

geengt, wonach beim Erkalten Cholesterin auskrystallisierte. Auch nach weiterem Konzentrieren der Mutterlauge schied sich noch Cholesterin ab. Die auch hiervon getrennte Flüssigkeit hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gelbliche Öltröpfchen, die erst nach 8 Monaten (Ende Januar 1928), während welcher Zeit das Präparat im Kühlschranks aufbewahrt worden war, zum Teil in den krystallisierten Zustand übergegangen waren. In Chloroform war alles löslich, beim Verdunsten desselben verblieb wieder ein gelbes Öl, das nunmehr in möglichst wenig heißem 96-proz. Alkohol gelöst wurde. Hieraus krystallisierte beim Erkalten noch etwas Cholesterin aus; die von diesem abgetrennte Mutterlauge aber hinterließ beim langsamen Eindunsten des Alkohols neben wenigen typischen Cholesterin-Krystallen, sechseckige Plättchen, wie sie für Ergosterin charakteristisch sind. Ihre Menge betrug 0.0279 g; die Lösung in Chloroform zeigte beim Unterschichten mit Schwefelsäure Rotfärbung der letzteren und geringe Fluorescenz, die Chloroformschicht blieb farblos. Ganz analoge Reaktionen zeigten sowohl Desoxycholsäure aus Gallensteinen vom Rinde, wie die Hyo-desoxycholsäure aus solchen vom Schwein, welches Verhalten auf die Zusammengehörigkeit dieser Gallensäuren mit dem Ergosterin hinweist. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß letzteres auch im Menschenblut vorhanden sein wird.

### 125. R. Ahlberg:

#### Die Zerlegung der *racem.* $\alpha$ -Sulfon-di-n-buttersäure.

(Eingegangen am 24. Januar 1928.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die aktiven  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäuren,  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ , und  $\alpha$ -Sulfon-di-isovaleriansäuren,  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{COOH}$ , sich in wäßriger Lösung bei Zimmer-Temperatur recht schnell inaktivieren. Über die Inaktivierungs-Geschwindigkeit der unreinen aktiven Formen unter verschiedenen Bedingungen wurden bisher aber nur orientierende Versuche ausgeführt, auch war wegen der relativ großen Umlagerungs-Geschwindigkeit noch nicht versucht worden, die verschiedenen stereoisomeren Formen der freien Säure rein zu erhalten. Dies ist jetzt nachgeholt worden (vergl. die auf S. 817 folgende Abhandlung), und es scheint mir darum notwendig, in einem besonderen Aufsatz auch die Herstellung dieser aktiven Formen, sowie deren Eigenschaften kurz zu behandeln.

Die 1884 von Lovén<sup>2)</sup> erhaltene  $\alpha$ -Sulfon-di-n-buttersäure war, wie ich inzwischen gezeigt habe<sup>1)</sup>, die — aller Wahrscheinlichkeit nach jedoch mit etwa 15% Mesoform verunreinigte — Racemform der Säure. Die Zerlegung der letzteren hat sich sowohl mit der krystallisierten Säure als auch mit ihrem Bariumsalz als Ausgangsmaterial ausführen lassen.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 241 [1924]; vergl. auch B. **55**, 1279 [1922].

<sup>2)</sup> B. **17**, 2823 [1884].

Neutrales Bariumsalz der racem.  $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäure,  
 $\text{Ba}(\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C}_3\text{H}_6)_2\text{SO}_2$  mit 8, 3 oder  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Darstellung dieses schon früher erhaltenen, aber noch nicht näher untersuchten Salzes ist zu beachten, daß das Ba-Salz der Racemform das schwerstlösliche ist, daß die Umlagerung der einfachen Konfigurationen ineinander in alkalischer Lösung sehr schnell vor sich geht, und daß die verschiedenen Formen in neutraler oder schwach saurer Lösung verhältnismäßig recht beständig sind. Man geht am besten von der kristallisierten Säure aus, die man mit etwa 2-*n*. Barytwasser unter mäßigem Kühlen auflöst; dann wird Bariumhydroxyd zugefügt, bis die Reaktion stark alkalisch ist, nach ein paar Tagen abgesaugt und umkristallisiert. Um die anhaftende Mutterlauge mit ihrem freien Bariumhydroxyd unschädlich zu machen, setzt man beim Umlösen des Salzes nicht allzu winzige Mengen freier Sulfon-dibuttersäure oder Essigsäure zu, bis keine alkalische Reaktion mehr vorhanden ist, die eine teilweise Umlagerung in die Mesoform bewirken könnte. Bei etwa 40–50° löst sich das luft-trockne Salz in seinem 4-fachen Gewicht Wasser; nach 2–3-maligem Umlösen scheidet es sich beim Erkalten einer solchen Lösung in großen, anscheinend aus rhombischen Tafeln<sup>2a)</sup> zusammengesetzten Kristallen mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Es ist in der Kälte (bei etwa 5–10°) an der Luft haltbar, gibt aber bei Zimmer-Temperatur 5  $\text{H}_2\text{O}$  ab, wobei die Kristalle unter harmonika-artigem Aufblähen in die einzelnen Tafeln zerfallen. Bei etwas höherer Temperatur (30–40°) oder in sehr trockener Luft gibt das Salz noch mehr Wasser ab (vergl. die frühere Analyse<sup>1)</sup>). Über Schwefelsäure hält es noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser zurück, während es bei 110° alles Wasser abgibt.

0.3214 g bei niedriger Temperatur getrocknetes Salz wurde in 4 bzw. 6 Stdn. bei 110° um 0.0913 bzw. 0.0903 g leichter. — 0.5120 g bei Zimmer-Temperatur an der Luft getrocknetes Salz wurde bei 110° in 1 $\frac{1}{8}$ –2 $\frac{1}{2}$  Stdn. 0.0626 g leichter. — 0.3542 g bei Zimmer-Temperatur getrocknetes Salz gab 0.1933 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.4313 g nur mit Fließpapier abgetrocknetes Salz wurde bei Zimmer-Temperatur um 0.0783 g leichter und verlor über Schwefelsäure noch 0.0367 g. — 0.3538–0.3546 g (mehrere Wägungen in einigen Tagen) bei etwa 20° an der Luft getrocknetes Salz wurde über Schwefelsäure um (0.0367–0.0375 g) 0.0371 g leichter.

$\text{BaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S} + 8 \text{H}_2\text{O}$  (Mol.-Gew. 517.7). Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  27.84. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  28.25.

$\text{BaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$  (Mol.-Gew. 427.6). Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  12.64, Ba 32.13.

Gef. „ 12.23, „ 32.12.

Gewichtsverlust beim Übergang des Salzes mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  in das Salz mit 3  $\text{H}_2\text{O}$ : Ber. 17.40, gef. 18.15.

Gewichtsverlust beim Übergang des Salzes mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  in Salz mit  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ : Ber. 10.53, gef. 10.40, 10.47.

Die ungefähre Löslichkeit wurde bei 12.8–13.0° und bei 25.0° für das Salz mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper bestimmt. Bei 12.8–13.0° gaben 3.00 ccm gesättigter Lösung 0.3375 bzw. 0.3316 g Salz mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  und bei 25.0° 0.4899 bzw. 0.5004 g Salz mit 3  $\text{H}_2\text{O}$ . Die gesättigte Lösung ist somit bei 12.9° 0.26-molar und bei 25.0° 0.38-molar; d. h. sie enthält 13.5 bzw. 20.0 g Salz mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  (11.0 bzw. 16.5 g Salz mit 3  $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### (+)- $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäure.

Die Racemsäure kann mittels der Alkaloide Brucin, Cinchonin und Cinchonidin in die aktiven Komponenten zerlegt werden<sup>3)</sup>. Sämtliche

<sup>2)</sup> oft mit sichtbaren Zwischenräumen, die mit Mutterlauge gefüllt sind (vergl. unter „Gewichtsverlust beim Übergang des Salzes mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  in das mit 3  $\text{H}_2\text{O}$ “).

<sup>3)</sup> Mit Chinin ist eine partielle Zerlegung durchgeführt worden.

Alkaloid-Salze bestehen aus 2 Mol. Base und 1 Mol. Säure. Mit den beiden ersten Alkaloiden gibt die (+)-Säure das schwerstlösliche Salz, während mit Cinchonidin das Salz der (–)-Säure ausgeschieden wird. Es ist jedoch möglich, die (–)-Säure aus der Mutterlauge des ausgefallenen Brucin-Salzes in reiner Form, und sogar mit besserer Ausbeute, zu erhalten.

Zerlegung über das Brucin-Salz: Die früher beschriebene Methode<sup>1)</sup> ist wie folgt abgeändert worden, wodurch Umlagerung während der Arbeit möglichst vermieden wird: 0.075 Mol. Brucin (35.0 g; 75% der für die vollständige Umsetzung nötigen Menge) wurden in der berechneten Menge  $n/2$ -Chlorwasserstoffsäure gelöst und bei Zimmer-Temperatur mit einer höchstens 10-proz. Lösung von 0.05 Mol. Ba-Salz der racem.  $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure (21.4 g bei Zimmer-Temperatur an der Luft getrocknetes Salz) vermischt. Unmittelbar darauf trat Krystallisation ein, und nach 10 Min. (unter zeitweiligem Umrühren) konnte die Mutterlauge von dem Krystallbrei abgesaugt und mit etwa 10 + 50 ccm Wasser gewaschen werden, von welchen die ersten 10 ccm der Mutterlauge zugefügt wurden. (Die Mutterlauge mit der (–)-Form wurde sogleich in der unten bei der „(–)- $\alpha$ -Sulfon-dibuttersäure“ beschriebenen Weise weiter behandelt.) Die an der Luft getrocknete Krystallmasse wog 29–30 g. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kann das Brucin-Salz nicht umkrystallisiert werden. In Aceton und Äthylalkohol ist es nicht merklich, in Methylalkohol wenig löslich<sup>4)</sup>.

Aus dem ausgefallenen Brucin-Salz wurde die (+)-Säure mit Salzsäure freigemacht und mit Äther isoliert. Um schnellstmögliches Lösen des Salzes zu erreichen und einer Abscheidung von Brucin-Hydrochlorid nach Möglichkeit zu entgehen, wurden zu je 10 g zerkleinertem Brucin-Salz 50 ccm Wasser und danach Äther und 5 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Dann wurde rasch 2- oder 3-mal mit etwa dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Äther extrahiert, der Äther auf dem Wasserbade größtenteils abdestilliert und der Rest schließlich im Vakuum vollständig verdunstet. Es erschien vorteilhaft, hiernach wieder eine kleine Menge getrockneten Äthers zuzusetzen und abermals im Vakuum eintrocknen zu lassen. Dann wurde in getrocknetem Äther vollständig gelöst, das Lösungsmittel aus einem weithalsigen Kolben größtenteils abdestilliert und der Rest zur Krystallisation beiseite gestellt. Die so erhaltene Säure wurde noch 2-mal aus trockenem Äther umkrystallisiert, wobei die (+)-Säure, mit einer maximalen Drehung von  $[\alpha]_D^{14} = +107.6^\circ$ , in mehr als 80% der theoretischen Ausbeute erhalten wurde.

Beim Zerlegen der obigen 29.6 g Brucin-Salz wurden in 2 Extraktionen 450 ccm Äther-Lösung mit einer Drehung von  $2\alpha_D^{14} = +2.38^\circ$  erhalten. Von dieser Lösung verbrauchten 3.00 ccm 3.01 ccm 0.1056-n. Bariumhydroxyd-Lösung. Eine dritte Extraktion mit 400 ccm Äther, auf 25 ccm eingengt, zeigte die Drehung  $1\alpha_D = +0.60^\circ$ . Die ersten beiden Extraktionen gaben somit 5.75 g Säure mit einem  $[\alpha]_D^{14} = +94.5^\circ$  in wasserhaltigem Äther, während die dritte Extraktion nur 0.15 g aktive Säure enthielt. Die Lösungen wurden zusammengegeben und wie oben beschrieben weiter behandelt. Sie lieferten hierbei 5.3 g einmal umkrystallisierter Säure und nach zwei weiteren Umkrystallisationen 5.0 g reiner (+)-Säure.

0.1660 g 3-mal umkrystallisierte Säure, in getrocknetem Äther zu 7.00 ccm gelöst, zeigten bei  $14^\circ$   $1\alpha_D = +2.55^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{14} = 107.5^\circ$ . — 0.1664 g 4-mal umkrystallisierte Säure, in getrocknetem Äther zu 7.00 ccm gelöst, ergaben  $1\alpha_D^{14} = 2.56^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{14} = 107.7^\circ$ ,  $[M]_D^{14} = 256.5^\circ$ . — 0.2037 g 3-mal umkrystallisierte Säure wurden in wasserhaltigem Äther zu 17.0 ccm gelöst;  $2\alpha_D = 2.53^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{14} = 106^\circ$ .

<sup>4)</sup> Analyse des Salzes: Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 289 [1924].

Die beiden ersten Extraktionen gaben also aus dem Brucin-Salz ein Produkt, das in Bezug auf die reine aktive Säure 89,5-proz. war (vergl. unten Fußnote 6)).

Die Zerlegung der Säure über das Cinchonin-Salz wurde folgendermaßen durchgeführt: Es wurden 1.19 g *racem.* Säure und 2.94 g Cinchonin in 8 ccm 65-proz. Alkohol aufgelöst und dann 12 ccm Wasser zugefügt. Unmittelbar darauf begann eine recht langsame Krystallisation, die etwa 2—2.2 g Salz ergab. Zum Umkrystallisieren wurde jedes Gramm Salz in 5 ccm 50-proz. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst; dann wurden etwa 6—8 ccm Wasser zugesetzt. Nach 3-maligem Umlösen waren von den 2.0 g nur noch 1.15 g übrig.

0.2503 g luft-trockne Sbst.: 0.0712 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5295 g Sbst. wurden über Schwefelsäure nicht leichter.

2 C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S. Ber. S 3.88. Gef. S 3.91.

3.5 g 3-mal umkrystallisiertes Salz gaben bei 1-maliger Extraktion 0.95 g als Rückstand der Äther-Lösung; 0.1687 g dieser Säure, in trockenem Äther zu 7.00 ccm gelöst, zeigten bei 14° eine Drehung von  $\alpha = 2.49^\circ$ . Hieraus ergibt sich ein  $[\alpha]_D^{14}$  von 104°, 0.1674 g, aus Äther 2-mal umkrystallisierter Säure, ebenfalls in Äther zu 7.00 ccm gelöst, zeigten bei 13°  $\alpha = 2.58^\circ$ , also  $[\alpha]_D^{13} = 107.9^\circ$ . Weiteres Umkrystallisieren des Salzes und der Säure erhöhte die Aktivität nicht. Die Säure hatte den ungefähren Schmp. 156—160° 5).

Über das Chinin-Salz ist nur eine partielle Zerlegung der *racem.* Säure erreicht worden; die auf diesem Wege erhaltene Sulfon-dibuttersäure hatte im Maximum ein  $[\alpha]_D^{14} = 85^\circ$  (in Äther-Lösung). Die Mutterlauge des zuerst auskrystallisierten Salzes änderte in 80 Stdn. bei 14° ihre Drehung nicht nachweisbar. Eine Analyse zeigte, daß eine 8-mal umkrystallisierte Probe des Chinin-Salzes etwa 20% durch Hydrolyse entstandenes saures Salz enthielt.

Die Reindarstellung der aktiven Formen der  $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäure bietet, wie schon oben erwähnt, vor allem wegen ihrer Unbeständigkeit gewisse Schwierigkeiten, ist aber dank anderen Faktoren gelungen, nämlich 1. der genügenden Schwerlöslichkeit der aktiven Säuren im Verhältnis zu den anderen Formen und 2. ihrer relativen Beständigkeit in trockenem Äther, denn beim Freimachen der aktiven Säuren aus ihren Alkaloid-Salzen tritt stets eine partielle Racemisation ein. So kann z. B. durch direktes Ausfällen ihres Brucin-Salzes eine (+)-Form vom  $[\alpha]_D^{14} = 94.5^\circ$  erhalten werden 6), ferner durch Darstellen und Umkrystallisieren des Cinchonin-Salzes, aber ohne Umkrystallisieren der freigemachten Säure eine (+)-Form von der spez. Drehung 104°. Da nun das Freimachen und Ausziehen der aktiven Säure mit Äther mit einer Inaktivierung im Betrage von vielleicht 2—4% verbunden ist (vergl. unten bei dem Ba-Salz der (+)-Säure), so würde hieraus folgen, daß diese Säure ohne Umlagerung eine spez. Drehung

5) Ein bestimmter Schmelzpunkt ist weder für die *racem.* Säure, noch für die aktiven Säuren erhalten worden; so lag z. B. bei einer *racem.* Säure, die mehrmals aus Wasser umkrystallisiert worden war, die Schmelztemperatur bei 152—156°, während durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Äther der Schmp. auf 150—154° erniedrigt wurde. Sicherlich findet mithin bei dieser Temperatur eine schnelle Umlagerung statt, welche die Schmelztemperatur beeinflusst.

6) Aus der Brucinsalz-Mutterlauge wurde eine (—)-Säure von  $[\alpha] = -99^\circ$  erhalten; das ausgefallene Brucin-Salz betrug 108% der theoretischen Menge, war somit zu mehr als 8% mit den Barium- und Brucin-Salzen der Salzsäure und der (—)-Sulfon-dibuttersäure verunreinigt. (Das Brucin-Salz der Mesosäure ist leichtlöslich.)

von etwa 106–108° gezeigt haben müßte. Tatsächlich sind auch bei der 4- bzw. 2-mal aus Äther umkrystallisierten Säure aus dem Brucin- bzw. Cinchonin-Salz spez. Drehungen von  $[\alpha]_D = 107.6^\circ$  bzw.  $107.9^\circ$  bei 14 bzw. 13° festgestellt worden. Die Annahme, daß diese spez. Drehung von  $107.8^\circ$  etwa einer beständigen Mischung von (+)-Säure und z. B. *racem.* Säure zukäme, die vielleicht wegen eines bei dieser Zusammensetzung auftretenden Minimums der Löslichkeit beständig wäre, muß jedoch verworfen werden, weil dieselbe Drehung, soweit dies nachweisbar ist, der Säure in dem Cinchonin-Salz zukommt und wahrscheinlich auch der Säure aus einem gereinigten Brucin-Salz zukommen würde.

Die reine (+)- $\alpha$ -Sulfon-di-n-buttersäure wird am bequemsten aus dem Brucin-Salz erhalten. Diese Methode liefert nicht nur eine gute Ausbeute, sondern ermöglicht auch eine bequeme Gewinnung des Antipoden.

Die Drehung in Äther wurde bereits weiter oben angeführt<sup>7)</sup>; außerdem sind noch die Drehungen in Aceton und absol. Alkohol bei 11° und 25° in 0.1-molarer Lösung (mit 4-mal umkrystallisierter Säure) bestimmt worden.

0.1668 g Säure, in Aceton zu 7.00 ccm gelöst:  $1 \alpha_D^{11} = 2.17^\circ$ ,  $1 \alpha_D^{25} = 2.11^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{11} = 91.1^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = 88.6^\circ$ ;  $[M]_D^{11} = 217^\circ$ ,  $[M]_D^{25} = 211^\circ$ .

0.1664 g Säure, in absol. Alkohol zu 7.00 ccm gelöst:  $1 \alpha_D^{11} = 2.12^\circ$ ,  $1 \alpha_D^{25} = 2.01^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{11} = 89.2^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = 84.4^\circ$ ;  $[M]_D^{11} = 212^\circ$ ,  $[M]_D^{25} = 201^\circ$ .

In Wasser ist mit 0.332 g Säure die ungefähre Drehung für 0.2-molare Lösungen bestimmt worden. Schon in der ersten Minute war beinahe alles aufgelöst. Nach vollständigem Lösen und Filtrieren bei 14° wurde im vorgewärmten Polarimeterrohr auf 25° erwärmt. Nach etwa 15 Min. bei 14° und etwa 9 Min. bei 25° wurde die Drehung  $1 \alpha = 1.82^\circ$  abgelesen, die ohne Racemisation einer Drehung von  $\alpha_D^{25} = 1.95^\circ$  entspricht<sup>8)</sup>;  $[\alpha]_D^{25} = 41^\circ$ ;  $[M]_D^{25} = 98^\circ$ . Bei niedriger Temperatur ist die Drehung größer ( $[\alpha]_D^{11}$  ungefähr gleich  $44^\circ$ ).

Löslichkeit der (+)- $\alpha$ -Sulfon-di-n-buttersäure in getrocknetem Äther: Bei 13° enthalten 100 ccm gesättigter Lösung 4.30 g und bei 25° 5.50 g Säure. In Benzin, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol ist die Säure schwer, in Alkohol und Essigester leicht löslich.

Äquivalentgewicht: 0.0738 g Säure verbrauchten 5.86 ccm 0.1057-n. Bariumhydroxyd-Lösung: Äquiv.-Gew. gef. 119.2, ber. 119.1.

0.3000 g (+)-Säure vom spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{14} = 107.6^\circ$  wurden in feinpulvrigen Zustände mit der zur vollständigen Neutralisation berechneten Menge Bariumhydroxyd-Lösung versetzt. Die auf 26.0 ccm verdünnte, kein überschüssiges Alkali enthaltende Lösung zeigte im 4-dm-Rohr bei 14° eine Drehung von  $4 \alpha = -1.22^\circ$  und bei 25°  $4 \alpha = -1.08^\circ$ . Hieraus berechnet sich das molare Drehungsvermögen des Bariumsalzes der reinen (+)-Säure in 0.0485-molarer Wasser-Lösung zu  $[M]_D^{14} = 63^\circ$  und  $[M]_D^{25} = 55^\circ$ . Nach 3 Tagen wurde bei 14° dieselbe Drehung  $4 \alpha = -1.22^\circ$  abgelesen, was die Beständigkeit des Salzes in neutraler Lösung beweist.

Die Säure wurde nun mit Salzsäure freigemacht, mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert, der Rückstand in trockenem Äther aufgelöst und die Drehung bei 14° gemessen. Es wurde gefunden  $4 \alpha = 3.78^\circ$ . 6.00 ccm dieser Lösung verbrauchten 4.32 ccm 0.1057-n. Bariumhydroxyd, woraus sich die Konzentration zu 0.0381 Mol im Liter oder 0.906 g in 100 ccm

<sup>7)</sup> Der Äther wurde für sämtliche Drehungs-Bestimmungen mit Calciumchlorid getrocknet.

<sup>8)</sup> vgl. auch Tabelle 34 auf S. 825 der folgenden Abhandlung.

Lösung, das molare Drehungsvermögen zu  $[M]_D^{14} = 248^0$  und das spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{14} = 104^0$  ergibt. Durch Neutralisieren, 3-tägiges Aufbewahren des Salzes in Wasser-Lösung, Ansäuern und Ausziehen mit Äther waren also nur etwa 3% der Aktivität verloren gegangen. Beim Ausziehen mit Äther usw. von größeren Mengen Säure ist natürlich diese Schnelligkeit beim Arbeiten nicht erreichbar, und dürften deshalb wohl größere Mengen umgelagert werden.

Beständigkeit der (+)- $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäure in wasserhaltigem Äther: Eine Äther-Lösung mit einer Drehung von  $4\alpha = 2.78^0$  zeigte nach 190 Tagen bei 12–16<sup>0</sup> und demselben Volumen  $4\alpha = 1.62^0$ ; es hatten sich also 42% racemisiert.

#### (-)- $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäure.

Diese Säure läßt sich, wie oben erwähnt, durch Zerlegen der racem. Säure mittels des Cinchonidin-Salzes oder besser aus der Mutterlauge des ausgefallenen Brucin-Salzes ihres Antipoden gewinnen. Diese Mutterlauge wurde mit 2 ccm konz. Salzsäure pro Gramm des angewandten Ba-Salzes versetzt und die Säure so rasch wie möglich mit Äther ausgezogen. In dem oben angeführten Fall, bei welchem von 0.05 Mol. Ba-Sulfondibutyrat ausgegangen wurde, ließen sich mit  $3 \times 250$  ccm Äther 5.5 g Säure erhalten von der spez. Drehung  $[\alpha]_D^{14} = -99^0$ . 3-maliges Umkrystallisieren aus Äther, wie bei der (+)-Säure beschrieben, ergab 4.3 g oder 72% der berechneten Ausbeute an einer Säure mit der maximalen Drehung  $[\alpha]_D^{14} = 106.5^0$ .

Bei dem Ausziehen der (—)-Säure wurde der dritte Äther-Extrakt für sich verarbeitet. Die miteinander vereinigten, ersten beiden Auszüge zeigten die Drehung  $2\alpha = -2.43^0$ , und 3.00 ccm des Extraktes verbrauchten 2.94 ccm 0.1057-n. Bariumhydroxyd-Lösung. Die Säure hatte also ein  $[\alpha]_D^{14} = -99^0$ . Die dritte Extraktion zeigte bei einem Volumen von 226 ccm  $2\alpha = -0.49^0$ ; sie enthielt, da 9.00 ccm davon 1.81 ccm 0.1057-n. Bariumhydroxyd verbrauchten, 0.57 g einer Säure vom  $[\alpha]_D^{14} = -97^0$ . 0.1661 g 2-mal umkrystallisierte Säure, in trockenem Äther zu 7.00 ccm gelöst, zeigten bei 14<sup>0</sup>  $1\alpha = 2.51^0$ ;  $[\alpha]_D^{14} = 105.8^0$ ; 0.1669 g 3-mal umkrystallisierte Säure, in Äther zu 7.00 ccm gelöst:  $1\alpha = -2.54^0$ ,  $[\alpha]_D^{14} = 106.5^0$ . 0.1662 g 4-mal umkrystallisierte Säure, in Äther zu 7.00 ccm gelöst:  $1\alpha = -2.53^0$ ,  $[\alpha]_D^{14} = 106.5^0$ ,  $[M]^{14} = 254^0$ .

In der sicher berechtigten Annahme, daß bei dem Ausziehen der (-)-Säure 2–4% der Säure sich racemisiert, braucht die Brucinsalz-Mutterlauge nur 2% Brucin-Salz des Antipoden zu enthalten, um die gefundene Drehung  $[\alpha]_D^{14} = -99^0$  in wasserhaltigem Äther zu erklären<sup>9)</sup>. Nun ist aber hier als maximale Drehung ein Wert gefunden worden, der um 1% kleiner als die Drehung der (+)-Säure ist; hierbei dürfte es sich jedoch lediglich um einen Ablesungsfehler des Nullpunktes unseres Polarimeters usw. handeln. Übrigens wurde in einem anderen Falle, in welchem allerdings die Ausbeute nicht bestimmt wurde, ein Maximum von  $[\alpha]_D^{14} = -108.2^0$  für 3-mal umkrystallisierte Säure festgestellt.

Das Zerlegen mittels des Cinchonidin-Salzes: 11.9 g racem. Säure wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, 50 ccm Wasser zugesetzt und danach unter schwachem Erwärmen 29.4 g Cinchonidin in der Mischung aufgelöst. Wurde dann die Salzlösung mit 120 ccm Wasser versetzt, so trat gewöhnlich sofort Krystallisation ein. Nach 12-stdg. Stehen an einer kühlen Stelle

<sup>9)</sup> Da das Brucin-Salz der Mesoforn (l. c., Fußnote 1) leichtlöslich ist, ist hierdurch die Reinheit des Barium-racem.-sulfondibutyrats bewiesen.

wurden so 22–23 g (luft-trocknes) Salz gewonnen. Letzteres wurde in der Weise 3-mal umkrystallisiert, daß es in der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 65-proz. Alkohols unter gelindem Erwärmen aufgenommen und die Lösung dann bis zum 3-fachen Volumen mit Wasser verdünnt wurde. So ergaben sich 13–15 g Salz, die nicht weiter umkrystallisiert wurden. 0.433 g des 2-mal umkrystallisierten Salzes zeigten, in 96-proz. Alkohol zu 15 ccm gelöst,  $[\alpha] = -3.12^{\circ}$ ; 3- und 4-mal umkrystallisiertes Salz, in derselben Weise gelöst, zeigte  $[\alpha] = -3.18^{\circ}$  bzw.  $[\alpha] = -3.20^{\circ}$ , während 0.298 g Cinchonidin und 0.119 g *racem.* Säure (= 0.435 g Salz), zu 15.00 ccm in 96-proz. Alkohol gelöst, bei  $14^{\circ}$   $[\alpha] = -2.23^{\circ}$  zeigten.

0.3359 g Sbst.: 0.0899 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3107 g Sbst. verloren über Schwefelsäure in 1 bzw. 2 Tagen 0.0123 bzw. 0.0124 g.

2 C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. S 3.72, H<sub>2</sub>O 4.18. Gef. S 3.68, H<sub>2</sub>O 3.99.

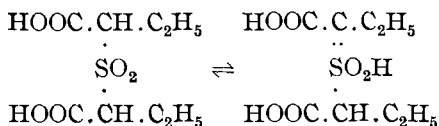
Aus dem Salz wurde die Säure durch verd. Schwefelsäure freigemacht und 2-mal mit etwa 150 ccm Äther ausgeschüttelt, wobei man nicht darauf wartete, daß die Äther-Lösung klar durchsichtig erschien. Sie mußte deshalb filtriert werden; im übrigen wurde wie oben bei der (+)-Form verfahren. Die in trockenem Äther übergeführte Säure zeigte ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{14} = 66^{\circ}$ , ließ sich aber schon durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Äther, das letzte Mal unter Benzin-Zusatz, zu einer Säure mit der früher gefundenen maximalen Drehung  $[\alpha]_D^{14} = 106.7^{\circ}$  reinigen. So wurden aber nur 1.3–1.4 g reine (–)-Säure oder 11–12% der angewandten *racem.* Säure erhalten. Wenn man mithin mittels des Cinchonidin-Salzes nur eine partielle Zerlegung erreichen kann, so genügt diese doch, um reine aktive Säure durch Umkrystallisieren zu gewinnen.

Die im Voranstehenden beschriebene Zerlegung betrachte ich als notwendige Einleitung zu der folgenden Abhandlung, und es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß sie unter der Voraussetzung durchgeführt worden ist, daß nur diejenigen stereoisomeren Formen vorhanden sind, die sich nach der Theorie von van't Hoff und le Bel voraussehen lassen.

## 126. R. Ahlberg: Kinetische Studien über die Umlagerung der aktiven $\alpha$ -Sulfon-di-*n*-buttersäuren.

(Eingegangen am 24. Januar 1928.)

Die Inaktivierung der aktiven  $\alpha$ -Sulfon-dicarbonensäuren ist als eine Keto-Enol-Keto-Umlagerung anzusehen<sup>1)</sup>:



Die Geschwindigkeit dieser Inaktivierung nimmt mit wachsender Molekulargröße stark ab.

<sup>1)</sup> vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **107**, 241 [1924].