

9-*l*-Arabo-flavin (III).

1.50 g 1-Nitro-2-[*l*-1'-arabityl-amino]-benzol wurden, wie bei der *d*-Verbindung beschrieben, katalytisch hydriert und mit Alloxan kondensiert. Das beim Erkalten ausfallende Flavin (65% d. Th.) wurde zur Analyse aus verd. Essigsäure umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd bei 100° (0.5 mm) getrocknet.

4.325 mg Sbst.: 7.97 mg CO<sub>2</sub>, 1.85 mg H<sub>2</sub>O. — 2.946 mg Sbst.: 0.422 ccm N (23°, 744 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (348.1). Ber. C 51.71, H 4.62, N 16.09. Gef. C 51.43, H 4.79, N 16.17.

Die Substanz krystallisiert, wie ihr Antipode, aus viel Wasser in kugeligen Aggregaten schöner, chromgelber Nadeln, die bei 296° (k. Th.) unter Dunkel-färbung und Aufschäumen schmelzen. Mischt man gleiche Teile *d*- und *l*-Arabo-flavin, so ändert sich der Schmelzpunkt nicht (296°, k. Th.).

Tetraacetyl-9-*l*-arabo-flavin.

Die Darstellung erfolgte wie beim Spiegelbild und lieferte in gleicher Ausbeute die *l*-Acetyl-Verbindung, die sich aus viel heißem Wasser in gelben, gedrunghenen Säulen vom Schmp. 265—266° (k. Th.) abschied.

Zur Analyse wurde bei 100° (0.5 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) getrocknet. — 4.357 mg Sbst. 8.54 mg CO<sub>2</sub>, 1.86 mg H<sub>2</sub>O. — 3.168 mg Sbst.: 0.307 ccm N (22°, 751 mm).

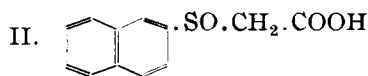
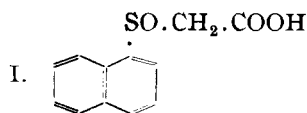
C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (516.2). Ber. C 53.47, H 4.68, N 10.85. Gef. C 53.43, H 4.78, N 11.08.

Ein Gemisch gleicher Teile von *d*- und *l*-Tetraacetyl-9-arabo-flavin schmilzt höher als die einzelnen Komponenten, nämlich bei 273—274° (k. Th.). Wir haben das Racemat auch durch Lösen von je 50.0 mg *d*- und *l*-Verbindung in heißer verd. Essigsäure dargestellt. Die beim Erkalten ausfallenden gelben Säulchen schmolzen ebenfalls bei 273—274° (k. Th.). Mit Tetraacetyl-lacto-flavin 1:1 wurde keine Schmelzpunkts-Depression beobachtet (geprüft: aktive und *racem.* Verbindungen).

## 200. Franciszek Gajowczyk und Jerzy Suszko: Über optisch aktive Naphthalin-sulfinyl-essigsäuren<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 18. April 1935.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns gemeinsam mit W. Piechulek<sup>2)</sup> über die optische Spaltung der Phenyl-sulfinyl-essigsäure, sowie der Phenyl-sulfinyl-dimethyl-essigsäure und über die Eigenschaften der gewonnenen Antipoden berichtet. Wir haben nun das Studium auf andere, analog gebaute, auch von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen derivierende Säuren übertragen. Bei Naphthalin-Abkömmlingen interessierte uns zunächst der Einfluß der Orts-Isomerie auf das optische Drehungsvermögen.



<sup>1)</sup> Zugleich VI. Mitteil. aus stereochemischen Studien. Die V. Mitteil. vergl. W. Piechulek u. J. Suszko, Bull. Acad. Polon. 1934, 455.

<sup>2)</sup> Roczniki Chem. 13, 520 [1933].

Die Arbeitsweise gestaltete sich ähnlich wie bei den Benzol-Derivaten. Als Ausgangsmaterial dienten uns die beiden Naphthyl-thioglykolsäuren, von denen die  $\beta$ -Verbindung bereits bekannt war<sup>3)</sup>. Wir begnügten uns mit ihrer Charakterisierung in Form der gut kristallisierenden Amide. Die weiter durch mäßige Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd aus den betreffenden Thio-glykolsäuren entstandenen Naphthalin-sulfinyl-essigsäuren erwiesen sich erwartungsgemäß als Racemate, deren Aufspaltung unter Zuhilfenahme von optisch aktiven Basen sich durchführen ließ.

Von der Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure (I) wurde zuerst die linksdrehende Form in Aceton als Cinchonidinsalz abgeschieden. Die in den Mutterlaugen verbliebene Rechtssäure wurde weiter in alkohol. Lösung an Strychnin gebunden. Durch Zerlegung der Alkaloidsalze wurden optisch aktive Säuren erhalten, die sich als normale Antipoden mit der spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{20} = \pm 457.5^0$  (Mittel) verhielten.

Bei der Spaltung der Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure (II) konnten wir uns auf die Anwendung nur einer optisch aktiven Base beschränken. Die Cinchoninsalze der beiden antilogen Säuren zeichnen sich durch beträchtliche Löslichkeits-Unterschiede, sowohl in Aceton, wie in Benzol, aus. Dabei ist das Alkaloidsalz der Linkssäure das schwerer lösliche. Außerdem gibt es bei beiden Salzen anscheinend auch Unterschiede im spezif. Gewicht. Jedenfalls bildet das leichter lösliche *d*-naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure Cinchonin, besonders in Benzol, kompakte, schwere Krystallaggregate, die rasch zu Boden sinken und durch Sedimentieren von den losen Kryställchen des korrespondierenden *l*-sauren Cinchoninsalzes abgetrennt werden können. Die erhaltenen optisch aktiven Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäuren  $[\alpha]_D^{20} = \pm 169.5^0$  (Mittel) sind schwächer drehend als die betreffenden  $\alpha$ -Isomeren.

Die untersuchten Verbindungen stellen, soweit sie nicht etwa chemisch zersetzt werden, recht beständige sterische Systeme dar, die einer Racemisation nicht leicht anheimfallen. Praktisch ist ihre Unempfindlichkeit gegen Alkaliwirkung insofern von Bedeutung, als beim Zerlegen von Alkaloidsalzen durch Laugen die optische Einheitlichkeit der abgetrennten Säuren nicht gefährdet wird.

Bezüglich der Verwendbarkeit bestimmter Alkaloide zu Spaltversuchen ließen sich in keinem Fall irgendwelche Aussagen von allgemeinerer Bedeutung machen. Offenbar herrscht diesbezüglich auch in dieser Gruppe völlige Regellosigkeit.

Zur Frage der Existenz von Racemverbindungen der Naphthalin-sulfinyl-essigsäuren wurden keine sicheren Anhaltspunkte gewonnen. Es schmelzen allerdings sowohl die aktiven Formen als auch die zugehörigen Racemate bei gleichen Temperaturen, aber dieser Umstand ist bedeutungslos, da die Substanzen beim Schmelzpunkt völlig zersetzt werden. Der Mangel jedoch an nachweisbaren Löslichkeits-Unterschieden zwischen den einzelnen drei Formen derselben Säure charakterisiert die Racemate eher als gewöhnliche Gemische.

Am auffallendsten bei den gewonnenen Versuchs-Ergebnissen erscheint uns die Tatsache, daß die Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäuren beträchtlich

<sup>3)</sup> R. Friedländer u. N. Woroshzow, A. **388**, 14 [1912]. Die Naphthyl-1-thioglykolsäure wird nur in der Patent-Literatur erwähnt, z. B. Dtsch. Reichs-Pat. 414853, nach C. **1925**, II 774.

stärker (etwa 3-mal so stark) drehen, wie die Naphthalin-2-Isomeren. Es drängt sich die Frage auf nach dem Vergleich mit ähnlichen optisch aktiven Verbindungen, deren Aktivität durch Asymmetrie des Kohlenstoffatoms verursacht wird. Die Auswahl ist aber gering. In der umfangreichen Literatur über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und chemischer Konstitution findet man nur einige Naphthalin-Derivate, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere mit einander vergleichbar wären und unseren Säuren gegenübergestellt werden könnten. Sie sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

	Spezif. Drehung d. Naphthalin-Derivate	
	$\alpha$ -Reihe	$\beta$ -Reihe
1) <i>d</i> -Camphersaures Naphthylamin <sup>4)</sup> . . .	$[\alpha]_D = +18.12$	$[\alpha]_D = + 18.64$
2) <i>d</i> -Campher- $\pi$ -sulfonylsaures Naphthylamin <sup>5)</sup> . . . . .	„ + 21.38	„ + 21.54
3) <i>d</i> -Weinsäure-naphthylamid <sup>6)</sup> . . . . .	„ + 98.3	„ + 291.0
4) Naphthoxy-methyl-essigsäure <sup>7)</sup> . . . . .	„ $\pm 46.66$	„ $\pm 93.33$
5) Naphthalin-carbonsäure- <i>l</i> -menthyl-ester <sup>8, 9)</sup> . . . . .	„ - 79.08	„ - 92.76
6) Naphthalin-sulfonylsäure- <i>l</i> -menthyl-ester <sup>10)</sup> . . . . .	$[\alpha]_{5780} = -101.8$	$[\alpha]_{5780} = - 56.1$
7) Naphthalin-sulfinyl-essigsäure . . . . .	$[\alpha]_D = \pm 457.5$	$[\alpha]_D = \pm 169.5$

Man findet, daß bei schwefelfreien, optisch aktiven Verbindungen (1—5) das Verhältnis der Drehwerte durchwegs umgekehrt ist; die  $\beta$ -Naphthalin-Substitutionsprodukte drehen stärker als die  $\alpha$ -Derivate. Man hat allerdings zu beachten, daß in den Salzverbindungen (1 und 2) der kationische, optisch leere Naphthylaminrest für die Größe der Drehung ohne nennenswerte Bedeutung sein dürfte. In den drei nächsten Abkömmlingen andererseits, die wohl zum Vergleich geeigneter erscheinen, haftet das eigentliche Asymmetrie-Zentrum (bzw. Asymmetrie-Rumpf mit mehreren Zentren) auch nicht so unmittelbar am Kern, wie dies bei unseren Verbindungen der Fall ist.

Was die Naphthalin-sulfonylsäure-*l*-menthylester anbelangt, so ist hier der Asymmetrie-Rumpf auch nicht näher zum Naphthalinkern hin verschoben, die Sachlage ist eigentlich die gleiche, wie vorher, und trotzdem fallen die Verbindungen aus der Reihe heraus. Sie verhalten sich in Bezug auf die Drehung unseren Naphthalin-sulfinyl-essigsäuren auffallend analog.

<sup>4)</sup> T. P. Hilditch, Journ. chem. Soc. London **99**, 224 [1911], nach C. **1911**, I 1116 (Messung in Alkohol). <sup>5)</sup> T. P. Hilditch, l. c. (Messung in Chloroform).

<sup>6)</sup> P. F. Frankland u. A. Slaton, Journ. chem. Soc. London **83**, 1349 [1903], nach C. **1904**, I 83 (Messung in Pyridin).

<sup>7)</sup> E. Fourneau u. Balaceano, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1602 [1925] (Messung für  $\alpha$ -Säure in Aceton, für  $\beta$ -Verbindung in Alkohol).

<sup>8)</sup> Ester der  $\alpha$ -Säure: H. Rupe (mit M. Silberberg), A. **327**, 197 [1903] (Messung in Alkohol).

<sup>9)</sup> Ester der  $\beta$ -Säure: L. A. Tschugajeff, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 606 [1902], nach C. **1902**, II 1238 (Messung in Benzol), vergl. auch H. Rupe (mit F. Münter), A. **373**, 125 [1910], in Benzol; T. P. Hilditch, l. c., in Chloroform.

<sup>10)</sup> Th. St. Patterson u. I. M. Mc Alpine, Journ. chem. Soc. London **1927**, 353 (Messung in Alkohol); fast die gleichen Werte finden für  $[\alpha]_D$  des Esters der  $\beta$ -Säure Th. St. Patterson u. J. Frew, Journ. chem. Soc. London **89**, 332 [1906], nach C. **1906**, I 1552, in Alkohol und Benzol, sowie T. P. Hilditch, l. c. in Chloroform.

Man wird unwillkürlich auf den Gedanken gebracht, daß es das Schwefelatom ist, welches die Ursache des abweichenden Verhaltens bedingt. Inwieweit diese Feststellung allgemeinere Bedeutung besitzt, werden erst weitere Untersuchungen ergeben.

### Beschreibung der Versuche.

#### Naphthyl-1-thioglykolsäure-amid.

Die aus  $\alpha$ -Thionaphthol<sup>11)</sup> und Monochlor-essigsäure in wäßrig-alkalischer Lösung auf übliche Weise dargestellte Naphthyl-1-thioglykolsäure besitzt die gleichen Eigenschaften (längliche, sechseckige Blätter, Schmp. 111°), wie die aus 1-Amino-naphthalin-8-sulfonsäure nach der Diazo-reaktion (entspr. Dtsch. Reichs-Pat. 414853) gewonnene. Ein Gemisch gleicher Gew.-Teile Säure und Phosphorpentachlorid wurden auf dem Wasserbade vorsichtig bis zur Verflüssigung erwärmt. Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet. Beim Fingießen der Schmelze in konz. Ammoniak-Flüssigkeit fiel das Amid als weißer Niederschlag aus, der durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Stäbchen, meist kreuzförmig verwachsen, Schmp. 147°, leicht löslich in Eisessig, warmem Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Wasser.

0.1970 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{12}H_{11}ONS$  (217.17). Ber. N 6.45. Gef. N 6.61.

#### rac. Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure.

55 g  $\alpha$ -Naphthyl-thioglykolsäure, gelöst in 250 ccm Eisessig, werden mit der berechneten Menge 30-proz. Wasserstoffsperoxyd (1 Mol) versetzt. Die Reaktion setzt bald ein, was sich durch schwache Erwärmung kundgibt; nach 80-stdg. Stehen bei 15—20° ist sie beendet. Man gießt die Lösung in 1 l Wasser, wobei sich die Naphthalin-sulfinyl-essigsäure ausscheidet, die dann aus verd. Alkohol krystallisiert wird. Fläche, längliche, zu Rosetten vereinigte Krystalle, Schmp. 151° (unt. Zers.), sehr leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwieriger in Äther und Wasser.

26.7 mg Sbst.: 60.1 mg  $CO_2$ , 10.2 mg  $H_2O$ . — 0.2293 g Sbst.: 0.2285 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{10}O_3S$  (234.15). Ber. C 61.50, H 4.31, S 13.70.

Gef. „ 61.39, „ 4.27, „ 13.69.

#### l-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäures Cinchonidin.

47 g rac. Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure wurden mit 59 g Cinchonidin in 900 ccm Aceton unter Zusatz von 3% Wasser in der Kochhitze gelöst. Nach dem Abkühlen fiel ein Cinchonidinsalz vom Schmp. 187—189° und  $[\alpha]_D^{20} = -252^\circ$  aus. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Aceton unter jedesmaligem Wasser-Zusatz wurden 32 g optisch reines Produkt vom Schmp. 190—191° (unt. Zers.) erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in absol. Aceton, Benzol oder Wasser.

$[\alpha]_D^{20} = -296.7^\circ$  ( $c = 1.621$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = -4.81^\circ$ ) (in Chloroform).

0.1473 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{31}H_{32}O_4N_2S$  (528.35). Ber. N 5.30. Gef. N 5.66.

<sup>11)</sup> F. Krafft u. R. Schönherr, B. **22**, 822 [1889].

*l*-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure.

Feingepulvertes optisch reines Cinchonidinsalz wurde in der etwa 5-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt und mit überschüssiger Natronlauge zerlegt. Das ausgeschiedene Alkaloid wurde gesammelt und das Filtrat mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wäßrig-alkalische Flüssigkeit wurde durch Einengen im Vakuum vom gelösten Chloroform befreit und dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende rohe *l*-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure schmilzt unt. Zers. bei 148—150° und zeigt die spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -456^{\circ}$ . Durch Krystallisieren aus verd. Alkohol werden die physikalischen Konstanten nur wenig verändert. Aus 30 g Cinchonidinsalz wurden 9 g reine Linkssäure erhalten. Unregelmäßige, längliche, vieleckige Täfelchen, Schmp. 151° (unt. Zers.)

$[\alpha]_D^{20} = -459^{\circ}$  ( $c = 2.041$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = -9.37^{\circ}$ ) (in Alkohol).

In der Löslichkeit unterscheidet sich das aktive Produkt von der Racem-säure nicht.

Racemisations-Versuch: Eine Lösung von 0.1907 g *l*-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure in 10 ccm 5-proz. Natronlauge wurde 7 Wochen bei etwa 20° aufbewahrt und zeitweise polarimetrisch im Rohr von 1 dm Länge untersucht. Das Drehvermögen betrug anfangs  $[\alpha]_D^{20} = -399^{\circ}$  ( $\alpha = -7.61^{\circ}$ ), am Schluß des Versuches  $[\alpha]_D^{20} = -405^{\circ}$  ( $\alpha = -7.73^{\circ}$ ). Die Ablesungen während des Versuches schwankten von  $\alpha = -7.73^{\circ}$  bis  $-7.53^{\circ}$ . Racemisation ist somit nicht nachweisbar.

*d*-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäures Strychnin.

Die Aceton-Mutterlaugen, die nach Abscheidung des Cinchonidinsalzes der Linkssäure zurückblieben, wurden mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Im Auszug finden sich die Cinchonidinsalze der beiden antiligen Säuren mit Übergewicht der Rechtssäure. Das spezif. Drehvermögen des Gemisches betrug  $[\alpha]_D^{20} = +86^{\circ}$ . Bei Krystallisations-Versuchen konnte eine Erhöhung des Drehwertes nicht erzielt werden. Das Salzgemisch wurde daher, analog wie oben beschrieben, auf Säure verarbeitet, die nach der Isolierung im rohen Zustande die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +375^{\circ}$  in alkohol. Lösung zeigte. Von der Säure wurden 4.5 g mit 6.4 g Strychnin in 50 ccm siedendem Alkohol vereinigt. Beim Erkalten schieden sich 3.2 g Strychninsalz vom  $[\alpha]_D^{20} = +161^{\circ}$  aus. Nach 2-maliger Krystallisation aus demselben Lösungsmittel war das Salz optisch rein, Schmp. 148—150° (unt. Zers.), in Chloroform sehr leicht, schwieriger in Alkohol löslich.

$[\alpha]_D^{20} = +174^{\circ}$  ( $c = 1.16$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = +2.02^{\circ}$ ), gemessen in Chloroform-Lösung.

0.1379 g Sbst.: 6.15 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{33}H_{32}O_5N_2S$  (568.35). Ber. N 4.93. Gef. N 5.17.

*d*-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure.

3 g reines Strychninsalz wurden in Wasser aufgeschlämmt und mit Lauge zerlegt. Die Aufarbeitung geschah analog, wie bei der Zerlegung des Cinchonidinsalzes angeführt wurde. Die isolierte *d*-Naphthalin-1-sulfinyl-essigsäure, gereinigt durch Krystallisation aus verd. Alkohol, schmilzt bei 150—151° (unt. Zers.) und zeigt die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +456^{\circ}$  ( $c = 1.132$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = +5.16^{\circ}$ ), bestimmt in alkohol. Lösung. In anderen physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich die Rechtssäure nicht von ihrem Antipoden.

## Naphthyl-2-thioglykolsäure-amid.

Von der bekannten Naphthalin-2-thioglykolsäure ausgehend, wurde das Amid nach gleicher Arbeitsweise, wie beim  $\alpha$ -Amid angegeben, dargestellt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man glänzende Nadelchen, Schmp. 134°, sehr leicht löslich in Eisessig oder heißem Alkohol, schwieriger in Wasser.

0.1896 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_{11}ONS$  (217.17). Ber. N 6.45. Gef. N 6.20.

*rac.* Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure.

50 g  $\beta$ -Thioglykolsäure wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol) 30-proz. Wasserstoffsperoxyd-Lösung versetzt. Beim Stehen bei 15—20° scheidet sich allmählich die entstehende Sulfinyl-essigsäure krystallinisch aus. Nach 80 Stdn. wurden die Krystalle gesammelt und aus dem Filtrat, durch Eingießen in Wasser, weitere Mengen an Reaktionsprodukt gewonnen. Es wird durch Krystallisation aus 70-proz. Essigsäure gereinigt. Brocken-artige, vielblättrige Krystallaggregate, Schmp. 144° (unt. Zers.), leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton oder Eisessig, schwieriger in Benzol, Äther oder Wasser.

35.7 mg Sbst.: 80.2 mg  $CO_2$ , 14.4 mg  $H_2O$ . — 0.1528 g Sbst.: 0.1537 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{10}O_3S$  (234.15). Ber. C 61.50, H 4.31, S 13.70.

Gef. „, 61.27, „, 4.51, „, 13.82.

*l*-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäures Cinchonin.

50 g *rac.* Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure werden mit der äquivalenten Menge Cinchonin in 1500 ccm siedendem Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen scheiden sich 50 g Cinchoninsalz vom Schmp. 139—142° (unt. Zers.) und der spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$  aus. Beim Krystallisieren des Produktes aus Benzol sinkt die Drehung und wird nach dem 5. Umlösen konstant. Nadelchen aus Benzol oder längliche, rechteckige, glänzende Blätter aus Alkohol nach Äther-Zusatz. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol oder in mäßig verdünntem Aceton, schwerer in wasser-freiem Aceton und in Benzol. Schmp. 141° (unt. Zers.). Opt. Drehvermögen in 99.5-proz. Alkohol:  $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$  ( $c = 1.301$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = +0.56^\circ$ ).

0.1975 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{31}H_{32}O_4N_2S$  (528.35). Ber. N 5.30. Gef. N 5.53.

Das Salz krystallisiert auch sehr gut aus Aceton, dem etwa 3% Wasser zugesetzt wurden. Die Reinigung ist leichter, da hierzu geringere Flüssigkeitsmengen genügen. Dafür wird aber die weitere Aufarbeitung, insbesondere die Gewinnung der *d*-Säure, bzw. ihres Cinchoninsalzes (aus den Mutterlaugen) wesentlich schwieriger.

*l*-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure.

20 g optisch reines Cinchoninsalz wurden, nach sorgfältiger Aufschlammung in 300 ccm Wasser, durch überschüssige Lauge zerlegt. Die Mutterlaugen vom abfiltrierten Alkaloid wurden mit Äther mehrmals ausgezogen und dann im Vakuum vom gelösten Äther befreit. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fiel die *l*-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure vom Schmp. 144° (unt. Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = -168^\circ$  aus. Die Konstanten ändern sich beim weiteren mehrfachen Krystallisieren (Lösen in Alkohol und Zusatz von etwas Wasser),

nur ganz wenig. Zu Haufen vereinigte, kleine, irreguläre Schuppen, Schmp. 144—146° (unt. Zers.).

$[\alpha]_D^{20} = -171^\circ$  ( $c = 1.32$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = -2.26^\circ$ ), gemessen in 99.5-proz. Alkohol.

In den Löslichkeits-Verhältnissen verhält sich die aktive Säure dem Racemat durchaus ähnlich.

#### *d*-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure.

Die von der Abscheidung des *l*-naphthalin-2-sulfinyl-essigsäuren Cinchonins hinterbliebenen Benzol-Mutterlaugen wurden stark eingengt, bis eine neue, reichliche Krystall-Ausscheidung erfolgte. In dieser finden sich nur zum geringen Teil die Nadelchen des linkssäuren Cinchoninsalzes vor. Die Hauptmenge besteht bereits aus dem Alkaloidsalz der Rechtssäure, die in kompakten, schweren Krystall-Aggregaten bald zu Boden sinkt. Durch Aufwirbeln und nachfolgendes Abgießen der noch verbliebenen Aufschwemmung kann man im Niederschlag das Salz der *d*-Naphthalin-2-sulfinyl-essigsäure bis zu dessen angenäherter Reinheit anreichern. Das Salz schmilzt dann bei 156—158° (unt. Zers.) und zeigt die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +167^\circ$ . Es läßt sich noch durch Krystallisation aus Benzol, allerdings nur mit großen Verlusten, reinigen. Dabei ändert sich die Drehung nur noch wenig und erreicht nach 5-fachem Umlösen den Wert:

$[\alpha]_D^{20} = +175^\circ$  ( $c = 1.021$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = +1.79^\circ$ ) (in 99.5-proz. Alkohol).

Die aus dem Salz in üblicher Weise isolierte Säure zeigte die Konstanten: Schmp. 143—145° (unt. Zers.).

$[\alpha]_D^{20} = +168^\circ$  ( $c = 1.327$ ,  $l = 1$ ,  $\alpha = +2.23^\circ$ ) (in 99.5-proz. Alkohol).

Poznań, Universitäts-Institut für organ. Chemie.

### 201. Alwin Meuwsen und Hans Gebhardt: Spaltung von Diäthylthiosulfit, $S_2(OC_2H_5)_2$ .

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dimethylsulfit<sup>1)</sup> entsteht neben Dimethyläther das Ester-Salz der schwefligen Säure,  $CH_3.O.SO.ONa$ . Es lag nahe, diese Umsetzung auf die Alkylderivate der thio-schwefligen Säure<sup>2)</sup> zu übertragen, um so zu ihren Salzen durch eine analog verlaufende Reaktion zu gelangen.

Setzt man zu farblosem Diäthylthiosulfit ( $1/10$  Mol) eine frisch bereitete Lösung von Natrium ( $1/3$  g-Atom) in absol. Alkohol, so tritt zunächst keine sichtbare Umsetzung ein. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit gelb, trübt sich und läßt nach wenigen Augenblicken gelblichweiße Krystalle niederfallen, die sich als reiner Schwefel erweisen. Vom ursprünglich im Diäthylthiosulfit vorhandenen Schwefel wird so nahezu die Hälfte elementar abgeschieden. Dieser über-

<sup>1)</sup> W. Voss u. E. Blanke, A. 485, 278 [1931]. — Die Herren machten mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß der von mir (<sup>2)</sup>) beschriebene Chlor-sulfinssäure-äthylester von den Vorgenannten schon 1931 in reinem Zustande dargestellt worden ist.

<sup>2)</sup> A. Meuwsen, B. 68, 126 [1935].