

ist das von K. A. Hofmann¹⁾ dargestellte tief carmoisinrote, schön kristallisierte Perchlorat, $C_{30}H_{15}O_4 \cdot ClO_4 + H_2O$. Die Amidosulfonsäure aber bildet gemäß dem vorhin Gesagten das Gegenstück zu diesen wasserzuführenden Säuren, indem sie trotz ihrer sehr starken Säurenatur das Phenolphthalein nicht färbt.

Noch an einem ganz anderen Beispiel kann man die von der Amidosulfonsäure bewirkte intramolekulare Wasserverschiebung zeigen, nämlich an dem von Sabanejeff²⁾ dargestellten Hydroxylamin-amidosulfonat, $NH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_2 \cdot OH$. Dieses Salz kann in größeren Mengen schon bei 95°, in kleinen bei 110° zur lebhaften Verpuffung gebracht werden, während Hydroxylaminsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat bei 150° noch nicht zerfallen und auch bei hohen Temperaturen nicht verpuffen.

Die Amidosulfonsäure wirkt also schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur zersetzend auf das Hydroxylamin und zwar so, daß sie diesem Wasser entzieht und dadurch selbst zum primären Ammoniumsulfat wird. Dieses bleibt in berechneter Menge zurück, wenn die Zersetzung zum Zweck der Temperaturmäßigung unter Pseudocumol bei 120° vorgenommen wird. Dabei entweichen 4.9% Stickstoff neben geringen Mengen Stickoxyd und Stickoxydul. Hydrazin oder Wasserstoff treten nicht auf, wohl aber Ammoniak.

Das Entwässerungsprodukt des Hydroxylamins, nämlich die Gruppe NH, zerfällt also in der sauren Reaktionsmasse größtenteils in Stickstoff und Ammoniak.

Erfolgt die Verpuffung nicht unter einer temperatenausgleichenden Flüssigkeit, sondern in einer Kohlensäureatmosphäre, so entweichen 6.2% Stickstoff, 0.8% Stickoxyd und 2.4% Stickoxydul.

179. H. Rupe und W. Kerkovins:

Die Menthylder der α -Phenylhydrozimtsäure.

(Eingegangen am 22. April 1912.)

In der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Busolt³⁾ aufgestellten Tabelle der Menthylder der alkylierten und phenylierten Zimt- und Hydrozimtsäuren befanden sich zwei Ester, deren Drehung weit über das theoretisch zulässige Maß hinausging, nämlich der Menthylder der β -Methylhydrozimtsäure und der α -Phenylhydrozimtsäure. Beiden Säuren ist das gemeinsam,

¹⁾ B. 42, 4863 [1909].

²⁾ Z. a. Ch. 17, 480.

³⁾ A. 369, 356.

daß sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und es schien deswegen nicht unmöglich zu sein, daß die racemischen Säuren durch die Vereinigung mit dem optisch-aktiven Menthol in die aktiven Komponenten zerlegt worden seien. In der Tat konnten Rupe und Häußler¹⁾ schon vor einiger Zeit zeigen, daß die β -Methyl-hydrozimsäure bei der Veresterung mit Menthol zwei Mentylester liefert, aus welchen bei der Verseifung die beiden optisch-aktiven Säuren erhalten wurden; damit war zum erstenmal eine Säure vollständig durch Veresterung mit einem optisch-aktiven Alkohol gespalten worden. In dem zu stark drehenden Mentylester lag, wie von vornherein angenommen werden mußte, die Vereinigung der Links-Säure mit Menthol vor.

Wir haben jetzt auch die Veresterung der zweiten der genannten Säuren mit Menthol näher untersucht.

47 g α -Phenyl-hydrozimsäure²⁾ wurden mit 50 g Thionylchlorid zunächst vorsichtig erwärmt, dann, nach dem Nachlassen der ziemlich kräftigen Reaktion, noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Bei möglichst niedriger Temperatur wurde dann das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Es wurden 51 g Säurechlorid erhalten³⁾, das ohne weitere Reinigung zu einem Gemische von 45 g Menthol, 45 g Pyridin und 50 g Benzol hinzugefügt wurde. Schließlich kochte man noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nachdem dann überschüssiges Menthol, Pyridin und Benzol mit Wasserdampf abgetrieben worden waren, nahm man den festen Kolbenrückstand in Äther auf, schüttelte mehrmals mit Sodalösung durch und destillierte den Äther nach dem Trocknen über gelühtem Magnesiumsulfat ab.

Es zeigte sich jetzt, daß zwei Ester entstanden waren, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt werden konnten. Das rohe Gemisch der beiden Körper wurde in der doppelten oder dreifachen der zur Lösung nötigen Menge heißen Alkohols gelöst; nach dem Erkalten schied sich eine reichliche Menge feiner, weißer Nadeln von schönem Seidenglanze aus, nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren zeigten sie den konstanten Schmelzpunkt 100—101°. Zur Gewinnung des zweiten, leichter löslichen Esters, verfährt man

¹⁾ A. 369, 324.

²⁾ Die α -Phenyl-zimsäure wurde nach dem von Posner (J. pr. [2] 82, 437 [1910]) verbesserten Verfahren von Oglialoro (G. 27, II, 49; 81, II, 77) dargestellt, die Hydrierung zur Hydrozimsäure wurde mit Natriumamalgam unter ständigem Rühren und Einleiten von Kohlensäure mit guter Ausbeute durchgeführt.

³⁾ Das Chlorid läßt sich ebensogut mit Phosphortrichlorid darstellen. Doch enthält dann der Mentylester immer etwas Phosphor- oder Phosphorigsäure-Ester, der sehr schwer zu entfernen ist.

so, daß man das Filtrat vom ersten Körper stehen läßt, bis einige Gramm Substanz sich ausgeschieden haben; man filtriert ab, läßt wieder stehen und wiederholt diese Operation so oft, bis das Auskrystallisierte einen konstanten Schmelzpunkt besitzt. Der Schmelzpunkt der ebenfalls in schönen, weißen Nadeln krystallisierenden Substanz ist nicht ganz scharf, 58—62°.

Dieser zweite Ester ist identisch mit dem schon von Busolt beschriebenen, er gibt zwar den Schmelzpunkt 67—68° an, wenn man indessen bei der Bestimmung sehr langsam erwärmt, so erhält man immer den richtigen, niedrigeren Schmelzpunkt. Öfters wiederholtes Umkrystallisieren ändert an diesem, sowie an der optischen Drehung nichts mehr.

Der hochschmelzende Ester dagegen ist neu.

0.1850 g Sbst.: 0.5584 g CO₂, 0.1501 g H₂O.

C₂₅H₃₂O₂. Ber. C 82.36, H 8.86.

Gef. » 82.32, » 9.07¹⁾.

Polarisationen (angeführt in Benzollösung im 1-dm-Rohr):

Ester vom Schmp.

100—101° $n = 9.75$, $d_4^{20} = 0.8914$, $\alpha_{20}^D = -1.91^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -21.97^\circ$.

58—62° $n = 10.05$, $d_4^{20} = 0.8904$, $\alpha_{20}^D = -7.54^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -84.28^\circ$.

58—62° $n = 9.95$, $d_4^{20} = 0.8901$, $\alpha_{20}^D = -7.53^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -84.99^\circ$.

Die zweite Polarisation des niedrig schmelzenden Esters war mit einer Substanz ausgeführt worden, die schon den richtigen Schmelzpunkt hatte und dann noch sechs Mal umkrystallisiert wurde. Merkwürdigerweise fanden wir das spezifische Gewicht der Lösung des niedrig schmelzenden Esters immer etwas kleiner als das des höher schmelzenden. Zur Bestimmung der Löslichkeit der beiden Körper ließen wir genau abgewogene Mengen Ester und Alkohol 2½ Stunden gleichzeitig auf der Maschine schütteln, das Gewicht des ungelösten Teiles sowie des aus dem Filtrate zurückgewonnenen konnte dann genau festgestellt werden. Bei Zimmertemperatur löst sich ein Gewichtsteil des Esters vom Schmp. 100—101° in 166 Tln., ein Teil des Esters vom Schmp. 58—62° in 32 Tln. Alkohol von 95 %.

Es ist uns ein Rätsel, weshalb Busolt seinerzeit den höher schmelzenden Ester nicht erhalten hat. Man kann ihn unmöglich übersehen, da er viel leichter rein zu gewinnen ist, als der andere. Busolt hat offenbar den niedrig schmelzenden Ester ganz rein und einheitlich in Händen gehabt, denn die von ihm gefundene Drehung ist um ein wenig höher als die von uns beobachtete: $[\alpha]_D = -86.04^\circ$.

¹⁾ Die Analyse wurde von Hrn. E. Lenziger ausgeführt.

Bei der Verseifung dieser Ester mit 15-proz. methylalkoholischer Kalilauge wurden entweder völlig optisch-inaktive oder aber nur sehr schwach drehende Säuren erhalten. Wählte man eine verdünntere Lauge, so nahmen die Drehungen etwas zu (bei Verwendung von 10-proz. alkoholischer Kalilauge erhielten wir eine Säure von der spezifischen Drehung ca. 1°), die Ausbeuten an Säure wurden aber dementsprechend schlechter, auch nach längerem Kochen fand sich viel unveränderter Ester vor. Die stärkste Drehung wurde erhalten, als 3 g Ester vom Schmp. $100-101^{\circ}$ in alkoholischer Lösung mit 3 g Bariumhydroxyd, das in heißem Wasser gelöst war, 4 Stunden gekocht wurden. Wir erhielten hierbei 0.25 g Säure, welche eine spezifische Drehung von ca. 17° besaß. Die Drehungen der Natriumsalze der verseiften Säuren waren immer etwas kleiner als die der freien Säuren. Mit Säuren läßt sich eine Verseifung überhaupt nicht erzielen.

Da es aber für uns von prinzipieller Bedeutung war, zu zeigen, daß die beiden Menthylester der α -Phenyl-hydrozimtsäure tatsächlich den beiden optisch-aktiven Säuren entsprechen, daß also durch die Menthol-Veresterung eine sterische Spaltung auch in diesem Falle erzielt worden ist, so versuchten wir, die Säure durch Alkaloide in die optischen Antipoden zu spalten, um diese dann in die Menthylester zu verwandeln. Diese Spaltung gelang einzig mit dem neutralen Strychninsalze; mit Brucin, Cinchonin, Cinchonidin und Chinin konnten keine krystallisierenden Salze gewonnen werden.

20 g der reinen Hydrosäure vom Schmp. $91-92^{\circ}$ löst man in einem Gemische von 90 ccm Alkohol (95 %) und 90 ccm Wasser unter Kochen, und trägt sodann rasch 28.6 g fein gepulvertes Strychnin unter Umschütteln in die kochende Lösung ein. Man kühlt ab und setzt noch soviel Alkohol hinzu, daß die Lösung bei Zimmertemperatur eben noch klar bleibt; durch kräftiges Reiben mit einem Glasstabe — am besten wirken natürlich Impfkristalle — wird die Krystallisation eingeleitet. Man läßt über Nacht im Eisschranke stehen, saugt ab und krystallisiert aus Alkohol um, was dergestalt ausgeführt wird, daß das rohe Strychninsalz durch Schütteln mit 100 ccm kaltem Alkohol in Lösung gebracht wird, worauf man filtriert und noch soviel Alkohol zugibt, daß in der Kälte zunächst keine Ausscheidung stattfindet, auf Reiben oder Animpfen erfolgt dann die Krystallisation.

Da diese Strychninsalze keinen richtigen Schmelzpunkt besitzen sie zersetzen sich allmählich unter Kohlensäure-Entwicklung schon unter 100° , so wurde bis zur konstanten optischen Drehung umkrystallisiert.

Nach der ersten Krystallisation drehten 0.5 g in genau 10 ccm Alkohol -1.25° , nach der zweiten -1.58° , nach der dritten -1.59° . Man konnte also annehmen, das Salz sei einheitlich; als es aber durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge zerlegt wurde, erhielten wir eine Säure von der schwachen Linksdrehung $[\alpha]_D^{20} = -6.91^{\circ}$.

Aus den weiteren Fraktionen der Strychninsalze konnten etwas stärker rechtsdrehende Säuren gewonnen werden; man erhielt aber den Eindruck, daß

die Spaltung eine unvollkommene und nicht geglückt sei; die Drehung der Linkssäure war zweifellos eine viel zu geringe.

Eine genauere Untersuchung zeigte, daß das zuerst ausgeschiedene Strychninsalz der Linkssäure noch sehr viel Rechts-Salz enthält, auch wenn die optische Drehung anscheinend schon konstant ist.

Deshalb krystallisierten wir das erste Salz so lange um, bis die Säure aus der Mutterlauge eine starke, konstante Drehung aufwies. Die Krystallisations-Mutterlauge wurden im Vakuum auf dem Wasserbade eingedunstet, bis die Lösung sich stark trübte; schied sich dann beim Erkalten das Salz harzig aus, so wurde es in Alkohol gelöst; beim allmählichen Verdunsten des letzteren kam das Salz krystallinisch heraus. Es wurde abgesogen, getrocknet und nun, da wir den Einfluß der Natronlauge auf das Drehungsvermögen, wohl mit Grund, fürchteten, mit Magnesiumoxyd innig zerrieben und mit Wasser auf der Maschine einige Stunden geschüttelt. Die Säure ging dabei vollständig in das Magnesiumsalz über. Man filtrierte vom Strychnin ab, säuerte das Filtrat mit Salzsäure an, extrahierte die Phenyl-hydrozimsäure mit Äther und schüttelte den Äther mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus, um die letzten Reste Strychnin sicher zu entfernen. Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Säure wurde nach dem Trocknen untersucht; genau 0.8 g lösten wir in 12.8 g Benzol und polarisierten. Aus der Mutterlauge von der dritten Krystallisation erhielten wir so eine Säure von der Drehung $\alpha_D = +1.05^\circ$; erst nach der fünften Krystallisation drehte die Mutterlauge-Säure links: $\alpha_D = -1.12^\circ$, und nach der siebenten Krystallisation betrug die Drehung $\alpha_D = -3.66^\circ$. Da bei einem Vorversuche in kleinerem Maßstabe diese Drehung nicht mehr zugenommen hatte, so hielten wir das Salz nunmehr für einheitlich, obgleich das offenbar nicht ganz richtig war, indem die daraus erhaltene Säure noch nicht die maximale Drehung besaß.

0.1711 g Sbst.: 7.7 ccm N (15° , 738.5 mm).

$C_{36}H_{36}O_3N_2$. Ber. N 5.15. Gef. N 5.09.

Die Darstellung der Säure aus dem Strychninsalze geschah, wie oben beschrieben; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete sie feine, weiße Nadeln. Der Schmelzpunkt war nicht ganz scharf; das Schmelzen beginnt bei 83° , klar geschmolzen bei 89° (die racemische Säure schmilzt bei $91-92^\circ$). Polarisation in Benzollösung im 1-dm-Rohr:

$$p = 9.93, d_4^{20} = 0.8996, \alpha_D^{20} = -7.60^\circ, [\alpha]_D^{20} = -85.08^\circ.$$

Zur Gewinnung der Rechts-Säure gingen wir von einer sechsten und letzten Ausscheidung des Strychninsalzes aus, wie sie bei der Spaltung einer größeren Menge Säure erhalten worden war. Eine vorläufige Untersuchung der aus dem Salze abgesonderten, nicht umkrystallisierten Säure ergab eine spezifische Drehung von ca. $+35^\circ$. Die Säure wurde zum Umkrystallisieren in kochendem Wasser suspendiert mit soviel Alkohol versetzt, daß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur die Lösung eben noch klar blieb; nach dem Stehen über

Nacht wurde vom Auskristallisierten abfiltriert. Aus dem Filtrate schied sich beim freiwilligen Verdunsten eine Säure ab, deren Drehung sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte; sie zeigte den gleichen unscharfen Schmelzpunkt, wie die Links-Säure (83—89°). Die Polarisation ergab:

$$p = 10.01, d_4^{20} = 0.8997, \alpha_D^{20} = + 8.47^\circ, [\alpha]_D^{20} = + 94.04^\circ.$$

Nun verwandelten wir die beiden aktiven Säuren in die Mentylester (Darstellung der Säurechloride mit Thionylchlorid). Der aus der linksdrehenden Säure entstandene Ester zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 58—62°, also genau den Schmelzpunkt des früher direkt erhaltenen (Ester von Busolt); auch der Mischschmelzpunkt mit diesem war derselbe. Die Polarisation in Benzol ergab:

$$p = 10.02, d_4^{20} = 0.8997, \alpha_D^{20} = - 7.95^\circ, [\alpha]_D^{20} = - 89.06^\circ.$$

Die Drehung ist also noch etwas höher, als die von Busolt gefundene (— 86.04°), während wir selbst als höchste Drehung $[\alpha]_D = - 84.99^\circ$ erhalten hatten. Es ist wohl möglich, daß die direkt aus der racemischen Säure dargestellten Ester der Links-Säure hartnäckig etwas Rechts-Ester enthielten, der auch durch häufiges Umkristallisieren nicht ganz entfernt werden konnte; die Zahl $[\alpha]_D^{20} = - 89.06^\circ$ dürfte deshalb als die maximale Drehung des Mentylesters der Links- α -Phenyl-hydrozimtsäure betrachtet werden.

Aus der rechtsdrehenden Säure erhielten wir sogleich den schön kristallisierenden Mentylester vom richtigen Schmelzpunkt 100—101°; auch der Schmelzpunkt eines Gemisches mit dem direkt aus der racemischen Säure dargestellten Präparate war der nämliche. Polarisation in Benzol:

$$p = 9.97, d_4^{20} = 0.8914, \alpha_D^{20} = - 1.95^\circ, [\alpha]_D^{20} = - 21.97^\circ.$$

Die optischen Drehungen des direkt aus der inaktiven Säure dargestellten Mentylesters und des aus der Rechts-Säure erhaltenen stimmen also vollkommen überein.

Die kleine Untersuchung zeigt also, daß die beiden durch Veresterung der α -Phenyl-hydrozimtsäure gebildeten Mentylester tatsächlich den optisch-aktiven Antipoden dieser Säure entsprechen, so daß hier ein neuer Fall einer vollständigen sterischen Spaltung einer inaktiven Säure mittels Menthol-Veresterung vorliegt. Wir haben es hier ferner mit einer äußerst rasch verlaufenden Racemisierung zu tun, indem die beiden optisch-aktiven α -Phenyl-hydrozimtsäuren durch alkoholisches Kali nach kurzer Zeit schon vollständig inaktiviert werden.

Basel, Universitätslaboratorium.