

gefunden worden war, in 100 ccm Chloroform gelöst auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt, das Chloroform abdestilliert und die letzten Reste davon im Vakuum entfernt. Der feinpulverisierte Rückstand wurde mit Petroläther (Sdp. 30–50°) aufgekocht, mit Eis abgekühlt, abfiltriert und die Lösung zunächst bei gewöhnlichem Druck, schließlich im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Ungelöste wurde wieder, wie oben angegeben, mit Chloroform erhitzt, dann mit Petroläther extrahiert u. s. f. Diese Operationen wurden 8-mal wiederholt. Die Extraktion wurde zunächst mit 200 ccm Petroläther, später, der Abnahme des Ausgangsmaterials entsprechend, mit weniger (bis 50 ccm) ausgeführt. So gewannen wir 12.7 g einer Substanz, deren Schmp. zwischen 69° und 100° lag. Diese wurden durch nochmalige Extraktion mit Petroläther in 5.8 g vom Schmp. 65–74°, 1.5 g vom Schmp. 69–81° und einen höher schmelzenden Rückstand zerlegt. Die weitere Extraktion des ersten Produktes lieferte 4 g vom Schmp. 65–71°, die nach Umkristallisation aus Hexan 2.8 g vom Schmp. 67–70° ergaben. Aus der Mutterlauge wurden 1.1 g vom Schmp. 65–71° gewonnen.

9.755 mg Sbst. vom Schmp. 67–70°: 8.500 mg AgCl. — 4.226 mg Sbst.: 11.395 mg CO₂, 1.870 mg H₂O. — 0.1300, 0.3204, 0.4589 g in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.165^\circ, 0.400^\circ, 0.575^\circ$.

C₂₀H₁₆Cl₂. Ber. Cl 21.69, C 73.39, H 4.93. Molgew. 327.

Gef. .. 21.56, .. 73.53, .. 4.95, .. 308, 313, 312.

Die Wiederholung der Extraktion und Umkristallisation an 1.5 g des bei 67–70° schmelzenden *iso*-1,4-Bis-[α -chlor-benzyl]-benzols lieferte 0.4 g Substanz mit durchaus den gleichen Eigenschaften.

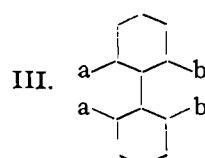
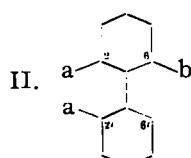
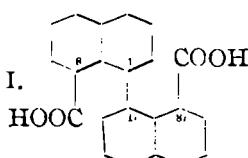
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft) sagen wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Bach) ergebensten Dank, der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig für Übernahme eines Teiles der entstandenen Unkosten.

6. Jakob Meisenheimer und Otto Beißwenger: Über optisch aktive Dinaphthyl-carbonsäuren.

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

(Eingegangen am 16. November 1931.)

Im Mai dieses Jahres hat A. Corbellini¹⁾ eine Untersuchung über die Dinaphthyl-(1,1')-dicarbonsäure-(8,8') (I) veröffentlicht, in welcher es ihm gelungen ist, diese Säure in optische Antipoden zu spalten; die Mitteilung wurde uns leider erst durch das Zentralblatt-Referat bekannt. Mittlerweile ist noch eine zweite Abhandlung über den gleichen Gegenstand, von W. M. Stanley²⁾, erschienen, welche die Ergebnisse von Corbellini im



¹⁾ Atti R. Accad. Lincei [Roma], Rend. [6] 13, 702 [1931].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3104 [1931].

wesentlichen bestätigt. Die Tatsache der Spaltbarkeit der Säure I ist deshalb besonders interessant, weil sie von dem normalen Typus von Diphenyl-Derivaten (II oder III), der sich bisher als spaltbar erwiesen hat, insofern abweicht, als sie ein Diphenyl-Derivat darstellt, in dem nur zwei *o*-Stellungen (nämlich 2 und 2', anstatt 2, 6 und 2' in II oder 2, 6, 2' und 6' in III) substituiert sind³⁾. Aus diesem Grunde haben auch wir uns mit der Säure I beschäftigt; unsere Ergebnisse, die schon seit $1\frac{1}{2}$ Jahren abgeschlossen vorlagen, als die erste der oben erwähnten Veröffentlichungen erschien, seien im folgenden mitgeteilt, soweit sie von den Angaben von Corbellini und von Stanley abweichen oder darüber hinausgehen. Im Anschluß daran wird noch über einige weitere Dinaphthyl-carbonsäuren berichtet.

1. Dinaphthyl-(1, 1')-dicarbonsäure-(8, 8') (I).

Die Spaltung führten wir wie Corbellini mit Brucin durch. Das Brucinsalz der *l*-Säure⁴⁾ ist schwerer löslich, es wird bereits durch einmaliges Kry stallisieren aus Methanol so gut wie rein erhalten, und zwar mit 75% Ausbeute. Der eingedampfte Mutterlaugen-Rückstand liefert nach dem Aufnehmen mit viel Essigester in ähnlich glatter Weise das reine Brucinsalz der *d*-Säure. Die Drehung der Brucinsalze fanden wir ein wenig höher als Corbellini, nämlich $[\alpha]_D^{25}$ in Chloroform für das Salz der *l*-Säure, das mit 1 Mol. Methylalkohol krystallisiert, zu -400° , für das 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Salz der *d*-Säure zu $+390^\circ$; $[M]_D = -3070^\circ$, bzw. $+3080^\circ$. Die Brucinsalze behalten in alkohol. Lösung ihre Drehung wochenlang unverändert. Dagegen racemisieren sich die Natriumsalze der Säuren sehr rasch, die Halbwertszeit in verdünnter wäßriger Lösung beträgt bei 20° nur etwa 160 Min. Die höchste, von uns für das Natriumsalz beobachtete Drehung war $[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } 350^\circ$, übertraf also den Corbellinischen Wert (135°) um mehr als das Doppelte und den von Stanley (250°) ebenfalls noch sehr erheblich. Infolge der großen Racemisations-Geschwindigkeit ist aber auch unser Wert noch zu niedrig, der wahre Wert von $[\alpha]_D^{20}$ ergibt sich durch Extrapolation zu rund 370° ; $[M]_D^{20} = 1275^\circ$.

2. Dinaphthyl-(1, 1')-dicarbonsäure-(8, 8')-monoäthylester:

Dieser Ester kann durch partielle Verseifung des neutralen Esters oder, wesentlich leichter, durch Veresterung des sauren Silbersalzes mit Äthyljodid gewonnen werden. Bei der aktiven Estersäure ist von Interesse sowohl der absolute Drehwert wie die Racemisations-Geschwindigkeit im Vergleich mit den entsprechenden Eigenschaften der Dicarbonsäure. Das Brucinsalz der *l*-Estersäure krystallisiert aus Essigester, der ein paar Tropfen feuchten Methylalkohol enthält, gut; bei langem Stehen geht schließlich der ganze Ansatz in das Salz der *l*-Säure über. Schon diese Beobachtung zeigt, daß sich das Brucinsalz in Lösung racemisiert; die Halbwertszeit beträgt in Chloroform-Lösung etwa 45 Stdn.; k (je Minute) = 0.00026 bei 20° . Das

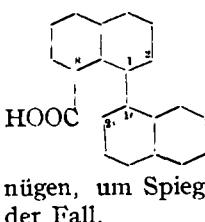
³⁾ Vergl. dazu die theoretischen Erörterungen von L. Mascarelli, Gazz. chim. Ital. **58**, 791, 865 [1928], und von W. M. Stanley u. Roger Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1200 [1930].

⁴⁾ Als *l*-Säure bezeichnen wir in Übereinstimmung mit Stanley diejenige Säure, deren Alkaloidsalze in Chloroform ebenso wie das Pyridinsalz in Pyridin negativ drehen; die freien Säuren sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht untersucht, die Natriumsalze haben in wäßriger Lösung entgegengesetztes Drehungsvermögen.

krystallisierte Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, die sich beim Lösen in Chloroform ausscheiden. Höchster beobachteter Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = -350^\circ$, $[M]_D^{20} = -2900^\circ$. Die Drehung ist also ebenfalls sehr hoch, $[M]_D^{20}$ hat fast den gleichen Wert wie bei den Brucinsalzen der Dicarbonsäure. Auch die Drehung des Natriumsalzes der Estersäure liegt nahe bei der von den Natriumsalzen der Dicarbonsäuren; $[\alpha]_D^{18} = +408^\circ$, $[M]_D^{18} = +1510^\circ$ in verd. wäßriger, schwach alkalischer Lösung. Erwartungsgemäß ist die Racemisierungs-Geschwindigkeit des Natriumsalzes der Estersäure geringer als die der Natriumsalze der Dicarbonsäuren, und zwar sehr wesentlich; die Halbwertszeit beträgt hier 28 Stdn. Um so überraschender ist die schon oben erwähnte Tatsache, daß das Verhalten der Brucinsalze dem entgegengesetzt ist; die Brucinsalze der Dicarbonsäuren racemisieren sich nicht merkbar, das der Estersäure immerhin noch recht rasch.

Merkwürdig ist die ungeheure Verschiedenheit in der Drehung der Brucinsalze sowohl der Dicarbon- wie der Estersäure in Chloroform einerseits und der Natriumsalze in wäßriger Lösung andererseits; das molekulare Drehungsvermögen unterscheidet sich um rund $4000 - 4500^\circ$. Es ist bemerkenswert, daß auch das Cinchonin-¹⁾ und Chininsalz²⁾ in Chloroform, sowie das Pyridinsalz²⁾ in Pyridin Unterschiede ähnlicher Größenordnung gegenüber dem Natrium- oder Ammoniumsalz in verd. wäßriger Lösung zeigen.

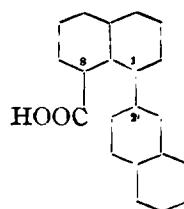
Die Estersäure selbst dreht im gleichen Sinne wie das Brucinsalz (also im entgegengesetzten wie das Natriumsalz) und ebenfalls sehr stark: $[\alpha]_D^{20}$ in Dioxan = -525° , $[M]_D^{20} = -1940^\circ$; der Unterschied im $[M]_D$ gegenüber dem Natriumsalz ist auch überraschend groß (rund 3500°). Racemisations-Geschwindigkeits-Konstante 0.00033, Halbwertszeit 35 Stdn.



3. Dinaphthyl-(1,1')-carbonsäure-(8): Die Spaltbarkeit der Dinaphthyl-(1,1')dicarbonsäure-(8,8') beweist, daß die Methingruppe 2 bzw. 2' dem Vorbeischwingen der Carboxylgruppen in 8' bzw. 8 ein nur schwer zu überwindendes Hindernis bereitet. Dann sollte indessen auch schon die Gegenwart einer Carboxylgruppe genügen, um Spiegelbild-Isomerie hervorzurufen. Tatsächlich ist das auch der Fall.

Die Dinaphthyl-(1,1')-carbonsäure-(8) kann in Form ihres Kesters aus 1-Chlor-naphthoësäure-ester-(8) und 1-Brom-naphthalin mit Hilfe der Ullmannschen Synthese, allerdings in recht schlechter Ausbeute, dargestellt werden. Das Brucinsalz tritt beim Umkrystallisieren aus Essigester in zwei sehr verschiedenen Krystallformen auf, von denen die eine das Salz der *d*-, die andere das der *l*-Säure darstellt; das *l*-Salz enthält ein Mol. Krystallwasser. $[\alpha]_D^{17}$ für das *d*-Salz in Chloroform: $+106^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$ für das *l*-Salz: -201° . Nach unseren Beobachtungen treten nie beide Salze nebeneinander auf, sondern entweder krystallisiert das *d*- oder das *l*-Salz aus, und man kann durch Animpfen die Krystallisation des einen oder des anderen Salzes hervorrufen. Beide Salze racemisieren sich ziemlich rasch, und zwar in Essigester schneller als in Chloroform. Noch wesentlich größer ist auch hier wieder die Racemisierungs-Geschwindigkeit der Natriumsalze in wäßriger Lösung; in letzterem Falle beträgt die Halbwertszeit rund 15 Stdn. Es verdient erwähnt zu werden, daß bei dieser Säure der Drehungssinn der Alkaloidsalze in der Chloroform-Lösung und des Natriumsalzes in Wasser der gleiche ist.

4. Dinaphthyl-(1.2')-carbonsäure-(8): Die Darstellung erfolgte analog der vorigen Säure aus 8-Chlor-naphthoësäure-ester-(1) und 2-Brom-naphthalin nach Ullmann. Obwohl vier Salze mit optisch aktiven Basen (Strychnin, *l*- α -Phenyl-äthylamin, Chinin und Coniin) untersucht wurden, gelang es in keinem Falle, Anzeichen einer optischen Spaltbarkeit aufzufinden. Da die Theroie auch für diese Säure Spaltbarkeit erwarten läßt, ist das Versagen der Spaltungsversuche überraschend. Die Salze der Säure mit optisch aktiven Basen besitzen große Krystallisationsfähigkeit und krystallisieren sehr rasch völlig durch; es ist daher kaum anzunehmen, daß experimentelle Zufälligkeiten die Spaltung verhindert haben. Andererseits ist es aber auch äußerst unwahrscheinlich, daß die Säure bzw. ihre Salze im festen Zustand, im Krystallgitter, der oben aufgezeichneten Formel entsprechend, plan gebaut sind. Es bleibt somit eigentlich nur die Möglichkeit, daß die isolierten Salze die Säure in optisch aktiver Form enthalten, daß aber beim Lösen sofort totale Racemisation erfolgt. Ein Vergleich der Formeln aller in dieser Untersuchung auf Spaltbarkeit geprüften Säuren zeigt leicht, daß ein solcher Effekt am ehesten bei der hier in Rede stehenden Säure zu erwarten ist.



Beschreibung der Versuche.

i. Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8').

Den zur Darstellung der Dinaphthyl-carbonsäuren verwendeten 8-Chlor-naphthoësäure-äthylester-(1) haben wir nach der Vorschrift von L. Kalb⁵⁾ aus 8-Chlor-naphthylamin-(1) gewonnen. Die Reinigung des 8-Chlor-naphthonitrils-(1) gelingt am besten durch Destillation; das Nitril geht bei 200°/18 mm als blaßgelbes Öl über, das rasch erstarrt, und bildet nach wiederholtem Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 150—151°. Die daraus durch Verseifung erhaltene 8-Chlor-naphthoësäure-(1) läßt sich durch 3/4-stdg. Kochen mit der 4-fachen Gewichtsmenge Thionylchlorid sehr glatt in ihr Chlorid verwandeln. — Den Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-ester-(8.8') gewannen wir zum Teil nach der Vorschrift von L. Kalb⁵⁾ ⁶⁾ zum anderen Teil als Nebenprodukt bei der Darstellung der Dinaphthyl-monocarbonsäuren (s. unten.).

Die Verseifung des Esters erfolgt sehr glatt durch Alkali-Schmelze: 1 g Dinaphthyl-dicarbonsäure-diäthylester wird mit 15 ccm 30-proz. methylalkohol. Kali im Ölbad auf 120° solange erhitzt, bis fast alles Methanol weggekocht ist; dann setzt man ein Steigrohr auf, steigert die Badtemperatur auf 160° und erhält 1 Stde. auf dieser Temperatur. Die schwach rote Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, wobei nur ganz geringe Mengen unverseiften Esters zurückbleiben (etwa 0.05 g), und mit Salzsäure gefällt (0.9 g). Da die Säure äußerst schwer löslich ist, krystallisiert man sie am besten im Soxhlet-Apparat mit siedendem Aceton um. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 304°.

0.5017 g Säure verbrauchten, in überschüssiger 0.1-*n*. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure zurücktitriert, 14.60 ccm Lauge, anstatt der für eine Carboxylgruppe berechneten 14.65 ccm (Indicator: Methylrot).

⁵⁾ B. 47, 1726 [1914].

⁶⁾ Mittlerweile ist von L. Casella & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 445 390, Kl. 120, ein ergiebigeres Verfahren zur Darstellung der Dicarbonsäure aufgefunden worden.

Spaltung der Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8'): 1.914 g Dicarbonsäure werden mit 900 ccm Methylalkohol zum Sieden erhitzt, wobei die Säure zum größeren Teil in Lösung geht, und dazu 2.601 g Brucin, gelöst in 50 ccm Methylalkohol, hinzugegeben. Nachdem Lösung eingetreten ist, wird auf ca. 350 ccm eingengegt. Beim Stehen über Nacht krystallisieren 1.7 g farblose Prismen des linksdrehenden Brucinsalzes der Dinaphthyl-dicarbonsäure aus. Sinterung und Bräunung von 255° an, Schmp. 262° (unt. Zers.).

0.2247 g luft-trocknes Salz, zu 10 ccm in Chloroform gelöst: $\alpha_D = -17.76^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = -395.2^\circ$. Zweimaliges Umlkristallisieren aus Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt nicht, die Drehung nur unwesentlich: 0.2219 g wie oben: $\alpha_D = -17.74^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = -399.7^\circ$; $[M]_D^{25} = -3071^\circ$. Die Drehung war nach 3 Wochen unverändert.

0.3203 g (luft-trocken) verloren, im Vakuum bei 100° zur Konstanz getrocknet, binnnen 11 Stdn. 0.0116 g an Gewicht; die getrocknete Substanz sinterte bei 253° und schmolz bei 263—265° (unt. Zers.). — 0.1408 g (luft-trocken): 0.3692 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ (768.4)⁷⁾. Ber. C 71.84, H 5.77, CH_3OH 4.17. Gef. „ 71.51, „ 5.99, „ 3.62.

Die methylalkohol. Mutterlauge des linksdrehenden Brucinsalzes liefert beim Einengen nur noch sehr wenig des gleichen Salzes. Man verdampft den Methylalkohol im Vakuum und nimmt den zähen, harzigen Rückstand mit 500 ccm heißem Essigester auf. Über Nacht krystallisieren nunmehr 1.5 g farblose Nadeln des rechtsdrehenden Salzes aus, die bei 228° zu sintern anfangen und bei 234° unt. Zers. schmelzen. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 0.5 g von gleicher Drehung. — Vertreibt man den Essigester schließlich auf dem Wasserbade vollständig, löst den Rückstand in Methylalkohol und impft mit (—)-Salz an, so kann man weitere 0.3 g Prismen des (—)-Salzes erhalten.

0.2329 g luft-trocknes (+)-Salz (Rohprodukt) wurden zu 10 ccm in Chloroform gelöst: $\alpha_D = +17.61^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +377.8^\circ$. Nach 2-maligem Umlkristallisieren aus Essigester (eine Änderung des Schmp. trat dabei nicht ein) 0.2312 g wie oben: $\alpha_D = +18.04^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +390.1^\circ$; $[M]_D^{25} = +3083^\circ$.

0.4784 g luft-trocknes Salz verloren im Vakuum bei 100° in 7 Stdn. 0.0316 g an Gewicht. — 0.1295 g luft-trockne Sbst.: 0.3229 g CO_2 , 0.0728 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$, $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (790.4). Ber. C 68.33, H 5.86, H_2O 6.84. Gef. „ 68.00, „ 6.29, „ 6.61.

Wie man sieht, sind die Unterschiede im Drehungsvermögen der beiden Brucinsalze, wenn man vom Vorzeichen absieht, gering; aus den gefundenen Werten ist zu schließen, daß das Drehungsvermögen des Brucinsalzes der inaktiven Säure schwach positiv sein muß. Das ist in der Tat der Fall: Ein Gemenge von 0.0649 g inaktiver Dicarbonsäure und 0.0885 g Brucin (mit 4 Mol. H_2O), entsprechend 0.1500 g Brucinsalz (mit 3 Mol. H_2O), in Chloroform zu 10 ccm gelöst, gab folgende Werte: $\alpha_D = +0.36^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$, $[M]_D^{20} = +95^\circ$.

Optisch aktive Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäuren-(8.8'): a) Zersetzung des (—)-Salzes: 0.250 g Brucinsalz, $[\alpha]_D = -399.7^\circ$, werden in 2 ccm Chloroform gelöst und 3 Min. heftig mit einer Lösung von 0.05 g Soda in 8 ccm Wasser durchgeschüttelt. Man trennt vom Chloroform, wäscht mit etwas Chloroform und dann mit Äther nach und filtriert wegen der großen

⁷⁾ Aus Äthylalkohol scheint das Brucinsalz, nach Corbellinis Angaben, lösungsmittelfrei zu krystallisieren.

Racemisations-Geschwindigkeit die alkalische Lösung durch ein gehärtetes Filter direkt in das Polarisatorrohr.

Erste Ablesung 15 Min. nach Beginn des Versuches $\alpha_D = +8.96^\circ$; letzte Ablesung 390 Min. nach Beginn $\alpha_D = +1.84^\circ$. Als Mittelwert für die Reaktionskonstante berechnet sich aus zahlreichen Ablesungen $k = 0.0043$ pro Min. für eine Temperatur von etwa 20° . Für die Anfangsdrehung lässt sich daraus ein Wert von $\alpha_D = +9.56^\circ$ extrapolieren, Halbwertszeit. 160 Min.

Die Konzentration der Säure im Polarisatorrohr wurde gewichtsanalytisch bestimmt: Es wurden 5 ccm Rohrinhalt mit verd. Salzsäure ausgefällt und die ausgefallene Dicarbonsäure durch einen gewogenen Glasfilter-Tiegel filtriert. Ausbeute an Säure nach dem Trocknen 0.0560 g. — Das salzaure Filtrat wurde 3-mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft und der trockne Rückstand gewogen: 0.0082 g; Gesamtmenge der Dicarbonsäure also 0.0642 g. Unter Verwendung des Wertes $\alpha_D = +9.56^\circ$ berechnet sich für die Drehung des dinaphthyl-dicarbonsäuren Natriums: $[\alpha]_D^{20} = +372.3^\circ$, $[M]_D^{20} = +1274^\circ$. Natürlich sind die Werte nur annähernd richtig, schätzungsweise auf 5—10% genau.

b) Zerlegung des (+)-Brucinsalzes: 0.160 g wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0.03 g Soda nach oben stehender Vorschrift zerlegt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Dicarbonsäure im Polarisatorrohr ergab für 5 ccm Flüssigkeit 0.0393 g. 22 Min. nach Versuchs-Beginn erste Ablesung: $\alpha_D = -4.54^\circ$, 240 Min. nach Beginn letzte Ablesung: $\alpha_D = -0.54^\circ$. Für die Racemisationskonstante wurde ein Mittelwert von $k = 0.0102$ pro Minute ($t = 26^\circ$) berechnet, für die Halbwertszeit 68 Min., für die Anfangsdrehung ein Wert von $\alpha_D = -5.68^\circ$ extrapoliert. Somit ist $[\alpha]_D^{20} = -361.3^\circ$, $[M]_D^{20} = -1236^\circ$.

Auf eine Bestimmung des Drehungsvermögens der freien Säuren wurde wegen ihrer Schwerlöslichkeit verzichtet.

2. Monoäthylester der Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8').

Die Darstellung kann erfolgen a) durch teilweise Verseifung des Esters der Dicarbonsäure: 1 g Di-ester (Schmp. 183°) wird mit 40 ccm 10-proz. methylalkohol. Kali 7½ Stdn. im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser werden noch etwa ⅔ des Di-esters unverseift ausgefällt. Die aus dem Filtrat mit verd. Salzsäure abgeschiedene Ester-säure (0.3 g) lässt sich nur schlecht durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol von anhaftenden Spuren der Dicarbonsäure befreien. Weit mehr zu empfehlen ist b) die Darstellung der Ester-säure über das saure Silbersalz der Dicarbonsäure: 1.00 g Dicarbonsäure wird mit 29.2 ccm 0.1-n. Natronlauge in der Hitze gelöst und die erkaltete Lösung des so erhaltenen sauren Natriumsalzes mit 30 ccm 0.1-n. Silbernitrat-Lösung versetzt. Es fallen 1.3—1.4 g Silbersalz aus; es ist rein weiß und nur wenig licht-empfindlich. Die Fällung wird nach sorgfältigem Trocknen mit 6 g Äthyljodid 1 Stde. gekocht, das unverbrauchte Äthyljodid abdestilliert, der Rückstand mit Soda-Lösung behandelt und filtriert. Beim Ansäuern des Soda-Auszugs mit verd. Salzsäure fallen 0.7 g Ester-säure vom Schmp. 190—191°. — Wiederholung der Operation mit dem gut zerriebenen und erneut getrockneten Silbersalz-Rückstand liefert weitere 0.1 g rohe Ester-säure. Der schließlich verbleibende Silberjodid-Rückstand enthält Di-ester, den man durch Ausziehen mit heißem Methylalkohol gewinnen kann (0.15 g). Die Ester-säure geht leicht in heiße Alkohole, Aceton und Dioxan, schwerer in Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr schwer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Äther. Klare, farblose Prismen vom Schmp. 194—195°.

0.3147 g Sbst. wurden in überschüssiger 0.1-n. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure zurücktitriert; Indicator: Phenol-phthalein. Verbrauch 8.80 ccm 0.1-n. Natronlauge; ber. 8.78 ccm.

Brucinsalz der Ester-säure: Ein Gemisch von 0.652 g Ester-säure und 0.932 g Brucin (je 0.002 Mol.) wird unter Erwärmung auf dem Wasserbade in 5 ccm Essigester gelöst. Nach Zusatz von 4–5 Tropfen wässrigem Methylalkohol (1:1) wird mit in einem Vorversuch erhaltenem Brucinsalz angeimpft. Über Nacht krystallisieren als erste Fraktion 0.75 g radial gruppierte Prismen. Sinterung um 130°, bei 140° Blasenbildung, endgültige Schmelze unter Bräunung um 210° (unt. Zers.). — Nach 8 Stdn. krystallisieren aus der Mutterlauge erneut 0.04 g und nach 3-tägigem Stehen schließlich noch 0.54 g Salz vom gleichen Schmelzpunkt und Krystallhabitus und derselben Drehung. Das Brucinsalz ist in Alkoholen und Chloroform sehr leicht, in Essigester schwerer löslich. Durch 2-maliges Umkristallisieren aus Essigester lässt sich weder der Schmelzpunkt, noch die Drehung erhöhen.

0.1207 g luft-trockne Sbst.: 0.3037 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₄, C₂₃H₂₆O₄N₂ + 3 H₂O (818.7). Ber. C 68.92, H 6.16.

Gef. „, 68.64, „, 6.17.

0.1511 g luft-trockne Sbst., zu 10 ccm in Chloroform gelöst; die Lösung ist zunächst vom abgeschiedenen Krystallwasser getrübt. Erste Ablesung 10 Min. nach Lösungsbeginn, $\alpha_D = -10.63^\circ$, letzte Ablesung 1300 Min. nach Lösungsbeginn, $\alpha_D = -8.30^\circ$. Endwert der Drehung (Gemisch von Brucin und racem. Säure in derselben Konzentration wie vorher): $\alpha_D = -2.54^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -84.1^\circ$, $[M]_D^{20} = -689^\circ$. Daraus berechnet sich k pro Minute = 0.000261; Halbwertszeit = 44 $\frac{1}{4}$ Stdn. Extrapolierter Anfangsdrehwert $\alpha_D = -10.65^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -352.4^\circ$, $[M]_D^{20} = -2885^\circ$.

Optisch aktive Ester-säure: 0.23 g Brucinsalz ($[\alpha]_D = -352.4^\circ$) werden mit einer Lösung von 0.05 g Soda in 8 ccm Wasser zerlegt und die alkalische Lösung durch ein gehärtetes Filter in das Polarimeterrohr filtriert. — Die nachträgliche Konzentrations-Bestimmung ergab für 5 ccm Rohr-Inhalt 0.0438 g Ester-säure. Erste Ablesung 23 Min. nach Beginn des Versuchs $\alpha_D = +7.10^\circ$, letzte Ablesung nach 457 Min. $\alpha_D = +6.12^\circ$. Mittelwert der Racemisationskonstante für das Natriumsalz 0.00041 je Minute. Halbwertszeit 28.2 Stdn. — Extrapolierter Anfangsdrehwert: $\alpha_D = +7.10^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +405.3^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +1500^\circ$.

Die freie Säure krystallisiert aus Methanol in wasserklaren Krystallchen vom Schmp. 199°. 0.0241 g, in Dioxan zu 10 ccm gelöst, zeigten 5 Min. nach Lösungsbeginn ein $\alpha_D = -2.53^\circ$, nach 41 Stdn. $\alpha_D = 1.08^\circ$. $K = 0.00033$, Halbwertszeit 35 Stdn., $[\alpha]_D^{20} = -525^\circ$, $[M]_D^{20} = -1943^\circ$.

3. Dinaphthyl-(1.1')-carbonsäure-(8).

Darstellung des Dinaphthyl-carbonsäure-esters (Nebenprodukt Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-diäthylester-(8.8)): 5g Chlornaphthoësäure-ester werden mit 7.5 g α -Brom-naphthalin, 25 g Naturkupfer C und einer Spur Jod bei Wasserbad-Temperatur in einem weiten Reagensrohr innig vermischt, das Rohr in ein Metallbad gesteckt und rasch auf 290° erwärmt. Man hält diese Temperatur 5 Min. und lässt dann langsam erkalten. Bei ungefähr 240° wird die zunächst dünnflüssige Schmelze zäh, bei etwa 280° klumpt sie. Es ist nötig, während des Reaktionsverlaufs die Schmelze mit einem blanken Kupferdraht öfters gut durchzurühren, um ein Absitzen des Kupferpulvers zu vermeiden.

Die erkaltete und zerkleinerte Reaktionsmasse wird im Extraktionsapparat mit etwa 250 ccm Äther ausgezogen und die ätherische Lösung auf wenige ccm eingeengt. Es krystallisieren ca. 0.5 g Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-diäthylester-(8.8'). Der Rest des Äthers wird vertrieben und das zurückbleibende, dunkle Öl der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dabei geht ein Gemisch von unverändertem α -Brom-naphthalin und Chlor-naphthoësäure-ester über (zusammen etwa 7 g). Der Kolbenrückstand der Wasserdampf-Destillation, ein dunkles, zähes Öl, wird vorteilhaft im Hochvakuum destilliert. Erste Hauptfraktion von 110—135°/1 mm: 1.6 g hellgelbes Öl. Es ist ein Gemisch von Chlor-naphthoësäure-ester mit wenig Di-ester und kann durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol zerlegt werden. Zweite Hauptfraktion von 230—250°/1 mm: 2.1 g zähes, dunkelgelbes Öl, erstarrt in der Vorlage glasig. Durch 4-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man, neben ganz wenig Di-ester, 1.2 g Dinaphthyl-(1.1')-carbonsäure-äthylester-(8) vom Schmp. 146°. Er krystallisiert in kurzen, blaßgelben Prismen, ist in Alkoholen ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff recht leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit braunroter Farbe; aus der Lösung werden durch Wasser kanariengelbe Flocken ausgefällt⁸⁾.

0.1206 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₂ (326.1). Ber. C 84.63, H 5.56. Gef. C 84.35, H 5.87.

Aus den von vielen derartigen Ansätzen gesammelten methylalkohol. Rest-Mutterlaugen des obigen Esters konnte durch fraktionierte Krystallisation wenig einer farblosen, in Methylalkohol spielend löslichen, halogen-haltigen Substanz isoliert werden, die in fächerförmig gruppierten Nadeln krystallisierte. Schmp. 242°; in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe löslich. Materialmangel ließ eine weitere Untersuchung nicht zu; es mag sich um eine ähnliche Verbindung handeln, wie sie unter 4. beim Ester der andern Monocarbonsäure beschrieben ist.

Dinaphthyl-(1.1')-carbonsäure-(8): Der Ester ist, ebenso wie der der Dicarbonsäure, schwer verseifbar, weshalb wieder am besten durch Alkali-Schmelze verseift wird: Im Glycerin-Bade wird aus einem Gemisch von 1 g Dinaphthyl-(1.1')-carbonsäure-ester-(8) und 15 ccm 30-proz. methylalkohol. Kali der überschüssige Alkohol bei 120° weggekocht und schließlich die Badtemperatur auf 135° gesteigert, wobei allmählich aller Ester klar in Lösung geht. Nach etwa 1 Stde. beginnt sich ein Kaliumsalz in feinen Nadeln aus der dunkelgelben Schmelze abzuscheiden. Die Schmelze wird nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzungs-Dauer aufgearbeitet; man löst sie in Wasser und fällt die Säure mit verd. Salzsäure aus. Schmp. der rohen Säure 240°. Die Säure ist in Alkoholen, Diöxan, Eisessig leicht, in Äther, Chloroform, Essigester schwerer, in Benzol schwer löslich. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich wie der Ester mit braunroter Farbe. Die reine Säure erhält man durch Umlösen aus Methylalkohol in schwach gelben Krystallen; sie schmilzt bei 242°.

0.5504 g Säure werden in überschüssiger 0.1-n. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure zurücktitriert; Indicator: Phenol-phthalein. Verbrauch 18.55 ccm Natronlauge, ber. 18.46 ccm.

Spaltung der Dinaphthyl-(1.1')-carbonsäure-(8): 1.305 g Säure und 2.04 g Brucin werden mit 25 ccm Essigester durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Nach Einengen auf die Hälfte lässt man er-

⁸⁾ vergl. die analoge Reaktion des Dicarbonsäure-esters: L. Kalb, B. 47, 1728 [1914].

kalten und setzt 3 Tropfen wäßrigen Methylalkohol (1:1) zu. Beim Anreiben krystallisiert (+)-Brucinsalz in farblosen Blättchen mit typischen Streifen aus, die um 150° anfangen zu sintern, um 165° unter Blasenbildung offenbar Krystall-Lösungsmittel abgeben und sehr unscharf bei 210° unter Bräunung zusammenschmelzen. Das Salz ist in Chloroform und Alkohol spielend löslich, weniger leicht in Essigester. Im ersten Versuch erhielten wir beim Einengen der Mutterlauge und stets erneuten nachträglichen Zusatz von einigen Tropfen wäßrigem Methylalkohol lediglich (+)-Brucinsalz. In insgesamt 9 Fraktionen konnten so 3.25 g Salz isoliert werden.

0.2059 g luft-trockne Sbst. aus Fraktion 1 zu 10 ccm in Chloroform gelöst; die Chloroform-Lösung war von abgeschiedenem Krystallwasser etwas trübe. $\alpha_D = +4.18^{\circ}$, $[\alpha]_D^{21} = +101.5^{\circ}$. -- 0.1536 g luft-trockne Substanz aus Fraktion 6, zu 10 ccm in Chloroform gelöst: $\alpha_D = +3.24^{\circ}$, $[\alpha]_D^{17} = +105.5^{\circ}$.

Eine Probe Brucinsalz wurde in Essigester gelöst und durch 8 Tage langes Stehen in sehr großen Krystallen gezüchtet, die Drehung war praktisch unverändert; 0.103 g Sbst. wie oben: $\alpha_D = +2.11^{\circ}$, $[\alpha]_D^{21} = +103^{\circ}$. Das Brucinsalz erleidet langsame Racemisation; die angegebene erste Ablesung war 5 Min. nach Versuchs-Beginn gemacht, nach weiteren 1500 Min. war die Drehung auf $\alpha_D = +0.88^{\circ}$ gesunken.

Beim Umlösen einer anderen Probe des Brucinsalzes aus Essigester krystallisierten aus der vom (+)-Salz getrennten Mutterlauge spontan klare, derbe Prismen aus, die sich als linksdrehend erwiesen. Sinterung von 155° an. Löslichkeit sehr ähnlich der des (+)-Brucinsalzes.

0.2298 g luft-trocknes (—)-Brucinsalz verloren im Vakuum bei 100° binnen $3\frac{1}{2}$ Stdn. 0.0061 g an Gewicht. 0.1407 g luft-trockne Sbst.: 0.3824 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .



Gef., 74.14, , 6.36, , 2.65.

0.1012 g luft-trocknes (—)-Salz, zu 10 ccm in Chloroform gelöst; im Gegensatz zum (+)-Salz tritt keine Krystallwasser-Abscheidung ein. Erste Ablesung 10 Min. nach Lösungs-Beginn $\alpha_D = -4.07^{\circ}$, 60 Min. nach Lösungs-Beginn $\alpha_D = -4.00^{\circ}$, 980 Min. nach Lösungs-Beginn $\alpha_D = -3.12^{\circ}$. Der theoretische Endwert des Racemisationsvorgangs wurde durch Bestimmung der Drehung des Brucinsalzes der inaktiven Säure gefunden (Gemisch von Brucin und racem. Säure in derselben Konzentration wie oben: $\alpha_D = -1.28^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -63.2^{\circ}$, $[\text{M}]_D^{20} = -449^{\circ}$). Daraus berechnet sich k pro Minute zu 0.00045, die Halbwertszeit zu $25\frac{1}{2}$ Stdn.; extrapoliert Anfangs-Drehwert $\alpha_D = -4.08^{\circ}$; damit erhält man für $[\alpha]_D^{20} = -201.6^{\circ}$, $[\text{M}]_D^{20} = -1432^{\circ}$.

Racemisierungsverlauf in Essigester: 0.0753 g luft-trockne Sbst., zu 10 ccm in Essigester gelöst. Erste Ablesung 20 Min. nach Lösungs-Beginn $\alpha_D = -2.48^{\circ}$, letzte Ablesung 85 Min. nach Lösungs-Beginn $\alpha_D = -2.24^{\circ}$.

Aus der Essigester-Lösung der Brucinsalze ließ sich eine Zeit lang nach Belieben (+)- oder (—)-Salz gewinnen, je nach Wahl des Impfkristalles. Anwesenheit von wenig wäßrigem Methylalkohol war in beiden Fällen erforderlich. Doch gelang es plötzlich aus unersichtlichen Gründen nicht mehr, ein einheitlich krystallisierendes (+)-Salz zu isolieren.

Die optisch aktiven Säuren.

a) 0.20 g (+)-Brucinsalz ($[\alpha]_D = +103^{\circ}$) wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0.07 g Soda in bekannter Weise zerlegt und möglichst rasch die Drehung bestimmt. Beobachtet wurde nach 35 Min. $\alpha_D = +0.64^{\circ}$, nach 1175 Min. $\alpha_D = +0.33^{\circ}$. Racemisationskonstante $k = 0.00082$; Halbwertszeit 14 Stdn., berechnete Anfangsdrehung $\alpha_D = +0.66^{\circ}$. Die Konzentrations-Bestimmung des Rohr-Inhalts nach der Ablesung ergab für 5 ccm 0.0267 g d-Säure; daraus: $[\alpha]_D^{22} = +61.8^{\circ}$, $[\text{M}]_D^{22} = +184^{\circ}$. -- b) 0.20 g (—)-Brucinsalz ($[\alpha]_D = -202^{\circ}$), genau wie oben zerlegt. Die Konzentration an Säure

in 5 ccm Rohr-Inhalt wurde zu 0.0322 g *l*-Säure bestimmt. Abgelesen nach 55 Min. $\alpha_D = -0.84^\circ$, nach 1850 Min. $\alpha_D = -0.31^\circ$. Konstante $k = 0.00077$; Halbwertszeit 15 Stdn.; berechnete Anfangsdrehung $\alpha_D = -0.88^\circ$, also $[\alpha]_D^{20} = -68.3^\circ$, $[M]_D^{20} = -204^\circ$.

4. Dinaphthyl-(1.2')-carbonsäure-(8).

Gewinnung des Esters: 5 g Chlor-naphthoësäure-ester und 7.5 g β -Brom-naphthalin werden genau wie oben unter Zuhilfenahme von Naturkupfer C kondensiert. Aufarbeitung wie dort. Ausbeute: Aus dem Äther-Extrakt 0.62 g Di-ester, aus dem Wasserdampf-Destillat 6.3 g β -Brom-naphthalin und ca. 1 g Chlor-naphthoësäure-ester, im Vakuum-Destillat des Kolben-Rückstandes der Wasserdampf-Destillation: Erste Fraktion 180—210°/14 mm 1.6 g hellgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl, im wesentlichen aus Chlor-naphthoësäure-ester bestehend, neben ganz wenig Di-ester. Zweite Fraktion: 280—292°/14 mm 1.6 g sehr zähflüssiges, dunkelgelbes Öl, das in der Vorlage glasig erstarrt. Nach 5-maligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man 1.1 g Dinaphthyl-(1.2')-carbonsäure-ester-(8) vom Schmp. 105°. Blaßgelbe Nadelchen, die in Schwefelkohlenstoff, Chloroform spielend, in Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol leicht und in Ligroin ziemlich leicht löslich sind, in kalter konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit carminroter Farbe.

Die Analyse des Esters ergab stets Werte, die im Kohlenstoff-Gehalt um etwa 2% zu niedrig lagen; es ist das ohne Zweifel auf eine Verunreinigung mit Dicarbonsäure-ester zurückzuführen, der durch Verseifung auch tatsächlich in dem analysierten Präparat nachgewiesen werden konnte.

Aus den vereinigten, methylalkohol. End-Mutterlaugen ließ sich gelegentlich eine Substanz herausfraktionieren, die in gelben Nadelchen krystallisierte und bei 158° schmolz. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaustrichig tiefroter Farbe, doch verblaßt die Farbe nach mehrtägigem Stehen (die Färbungen der Lösungen des Di-esters und der beiden Monocarbonsäure-ester in konz. Schwefelsäure sind dagegen haltbar). Nach dem Ergebnis der Analyse scheint ein Dinaphthyl-(1.2')-chlor-(4)-naphthoësäure-ester-(5) vorzuliegen.

4.840 mg Sbst.: 13.515 mg CO_2 , 2.00 mg H_2O . — 3.095 mg Sbst.: 0.301 mg Halogen. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$ (360.7). Ber. C 76.55, H 4.75, Cl 9.83. Gef. C 76.16, H 4.62, Cl 9.72.

Dinaphthyl-(1.2')-carbonsäure-(8): Zur Verseifung wird der Ester mit methylalkohol. Kali analog den früheren Angaben $1\frac{1}{2}$ Stde. auf 150° erhitzt. Ausbeute 0.90 g rohe Säure vom Schmp. 183° neben 0.02 g Unverseiftem. Die Säure krystallisiert aus Benzol in farblosen Büscheln und ist schon nach 1-maligem Umlösen rein. Schmp. 189°. In Alkoholen und Essigester sehr leicht, in Chloroform, Eisessig, Dioxan, Schwefelkohlenstoff, Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich. Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

Zur Analyse wurde ein Präparat benutzt, das über das Coniinsalz gereinigt und außerdem noch 2-mal aus Benzol umkristallisiert war. Schmp. 189—190°.

0.2320 g luft-trockne Substanz verloren im Vakuum bei 100° binnen 4 Stdn. 0.0279 g an Gewicht; ber. für $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Benzol 11.58 %, gef. 12.03 %.

5.096 mg getrocknet. Sbst.: 15.700 mg CO_2 , 2.13 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (298.2). Ber. C 84.54, H 4.73. Gef. C 84.03, H 4.68.

Spaltungsversuche mit der Dinaphthyl-(1,2')-carbonsäure-(8).

1) Strychninsalz: 0.444 g Säure wurden in 45 ccm kochendem Essigester gelöst und dazu 0.498 g fein gepulvertes Strychnin zugegeben. Nach dem Einengen auf etwa 10 ccm und Zusatz von 1 Tropfen wäßrigem Methylalkohol krystallisierten beim Animpfen mit einem im Vorversuch gewonnenen Krystall 0.83 g aus, die aus Essigester, wieder unter Zusatz eines Tropfens wäßrigen Methylalkohols, umgelöst wurden. Farblose Krystalle vom Schimp. 207°. In Chloroform spielend, in Essigester ziemlich schwer löslich. Die Drehung des Strychninsalzes konnte durch Umkristallisieren nicht verändert werden.

0.1064 g, zu 10 ccm in Chloroform gelöst: $\alpha_D = -1.08^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -50.8^\circ$.

Die in üblicher Weise aus dem Strychninsalz zurückgewonnene Säure war inaktiv.

2) α -Phenyl-äthylamin-Salz: 0.3450 g Säure wurden mit 0.1406 g *l*- α -Phenyl-äthylamin in 3.5 ccm Methylalkohol gelöst. Beim Anreiben trat ohne weiteres Krystallisation ein. Auch hier ist nur ein einziges Salz erhältlich, Schmp. 207—208°. Ausbeute 0.45 g aus sämtlichen Fraktionen. Weder Schmelzpunkt noch spezif. Drehung ließen sich durch Umlösen erhöhen. Farblose Nadelchen, in Chloroform ziemlich schwer, in Alkoholen leicht löslich.

0.1345 g Sbst., zu 10 ccm in Methylalkohol gelöst: $\alpha_D = -0.27^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -10.0^\circ$.

3) Chininsalz: Es wurden 0.5020 g Säure und 0.5458 g Chinin mit 3 ccm Methylalkohol zur Lösung gebracht. Es glückte zunächst nicht, trotz Animpfens mit Chininsalz aus einem Vorversuch, das Chininsalz zum Krystallisieren zu bringen. Statt dessen fiel aus der methylalkohol. Lösung ein Öl aus, das nach 3-tägigem Stehen unter der Mutterlauge erstarrte. Ausbeute 0.99 g. Es gelang aber, die erstarrte Substanz aus Benzol, dem einige Tropfen Ligroin zugesetzt waren, umzukristallisieren. Es wurden 4 Fraktionen vom gleichen Schmelzpunkt und derselben Drehung erhalten. Ausbeute an farblosem, umkristallisiertem Salz 0.735 g, Schmp. 192—194°.

0.5300 g luft-trockne Sbst., zu 25 ccm in Chloroform gelöst: $\alpha_D = +0.15^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +3.5^\circ$.

Die daraus zurückgewonnene Säure war, ebenso wie bei den andern Salzen, inaktiv.

4) Coniinsalz: 0.340 g Säure und 0.144 g Coniin lösten sich bereits in 2 ccm heißen Essigester; es wurden 3—4 Tropfen wäßriger Methylalkohol zugesetzt und mit Coniinsalz aus einem Vorversuch angeimpft. Es krystallisierten 0.400 g schwach gelbe Prismen vom Schmp. 132° aus, beim Einengen der Mutterlauge weitere 0.06 g. Nach 2-maligem Umlösen aus Essigester sinterten die Krystalle bei 119°, klare Schmelze bei 135°.

0.4500 g luft-trockne Sbst., zu 25 ccm in Chloroform bei 0° gelöst: $\alpha_D = -0.99^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -27.5^\circ$. — 0.1153 g zu 10 ccm in eiskaltem Pyridin gelöst und 1 Min. nach Lösungs-Beginn untersucht: $\alpha_D = +0.11^\circ$, $[\alpha]_D = +4.8^\circ$. Die Drehung änderte sich in beiden Fällen bei längerem Stehen nicht.

0.235 g Coniinsalz wurden mit 9 ccm Äther und 5 ccm verd. Schwefelsäure 3 Min. heftig durchgeschüttelt, die ätherische Lösung mit 2 ccm Schwefelsäure nachgewaschen und die Äther-Lösung im Polarimeterrohr untersucht. Obwohl alle Operationen so rasch wie möglich durchgeführt wurden, konnte keine Drehung festgestellt werden. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb reine inaktive Säure.