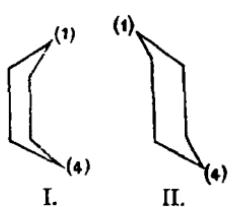


**455. Alfr. Werner und H. E. Conrad: Ueber die optisch-activen Transhexahydrophthalsäuren.**

(Eingegangen am 21. October)

Der Frage, ob im Hexamethylenring die sechs Kohlenstoffatome in einer oder in mehreren Ebenen liegen, kann man experimentell näher treten. Die theoretischen Consequenzen, die sich aus den verschiedenen Annahmen ergeben, weichen nämlich in zahlreichen Punkten von einander ab; trotzdem sind nur wenige der abweichenden Folgerungen der experimentellen Prüfung direct zugänglich; eine der letzteren hat die im Folgenden mitgetheilte Untersuchung eranlasst.



Wie Sachse<sup>1)</sup> entwickelt hat, kann man für das Hexamethylen zwei räumliche Formeln ableiten, die der Bedingung genügen, dass die zum Ringschluss des Hexamethylen verwendeten Valenzen senkrecht aufeinander wirken; dieselben sind schematisch durch nebenstehende Bilder darstellbar.

Die beiden Formeln bieten, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, gegenüber der planen Anordnung Vorzüge, die nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Die Anordnung II, also die Transcon-figuration, ist ein vollkommen symmetrisches Atomgebäude, in welchem sämmtliche Kohlenstoffatome, unter Wahrung der regulärtetraädrischen Lagerung, gleichwertige Stellungen zu je dreien in zwei parallelen Ebenen einnehmen; die Anordnung I, obwohl weniger symmetrisch, gestattet durch die der Cisstellung entsprechende Annäherung zweier Parakohlenstoffatome für die paracondensirten tricyclischen Ring-systeme, wie sie im Campher, im Cineol u. s. w. vorliegen, in eleganter Weise die Raumformeln zu construiren und in Folge dessen für die leichte Bildung und die Beständigkeit solcher Systeme eine plausible raumchemische Erklärung abzuleiten.

Diesen Vortheilen der räumlichen Formeln steht aber der Nachtheil entgegen, dass sie schon für Mono- und Disubstitutionsproducte des Hexamethylen bestimme Isomerien voraussehen lassen, für die bis jetzt in den Thatsachen keine Bestätigung gefunden werden konnte.

Folgerungen anderer Art lassen sich aus den Raumformeln eine ganze Reihe ableiten; wir wollen hier jedoch nur diejenige näher be-trachten, die wir einer experimentellen Prüfung unterworfen haben; es ist die folgende: Während bei Annahme ebener Lagerung der Hexamethylenkohlenstoffatome sich für die Hexahydrophthalsäure nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1363; Ztschr. f. phys. Chem. 10, 228.

dann eine Spiegelbildisomerie ableiten lässt, also eine Spaltung in optisch-active Componenten zu erwarten ist, wenn die Transsäure vorliegt, also nur bei der Verbindung, die dem Typus der Traubensäure entspricht, dagegen die damit isomere Cissäure vollkommen der Mesoweinsäure entspricht und somit intramolekular inaktiv sein muss, so ergiebt sich bei räumlicher Anordnung der Kohlenstoffatome nach Schema II für die Cissäure ein Modell, dessen Bild und Spiegelbild nicht deckbar sind, wonach also die Cissäure in zwei räumlich asymmetrisch gebauten Molekülen auftreten sollte. Diese Asymmetrie könnte in ähnlicher Weise optische Aktivität bedingen, wie die Molekül-asymmetrie der Inosite. Auch Schema I ergiebt bei Bindung der beiden Carboxyle an die Kohlenstoffatome 1 und 2 eine ähnliche Folgerung.

Diese Folgerungen haben wir experimentell geprüft und zu diesem Zweck Spaltungsversuche mit den durch die Untersuchungen von v. Baeyer<sup>1)</sup> bekannt gewordenen Hexahydroptalsäuren durchgeführt. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, aus der Cishexahydroptalsäure eine active Modification abzuscheiden, während es relativ leicht möglich war, die Transhexahydroptalsäure in ihre beiden optischen Antipoden zu zerlegen. Wenn der negative Erfolg unserer Spaltungsversuche bei der Cissäure unmöglich zu einem endgültigen Entscheid in der eingangs aufgeworfenen Frage verwertet werden kann, so spricht das Resultat, unter Berücksichtigung der positiven Ergebnisse bei der Transsäure, doch dafür, dass die Annahme stabiler, räumlicher Lagerungen der Hexamethylenkohlenstoffatome nicht sehr wahrscheinlich ist.

Die Trennung der beiden optisch-active Transhexahydroptalsäuren gestaltet sich am einfachsten mit Hülfe der Chininsalze; die activen Säuren schmelzen bei 179—183°, während die *r*-Säure den Schmp. 215° zeigt; die activen Componenten schmelzen also tiefer als die racemische Säure.

Die Drehung ist nicht sehr gross, für  $\alpha_D$  wurde +18.2 und -18.5 gefunden.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Anhydride der beiden activen Säuren; sie schmelzen nämlich bei 164°, während das *r*-Anhydrid bei 140° sich verflüssigt; die activen Anhydride schmelzen somit höher als das racemische Gemisch, gerade entgegengesetzt zum Verhalten der Säuren. Beim Uebergang der Säuren in ihre Anhydride tritt eine Umkehrung der Drehungsrichtung ein und zwar wurde bei den Anhydriden ein sehr grosses Drehungsvermögen beobachtet  $\alpha_D = -76.17^\circ$  und  $+75.8^\circ$ . Es wurde noch von den Dimethyl-estern und den Methylestersäuren das Drehungsvermögen bestimmt;

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 213.

die folgende Uebersicht giebt ein Bild der bei den untersuchten Verbindungen beobachteten Daten.

	" D	Schmelzpunkte	Schmelzpunkte der racemischen Gemische
<i>d</i> -Transsäure	+ 18.20	179—183°	215°
<i>l</i> - "	— 18.50		
<i>d</i> -Anhydrid	— 76.70	164°	140°
<i>l</i> - "	+ 75.80		
<i>d</i> -Dimethylester	+ 28.70	unter 0°	33°
<i>l</i> - "	— 29.60		
<i>d</i> -Methylestersäure	+ 26.50	39°	96°
<i>l</i> - "	— 24.80		

### Experimenteller Theil.

Die Darstellung der beiden Hexahydrophthalsäuren erfolgte nach den Angaben von v. Baeyer<sup>1)</sup>.

#### Spaltung der *r*-Transhexahydrophthalsäure.

Die ersten Versuche zur Spaltung der *r*-Transhexahydrophthalsäure in die optisch-activen Componenten wurden mit dem Cinchoninsalz ausgeführt; da jedoch weder aus wässriger noch aus alkoholischer Lösung ein krystallisiertes Salz erhalten werden konnte, so wurden sie abgebrochen. Die mit dem Strychninsalz versuchten Spaltungen verliefen resultlos; die krystallinischen Abscheidungen, die erhalten wurden, hatten nämlich keine einfache Zusammensetzung; sie zeigten je nach der Krystallisation einen wechselnden, immer aber grösseren Gehalt an Säure, als einem einfachsauren Salze entsprochen hätte. Dieses eigenthümliche Verhalten wird durch die bei der Besprechung der Alkalosalze zu erörternden Beobachtungen einigermaassen verständlich. Dagegen erwies sich das Chinin schon bei den ersten Versuchen als ein geeignetes Mittel, die Trennung durchzuführen. Zwei Moleküle Chinin geben mit einem Molekül Transhexahydrophthalsäure, beide in alkoholischer Lösung vereinigt, ein sich abscheidendes, gut krystallisirendes Salz; beim Einengen der Mutterlauge bleibt ein Syrup zurück, aus dem sich direct keine feste Substanz mehr abscheiden lässt. Das erhaltene Salz schmilzt nach vorherigem Erweichen unscharf bei 195°; vollständig flüssig wird es erst bei 207°.

0.0018 g Sbst.: 5.55 ccm N (15°, 728 mm).

C48H60N4O8. Ber. N 6.83. Gef. N 6.4.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 214.

Die Untersuchung der Verbindung hat ergeben, dass in ihr das neutrale Chininsalz der Rechtstranshexahydroptalsäure vorliegt, allerdings noch nicht vollständig rein, sondern etwas des noch zu bspredenden sauren Chininsalzes der Linkssäure enthaltend, wodurch auch der zu tief gefundene Stickstoffgehalt erklärt wird.

Im syrupartigen Rückstand findet sich die Linkssäure, an Chinin gebunden, vor. Zur Isolirung wird folgendermaassen verfahren: Der Syrup wird mit Wasser überschichtet, worauf er nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarrt, die getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Da im Alkohol ein Theil gelöst bleibt, so wird mit dem nach dem Verdunsten desselben bleibenden Rückstand dieselbe Operation wiederholt. Das durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol, der das überschüssige Chinin zurückhält, gereinigte Salz unterscheidet sich wesentlich von dem oben beschriebenen; die Untersuchung hat gezeigt, dass es ein saures Chininsalz der Linkssäure ist.

0.113 g Sbst.: 5.65 ccm N (14°, 717 mm).

0.126 g Sbst.: 6.72 ccm N (14°, 722 mm).

$C_{28}H_{36}N_2O_6$ . Ber. N 5.64. Gef. N 5.62, 5.8.

Durch Zerlegen der Chininsalze mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern der entstandenen Lösungen gewinnt man die freien Säuren. In der berechneten Menge Normalnatronlauge aufgelöst, zeigen die in dieser Weise erhaltenen Säuren im 2 dm-Rohr eine Drehung von  $\pm 2.4$  bis  $\pm 3.07$ , je nach den Darstellungen.

Die weitere Reinigung, respective vollständige Reindarstellung der activen Verbindungen gründet sich auf die Beobachtung, dass die racemische Säure in Wasser fast unlöslich ist, während die activen Componenten eine ziemlich beträchtliche Löslichkeit zeigen.

Die ganze Aufarbeitung der Chininsalze auf reine active Säuren gestaltet sich demnach in folgender Weise am einfachsten:

Die Chininsalze werden in fein zerriebenem Zustand successive in schwach erwärmte, verdünnte Schwefelsäure (conc. Säure : aq = 1:3) unter Umrühren eingetragen, wobei neue Mengen erst dann zugesetzt werden, wenn die vorhergehenden zerlegt sind. Sollte hierbei eine Ausscheidung der langen, faserigen Nadeln von schwefelsaurem Chinin erfolgen, so genügt die Zugabe von etwas mehr verdünnter Schwefelsäure, um sie wieder in Lösung zu bringen. Die saure wässrige Lösung wird hierauf mit Aether fünf bis sechs Mal ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, auf etwa  $\frac{2}{3}$  eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Die erhaltenen Säuren werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis bei einer Temperatur von etwa 18° eine schwache Fällung eintritt; nach ein- bis zwei-stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt. Die saure wässrige Lösung wird ausgeäthert; aus den ätherischen Extracten

gewinnt man die reinen, optisch-aktiven Verbindungen, die, in der oben angegebenen Weise gemessen, eine Drehung von 3.12 – 3.15 zeigen. Die durch Schwefelsäure ausgefällte Substanz ist ein Gemisch von racemischer und activer Säure, aus dem man auf die so eben beschriebene Weise noch active Säure gewinnen kann.

*d*- und *l*-Transhexahydrophitalsäuren,  $C_6H_{10}(COOH)_2$ .

Die beiden activen Säuren werden beim Abkühlen ihrer heissen, concentrirten, wässrigen Lösungen als fein-kristallinische, weisse Pulver erhalten; sie zeigen ein sehr geringes Krystallisationsvermögen und sind in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als die racemische Verbindung. Beim schnellen Erhitzen schmelzen die activen Verbindungen bei  $179 - 183^\circ$ , während die racemische Verbindung den Schmp.  $215^\circ$  zeigt.

Messungen des Drehungsvermögens der Säuren in trockenem Aceton, im 50 mm-Rohr bei  $20^\circ$  ergaben:

Menge der Säure	Gewicht des Lösungsmittels	d	p	$\alpha$	$\alpha_D$
Rechtssäure 0.1853 g	3.600	0.808	5.17	+ 0.38°	+ 18.2
Linkssäure 0.1135 g	1.402	0.821	7.49	- 0.57	- 18.5

Das specifische Drehungsvermögen der beiden activen Säuren beträgt somit etwas mehr als  $18^\circ$ .

Die Darstellung von Salzen der Transhexahydrophitalsäure bietet eigenthümliche Schwierigkeiten, indem einerseits die neutralen Salze der racemischen Säure ausserordentlich leicht löslich und wenig krystallisationsfähig sind und andererseits aus den Lösungen einer zur Hälfte abgesättigten Säure keine bestimmten Verbindungen zu erhalten sind, vielmehr der Procentgehalt an Kali in den auskrystallisierten Salzen, trotzdem dieselben wasserfrei sind, unter dem für saures Salz berechneten gefunden wird.

0.0849 g Sbst.: 0.0266 g  $K_2SO_4$ .

0.0690 g Sbst.: 0.0208 g  $K_2SO_4$ .

$C_6H_{11}O_4K$ . Ber. K 18.57. Gef. K 14.02, 14.02.

Ganz die gleichen Erscheinungen beobachtet man bei den activen Säuren. Es krystallisiren aus den 1 Mol.-Gew. Alkali enthaltenden Lösungen der Säuren zwar saure Salze in schönen langen Nadeln aus, dieselben haben aber keine constante Zusammensetzung und sind immer reicher an Säure, als der Zusammensetzung eines einfach sauren Salzes entsprechen würde.

Es wurden folgende Analysenresultate erhalten:

$C_6H_{11}O_4K$ . Ber. K 18.57,

C 45.71.

Rechtssalz. Gef. » 12.16, 12.28, 13.15, 13.13, 10.4, » 50.13, 46.8, 48.8.

Linkssalz. » • 11.2.

Das Verhalten der Salze dieser Hexahydrophtalsäuren erinnert somit an dasjenige der fettsauren Alkalosalze, die bekanntlich durch Wasser in Alkali und saure Salze von verschiedener Zusammensetzung zerlegt werden. Die alkalischen Lösungen, durch Absättigen einer Normalnatronlaugelösung mit activer Säure dargestellt, zeigten folgende Constanten:

$d = 1.054$ , Menge der gelösten Säure 2.2623, Gewicht 29.546 g, somit 9.419 g Salz auf 100 g Lösungsmittel, also  $p = 9.419$ . Temp.  $20^\circ$ ,  $\alpha_D = 15.7^\circ$ .

Es wurde noch constatirt, dass die specifische Drehung von neutralen Natriumsalzlösungen mit abnehmender Concentration zunimmt.

#### Anhydride der optisch-activen Transhexahydrophtalsäuren.

Zur Darstellung der activen Anhydride erwärmt man einen Theil der activen Säuren mit 4 Theilen Acetylchlorid auf dem Wasserbad etwas länger, als zum Lösen der Säuren nothwendig ist; die Reaction verläuft rascher, als bei der racemischen Verbindung.

Die Lösung wird über festem Aetzkali im Exsiccator verdunstet, die Krystallmasse abgesaugt, mit etwas trocknem Essigester gewaschen und aus warmem Essigester umkrystallisiert. Man erhält grosse, flache, sechseitige, parallel den Kanten gestreifte und verzwilligte Tafeln vom Schmp.  $164^\circ$ . Es ist zu bemerken, dass auch aus Säuren, denen bis zu 5 pCt. inaktiver Säure beigemischt sind, stets reines Anhydrid isolirt werden kann, wohl in Folge des viel höheren Schmelzpunktes der activen Anhydride. Der Schmelzpunkt dieser activen Verbindungen liegt höher, als derjenige des racemischen Gemisches, bei  $140^\circ$ ; der äussere Habitus der Krystalle der racemischen Verbindung ist verschieden von demjenigen der activen Anhydride; im ersten Falle beobachtet man scharf ausgebildete Nadeln, während die activen Verbindungen in breiten Tafeln krystallisieren.

0.1670 g Sbst.  $d$ : 0.3814 g  $\text{CO}_2$ , 0.0999 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.0717 g Sbst.  $l$ : 0.1653 g  $\text{CO}_2$ , 0.0411 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 62.3, H 6.5.

Rechtsanhydrid. Gef. • 62.3, » 6.6.

Linksanhydrid. » » 62.3, » 6.84.

Die beiden Anhydride sind in Aether wenig, leicht dagegen in trocknem Aceton löslich. Zum Umkrystallisiren verwendet man am besten warmen Essigester und lässt die Essigesterlösung im geschlossenen Raum über Paraffinschnitzeln verdunsten.

Aus einer ätherischen Lösung von gleichen Theilen Rechts- und Links-Anhydrid krystallisiert das racemische Anhydrid in Nadeln vom Schmp.  $140^\circ$ .

1. 0.1961 g Anhydrid der *d*-Säure lenkte, in 1.817 g Aceton gelöst, im 50 mm-Rohr die Polarisationsebene um  $3.05^\circ$  nach links ab. Die Dichte der Lösung war 0.816.

2. 0.1368 g Anhydrid der *l*-Säure drehte in 1.225 g Aceton  $+ 3.11^\circ$ ; die Dichte der Lösung war 0.817.

Anhydrid	p	l	d	$\alpha$	$\alpha_D$
der <i>d</i> -Säure	9.74	0.5	0.816	$- 3.05^\circ$	$- 76.70$
der <i>l</i> -Säure	10.05	0.5	0.817	$+ 3.11^\circ$	$+ 75.80$

Zunächst fällt hier der Drehungswechsel auf, der beim Uebergang der Säuren in ihre Anhydride sich vollzieht, aber auch die sehr grosse specifische Drehung ist bemerkenswerth.

#### Dimethylester, $C_6H_{10}(COOCH_3)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden je 1.5 g der reinen Säuren mit 8.5 ccm wasserfreiem,  $3\frac{1}{2}$  pCt Salzsäure enthaltendem Alkohol etwa 5 Stunden gekocht; der Alkohol wurde hierauf abgedunstet und das zurückbleibende Oel mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. In Aether aufgenommen und mit geglähter Pottasche getrocknet, hinterliessen die ätherischen Lösungen farblose Oele; der Ester der Linkssäure war nahezu geruchlos, dagegen zeigte derjenige der Linkssäure auffallender Weise einen ziemlich starken Geruch.

Durch Verreiben eines Gemisches der beiden Ester im Eisgemisch wurde ein krystallisiertes Product erhalten, welches beim Einsäen den auf etwa  $- 10^\circ$  abgekühlten *d*-Ester zum Erstarren brachte; aber schon bei  $- 5^\circ$  schmolz die Substanz wieder zusammen. Es liegt somit der Schmelzpunkt der activen Ester weit unter demjenigen des racemischen, der sich nach v. Bayer bei  $33^\circ$  befindet.

*d*-Ester. 0.1087 g Sbst.: 0.238 g  $CO_2$ , 0.0844 g  $H_2O$ .

*l*-Ester. 0.1413 g Sbst.: 0.3115 g  $CO_2$ , 0.1055 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{18}O_4$ . Ber. C 60.0, H 8.0.

Gef. » 59.9, 60.12, » 8.5, 8.3.

0.1924 g Ester der *d*-Säure, in 1.303 g Aceton gelöst, im 50 mm-Rohr zeigten eine Drehung von  $1^\circ 51'$  nach rechts. Dichte der Lösung: 0.819.

0.1867 g Ester der *l*-Säure, in 1.227 g Aceton, im 50 mm-Rohr lenkten um  $1^\circ 59'$  nach links ab. Dichte der Lösung 0.818.

Dimethylester	p	l	d	$\alpha$	$\alpha_D$
der <i>d</i> -Säure	12.87	0.5	0.819	$+ 1.51^\circ$	$+ 28.70$
der <i>l</i> -Säure	13.1	0.5	0.818	$- 1.59^\circ$	$- 29.60$

#### Monomethylester, $CH_3OOC \cdot C_6H_{10} \cdot COOH$ ,

##### a) der racemischen Säure.

1.5 g des aus Essigsäure krystallisierten Anhydrids werden in möglichst wenig absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbad gelöst

und einige Minuten gekocht. Der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Syrup erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab vollständig zu schönen, sternartig gruppierten Krystallen vom Schmp. 82–87°, die in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol leicht löslich sind. In Alkali und Alkalicarbonat ist die Verbindung ebenfalls löslich, dagegen nicht in Wasser.

Die Verbindung wird am besten durch Umkristallisiren aus Benzol und Ligroin gereinigt, sie schmilzt dann scharf bei 96°.

### b) der activen Säuren.

Die Monomethylester der activen Säuren können in derselben Weise gewonnen werden, wie die entsprechende Verbindung der racemischen Säure. Das nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols zurückbleibende Oel wird durch Auflösen in wässriger Soda, Ausschütteln von etwas neutralem Ester mit Aether und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure, gereinigt. Die nach dem Verdampfen der scharf getrockneten Aetherlösungen gewonnenen ölichen Estersäuren werden im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid zu einem dickflüssigen Syrup, der, mit einem Krystallsplitter von racemischer Estersäure eingeimpft, im Verlaufe einiger Tage zu klaren, durch die ganze Masse radial sich ausbreitenden Krystallnadeln erstarrt. Diese schmelzen etwa bei 39°.

Werden die beiden activen, ölichen Estersäuren mit einander verrieben, so erstarrt das Gemisch sofort zu weissen Krystallen, die, mit Ligroin gewaschen, bei 89° schmolzen.

Rac. Estersäure. 0.1004 g Sbst.: 0.2136 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

d-Estersäure. 0.1564 g Sbst.: 0.3265 g CO<sub>2</sub>, 0.1077 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.1, H 7.5.

Gef. » 58.4, 57.87, » 7.7, 7.75.

0.1869 g d-Estersäure, 1466 g Aceton, 50 mm Rohr, 20°, 1° 24' nach rechts, Dichte der Lösung 0.828.

0.1657 g l-Estersäure, 1299 g Aceton, 1° 15' nach links, Dichte: 0.827.

Monomethylester	p	l	d	α	α <sub>D</sub>
der d-Säure	11.8	0.5	0.828	+ 1.24°	+ 26.5°
der l-Säure	11.2	0.5	0.827	- 1.15°	- 24.8°

### Monoamid der racemischen Säure.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird reines Anhydrid in möglichst wenig Aceton gelöst und durch diese Lösung ein Strom von trocknem Ammoniak so lange durchgeleitet, bis das sich sofort ausscheidende Reactionsproduct an den Wandungen des Gefäßes sich festgesetzt hat. Das Product besteht aus einer gallertartigen, durchsichtigen Masse. Die Acetonlösung wird abgegossen und der Rück-

stand in Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus, wobei das schwerlösliche Hauptproduct zurückbleibt. Man filtrirt die in Aether unlösliche Substanz ab und kristallisiert sie aus Aceton um, wobei körnige Krystalle vom Schmp. 196° erhalten werden.

0.0759 g Sbst.: 5.9 ccm N (17°, 717 mm).

0.0947 g Sbst.: 0.1965 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O.

0.0759 g Sbst.: 5.5 ccm N (19°, 724 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 56.2, H 7.6, N 8.2.

Gef. » 56.7, » 8.37, » 8.4, 7.89.

Das vorliegende Product ist somit das Monamid der Hexahydrophitalsäure. Es ist fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Benzol, Ligroin, Chloroform und Essigester; in geringer Menge löst es sich in Aether, etwas mehr in Aceton. Alkalien nehmen es nicht auf; auf angefeuchtetem Läkmuspapier zeigt es deutlich saure Reaction.

#### Versuche zur Spaltung der Cis-Hexahydrophitalsäure

##### a) mit Chinin.

1 Mol.-Gew. feingepulverte Säure wurde, in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, zu einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Chinin gegeben. Nach Verlauf von 18 Stunden hatte sich ein Salz in flachen, runden Krystallaggregaten abgeschieden, welches aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde.

0.0952 g Sbst.: 4.95 ccm N (19°, 723 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. N 5.64. Gef. N 5.72.

Aus der concentrirten Mutterlauge wurde durch Eingiessen in Wasser noch etwas Salz gewonnen.

Beide aus diesen Chininsalzen isolirten Säuren waren inaktiv.

##### b) mit Cinchonin.

2 Mol.-Gew. Cinchonin wurden in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gelöst, dazu wurde eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Säure in absolutem Alkohol gegeben und, da sich nichts ausschied, etwa die Hälfte des Lösungsmittels abdestillirt. Die Krystallisation erfolgte sehr unregelmässig; zunächst schieden sich nur geringe Salzmengen ab und dann bei sehr wenig weitergehender Concentration die Hauptmenge als zweite Fraction, während in den Mutterlaugen nur ein geringer Rest zurückblieb. Durch systematische fractionirte Krystallisation wurde deshalb die ganze Krystallmasse in zwei Hauptportionen zerlegt und aus diesen die Säuren freigemacht. In keinem Fall konnte eine Drehung beobachtet werden.

##### c) mit Coniin.

10.3 g Säure wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und 15 g Coniin zugegeben. Die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung

wurde in Essigester aufgenommen, aus welcher Lösung 6 g Salz krystallisiert erhalten wurden.

0.1400 g Sbst.: 5.75 ccm N (14°, 722 mm).

0.0781 g Sbst.: 3.2 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{16}H_{29}O_4N$ . Ber. N 4.66. Gef. N 4.57, 4.47.

Es lag somit ein saures Coniinsalz vor. Dasselbe wurde durch Schwefelsäure zerlegt und die ausgeätherte Säure auf ihr Drehungsvermögen untersucht; sie war inaktiv.

Auch die Säure, die sich noch als Coniinsalz in den Mutterlaugen befand, zeigte keine Drehung.

Es sind somit sämmtliche Versuche, die Cishexahydroptalsäure in optisch-active Componenten zu spalten, gescheitert.

Zur Charakteristik der Cishexahydroptalsäure mag noch angeführt werden, dass man durch Lösen von einem Mol.-Gew. derselben in 1 Mol.-Gew. titrirter Kalilauge ein saures Kaliumsalz darstellen kann, welches, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend, in Form kleiner Nadeln erhalten wird.

0.1098 g Sbst.: 0.0356 g  $K_2SO_4$ .

0.0915 g Sbst.: 0.0295 g  $K_2SO_4$ .

0.0936 g Sbst.: bei 120°, 0.013 g Gewichtsverlust.

0.0625 g Sbst.: 0.1258 g  $CO_2$ , 0.0595 g  $H_2O$ .

$C_8H_{11}O_4K + 3 H_2O$ . Ber. K 14.07,  $H_2O$  20.5, C 36.5, H 6.48.

Gef. » 14.45, 14.44, » ± 0.8, » 36.6, » 6.94.

Die Cissäure unterscheidet sich somit in dieser Hinsicht von der Transsäure, von der kein bestimmtes saures Salz erhalten werden konnte.

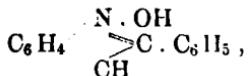
Universität Zürich, October 1899.

---

#### 456. M. Henze: Versuche zur Darstellung des Phenylindoxyls.

(Eingegangen am 6. November.)

E. Fischer hat vor längerer Zeit durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Benzoinoxim einen Körper erhalten, den er als  $\alpha$ -Phenylindoxyl ansprach. (Diese Berichte 28, 585.) Später, namentlich als durch Reissert auch Derivate des am Stickstoff hydroxylirten Indols bekannt wurden, zog E. Fischer auch die zweite, noch mögliche Formulirung, nämlich die als  $N$ -Oxyphenylindol,



in Betracht. (Diese Berichte 29, 2062.) Die hierüber zur Entscheidung angestellten Versuche erlaubten jedoch keinen Schluss auf die Constitution.