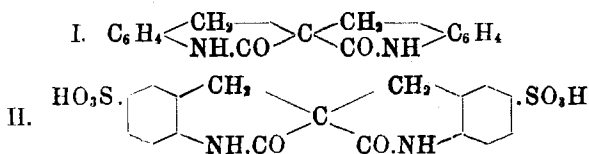


**240. Hermann Leuchs, Eva Conrad und Hans von Katinszky<sup>1)</sup>: Über den Nachweis der besonderen Spiran-Asymmetrie durch Darstellung eines optisch-aktiven Spirans. (Über Spirane, X.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Mai 1922.)

In der 9. Mitteilung<sup>2)</sup> über Spirane ist die Darstellung des reinen Bis-hydrocarbostyryl-3.3'-spirans (I.) beschrieben worden.



Dieser Körper besitzt in der räumlichen Formel, da nach der Theorie die beiden Ringebenen senkrecht aufeinander stehen, keine Symmetrieebene, obgleich er kein asymmetrisches Atom enthält. Er müßte also in zwei enantiomorphen, optisch aktiven Formen auftreten können.

Das Spiran selbst ist als neutraler Körper für eine Spaltung wenig geeignet. Es wurde deshalb nach Derivaten gesucht, die entweder basische oder saure Natur hätten oder in solche überführbar wären. Dafür gaben die beiden Benzolkerne des Spirans, die in gleicher Weise durch Substitution mit NH-Gruppen reaktionsfähig geworden waren, eine Möglichkeit. Es zeigte sich nun, daß in der Tat beide Kerne stets gleichmäßig reagierten, so daß entweder 2 oder 4 Substituenten eintraten.

Bei der Einwirkung von Brom entstand ein einheitliches Dibrom-bis-hydrocarbostyryl-spiran, das man wohl als die *p, p'*-Verbindung ansehen muß. Das Derivat ließ sich weder mit konz. Schwefelsäure sulfieren, noch mit Salpetersäure nitrieren.

Von Chlor nahm das Spiran 4 Atome auf, und das Produkt bezeichnen wir als *o, p, o', p'*-Tetrachlor-bis-hydrocarbostyryl-3.3'-spiran.

Warme konz. Salpetersäure gab einen Dinitrokörper, für den der Eintritt in die beiden *p*-Stellungen anzunehmen ist. Nitriergemisch führte schon in der Kälte vier Nitrogruppen ein, wohl

<sup>1)</sup> Frä. Conrad hat die Derivate des Spirans dargestellt, Hr. v. Katinszky die Spaltungsversuche durchgeführt.

<sup>2)</sup> B. 55, 710 [1922].

in die *p*- und *o*-Stellungen. Die Halogenderivate boten durch Austausch gegen Aminogruppen, die Nitroderivate durch die Reduktion die Möglichkeit, zu basischen, für die Spaltung geeigneten Spiranen zu gelangen. Die Vorversuche dazu wurden aber nicht weiter geführt, als unmittelbar ein saures Derivat gewonnen werden konnte. Bei der Einwirkung von kalter Schwefelsäure lieferte das Hydrocarbostyrylspiran ohne nachweisbare Nebenprodukte gegen 85% der Theorie einer Disulfonsäure, die in Form ihres gut krystallisierenden, ziemlich schwer löslichen Bariumsalzes,  $C_{17}H_{12}O_6N_2S_2 \cdot Ba + 6$  bis  $8 H_2O$ , isoliert wurde. Auch die freie, in Wasser sehr leicht lösliche Säure krystallisierte nach Entfernung des Bariums beim Eindunsten mit Salzsäure in farblosen, tafelförmigen Krystallen mit 18–26.45% Krystallwasser.

Es steht wohl außer Zweifel, daß in dieser Säure die beiden Sulfogruppen die Benzolkerne in gleicher Weise substituiert haben, so daß nach den bekannten Regeln die Bis-dihydrocarbostyryl-3,3'-spiran-6,6'-disulfonsäure (*p,p'*-Disulfonsäure) vorliegen muß. Aber auch eine *o,o'*-Disulfonsäure würde der Bedingung genügen, daß durch die Substitution das Spiran-C-Atom nicht zu einem wirklich asymmetrischen gemacht werden dürfte.

Nach der Formel II der Säure lag also ein für den Nachweis der besonderen Asymmetrie des Spiran-C-Atoms geeignetes Material vor.

Für die Spaltung in die optisch aktiven Antipoden waren die Alkaloide Brucin und Chinidin nicht brauchbar, da weder die sauren noch die neutralen Salze krystallisierten. Erst die Verwendung von Chinin (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) gab aus Methylalkohol ein krystallisierendes Produkt. Da jedoch die ganze Salzmenge nach und nach ziemlich vollständig ausfiel, mußte man die Krystallisation ziemlich früh unterbrechen, weil nur die erste Fraktion von etwa  $\frac{1}{2}$  einen Überschuß der rein gewinnbaren Komponente enthielt. Diese Fraktion gab nämlich bei mehrtägiger Krystallisation aus 50-vol.-proz. Methylalkohol  $\frac{1}{2}$  lange, feine, nun einheitlich aussehende Nadeln. Diese waren das Monochinin-Salz der *L*-Säure; denn das daraus mit Chloroform und Ammoniak hergestellte alkaloidfreie Salz zeigte eine Drehung von etwa  $-182^\circ$ . Eine genaue Bestimmung wurde nach Überführung in das Bariumsalz vorgenommen. Dieses war in heißem Wasser sehr leicht löslich und krystallisierte daraus in schweren, harten, anscheinend rhombischen Täfelchen.

Ihre Drehung in wäßriger Lösung war:

$$[\alpha]_D^{17} = -189.6^\circ.$$

Die Analyse der lufttrockenen Substanz gab die erwarteten, auf die Formel  $C_{17}H_{12}O_2N_2(SO_3)_2Ba + 6H_2O$  stimmenden Werte für Barium und Wasser. Die Drehung des Salzes änderte sich auch bei dreimaligem Umkrystallisieren aus Wasser von 0.34 g zu 0.16 g nicht.

Die freie *l*-Säure krystallisierte nur aus verd. Salzsäure. Ihre Drehung war  $-233.8^\circ$ .

Auch das reine *d*-Bariumsalz ließ sich gewinnen, indem die späteren Fraktionen des Chininsalzes in das Bariumsalz verwandelt und durch Krystallisation das schwerer lösliche, in großer Menge vorhandene *d, l*-Salz entfernt wurde.

Es wurden hier zwei Fraktionen gewonnen, die eine Drehung von  $+192.2^\circ$  und  $+189.5^\circ$  hatten, und deren Analyse ebenfalls den richtigen Bariumgehalt ergab.

Die Vereinigung der beiden aktiven Formen lieferte schließlich wieder das Bariumsalz der Säure, die zur Spaltung gedient hatte, wodurch ausgeschlossen wird, daß die aktiven Formen etwa einer Verunreinigung des Ausgangskörpers entstammen.

Der Nachweis der besonderen Asymmetrie, die ein Spiran-Kohlenstoffatom bewirken kann, wurde zuerst dadurch erbracht, daß man in ein Spiran dieser Art zwei gleiche asymmetrische C-Atome einführt. Dann kam der Einfluß des Spiran-C-Atoms als Asymmetrieelement darin zum Ausdruck, daß die Zahl der racemischen Stereoisomeren auf drei stieg. Diese Tatsache wurde bei den Bis- $\gamma$ -[brom-methyl]-<sup>1)</sup> und Bis- $\gamma$ -[chlor-methyl]-butyrolactonspiranen<sup>2)</sup> und den Bis- $\delta$ -oxypiperidon-spiranen<sup>1)</sup> festgestellt.

Ein Spiran in optisch aktiver Form haben zuerst W. H. Mills und Ch. R. Nodder<sup>3)</sup> dargestellt, die das Ketodilacton der Benzophenon-2.4, 2'.4'-tetracarbonsäure durch Spaltung in zwei Formen zerlegt haben, die in Äthyl-methyl-keton  $+$  und  $-17^\circ$  drehen, ihre Drehung aber wegen des leichten Übergangs in die vierbasische Säure, besonders in alkalischer Lösung, ziemlich schnell verlieren.

In dem von uns untersuchten Falle handelt es sich um eine in alkalischer und saurer Lösung ganz beständige, die Aktivität bewahrende, optisch sicher einheitliche Substanz, deren Drehung  $-$  und  $+190^\circ$  (als Salz) und  $-233^\circ$  (freie Säure) sehr beträchtlich ist.

<sup>1)</sup> H. Leuchs und E. Gieseler, B. **45**, 2116 [1912].

<sup>2)</sup> H. Leuchs und H. Lemcke, B. **47**, 2575 [1914].

<sup>3)</sup> Soc. **117**, 1407 [1920].

Für den anderen Fall von Molekül-Asymmetrie, der bei Spiranen denkbar ist und der dem von van't Hoff behandelten Allen-Typus entspricht, ist noch kein Beispiel bekannt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Bis-[*p*-brom-dihydrocarbostyryl]-3.3'-spiran.

Eine Lösung von 0.556 g reinem Spiran ( $\frac{1}{1000}$  Mol.) in 88 ccm heißem Eisessig versetzte man mit 11 ccm 0.8-n. Brom-Eisessig statt mit 10 ccm. Auf dem Wasserbade wurde das Gemisch bald heller, endlich gelb, zugleich fielen glänzende, farblose, sechsseitige Blättchen aus, die man nach 1 Stde. von dem noch bromhaltigen Filtrat absangte. Die Ausbeute war 0.785 g (ber. 0.87 g). Die Mutterlauge gab noch 0.04 g Blättchen.

Bei 100° und 15 mm trat kein Verlust ein.

$C_{17}H_{12}O_2N_2Br_2$  (436). Ber. C 46.79, H 2.75, Br 36.69.  
Gef. » 47.00, » 3.12, » 36.06.

Der Körper schmilzt bis 300° nicht. Er ist in den Alkoholen in der Hitze sehr wenig löslich, sehr schwer in kochendem Eisessig, woraus sich langsam quadratische Blättchen abscheiden. Weder Laugen noch verd. Säuren nehmen ihn auf. Eisenchlorid in Alkohol gibt keine Färbung.

Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° oder längeres Stehenlassen mit konz. Salpetersäure bei 20° ließ das Bromderivat unverändert, ebensowenig spaltete Kochen mit Kupferpulver und Anilin Bromwasserstoff ab.

#### Bis-[*o*,*p*-dichlor-dihydrocarbostyryl]-3.3'-spiran.

In eine auf 80–90° erwärmte Lösung von 0.556 g Spiran in 88 ccm Eisessig leitete man Chlor ein. Schon bald schieden sich farblose, sechsseitige Blättchen ab, die in der Kälte abgesaugt wurden. Ihre Menge war 0.4 g; die Mutterlauge lieferte noch 0.08 g.

Die Analyse des lufttrocknen Körpers ergab:

$C_{17}H_{10}O_2N_2Cl_4$  (416). Ber. C 48.90, H 2.44, Cl 34.10.  
Gef. » 48.40, 48.66, » 2.30, 2.47, » 33.50.

Das Derivat veränderte sich bis 290° nicht. Sehr wenig löslich, verlangt es selbst von heißem Eisessig rund 460 Tle. zur Lösung und kristallisiert daraus wieder in Blättchen.

Aus dem Filtrat der Darstellung wurden durch Eindunsten auch wenig Bündel feiner Nadeln erhalten, die aber nur eine andere Form des Chlorkörpers zu sein scheinen, da sie in bestimmter Weise kristallisiert wieder Blättchen lieferten.

#### Bis-[*p*-nitro-dihydrocarbostyryl]-3.3'-spiran.

0.556 g Spiran wurden mit 20 ccm konz. Salpetersäure, die 0.5 g Harnstoff enthielten, 1 Stde. bis zur völligen Lösung auf 70° er-

hitzt. Dabei krystallisierten schon vier- bis sechsseitige gelbe Blättchen des Produkts aus. Man kühlte in Eis und saugte auf Nitrocellulose ab. Die Ausbeute war 0.55 g (ber. 0.736 g). Beim Auskochen mit 100 Tln. Eisessig gingen nur einige Hundertstel Gramm in Lösung; das Übrige löste man in etwa 600 Tln. warmem Aceton und gewann es durch Einengen in krystallinischer Form wieder.

Der Körper wurde lufttrocken analysiert.

$C_{17}H_{12}O_6N_4$  (368). Ber. C 55.43, H 3.26, N 15.22.  
Gef. » 55.18, 55.59, » 3.30, 3.27, » 15.32.

Das Derivat bleibt bis 290° unverändert. Es ist in den Alkoholen in der Hitze äußerst wenig, sonst kaum löslich. Aus jenen Mitteln krystallisiert es in meist sechsseitigen Blättchen. Ebenso scheidet es sich aus heißer konz. Salpetersäure aus, die in der Hitze etwas mehr davon aufnimmt. Konz. Schwefelsäure löst leicht; Wasser fällt wieder. Alkoholisches oder wäßriges Kali löst den Nitrokörper mit stark gelber Farbe.

#### Bis-[*o, p*-dinitro-dihydrocarbostyryl]-3.3'-spiran.

0.556 g Spiran wurden in Nitriergemisch aus 6 g Schwefel- und 4 g Salpetersäure, worin 0.5 g Harnstoff gelöst waren, bei 0° eingetragen und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Aus der sofort unter geringer Gasentwicklung entstandenen, roten Lösung hatten sich bald feine, rotbraune Nadeln abgeschieden, die man auf Nitrocellulose absaugte, mit verd. Säure und dann mit Wasser auswusch. Ihre Menge war 0.75 g (ber. 0.92 g). Zur Reinigung entfernte man zuerst durch Auskochen mit wenig Aceton die dunkle Farbe und löste den Rest in 800—900 R.-Tln. warmem Aceton. Man gewann durch Eindampfen auf 50—80 ccm 0.6 g wieder in Form sehr leichter verfilzter Nadelchen von nur schwach gelblicher Farbe.

Sie änderten bei 100° ihr Gewicht nicht.

$C_{17}H_{10}O_{10}N_6$  (458). Ber. C 41.54, H 2.19, N 18.36.  
Gef. » 41.56, 44.60, » 2.81, 2.31, » 17.90.

Der Körper färbt sich von 280° an hellbraun, ohne zu schmelzen. Er ist in den heißen Alkoholen äußerst wenig, in heißem Eisessig sehr schwer, sonst kaum löslich. Von kochendem Essigsäureanhydrid verlangt er etwa 150 R.-Tle. ( $\frac{2}{3}$  Nadeln); auch aus heißer konz. Salpetersäure, die ziemlich wenig löst, fallen Nadeln. Das Derivat löst sich in Ammoniak und Alkohol mit gelber Farbe; ebenso bei Gegenwart von Natronlauge; auch in wäßrigen Laugen, besonders in gelinder Wärme, mit gelbroter Farbe. Es scheiden sich

daraus leuchtend gelbe Nadeln aus, offenbar Salze, da sie in warmem Wasser löslich sind.

Bis-dihydrocarbostyryl-3.3'-spiran-6.6'-disulfonsäure.

Das Spiran wurde durch kurzes Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° völlig wasserlöslich; gewöhnlich aber sulfurierten wir in der Kälte. 5.56 g Spiran löste man bei 15° in 56 ccm konz. Schwefelsäure, ließ 2 Tage verschlossen stehen und goß die gelbliche Lösung in 500 ccm Eiswasser. Ohne Rücksicht auf die Spuren von Flocken kochte man mit reinem Bariumcarbonat, saugte vom Sulfat ab und dampfte im Vakuum stark ein. Der größte Teil des Bariumsalzes der Sulfonsäure krystallisierte dann unmittelbar, der Rest wurde durch Alkohol gefällt. Die Ausbeute war bei Berücksichtigung des Wassergehaltes etwa 85% der berechneten.

Zur Analyse löste man das Salz aus 29 Thn. heißem Wasser um. Man erhielt bei 0° zu  $\frac{3}{4}$  polyedrische, auch tafelige vielflächige, derbe Krystalle. Lufttrocken verloren sie bei 100° und 15 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Wasser:

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba + 8H<sub>2</sub>O (717.4). Ber. H<sub>2</sub>O 20.06. Gef. H<sub>2</sub>O 20.66.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba (573.4). Ber. C 35.58, H 2.09, Ba 23.96, S 11.16.

Gef. » 35.49, » 2.44, » 23.89, » 10.81.

Aus Wasser durch Alkohol in kleinen, schiefl abgeschnittenen Prismen gefällt, enthält das Salz weniger Krystallwasser; meist 12—16%.

Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Silbernitrat, Bleiacetat oder Eisenchlorid gibt keinen Niederschlag. Einzelne Fraktionen des Salzes zeigten die gleiche Löslichkeit in heißem Wasser.

Zur Darstellung der freien Säure fällte man die heiße wäßrige Lösung von 2.87 g des Salzes durch einen ganz geringen Überschuß von Schwefelsäure. Das Filtrat dampfte man zuerst bei 50° im Vakuum, dann nach Zugabe von 5 ccm 5-n. Salzsäure im Exsiccator über Kali ein. Als nur noch einige ccm geblieben waren, krystallisierte die Säure in farblosen, glänzenden, schiefen, vierseitigen Tafeln aus. Man goß die Mutterlauge ab und trocknete die Krystalle auf Ton an der Luft.

Sie verloren bei 20° und 15 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und dann bei 100° 26.45% Wasser.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (438). Ber. C 46.58, H 3.20.

Gef. » 46.74, » 3.30.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer (1:5) in 5-n. Salzsäure, noch weniger in 12-n. Säure. Konz. Schwefelsäure nimmt zunächst leicht auf, scheidet dann aber kleine Prismen ab. Die Alkohole lösen leicht. Die Säure sintert stark bei 80°, schmilzt und gibt Wasserdampf ab bei 105—115° (kein Kohlen-

dioxyd bis 240°), wird fest bei 140—150°, gelb von 220° an und schäumt gegen 260° auf.

Eine andere Probe, längliche fünfseitige Blättchen, offenbar aus stärkerer Säure, enthielt nur 18.0% Wasser (Ber. 5 H<sub>2</sub>O: 17.05 %/d), sinterte ebenso wie die getrocknete Säure von 80° an nur wenig und schmolz um 255° unter Zersetzung.

Die freie Säure ließ sich aus dem Salz fast völlig gewinnen.

### Spaltung der Bis-dihydrocarbostyryl-3.3'-spiran- 6.6'-disulfonsäure in die *l*- und *d*-Form.

3.5 g der inaktiven Sulfonsäure, die bei 100° getrocknet waren, wurden in 390 ccm Methylalkohol gelöst und zu einer siedenden Lösung von 3.0 g Chinin + 3 H<sub>2</sub>O (1 Mol.) in 1200 ccm des gleichen Mittels gegeben. Beim Abkühlen schied sich das Chinin-Salz amorph aus. Nach 24 Stdn. löste man durch Erhitzen auf dem Wasserbade wieder, worauf man bei langsamem Erkalten feine Nadeln und etwas derbere Krystalle ausfielen. Man unterbrach die Krystallisation, sobald sich etwa 1/4 des Salzes abgeschieden hatte, was nach 18—24 Stdn. der Fall war.

Bei einem Versuch wurden so 1.57 g Salz gewonnen, das ziemlich fest an den Wandungen haftete. Diese Menge löste man in 78 ccm heißem Wasser, worauf man 78 ccm Methylalkohol zuzugte. Aus dieser Mischung krystallisierten im Laufe von 9 Tagen bei 10—15° lange, feine Nadeln, deren Gewicht nach dem Waschen mit Methylalkohol 0.39 g war. Das Filtrat gab weder durch Abkühlen, noch durch Einengen eine zweite Fraktion davon.

Auch das alkoholische Filtrat von den 1.57 g Salz lieferte nur Krystallfraktionen, die, in gleicher Weise behandelt, keine Nadeln abschieden, deren nochmaliges Umlösen aus reinem Methylalkohol aber nicht mehr möglich war, da sie davon kaum mehr aufgenommen wurden.

Zur Zerlegung des Chininsalzes und Prüfung auf optische Aktivität löste man die 0.39 g Salz in je 20 ccm Wasser und Ammoniak und entfernte das ausgefallene Chinin, das 1 Mol. entsprach, durch öfteres Ausschütteln mit Chloroform. Nach dem Absaugen des gelösten Chloroforms und des überschüssigen Ammoniaks im Vakuum ergab sich für das in Lösung befindliche Di-ammoniumsalz, Proz.-Geh. etwa 1.77, eine Drehung von

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -\frac{1.61^{\circ} \times 200}{1.77 \times d} = -\frac{182^{\circ}}{d}$$

Zur Überführung in das Bariumsalz dampfte man die Lösung mit einem kleinen Überschuß von Baryt bei 40—50° im Vakuum zur Trockne. Nach Austreibung des Ammoniaks nahm

man in Wasser auf, leitete Kohlendioxyd ein, um den freien Baryt zu fällen, filtrierte vom Carbonat ab und engte im Exsiccator über Schwefelsäure ein. Dabei krystallisierten schöne, schiefe vier- oder sechsseitige Täfelchen des Bariumsalzes aus.

Die Menge der ersten Fraktion war nach dem Trocknen auf Ton 0.198 g. Ihr Krystallwassergehalt war 15.92%; ihre Drehung in Wasser:

$$[\alpha]_D^{17} = -\frac{2.16^\circ \times 100 \times 2}{2.26 \times 1.008} = -189.6^\circ.$$

Für die Analyse trocknete man das Salz bei 100° und 15 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 0.1432 g lufttr. Stbst.: 0.0228 g H<sub>2</sub>O. — 0.1178 g getr. Stbst.: 0.0475 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba + 6 H<sub>2</sub>O (681.4). Ber. H<sub>2</sub>O 15.85. Gef. H<sub>2</sub>O 15.92. C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba (573.4). Ber. Ba 23.96. Gef. Ba 23.74.

Als zweite und dritte Fraktion wurden noch 0.06 g Salz erhalten, so daß die Gesamtausbeute 0.26 g statt 0.35 g betrug.

Zur Prüfung auf optische Reinheit löste man 0.34 g Salz mit  $\alpha = -189.6^\circ$  aus je 4–6 Tln. heißem Wasser dreimal um. Die gebliebenen 0.16 g schiefen Täfelchen zeigten unverändert

$$[\alpha]_D^{17} = -190^\circ.$$

Die freie *l*-Säure blieb nach Fällung des Bariums als in Wasser sehr leicht löslicher Sirup zurück, der beim Anreiben mit einigen Tropfen 5-n. Salzsäure in Nadeln krystallisierte, die in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich waren.

Auf Ton an der Luft getrocknet, enthielten sie Wasser:

0.0414 g Stbst. verloren 0.0081 g bei 95°, 15 mm, über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O (546). Ber. H<sub>2</sub>O 19.78. Gef. H<sub>2</sub>O 19.57.

Ihre Drehung in Wasser war:

$$[\alpha]_D^{14} = -\frac{1.04^\circ \times 100 \times 2}{0.887 \times 1.003} = -233.8^\circ.$$

Die Säure sinterte über 200° schwach und schmolz bei 230–235° unter Aufblähen.

#### *d*-Bariumsalz.

Die nachträglich aus dem Methylalkohol fallenden Krystallisationen des Chininsalzes enthielten einen Überschuß der *d*-Säure. Zu ihrer Isolierung wurden 9.55 g des Salzes aus einigen Versuchen wie zuvor in das Bariumsalz verwandelt. Nach dem Einengen seiner wäßrigen Lösung auf 50 ccm fielen 7.5 g des inaktiven Salzes aus. Das Filtrat enthielt nach seiner Drehung 0.43 g wasserfreies *d*-Bariumsalz. Man behandelte mit Tierkohle und engte, zuletzt im Exsiccator auf 4 g ein. Dabei erhielt man



noch 0.3 g Krystalle, die nur  $[\alpha]_D = +53^\circ$  zeigten und in heißem Wasser schwer löslich waren. Die Mutterlauge dieser 0.3 g von 6 ccm gab nun beim Anreiben 0.25 g schiefe Tafeln, die, auf Ton abgepreßt, 16% Wasser enthielten und

$$[\alpha]_D^{17.5} = + \frac{1.51^\circ \times 2 \times 100}{1.563 \times 1.005} = + 192.2^\circ (\pm 2.6^\circ)$$

hatten.

Ihre Analyse ergab:

0.0862 g getr. Subst.: 0.0353 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ba (573.4). Ber. Ba 23.96. Gef. Ba 24.10.

Eine zweite Fraktion des *d*-Salzes hatte:

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{1.55^\circ \times 200}{1.628 \times 1.005} = + 189.5^\circ$$

und eine dritte, auch dem Aussehen nach, unreine  $+171^\circ$ .

#### Synthese der *d, l*-Säure.

Gleiche Mengen von reinem *d*- und *l*-Salz löste man zusammen in heißem Wasser. Die Löslichkeit für die ganze Menge war etwa 1:30, wie bei dem zur Spaltung benutzten Bariumsalz. Auch krystallisierten in der Kälte dieselben Formen aus. Das Salz hat auf Eisenchlorid ebenso wenig eine Wirkung, wie das ganz reine *d, l*-Salz aus Spiran und die aktiven Formen.

#### 241. W. König und K. Köhler: Beiträge zum Mechanismus der Kupplungsreaktion, 2. Mitteilung: Über 1.8-Naphthsultam und sein *N*-Methyl-Derivat als Azokomponenten.

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 18. April 1922.)

In unserer ersten Veröffentlichung<sup>1)</sup> über den Kupplungsprozeß teilten wir die überraschende Beobachtung mit, daß gewisse Vertreter der aromatischen Acylamine — worunter in Anlehnung an den Sprachgebrauch verschiedener Lehrbücher<sup>2)</sup> im engeren Sinne nur die von Carbonsäuren derivierenden Arylamide verstanden werden sollten — mit reaktionsfähigen Diazoverbindungen zu normalen Azokörpern zu koppeln vermögen. Wir äußerten dabei die Meinung, daß nur bezüglich der Geschwindigkeit, nicht aber bezüglich des

<sup>1)</sup> B. 54, 981 [1921].

<sup>2)</sup> vergl. Richter-Anschütz, Organ. Chemie, Bd. I, S. 302.