ausgeschiedenen Strychninsalz abfiltrirt waren, herausgeholt, nachdem dieselben zuvor mit Wasser stark verdünnt worden waren. Beiläufig wurde festgestellt, dass diese alkoholischen Mutterlaugen neben hauptsächlich freier Säure auch Strychninsalz enthielten.

Die Polarisation wurde stets in alkoholischer, meist 12—15 procentiger Lösung vorgenommen.

Schon der erste Erfolg war ein sehr überraschender; die Säure des auskrystallisirten Strychninsalzes polarisirte  $\alpha_D = + 42.3^0$ , also ungewohnen viel stärker als in den Meyer'schen Versuchen. Auffallend ist dabei auch die Umkehrung der Drehungsrichtung; während in Meyer's Versuchen, in denen die Strychninmenge zur Sättigung alles Zimmtsäuredibromids hinreichte, das Salz der linksdrehenden Säure ausfiel, fällt hier, wo nur die eine Hälfte der Säure sich an Strychnin binden kann, wie alle Versuche gleichmässig ergaben, das Salz der rechtsdrehenden Säure zuerst aus.

Die alkoholischen Mutterlaugen ergaben dementsprechend linksdrehendes Zimmtsäuredibromid, dessen spec. Drehungsvermögen sich aber stets beträchtlich geringer als das der Säure in den ausgeschiedenen Salzen erwies; im vorstehenden Falle wurde es beispielsweise zu  $\alpha_D = - 21.8^0$  gefunden.

Ein anderer Versuch ergab:

Säure des ausgeschiedenen Salzes . . .	$\alpha_D = + 33.8^0$ ,
» » Salzes aus den Mutterlaugen . . .	$\alpha_D = - 20.9^0$ ,
freie Säure der Mutterlaugen . . . . .	$\alpha_D = - 17^0$ .

Das Drehungsvermögen beider Arten von Säuren liess sich nun dadurch anreichern, dass man sie einzeln von Neuem mit Strychnin im Verhältniss von 2 Molekülen Säure auf 1 Molekül Strychnin verband, wobei dieselben Concentrationen (Alkoholmengen) wie oben hergestellt wurden; und zwar drehte jetzt die Säure des neu ausgeschiedenen Salzes in demselben Sinne wie die der von ihm ablaufenden Mutterlauge, beide also im Sinne der angewendeten Säure; das Drehungsvermögen der ausgeschiedenen Salze war dabei stets stärker, das der Mutterlaugen schwächer als das der benutzten Säure.

Die Säure von dem Rotationsvermögen  $\alpha_D = + 33.8^0$  ergab z. B.

aus dem ausgeschiedenen Salz . . .	$\alpha_D = + 61.6^0$ ,
aus den Mutterlaugen . . . . .	$\alpha_D = + 18.7^0$ .

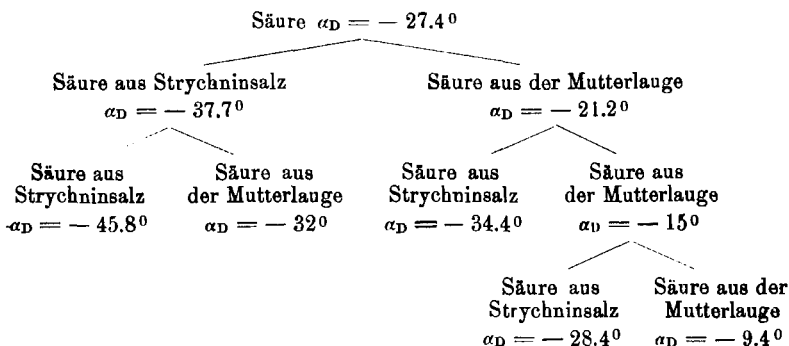
Die Säure von dem Rotationsvermögen  $\alpha_D = -21.8^\circ$  ergab:

aus dem ausgeschiedenen Salz . . .  $\alpha_D = -27.4^\circ$ ,  
 aus den Mutterlaugen . . . . .  $\alpha_D = -13.6^\circ$ .

Die Summe der Drehungen der Einzelfractionen stimmte mit der vorher beobachteten Gesamtdrehung überein.

Die höchstbeobachtete Rechtsdrehung nach zwei weiteren Fractionirungen der Säure  $\alpha_D = +61.6^\circ$  war  $\alpha_D = +68.3$ ; dabei wuchs die Drehung nur noch sehr wenig; zum Zeichen, dass die Reinigung wohl nahezu erreicht war.

Es liegt noch eine andere Art der fractionirten Fällung dieser optisch activen Säuren nahe, nämlich ein systematisches, immer neues Einschleimen kleiner Mengen Strychnin in die Mutterlaugen. Auch dieser Weg wurde mit Erfolg z. B. an der linksdrehenden Säure von  $\alpha_D = -27.4^\circ$  und zwar mit ca. 10 g Substanz vorgenommen, wobei folgende Resultate erzielt wurden:



Diese Methode hat aber eine gewisse Grenze darin, dass man den jedesmaligen Strychninzusatz nicht zu sehr verkleinern darf, weil bei zu geringer Strychninmenge kein Ausfallen von Salzen stattfindet; und dass auch mit der Zahl der Einschleimmungen die wachsenden Alkoholmengen die Concentration vermindern.

Auch das Anregen der Krystallisation mittels Splitter der Strychninsalze der stärkstdrehenden Säurefractionen wurde zuletzt mit Erfolg in Anwendung gebracht.

$\alpha_D = -45.8^\circ$  ist die höchste, bisher von mir beobachtete Linksdrehung.

Die definitive Drehung der beiden stärkstdrehenden Säuren hoffe ich nun bald angeben zu können.

Das vorliegende Bild der Fractionirung erweckt fast den Anschein, als ob hier mehr als zwei optisch active Zimmtsäurebromide vorlägen. Nach van 't Hoff lässt der Fall des Zimmtsäuredibromids, welches zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffe besitzt, in

der That vier optisch active neben zwei racemischen Säuren nämlich:

	optisch activ				inactiv		
$C_\alpha$	$C_\beta$						
1. +	+ stark	+ drehend		5. + +	—	—	
2. —	— »	— »		6. — +	+	—	
3. —	+ schwach	— »					
4. +	— »	+ »					

Vielleicht wären selbst noch Combinationen zwischen 1. und 3. und 2. und 4. denkbar.

Sobald ich sicher reine Individuen habe, werde ich mir die weitere chemische Untersuchung der Säuren angelegen sein, und auch Krystallmessungen anstellen lassen. — Aeusserlich gleichen die activen Säuren in der charakteristischen Art des Krystallisirens, der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt ( $197^0$ ) der inactiven Säure vollkommen, und besitzen auch deren Zusammensetzung.

So ergab die Säure  $\alpha_D = -45^0$ .

Gef. Proc.: Br 51.40; ber. Proc.: Br 51.94.

Zu den Versuchen der Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in optisch active Modificationen bestimmte mich der Wunsch, neue Beweismittel für die Constitution der Zimmt- und Allozimmtsäure zu gewinnen; doch liegt dieser Fall eigentlich zu complicirt, zumal hier die Bromide beider Isomeren optisch active Modificationen theoretisch zulassen. Ich hatte daher gleich anfangs Versuche vorgenommen und angekündigt<sup>1)</sup>, um auf demselben Wege in dem viel einfacher liegenden Fall des Fumar- und Maleinsäuredibromids den Constitutionsbeweis zu führen.

In diesen beiden Säuren sind nämlich die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome gleichwerthig, und van 't Hoff<sup>2)</sup> hat bereits darauf hingewiesen, dass die Additionsproducte (mit gleichartigen Addenden) der  $CO_2 H . \overset{\cdot\cdot}{C} . H$

$H . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2 H$  constituirten Säure, wegen der dann gleichen Reihenfolge der Stücke an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffen, ausser in der inactiven in zwei entgegengesetzt activen Modificationen (+ + und — —) erhältlich sein sollten, während die entsprechenden Additionsproducte der  $CO_2 H . \overset{\cdot\cdot}{C} . H$  constituirten Säure, wegen entgegengesetzter Reihenfolge der Substituenten an den beiden asymmetrischen Kohlenstoffen, unzerlegbar inactiv (+ —) sein müssten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3121.

<sup>2)</sup> van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raum (1877).

Ein experimenteller Beweis für die Constitution der Fumar- und Maleinsäure ist auf diesem Wege, durch Zerlegung eines ihrer Additionsproducte in optisch active Modificationen, bisher noch nicht versucht worden.

Da ja mit grösster Wahrscheinlichkeit der Fumarsäure die Formel  $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H}$

$\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$  zugeschrieben wird, so habe ich mich mit dem Maleinsäuredibromid nur wenig und mit negativem Erfolge beschäftigt. Dagegen habe ich von dem Fumarsäuredibromid eine ziemliche Anzahl von Alkaloïdsalzen untersucht und möchte diese Versuche hier kurz anführen, obgleich mir eine Zerlegung des Bromids in die optisch activen Säuren bisher nicht geglückt ist.

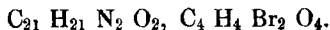
Auch hier wurde stets in kalter alkoholischer Lösung gearbeitet; Erwärmen und Eindampfen sind durchaus zu vermeiden, weil sonst, namentlich bei Alkaloïdüberschuss, unter Bromwasserabspaltung leicht Salze der Monobrommaleinsäure entstehen. Wegen der theilweisen Löslichkeit der Salze sind hier die Alkoholmengen möglichst einzuschränken.

Es zeigte sich bald, dass das Fumarsäuredibromid nur eine geringe Neigung zur Bildung krystallisirter neutraler Alkaloïdsalze besitzt, dagegen leicht schwerlösliche saure Salze bildet. Da aber von diesen stets weit mehr als die Hälfte des Gesamtmaterials, oft fast das Ganze auskrystallisirte, so wurden die Mengenverhältnisse meist so gewählt, dass zur Entstehung der vierfach sauren Salze Gelegenheit gegeben war. Hierbei blieb dann ungefähr die eine Hälfte der Säure in Lösung, die andere im ausgeschiedenen Salz. Aus beiden wurden die Säuren getrennt frei gemacht und diese dann aus alkoholischer Lösung, aber wie erwähnt, stets mit negativem Erfolge polarisirt.

Die ausgeschiedenen Salze bestanden aus farblosen wasserklaren Kryställchen, bis auf das Cotarninsalz, welches gelblich undurchsichtig war.

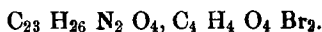
Sie wurden exsiccator trocken analysirt.

Saures dibrombernsteinsaures Strychnin,



Gef. Proc.: Br 25.87; ber. Proc.: Br 26.22.

Saures dibrombernsteinsaures Brucin,

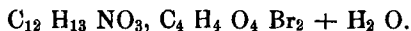


Gef. Proc.: Br 23.59; ber. Proc.: Br 23.88.

Saures dibrombernsteinsaures Cocaïn,  $\text{C}_{17} \text{H}_{21} \text{NO}_4, \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4 \text{Br}_2.$

Gef. Proc.: Br 27.59, 27.42; ber. Proc.: Br 27.63.

## Saures dibrombernsteinsaures Cotarnin,



Gef. Proc.: Br 31.44; ber. Proc.: Br 31.20.

Auch mit Cinchonin, Narkotin und Asparagin wurden ähnliche Versuche zur Spaltung des Fumarsäuredibromids ohne Erfolg ausgeführt. Trotzdem halte ich die Frage nach der Spaltbarkeit des Fumarsäuredibromids noch keineswegs für erledigt, und werde diese Versuche, sowie solche an ähnlichen Säuren, weiter fortsetzen.

Bei dieser Arbeit bin ich von meinen Assistenten Dr. H. Sachse und A. Hartmann aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich denselben meinen besten Dank sage.

Organ. Labor. d. Technisch. Hochschule zu Berlin.

## 50. J. Sachs: Ueber Substitutionsproducte des Naphtyläthers.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyläther,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{O}$ , erhält man leicht schön krystallisirende Substitutionsproducte. Da ich einige derselben vom farbtheoretischen Gesichtspunkte weiter verfolgen möchte, theile ich hier kurz die bisher gewonnenen Resultate mit.

Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ .

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird mit 4—5 Theilen Phosphorpentachlorid auf dem Drahtnetz bis zur Beendigung der Reaction erhitzt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt, und die grau gefärbte Reaktionsmasse mit heissem Wasser ausgekocht. Aus Benzol krystallisirt der Rückstand analysenrein in schönen wasserhellen farblosen Prismen, die bei  $128^\circ$  schmelzen. Das Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd ist in Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: C 70.99, H 3.82, Cl 20.68; ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$  Proc.: C 70.79, H 3.54, Cl 20.94.

Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ .

Zu einer Lösung des  $\beta$ -Dinaphtyloxydes in Schwefelkohlenstoff lässt man so lange Brom tropfen, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Die nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Krystalle des Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyds reinigt man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol. Hierbei scheiden sich derbe, durchsichtige Prismen ab, die Krystallbenzol enthalten, bei  $89^\circ$  schmelzen und an der Luft nach einiger Zeit verwittern.

Analyse: Gefunden Proc.: Krystallbenzol 21.4; ber. für  $2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O} + 3\text{C}_6\text{H}_6$  Proc.: Krystallbenzol 21.3.