

Die zur Zeit genauesten Werte für *cis*- und *trans*-Dekalin dürften nach vorliegender Untersuchung folgende sein:

	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D
<i>cis</i> -Dekalin . .	0.895	1.4805	43.88	-0.10
<i>trans</i> -Dekalin .	0.869	1.4695	44.28	+0.30

Beschreibung der Versuche¹¹⁾.

trans-Dekalin: 21 g *trans*- β -Dekalon-semicarbazon wurden in Portionen von je 3 g mit Natriumäthylat aus 0.55 g Natrium und 7.5 ccm absolutem, über Kupfersulfat getrocknetem Alkohol im Bombenrohr 8 Std. auf 200° erhitzt. Nach dem Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf wurden die übergegangenen Anteile fraktioniert; Ausbeute etwa 8 g kohlenwasserstoff-reiche Fraktion, 3 g Dekalol. Die erste Fraktion wurde nach der Destillation über Natrium 10 Std. mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt und nach längerem Sieden über Natrium fraktioniert, Sdp. 185°. Als Vorlauf wurden etwa 0.5 g, als Nachlauf 1 g abgetrennt; Hauptfraktion etwa 4 g.

$$d_4^{18.2} = 0.8703; n_\alpha = 1.46728, n_D = 1.46994, n_\beta = 1.47572, n_\gamma = 1.48060 \text{ bei } 18.2^\circ.$$

	M_α	M_D	M_β	M_γ
Gef.	44.07	44.28	44.74	45.14
Ber.	43.79	43.98	44.45	44.86
EM	+0.28	+0.30	+0.29	+0.28

cis-Oktalin¹¹⁾: Äußerste Werte: $d_4^{20} = 0.917$ und 0.913 ; $n_D^{20} = 1.4986$ und 1.4941 ; $M_D = 43.55$ und 43.32 ; $EM_D = +0.04$ und -0.19 .

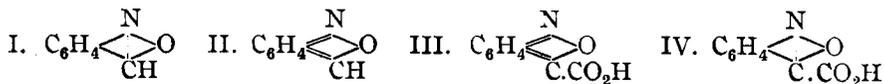
trans-Oktalin: $d_4^{19} = 0.8936$; $n_D^{19.5} = 1.48429$; $M_D = 43.64$, ber. 43.51 ; $EM_D = +0.13$.

267. Hermann Leuchs: Über die Strukturformeln des Anthranils und der Anthroxansäure.

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

(Eingegangen am 25. Mai 1925.)

In einer Abhandlung von E. Bamberger über das Anthranil¹⁾ findet sich die Bemerkung, daß zwischen der Formel I für diesen Körper und der von Angeli (II) mit chemischen Methoden nicht unterschieden werden könne, vielleicht aber auf optischem Wege. Ich nehme an, daß dabei an die Spektroskopie gedacht war, aber die Frage ist noch in einer anderen optischen Weise zu lösen. Denn beide Formeln unterscheiden sich dadurch, daß die eine im Gegensatz zur anderen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist.



¹¹⁾ Die Konstanten und Herstellungsbedingungen der einzelnen Präparate finden sich in den Dissertationen von R. Mentzel, Göttingen 1925, und von H. Friedrich.

¹⁾ B. **42**, 1664 [1909].

Nun ist das Anthranil selbst Spaltungsversuchen zum Nachweis eines solchen kaum zugänglich; wohl aber ist dies der Fall bei der Anthroxansäure (III oder IV), die E. Bamberger durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Anthranil übergeführt hat, und die in ganz ähnlicher Weise, wie Anthranil aus *o*-Nitro-benzaldehyd, aus *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure entsteht.

Solche Versuche wurden nun mit der Anthroxansäure angestellt. Die Säure gab mit Alkaloiden leicht krystallisierende Salze, die sich aus Alkoholen und besonders aus Wasser in gut ausgebildeten Krystallen abschieden. Es wurden so die Verbindungen mit Brucin, mit Chinin, mit Strychnin dargestellt. Sie erschienen stets einheitlich, selbst wenn ihre Menge erheblich mehr als die Hälfte der ganzen möglichen betrug, und es zeigte sich, daß nach dem Umlösen aus Wasser bis auf oder unter die halbe Menge weder ihre Form geändert war, noch die daraus gewonnene Lösung des Ammoniumsalzes das polarisierte Licht die geringste Spur drehte.

Es war demnach unter den günstigsten Umständen keine Spaltung eingetreten, und man muß daraus auf räumliche Symmetrie der Anthroxansäure und weiter des Anthranils schließen und ihnen die Formeln III bzw. II zuschreiben, die auch aus anderen Gründen und spektrochemischen Analogien schon für die Isoxazole bevorzugt werden.

Einen Einwand gegen diese Beweisführung könnte man nur in der Tatsache sehen, daß die nach der Theorie räumliche Erstreckung der drei Valenzen des N-Atoms noch nicht durch unbezweifelte Versuche bestätigt ist²⁾. Muß man aber eine ebene Anordnung der N-Valenzen annehmen (oder nach Meisenheimer Durchschwingung durch eine Ebene), so folgt notgedrungen auch in der alten Anthroxansäure-Formel ebene Lage der drei Ringvalenzen des asymmetrischen C-Atoms und weiter die des vierten Substituenten. Es läge dann im Sinne von IV eine acetylenähnliche Verknüpfung von N- und C-Atom zum Teil über Ringglieder vor, und in diesem Falle wäre ein nach der Definition asymmetrisches C-Atom vorhanden, das in Wirklichkeit kein solches ist. Vielleicht wird man solche Beispiele nachweisen können.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Anthroxansäure erfolgte nach dem gut ausgearbeiteten Verfahren von G. Heller³⁾ aus der *o*-Nitro-mandelsäure und *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure.

Zur Bereitung des Brucinsalzes der Anthroxansäure löste man 1 g Säure in 15 ccm Methylalkohol in der Wärme und fügte 2.4 g des Alkaloids zu. Es schieden sich sofort breite Prismen des Salzes aus. Man erhielt nach dem Abkühlen 3.3 g und durch Einengen noch 0.1 g. Die ganze Menge löste man in 90 ccm heißem Wasser und ließ bei 30–40° langsam krystallisieren. So wurden 1.15 g (34%) vierseitige, derbe Tafeln gewonnen. Zur Prüfung auf optische Aktivität der darin enthaltenen Säure nahm man 0.4 g in sehr verdünntem wäßrigen Ammoniak und Chloroform auf und entfernte durch öfteres Ausschütteln damit das Brucin völlig. Die Lösung des Ammoniumsalzes engte man bei 60° bis zu einem Gehalt von 2.5% ein. Sie ergab im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr die Ablesung 0.00°. Auch die durch Salzsäure ausgefällte Säure war in 1.5-proz. Eisessig-Lösung ganz inaktiv.

²⁾ vergl. J. Meisenheimer und Mitarbeiter, B. 57, 1744 [1924].

³⁾ B. 37, 948 [1904], 44, 2418 [1911].

Bei einem anderen Versuch löste man 0.5 g Brucinsalz aus 30 Tln. heißem Wasser (statt aus 20 Tln.) zu 0.35 g klaren Tafeln um, diese nochmals aus 15 ccm zu 0.22 g. Auch hier war das Ammoniumsalz in 1.5- und 3-proz. Lösung nicht drehend.

Das Brucinsalz enthielt Krystallwasser.

$C_{31}H_{31}O_7N_3 + H_2O$ (575). Ber. H_2O 3.12. Gef. H_2O 3.09 (bei 15 mm und 100°).

$C_{31}H_{31}O_7N_3$ (557). Ber. C 66.78, H 5.56. Gef. C 66.60, H 5.93.

Es ist in heißem Methylalkohol ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Abkühlen in verwachsenen Prismen und Spießen ab. Es schmilzt nach dem Sintern von 200° an um 210–212° unter lebhafter Gasentwicklung. Die Anthroxansäure läßt sich über dieses Salz gut und schnell reinigen.

Das Chininsalz erhielt man aus 0.163 g Säure in 5 ccm absol. Alkohol mit 0.32 g wasserfreiem Chinin in flachen, sechsseitigen Prismen: 0.17 g. Das Filtrat dampfte man ein und löste den Rückstand zusammen mit den 0.17 g in 25 ccm heißem Wasser. Bei 20° schieden sich 0.3 g (62%) glänzende, prismatische Nadeln ab, die wasserfrei waren. Die aus dieser Fraktion bereitete 2-proz. Ammoniumsalz-Lösung zeigte im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr keine Ablenkung von D-Licht. Auch die zweite Fraktion von 0.07 g Chininsalz lieferte eine inaktive Lösung.

Bei einem anderen Versuch löste man das Chininsalz zweimal aus Wasser um und schied dann die freie Säure mit verd. Salzsäure fast völlig ab. Sie war in 2.5-proz. Alkohol-Lösung ganz inaktiv, ebenso wie die geringe aus der Salzsäure ausschüttelbare Menge.

Das Chininsalz sintert von 190° an und schmilzt unter Aufschäumen bei 198–202°. Es ist in Methylalkohol sehr leicht löslich, krystallisiert aber doch in Prismen.

Das Strychninsalz aus 0.163 g Anthroxansäure und 0.332 g Strychnin in 5 ccm absol. Alkohol krystallisiert in langen, glänzenden Prismen, wovon einzelne derber waren. Die erste Fraktion von 0.32 g (statt 0.495 g) löste man aus 20 ccm heißem Wasser zu klaren, rechtwinkligen (vierseitigen) Prismen um: 0.23 g (44%). Das Ammoniumsalz daraus war in 2-proz. Lösung wieder völlig inaktiv.

Das Strychninsalz sintert von 200° an und schmilzt gegen 210–212° unter Gasentwicklung. Es enthielt Wasser:

$C_{23}H_{27}O_5N_3 + H_2O$ (513). Ber. H_2O 3.51. Gef. H_2O 3.24 (bei 15 mm und 100°).

Die Ammoniumsalz-Lösungen gaben in allen Fällen mit Salzsäure die Anthroxansäure zurück.