

Säure-Spaltung der beiden Mol. Acetessigester dar — wahrscheinlich bewirkt durch überschüssiges Natriumsuccinat —, nebenbei stellen sich unter Wasserabspaltung die Doppelbindungen des Furan-Kerns ein.

Meine Auffassung scheint mir plausibler als die Trepheleff's, 1. weil sie die Spaltung der beiden Acetessigesterreste: auf der einen Seite unter Zurücklassung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe, auf der anderen Seite unter Zurücklassung der  $\text{CH}_2\text{COOR}$ -Gruppe erklärt, während nach Trepheleff sich die beiden Acetessigester-moleküle symmetrisch mit dem Natriumsuccinat condensiren, und folgerichtig hernach auch gleichmässig spalten müssten unter beiderseitiger Zurücklassung von Methylgruppen; 2. weil sie das Hereinziehen des Essigsäureanhydrids erübrigt, durch welche der Reactionsmechanismus in unnöthiger und unwahrscheinlicher Weise complicirt wird; das von Trepheleff beobachtete Auftreten von Kohlensäure und Aceton als Nebenproducte wird durch partielle Ketonspaltung von Acetessigester genügend erklärt.

Experimentell würde meine Auffassung bewiesen sein, wenn es  

$$\text{HOOC.CH-CH.CH}_3$$
 gelänge, Methylparaconsäure,  $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{array} \begin{array}{c} > \text{O} \\ / \end{array}$ , mit Acetessigester

zu condensiren und das Product zu Methronsäure abzubauen.

Die von Trepheleff in seiner zweiten Mittheilung (S. 1863) gemachte Angabe über die Bildung von Succinylobernsteinsäureester bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf  $\gamma$ -Bromacetessigester kann ich bestätigen nach Versuchen, die Hr. stud. chem. Henseler vor Jahresfrist auf meine Veranlassung im hiesigen Institut anstellte.

### 333. August Klages:

#### Alkaloidsalze der inactiven *sec.*-Butylbenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 6. Juni 1906.)

Der einfachste Vertreter von asymmetrischen Benzolkohlenwasserstoffen ist das *sec.*-Butylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\text{.C}_2\text{H}_5$ , das sich durch Reduction des Aethovinylnbenzols<sup>1)</sup> leicht in reinem Zustande gewinnen lässt. Nach den Versuchen von Klages und Sautter<sup>2)</sup> neigen active Benzolkohlenwasserstoffe so wenig zur Racemisirung, dass sie unverändert aus ihren Sulfosäuren regenerirt werden können. Es wurde daher versucht, die Spaltung der racemischen *sec.*-Butylbenzol-

<sup>1)</sup> A. Klages, diese Berichte 35, 3509 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 649 [1904].

sulfosäure mit Hilfe ihrer Alkaloïdsalze durchzuführen. Leider sind diese Versuche, wie ich von vornherein bemerken will, bisher erfolglos geblieben, weil es nicht gelang, ein Salz zu finden, das sich durch fractionirte Krystallisation in active Bestandtheile hätte zerlegen lassen.

Die Alkaloïdsalze wurden durch Umsetzung des gut krystallisirenden butylbenzolsulfosauren Baryums mit den Sulfaten der Basen gewonnen. Die erhaltenen Rohsalze wurden aus Wasser oder verdünntem Alkohol systematisch umkrystallisirt oder der fractionirten Extraction<sup>1)</sup> mit unzureichenden Mengen eines geeigneten Lösungsmittels unterworfen derart, dass nach sechsmaligem Auskochen noch die für eine siebente Auskochung erforderliche Menge des Salzes als Bodenkörper zurückblieb. Anfangsfraction und der rückständige Bodenkörper bezw. die daraus gewonnenen Krystalle zeigten nur eine Schmelzpunktsdifferenz von höchstens 1°. Anfangs- und End-Fraction wurden schliesslich getrennt mit Ammoniak zersetzt und daraus nach Abscheidung der activen Basen butylbenzolsulfosaures Ammonium hergestellt. Die Ammoniumsalze waren in allen Fällen inactiv. Bemerkenswerth ist die geringe Drehung des butylbenzolsulfosauren Chinins  $[\alpha]_D^{20} = -10.5^\circ$  und Cinchonidins  $[\alpha]_D^{20} = -7.34^\circ$  [wasserfrei, in absolutem Methylalkohol] gegenüber der hohen Drehung<sup>2)</sup> der Sulfate dieser Basen. Benzolsulfosaures Cinchonidin, das zum Vergleich herangezogen wurde, zeigte den geringen Drehungswinkel von  $c=1$ ,  $[\alpha]_D^{16} = -11^\circ$ . Der an Stelle einer Hydroxylgruppe in die Sulfate eingetretene Benzolrest übt demnach in diesen Salzen eine spezifische Wirkung aus, der gegenüber die des asymmetrischen Butylrestes kaum in Betracht kommt. Butylbenzolsulfosaures Strychnin erwies sich in den zur Beobachtung gelangenden Concentrationen sogar als inactiv, während Strychninsulfat<sup>3)</sup> links dreht.

#### Sulfosäure des *sec.*-Butyl-benzols, $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

26 g Butylbenzol wurden mit 150 g Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydridgehalt bei 50° sulfurirt. Die klare, schwach gefärbte Lösung wurde in Eiswasser eingetragen, mit Baryumcarbonat neutralisirt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Das sich in glän-

<sup>1)</sup> Die Methode ist neuerdings von E. Mohr in Gemeinschaft mit Friedrich (Dissertation, Heidelberg 1905) zur Trennung isomerer Verbindungen benutzt worden.

<sup>2)</sup> Chininsulfat,  $C_{20}H_{24}N_2O_9 \cdot H_2SO_4$ , wasserfrei, in absolutem Alkohol  $[\alpha]_D^{17} = -134.5^\circ$ .

<sup>3)</sup> Nach Versuchen von Wyruboff, C. r. 115, 832, aber ohne Angabe von c und t. Gef. f.  $C_{21}H_{22}N_2O_9 \cdot H_2SO_4 = -27^\circ$ .

zenden Blättern ausscheidende Baryumsalz wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das bei 115° getrocknete Salz wurde durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid verwandelt. Farbloses, schwach riechendes, im Vacuum unter 20 mm Druck von 179—180° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.202<sup>16.4</sup>.

0.2602 g Sbst.: 0.1598 g AgCl.

$C_{10}H_{13}O_2S$ Cl. Ber. Cl 15.26. Gef. Cl 15.18.

Durch gelindes Erwärmen mit Anilin entsteht leicht das Anilid der Sulfosäure, das sich aus Ligroin in derben Krystallen abscheidet. Schmp. 63—64°.

0.1545 g Sbst.: 0.1500 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2126 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{16}H_{19}NO_2S$ . Ber. S 11.07, N 4.84.

Gef. » 10.90, » 4.81.

Das Sulfamid, farblose, glänzende Blättchen, schmilzt bei 80—81°, ist in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol beim Erkalten gern ölig aus.

#### *sec.*-Butyl-benzol-sulfosaures Chinin,

$C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H, C_{20}H_{24}N_2O_2$ .

2 g butylbenzolsulfosaures Baryum wurden in 300 ccm heissem Wasser gelöst und in eine heisse Lösung von 3 g Chininsulfat in 200 ccm Wasser eingetragen. Nach dem Abfiltriren des ausgefällten Baryumsulfats scheidet sich beim Erkalten das Chininsalz in warzenförmig gruppirten Krystallnadeln aus, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, 1:333. Das bei 110° getrocknete Chininsalz schmilzt scharf bei 184° und dreht in methylalkoholischer Lösung schwach links.  $c$  1.238,  $[\alpha]_D^{20} = -10.5^\circ$ . In Alkohol, Methylalkohol und in Benzol ist es leicht löslich.

0.0783 g Sbst.: 0.0340 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2657 g Sbst.: 11.8 ccm N (16.5°, 770 mm).

$C_{30}H_{38}O_5N_2S$ . Ber. S 5.95, N 5.20.

Gef. » 5.97, » 5.23.

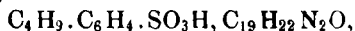
5.6 g des Chininsalzes wurden der fractionirten Auskochung unterworfen. 1 g löst sich in der Siedehitze in 32 ccm einer Mischung aus 15 ccm Alkohol und 85 ccm Wasser. Es wurde daher das Chininsalz sechs Mal mit je 32 ccm dieses verdünnten Alkohols ausgekocht, und die sich aus den heissen Lösungen beim Erkalten ausscheidenden Krystalle gewogen:

| Auskochung No.                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5       | 6    |
|-----------------------------------|------|------|------|------|---------|------|
| Schmelzpunkt . . . . .            | 184° | 184° | 184° | 184° | 184/85° | 185° |
| Gewicht des Krystallniederschlags | 0.65 | 0.9  | 0.9  | 0.8  | 0.7     | 0.2  |

Die letzte Fraction 6 war nicht mehr ganz farblos. Durch Krystallisation aus den vereinigten Mutterlaugen wurden noch 0.51 g erhalten. Gesamtgewicht der reinen Substanz 4.6 g, Schmp. 184°, aus 5.6 g des einmal umkrystallisirten Rohproductes, Schmp. 184—184.5°. Die fractionirte Krystallisation aus Wasser und aus verdünntem Alkohol ergab ebenfalls nur Schmelzpunktsdifferenzen von höchstens 1.5° zwischen den Anfangs- und End-Fractionen. —

Butyl-benzol-sulfosaures Cinchonin scheidet sich als ein schwer krystallisirbares Oel aus. Es wurde daher als für den vorliegenden Zweck ungeeignet nicht näher untersucht. Ebenso wenig eignet sich das Morphinsalz, das sehr leicht löslich ist. Dagegen krystallisirt

*sec.*-Butyl-benzol-sulfosanres Cinchonidin,



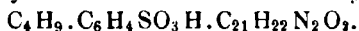
ausgezeichnet. Es bildet farblose, glänzende Krystallnadeln; Schmelzpunkt des bei 110° getrockneten Salzes 205°. 1 Theil des aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Salzes löst sich in 21 ccm einer Mischung von 20 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser in der Siedehitze. Da sich das Cinchonidinsalz aber in der Hitze ölig abscheidet, so wurden 9 g des Salzes sieben Mal mit je 40 ccm der Mischung ausgekocht und die Lösung nach 25 Minuten von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt. Es zeigten sich analoge Verhältnisse, wie bei dem Chininsalz. Erste Fraction, Schmp. 205°, siebente Fraction, Schmp. 204°. Aus Fraction 1 und 2 und Fraction 6 und 7 wurde butyl-benzol-sulfosanres Ammonium hergestellt: farblose, leicht lösliche Krystalle, die sich in wässriger Lösung als inactiv erwiesen. Das wasserfreie Cinchonidinsalz dreht in absolutem Methylalkohol schwach links.  $c\ 1, [\alpha]_D^{20} = -7.34^\circ$ .

0.2034 g Subst.: 9.7 ccm N (17°, 765 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Ber. N 5.51. Gef. N 5.49.

Butyl-benzol-sulfosaures Brucin schied sich ölig ab. Das durch Digeriren mit Ammoniak daraus erhaltene Ammoniumsalz erwies sich als optisch-inactiv

*sec.*-Butyl-benzol-sulfosaures Strychnin,



Eine Lösung von 3 g Strychninsulfat in 150 ccm heissem Wasser wurde mit einer heissen Lösung von 2 g butylbenzolsulfosaurem Baryum in 250 ccm Wasser versetzt und heiss vom ausgefällten Baryumsulfat abfiltrirt. Das beim Erkalten sich ölig abscheidende Salz erstarrt nach einigen Tagen zu farblosen Krystallen. Es ist leicht löslich in

Alkohol und Benzol, in methylalkoholischer Lösung ist es inaktiv. Feine Nadeln aus Benzol, Schmp. 189—190°.  $c$  0.846,  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ .

0.2982 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 765 mm).

$C_{31}H_{36}N_2O_6S$ . Ber. N 5.1. Gef. N 5.05.

Das aus dem Strychninsalz dargestellte butylbenzolsulfosaure Ammonium war optisch-inaktiv.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 334. Oskar Eckstein: Ueber Chinolin-chlorhydrat und die Einwirkung von Säurechloriden auf Chinolin.

[Mittheil. a. d. Kent Chemical Laboratory der University of Chicago, U. S. A.]

(Eingegangen am 30. Mai 1906.)

Die Einwirkung von Säurechloriden bei Gegenwart von tertiären Basen, welche zuerst von Einhorn und Holland<sup>1)</sup> zur Herstellung von Acylderivaten verwendet wurde, ermöglicht die Synthese einer Reihe von Verbindungen, welche auf andere Weise nicht oder nur schwer zugänglich waren. Trotz ihrer vielfachen Anwendung ist nur wenig über den Mechanismus der Reaction und die Natur der auftretenden Zwischenproducte bekannt. Die Entdecker der Reaction und Andere<sup>2)</sup> nehmen die intermediäre Bildung einer quaternären Verbindung des Acylchlorids mit der Base  $R \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot R' \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  an. Diese

Hypothese wurde von Minnuni<sup>3)</sup> zur Erklärung der Bildung von Säureanhydriden mit Hilfe von Pyridin aus Säurechloriden herangezogen, während nach Wedekind<sup>4)</sup> bei dieser Reaction eine directe Bildung der Halogenwasserstoffverbindung der Base stattfinden soll.

Bei der Ausführung der folgenden Arbeit wurde Chinolin als tertiäre Base gewählt, einerseits, weil es leichter schien, auf diese Weise zu krystallisirbaren Producten zu gelangen, andererseits, weil bei Reactionen mit Benzoylchlorid weniger Farbstoffbildung<sup>5)</sup> auftritt und häufig bessere Ausbeuten als bei der Einwirkung von Pyridin erzielt werden konnten. Das quantitative Studium der Reaction wird durch die Unbeständigkeit und die ungewöhnliche Zerfliesslichkeit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 301, 95.    <sup>2)</sup> Frensdler, Compt. rend. 136, 1555.

<sup>3)</sup> Gazetta chim. 22, II. 113; vergl. auch D. R.-P. 117 267.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 2070 [1901].

<sup>5)</sup> Michael und Eckstein, diese Berichte 38, 50 [1905].