

Eingießen in Wasser fällt ein Körper in gelbgrünen Flocken aus, vermutlich ein Triazinderivat des Methylen-camphers.

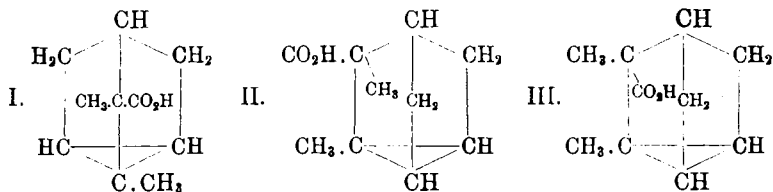
Versetzt man eine Lösung von Methylen-campher-essigsäure mit Diazobenzolsulfosäure, bei Gegenwart von Alkali, so wird die Lösung — die Kuppelung geht langsam vor sich — allmählich tief heidelbeerfarben. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Seide wird in diesem Bade hellweinrot, Wolle tief rostrot (Tango) gefärbt, Wolle kann die Flotte vollkommen ausziehen <sup>1)</sup>).

Arbeitet man analog mit »Phenyl-isocrotonsäure«, so erhält man mit Diazobenzolsulfosäure eine dunkelrotbraune Farbstofflösung, welche im sauren Bade Wolle gelb bis hell-orange anfärbt.

## 269. H. Rupe und W. Tomi: Eine isomere Teresantalsäure.

(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

In den alkoholischen Verseifungslaugen des ostindischen Sandelholzöles wurde etwa gleichzeitig von H. v. Soden und Fr. Müller<sup>2)</sup>, sowie von M. Guerbet<sup>3)</sup> die feste krystallisierende Teresantalsäure aufgefunden. Die Eigenschaften und Umsetzungen der Säure wurden von v. Soden und Müller schon recht genau studiert. Die Aufklärung über die Konstitution dieser interessanten Substanz verdanken wir Semmler und seinen Schülern<sup>4)</sup>. Diese Arbeiten wurden hauptsächlich mit den Umwandlungs- und Abbauprodukten der Säure, dem Santalolen und den Kohlenwasserstoffen, den Santenen, ausgeführt. Die Teresantalsäure besitzt demnach die Struktur einer tricyclischen Verbindung und zwar bevorzugt Semmler den »Campher«-Typus (I.).



<sup>1)</sup> Über Farbstoffe aus Formazylverbindungen vergl. Fichter und Schieß, B. 33, 747 [1901].

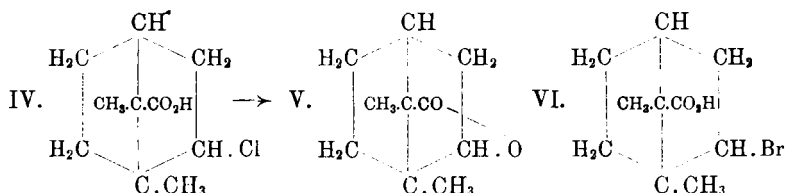
<sup>2)</sup> H. v. Soden und Fr. Müller, Ar. 238, 353 [1900].

<sup>3)</sup> M. Guerbet, C. r. 1900, I, 417.

<sup>4)</sup> Semmler und Bartelt, B. 40, 4465, 4594 [1907]; 41, 125, 385 [1908]. — Semmler, B. 43, 1893 [1910]. — Semmler und Zaar, B. 44, 462 [1911].

Da diese verhältnismäßig leicht zugängliche Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und ein starkes Drehungsvermögen besitzt, so interessierte sie uns als ein willkommenes Material für unsere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Drehungsvermögen. Wir beabsichtigten, die Teresantalsäure zu einfacheren Ringsystemen abzubauen, um die damit verbundenen Änderungen des optischen Drehungsvermögens zu studieren.

Schon v. Soden und Müller<sup>1)</sup> fanden, daß Teresantalsäure bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff eine Hydrochlor-teresantalsäure liefert (IV.), also ein Additionsprodukt; mit Alkalien<sup>2)</sup> entsteht daraus das Lacton der Oxy-dihydro-teresantalsäure (V.).



Unsere Absicht war nun, ausgehend von der Hydrochlorsäure, dieser Salzsäure abzuspalten, um zunächst zu einer ungesättigten Säure zu gelangen. Wegen des leichten Überganges in das Lacton, vor allem auch, weil sie sehr leicht die Carboxylgruppe verliert, erwies sich die freie Hydrochlorsäure als ein wenig günstiges Ausgangsmaterial; um so besser eignete sich für unsere Zwecke ihr Methyl-ester, den wir aus dem Teresantalsäureester (aus der Säure mit Dimethylsulfat und Alkali bequem zu erhalten) und Chlorwasserstoff darstellten. Zur Abspaltung von Salzsäure führte nur Erhitzen mit Anilin zum Ziele; außer einem später zu beschreibenden Anilin-Derivate erhielten wir dabei den Ester einer vollkommen gesättigten (Permanganat-beständigen), mit der Teresantalsäure isomeren Säure. Eine doppelte Bindung war also nicht entstanden, sondern aus dem dicyclischen System der Hydrochlorsäure hatte sich das tricyclische der Teresantalsäure zurückgebildet. Die neue Säure, die wir als »Iso-Teresantalsäure« bezeichnen, unterscheidet sich von der alten *n*-Teresantalsäure durch ein ganz bedeutend erhöhtes optisches Drehungsvermögen, ferner durch Löslichkeit, Krystallwassergehalt der Salze usw.

Fragt man sich, worauf die Isomerie der beiden Säuren beruht, so ist wegen ihres vollkommen gesättigten Charakters Struktur-Iso-

<sup>1)</sup> v. Soden und Müller, l. c. 375.

<sup>2)</sup> Wie wir fanden, auch mit Natriumcarbonat.

merie ausgeschlossen, beide besitzen offenbar das tricyclische Skelett. Betrachtet man die Formel I gewissermaßen plastisch als räumliches Gebilde, so sieht man, daß z. B. die Carboxylgruppe senkrecht auf der Ebene des Papiers (dem Beschauer zugewendet) stehen kann, sozusagen im Innern des von dem tricyclischen Körper umschlossenen Raumes. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe aber steht dann außerhalb dieses Raumes, vom Beschauer abgewendet. Nach der Addition von Chlorwasserstoff verschwindet die eine cyclische Bindung und die Ring-Kohlenstoffatome liegen jetzt in einer Ebene. Wird nun Salzsäure abgespalten und das tricyclische System zurückgebildet, so kann dabei eine neue Anordnung dieses letzteren erhalten werden, so nämlich, daß jetzt die  $\text{CH}_3$ -Gruppe (am Brücken-Kohlenstoffatom) diejenige Stellung einnimmt, welche vorher dem Carboxyl zukam. Das asymmetrische Kohlenstoffatom — dies ist eben das mittelständige Brücken-Kohlenstoffatom — wird in beiden Fällen sehr verschieden beeinflußt; dadurch kann der starke Unterschied des Drehungsvermögens erklärt werden. Nach Semmler kommt übrigens für die Teresantalsäure noch eine zweite Formel vom »Camphentypus« in Betracht (II.), welche unseres Erachtens auf Grund der Abbauprodukte ebenso wahrscheinlich ist wie Formel I. Geht man von dieser Formel aus, so liegen die Dinge ganz ähnlich, eher noch einfacher; in der Isomeren Form nehmen Carboxyl und Methyl die umgekehrte Stellung (III.) ein, wie in II. Eine vorhergehende Lösung der tricyclischen Bindung wäre allerdings in diesem zweiten Falle nicht nötig wie im ersten.

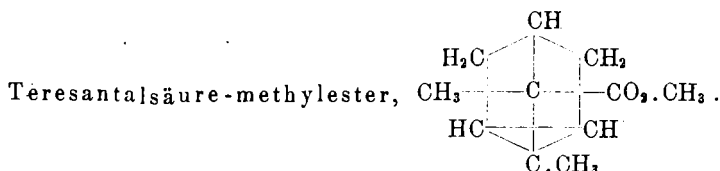
Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff entstehen zwei isomere Hydrochlorestere, eine feste, schön krystallisierende  $\alpha$ - und eine flüssige  $\beta$ -Verbindung. Wir verzichteten darauf, die letztere ganz rein darzustellen; es wäre jedenfalls schwierig gewesen, sie ganz von dem darin noch gelösten  $\alpha$ -Isomeren zu befreien. Die Teresantalsäure enthält in der Campher-Form 1, in der Camphen-Form 3 asymmetrische Kohlenstoffatome; da bei der Bildung des Hydrochloresters ein neuer asymmetrischer Komplex entsteht, so ist das Auftreten von zwei stereoisomeren Estern selbstverständlich. Wird aber durch Kochen mit Anilin die tricyclische Bindung wieder hergestellt, so muß aus beiden Hydrochlorestern der gleiche Isoester sich bilden, was auch tatsächlich der Fall ist. Läßt man ferner auf den Ester der Isosäure Salzsäure einwirken, so erhält man dasselbe Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrochlorestern.

Während der flüssige  $\beta$ -Hydrochlor-teresantalsäureester sich leicht mit Alkalien verseifen läßt, wobei, allerdings in nicht befriedigender Ausbeute, Iso-Teresantalsäure entsteht, so wird der feste  $\alpha$ -Ester

äußerst schwer verseift, ja er kann auf solche Weise sogar aus dem Gemisch der beiden Ester isoliert werden.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Teresantalsäure-ester erhält man den Hydrobromester. Auch in diesem Falle entsteht beim Abkühlen eine feste Form neben einer flüssigen. Da die Halogenwasserstoff-Abspaltung mit Anilin hier glatter verläuft, so wurde gewöhnlich der Hydrobromester zur Darstellung des Iso-Teresantalsäure-esters benutzt.

#### Experimenteller Teil.



Der Teresantalsäure-methylester wurde schon früher von Semmler und Bartelt<sup>1)</sup> aus teresantalsaurem Silber, durch Umsetzung mit Jodmethyl dargestellt. Um bequem größere Mengen des Esters zu gewinnen, versuchten wir die Alkohol-Salzsäure-Methode, doch entsteht hierbei viel Hydrochlor-teresantalsäureester; Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure spaltet Kohlensäure ab und liefert Kohlenwasserstoffe. Mit dem Chlorid der Säure machten wir folgende Erfahrungen:

#### Teresantalsäurechlorid.

Die ersten Versuche mit Hilfe von Thionylchlorid, das Chlorid der Teresantalsäure darzustellen, wurden mit einer Säure vom Schmp. 157° ausgeführt, die wir in diesem Reinheitsgrade<sup>2)</sup> direkt bezogen. Dabei stellten wir fest, daß auch bei Anwendung eines ziemlichen Überschusses von Thionylchlorid stets nur die Hälfte der angewendeten Teresantalsäure chloriert, die andere Hälfte dagegen unverändert zurückgewonnen wurde.

Man trägt 1 Mol. Teresantalsäure in 2 Mol. Thionylchlorid ein, wobei starke Salzsäure-Entwicklung stattfindet. Man läßt 12 Stunden stehen, entfernt das überschüssige Thionylchlorid bei 50° im Vakuum und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Das Chlorid bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck zwischen 100—104° siedet.

Die auf diese Weise hergestellte Substanz ist sehr wahrscheinlich nicht völlig rein (wie aus der später folgenden Beschreibung der

<sup>1)</sup> Semmler und Bartelt, B. 40, 3102 [1907].

<sup>2)</sup> Von Heine & Co. in Leipzig bezogen.

Darstellung des Teresantalsäureesters aus dem Chlorid hervorgeht), ein Teil der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure reagiert mit dem gebildeten Teresantalsäurechlorid, so daß nebenbei das Chlorid der Hydrochlor-teresantalsäure entsteht.

Es wurden auch Versuche mit  $2\frac{1}{2}$  und 3 Mol. Thionylchlorid mit gleichem Ergebnis ausgeführt. Später wiederholten wir den Versuch und benutzten dazu Teresantalsäure einer neuen Sendung. Da diese Säure technisches Produkt war, reinigten wir sie durch Destillation unter vermindertem Druck. Sie siedet unter 12 mm zwischen  $140-150^{\circ}$ . Nach zweimaliger Destillation ist sie völlig rein und verändert den Schmelzpunkt von  $155^{\circ}$  auch bei wiederholtem Destillieren nicht mehr. Durch Krystallisation kann die Säure nur mit großen Verlusten gereinigt werden, da sie in sämtlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Bei Verwendung einer derart gereinigten Säure wurde die ganze Menge in das Chlorid verwandelt.

#### Teresantalsäure-methylester.

Für die Darstellung des Teresantalsäureesters isolierten wir das Chlorid nicht, sondern gossen das nach 12-stündigem Stehen der Säure mit Thionylchlorid und Verjagen des letzteren im Vakuum erhaltene Reaktionsprodukt direkt in absoluten Methylalkohol. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Der so erhaltene Ester ist auch nach mehrmaliger Destillation stets halogenhaltig, was mit Sicherheit darauf schließen läßt, daß bei der Darstellung des Chlorids Hydrochlor-teresantalsäureester entstanden ist. Eine quantitative Trennung der beiden Ester durch Destillation ist uns in keinem Falle gelungen.

Weitere Versuche wurden mit Teresantalsäure und Phosphorpentachlorid angestellt.

Molekulare Mengen Phosphorpentachlorid und Teresantalsäure werden gemischt, wobei Verflüssigung erfolgt. Das Phosphoroxychlorid wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in absoluten Methylalkohol eingetragen. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Esters ist aber sehr gering und das Produkt halogenhaltig.

Wir versuchten dann die Darstellung des Teresantalsäureesters durch Umsetzung des Natriumsalzes der Teresantalsäure mit Phosphoroxychlorid und Behandlung des auf solche Weise erhaltenen Chlorids mit Methylalkohol.

2 Mol. Natriumsalz werden in wenig trockenem Benzol suspendiert und dazu 1 Mol. Phosphoroxychlorid gegeben. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad gießt man die Masse in absoluten Methylalkohol. Bei der Aufarbeitung erhält man bei der Destillation im Vakuum wieder halogen-

haltigen Teresantalsäureester, der durch mehrmalige Destillation nicht halogenfrei wird.

In befriedigender Ausbeute ließ sich der Ester nur durch Behandlung der Teresantalsäure mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten.

100 g Teresantalsäure werden in einer Auflösung von 57 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser gelöst. Man gibt alsdann 151 g Dimethylsulfat portionenweise unter kräftigem Umschütteln dazu, wobei starke Erwärmung erfolgt. Die Reaktion führt man durch halbstündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad zu Ende, wobei sich der Ester auf der wäßrigen Lösung als schwach gelbliches Öl abscheidet. Man trennt ihn nach dem Erkalten von der wäßrigen Lösung, äthert die alkoholische Lösung aus und vereinigt den Ätherauszug mit dem abgehobenen Ester. Nach dem Trocknen des rohen Esters mit Magnesiumsulfat wird er unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt des reinen Esters liegt unter 9 mm Druck bei 85—88°. Die Ausbeute beträgt 78—80 g. Der Körper bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Er ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Solvenzien. Die bei der Esterifizierung erhaltene alkalische Lösung enthält noch unveränderte Teresantalsäure, die man durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückgewinnen kann. Sie wurde stets zur Darstellung von weiteren Mengen Ester verwendet.

Polarisation des *n*-Teresantalsäure-methylesters.

$$d_4^{20} = 1.0305.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C	$\lambda_\alpha$
$\alpha$ . . . .	-49.66°	- 62.64°	- 73.98°	- 95.88°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	-48.19°	- 60.79°	- 71.79°	- 93.04°	1.93	44.85	679.0 <sup>1)</sup>
$[M]_{20}$ . . .	-86.74°	-109.42°	-129.22°	-167.47°	—	—	—

Polarisation des Teresantalsäure-esters in Benzol.

$$p = 10.0. \quad d_4^{20} = 0.8904.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C	$\lambda_\alpha$
$\alpha$ . . . .	- 4.49°	- 5.66°	- 6.71°	- 8.71°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	-50.43°	- 63.57°	- 75.36°	- 97.82°	1.94	47.39	678.0
$[M]_{20}$ . . .	-90.77°	-114.43°	-135.65°	-176.08°	—	—	—

Zur polarimetrischen Vergleichung wurde der Ester auch aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl dargestellt.

<sup>1)</sup> Für die Menthylester  $\lambda_\alpha$ : 684  $\mu$ ; vergl. Rupe, A. 409, 337 [1915].

20 g des gut getrockneten teresantalsauren Silbers werden in einem Scheidetrichter mit 40 g Jodmethyl durch Schütteln vermischt. Nach kurzer Zeit erfolgt eine schwache Erwärmung auf 30–35°. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen, äthert aus, destilliert den Äther und das überschüssige Jodmethyl ab und fraktioniert den Ester im Vakuum. Der Ester siedet unter 13 mm Druck bei 88.5–89.5°.

Polarisation des Teresantalsäure-esters aus dem Silbersalz.

$$d_4^{20} = 1.0306.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F–C	$\lambda_\alpha$
$\alpha$ . . . .	-49.68°	- 62.64°	- 74.08°	- 96.00°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	-48.20°	- 60.78°	- 71.88°	- 93.15°	1.93	44.95	679.6
$[M]_{20}$ . . .	-86.76°	-109.40°	-129.38°	-167.67°	—	—	—

Es ergibt sich daraus, daß bei der Veresterung mit Dimethylsulfat ein optisch vollkommen reiner Körper erhalten wird.

#### Hydrochlor-teresantalsäure-methylester (Formel IV).

Die Darstellung dieses Körpers aus Hydrochlor-teresantalsäure <sup>1)</sup> bereitete große Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Veresterungsmethoden sehr schlechte Ausbeuten liefern. Das einzig in Betracht kommende gute Verfahren beruht auf der Behandlung des Teresantalsäure-methylesters mit gasförmiger trockner Salzsäure.

In eine Lösung von 15 g Teresantalsäure-methylester in 40 ccm Methylalkohol <sup>2)</sup> wird unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt dann 24 Stunden in der Kälte stehen, gießt auf Eis, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat. Da der Hydrochlor-teresantalsäure-methylester leicht Salzsäure abspaltet, destillierten wir den Äther im Wasserbad bei 50–60° ab und verjagten die letzten Spuren sowie eventuell geringe Mengen von Methylalkohol und Salzsäure unter Evakuieren bei 50–60°. Unter vermindertem Druck kann die Verbindung nicht destilliert werden, da sie sich, wie zahlreiche Versuche zeigten, dabei allmählich in ein Gemisch von Iso-Teresantalsäure-ester (s. weiter unten) und Teresantalsäure ester umwandelt. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck geht die Salzsäure-Abspaltung bedeutend schneller vor sich. Schon nach zweimaliger Destillation von 15 g Hydrochlor-teresantalsäure-ester erhielten wir eine Drehung von  $[\alpha]_D = -100.26^\circ$ .

<sup>1)</sup> F. Müller, Ar. 238, 375 [1900].

<sup>2)</sup> Das Lösen in Methylalkohol ist, wie sich später zeigte, ganz unnötig.

Das Gemisch der beiden Hydrochlorester hat  $[\alpha]_D = -21.62^\circ$ , Iso-Teresantalester  $[\alpha]_D = -102.6^\circ$ .

Bei dieser Salzsäure-Anlagerung an Teresantalester entstehen nun zwei isomere Hydrochlorester, von denen der eine fest und der andere flüssig ist. Kühlt man nämlich den rohen Hydrochlorester auf  $0^\circ$  ab, so erstarrt ein Teil und kann unter Eiskühlung abgenutscht werden. So erhielten wir aus 52 g rohem Hydrochlorester 40 g flüssige Anteile und ca. 12 g eines festen weißen Körpers. Aus dem abgesogenen flüssigen Anteil kann durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen noch mehr von der festen Form erhalten werden. Letztere wurde dann auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in prächtigen weißen Blättchen, die bei  $68^\circ$  schmelzen und einen campherartigen Geruch besitzen.

Bei Zimmertemperatur flüssiges Gemisch der beiden Ester.

0.2420 g Sbst.: 0.1601 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2Cl$ . Ber. Cl 16.39. Gef. Cl 16.37.

Fester  $\alpha$ -Hydrochlorester.

0.1344 g Sbst.: 0.3002 g  $CO_2$ , 0.0927 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}O_2Cl$ . Ber. C 60.97, H 7.83.

Gef. „ 60.91, „ 7.73.

0.1117 g Sbst.: 0.0752 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2Cl$ . Ber. Cl 16.39. Gef. Cl 16.56.

Der  $\alpha$ -Hydrochlorester ist auch unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillierbar, er siedet unter 10 mm Druck zwischen  $125-127^\circ$ . Der flüssige  $\beta$ -Hydrochlorester riecht ähnlich wie Teresantsäureester. Er ist löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie auch der  $\alpha$ -Hydrochlorester.

Polarisation des festen  $\alpha$ -Hydrochloresters in Benzol.

$p = 10.0$ .  $d_4^{20} = 0.8997$ .

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F-C	$\lambda_\alpha$
$\alpha$ . . . .	+ 0.65°	+ 0.83°	+ 0.94°	+ 1.29°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	+ 7.22°	+ 9.22°	+ 10.45°	+ 14.33°	1.98	7.11	655.0
$[M]_{20}$ . . .	+15.63°	+19.96°	+22.62°	+31.02°	—	—	—

Hydrobrom-teresantsäure-methylester.

Für die Darstellung des weiter unten beschriebenen Esters der Iso-Teresantsäure stellten wir uns den Hydrobromester dar, da sich die Bromwasserstoff Abspaltung mit Anilin viel glatter vollzieht als die Salzsäure-Abspaltung aus dem Hydrochlorester.



20 g Teresantalsäure-methylester werden (ohne Anwendung eines Lösungsmittels) unter Eiskühlung mit gasförmigem, über Bromcalcium getrocknetem Bromwasserstoff vollständig gesättigt. Man läßt dann 12 Stunden stehen, gießt das Reaktionsprodukt in Eiswasser und äthert aus. Dann wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther bei 50—60° abdestilliert. Der rohe Hydrobromester bildet eine schwach gelbe, dicke Flüssigkeit vom Geruch des Teresantalsäureesters. Unter vermindertem Druck kann er ohne Zersetzung nicht destilliert werden, doch geht aus der Halogenbestimmung des rohen Esters hervor, daß ein reiner Körper entstanden ist.

0.1768 g Sbst.: 0.1286 g AgBr.

$C_{11}H_{17}O_2Br$ . Ber. Br 30.65. Gef. Br 30.87.

Kühlt man frisch bereiteten Hydrobromester auf  $-10^\circ$  ab, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der sich unter Kühlung absaugen läßt, er wird jedoch sehr rasch an der Luft braun, zerfließt bei  $20^\circ$  und läßt sich nicht krystallisieren.

#### Iso-Teresantalsäure-methylester.

20 g Hydrobrom-teresantalsäureester (von dem in der Kälte sich ausscheidenden festen Körper war nicht abgetrennt worden) werden mit 20 g Anilin  $\frac{1}{2}$  Stunde im Ölbad auf 200—210° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches erstarrt der Kolbeninhalt zum größten Teil unter Abscheidung von Anilinbromhydrat. Man trägt die Masse in verdünnte kalte Schwefelsäure ein, um das überschüssige Anilin zu lösen, äthert das entbromte Produkt aus, wäscht mit Soda und trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein rotes dickes Öl, das unter vermindertem Druck destilliert wird. Bei der ersten Destillation fängt man den unter 12 mm zwischen 90—115° siedenden Anteil auf. Der im Kolben bleibende Rückstand bildet eine zähe rote Masse. Bei der zweiten Destillation geht der größte Teil unter 12 mm Druck zwischen 100—104° über, ist aber noch etwas halogenhaltig. Völlig halogenfrei erhält man den Körper erst nach 3—4-maliger Destillation aus einem Claisen-Kolben, in dessen zweites Rohr Glasperlen gefüllt wurden. Der Siedepunkt der ganz reinen Verbindung liegt unter 10 mm Druck bei 93.5—94.5°. Der Ester bildet eine farblose Flüssigkeit, die den Geruch des Teresantalsäure-esters besitzt. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

0.1595 g Sbst.: 0.4301 g  $CO_2$ , 0.1241 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}O_2$ . Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 73.54, » 8.72.

Eine Probe des Hydrobrom-teresantalsäure-esters, der durch starkes Abkühlen und Absaugen in der Kälte von der festen Verbindung

größtenteils befreit worden war, lieferte nach der Behandlung mit Anilin einen Ester von  $[\alpha]_D = -104.63$ — $-107.44^\circ$ , während das nicht weiter behandelte Hydrobromid (also das Gemisch) einen Ester von  $[\alpha]_D = -108.50^\circ$  ergab; diese letztere Zahl stimmt fast genau überein mit der Polarisation eines Esters, der aus der freien Iso-Teresantalsäure über das Silbersalz erhalten worden war (s. unten).

Polarisation des Iso-Teresantalsäure-methylesters.

$$d_4^{20} = 1.0264.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F - C
$\alpha$ . . . . .	- 83.47°	-107.40°	-128.60°	-171.78°	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . . . .	- 81.32°	-104.63°	-125.29°	-167.37°	2.05	86.05
$[M]_{20}$ . . . . .	-146.38°	-188.33°	-225.52°	-301.27°	—	—

Auch dieser Ester wurde noch aus dem Silbersalz der weiter unten beschriebenen Iso-Teresantalsäure durch Umsetzung mit Jodmethyl dargestellt. Zu erwähnen ist noch, daß sich das Silbersalz der Iso-Säure am Licht bedeutend schneller violett färbt als das Silbersalz der Teresantalsäure; der so erhaltene Methylester der Iso-Säure siedet unter 10 mm Druck bei 91—92°.

Polarisation des Iso-Teresantalsäure-esters aus dem Silbersalz.

$$d_4^{20} = 1.0269.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F - C	$\lambda \alpha$
$\alpha$ . . . . .	- 86.72°	-111.60°	-133.76°	-178.88°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . . . .	- 84.51°	-108.75°	-130.34°	-174.31°	2.06	89.80	641
$[M]_{20}$ . . . . .	-152.12°	-195.75°	-234.61°	-313.76°	—	—	—

Da diese Drehungen etwas höher liegen als die des direkt erhaltenen Esters, so geht daraus hervor, daß die Darstellung aus der Säure über das Silbersalz eine Reinigung bedeutet. Vielleicht enthielt der zuerst erhaltene Ester noch eine Spur Chlor.

Auch aus dem festen  $\alpha$ -Hydrochlor-teresantalester wurde mit Anilin derselbe Iso-Ester gewonnen.

12 g reiner fester Hydrochlor-teresantalsäure-ester werden mit 12 g Anilin nach der oben beschriebenen Weise behandelt.

Der auf solche Weise gewonnene Ester siedet im Vakuum unter 12 mm zwischen 94—96° und besitzt den Geruch des Teresantalsäure-esters.

Polarisation des Iso-Teresantalsäure-esters aus dem  
 $\alpha$ -Hydrochlorester.

$$d_4^{20} = 1.0272.$$

Polarisation	C	D	E	•F	$\frac{F}{C}$	F—C
$\alpha$ . . . . .	- 82.38°	-105.54°	-126.38°	-168.76°	—	—
$[\alpha]_{20}^{\circ}$ . . . . .	- 80.19°	-102.64°	-123.03°	-164.29°	2.04	84.10
$[M]_{20}^{\circ}$ . . . . .	-144.34°	-184.75°	-221.45°	-295.72°	—	—

0.1703 g Sbst.: 0.4560 g CO<sub>2</sub>, 0.1329 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 73.03, » 8.73.

Wird das flüssige Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrochlorester mit Anilin behandelt, so wird ein Iso-Teresantalester von geringerer Drehung erhalten:  $[\alpha]_D^{20} = -91.00^\circ$ . Dies rührt davon her, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung hier — besonders bei dem  $\beta$ -Ester — schwieriger erfolgt als mit dem Hydrobromester. Der niedriger drehende Körper enthält sicher etwas Teresantalsäure-ester.

Iso-Teresantalsäure.

18 g des Iso-Esters werden 3 Stunden mit 80 ccm alkoholischem Kali<sup>1)</sup> unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man in Wasser und äthert geringe Mengen unverseiften Esters aus. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein voluminöser weißer Niederschlag der neuen Säure ausscheidet. Er wird abgenutscht und nach dem Waschen mit Wasser auf Ton getrocknet. Alsdann destilliert man die Säure im Vakuum. Sie siedet unter 12 mm zwischen 145—155°. Sie bildet eine weiße krystallinische Masse vom Schmp. 141.5°. Auch nach mehrmaliger Destillation im Vakuum blieb der Schmelzpunkt von 141.5° konstant, während der Schmelzpunkt der *n*-Säure bei 155° liegt. Gegenüber Kaliumpermanganat zeigt die neue Säure die gleiche große Beständigkeit wie die *n*-Teresantalsäure.

0.1520 g Sbst.: 0.4022 g CO<sub>2</sub>, 0.1163 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 72.16, » 8.57.

<sup>1)</sup> 1 Tl. KOH in 3 Tln. CH<sub>3</sub>.OH.

## Polarisation der Iso-Teresantalsäure in Benzol.

$$p = 10.0. \quad d_4^{20} = 0.8943.$$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F-C	$\lambda\alpha$
$\alpha$ . . . .	- 8.88°	- 11.41°	- 13.63°	- 18.29°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	- 99.29°	-127.58°	-152.41°	-204.52°	2.05	105.33	640
$[M]_{20}$ . . .	-164.82°	-211.78°	-253.00°	-339.50°	—	—	—

Um die optischen Eigenschaften der neuen Iso-Säure mit denen der Teresantalsäure selbst vergleichen zu können, stellten wir die gewöhnliche Teresantalsäure ebenfalls aus dem Methylester durch Verseifung mit alkoholischem Kali dar. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum erhielten wir stets ein Präparat vom Schmp. 155°.

## Polarisation der Teresantalsäure in Benzol.

$$p = 10.0. \quad d_4^{20} = 0.8942.$$

Polarisation	G	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F-C	$\lambda\alpha$
$\alpha$ . . . .	- 5.44°	- 6.85°	- 8.10°	- 10.53°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	- 60.84°	- 76.60°	- 91.70°	-117.76°	1.94	56.92	684.7
$[M]_{20}$ . . .	-100.99°	-127.16°	-152.22°	-195.48°	—	—	—

Versuche zur Verseifung des festen  $\alpha$ -Hydrochloresters.

1 g fester  $\alpha$ -Hydrochlorester wurde 3 Stunden mit 50 ccm alkoholischem Kali gekocht. Man gießt in Wasser, wobei sich eine Fällung ausscheidet, die noch stark halogenhaltig ist (also unangegriffenen Hydrochlorester enthält). Die alkalische Lösung wird angesäuert, wobei nur äußerst geringe Mengen einer Säure ausfallen. Die Säure ist halogenfrei und kann auch aus viel Wasser krystallisiert werden. Schmp. 141.5°, also Iso-Säure. Die Säure gibt mit reiner Iso-Säure einen Mischschmelzpunkt von 141.5°.

## Löslichkeit der beiden Säuren in Wasser.

Je 0.2 g fein gepulverte Säure wurden gleichzeitig mit 20 ccm Wasser 2 Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Absaugen des Unge lösten wurde der Gehalt der Filtrate an gelöster Säure durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (mit Phenolphthalein) ermittelt.

n-Teresantalsäure: 1 g löslich in 1274 ccm H<sub>2</sub>O von Zimmertemperatur,

i-Teresantalsäure: 1 g » » 961 » » » » »

Zum Vergleiche wurden einige Salze der beiden isomeren Teresantalsäuren dargestellt durch Kochen ihrer wäßrigen Lösung mit den betreffenden Carbonaten und Eindampfen der Filtrate bis zur beginnenden Krystallisation.

I. *n*-Teresantalsäure.

Calciumsalz. Das lufttrockne Salz enthält  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  zersetzt sich die Substanz unter Braunfärbung.

0.2172 g Sbst.: 0.0309 g CaO.

$C_{20}H_{26}O_4Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Ca 10.09. Gef. Ca 10.17.

Strontiumsalz, enthält lufttrocken  $5\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ .

0.2146 g Sbst.: 0.0758 g  $SrSO_4$ .

$C_{20}H_{26}O_4Sr + 5\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Ber. Sr 16.94. Gef. Sr 16.82.

Bariumsalz, enthält lufttrockne 6 Mol.  $H_2O$ .

0.1684 g Sbst.: 0.0681 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{26}O_4Ba + 6H_2O$ . Ber. Ba 23.87. Gef. Ba 23.81.

## II. Iso-Teresantalsäure.

Calciumsalz, enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

$C_{20}H_{26}O_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Ca 10.57. Gef. Ca 10.50.

Strontiumsalz, enthält  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

0.2082 g Sbst.: 0.0864 g  $SrSO_4$ .

$C_{20}H_{26}O_4Sr + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Sr 19.70. Gef. Sr 19.78.

Bariumsalz, enthält  $6\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

0.1508 g Sbst.: 0.0604 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{26}O_4Ba + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Ba 23.51. Gef. Ba 23.54.

Verhalten der beiden Säuren beim Erhitzen mit Chinolin oder Anilin.

5 g Teresantalsäure vom Schmp.  $155^{\circ}$  werden mit 20 g Chinolin  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht; dabei färbt sich der Inhalt des Kölbchens allmählich dunkel. Man gießt nun in kalte verdünnte Schwefelsäure, filtriert die ausgeschiedene Säure ab, trocknet sie auf Ton und destilliert sie alsdann im Vakuum. Der Schmelzpunkt beträgt  $154^{\circ}$ . Ein anderer gleicher Versuch wurde mit Anilin ausgeführt. Die zurückgewonnene Säure zeigte jedoch wieder den Schmp.  $154^{\circ}$ , in beiden Fällen hatte also die Säure keine Veränderung erlitten. Behandelt man die Iso-Säure vom Schmp.  $141.5^{\circ}$  auf dieselbe Weise mit Chinolin oder Anilin, so scheidet sich beim Eintragen des Reaktionsproduktes in verdünnte Schwefelsäure ein Öl aus. Es wird mit Äther extrahiert, der Äther getrocknet und verdampft. Es hinterbleibt eine halb feste bräunliche Masse, die intensiv nach Santen riecht, und die behufs Trennung von flüssigen Anteilen auf Ton gestrichen wird. Die zurückbleibende Säure destilliert man im Vakuum; sie zeigt den Schmp.  $155^{\circ}$  gleich dem der gewöhnlichen Teresantalsäure. Während also die *n*-Teresantalsäure bei der Siedetemperatur des Chinolins oder Anilins beständig ist, erfährt die Iso-Säure unter denselben Bedingungen eine teilweise Umlagerung in die *n*-Säure, daneben wird sie aber auch unter  $CO_2$ -Abspaltung zersetzt.

Verseifung des Hydrochloresters (Gemisch der beiden Ester)  
mit alkoholischem Kali.

6 g Hydrochlorester-Gemisch werden mit 25 ccm alkoholischem Kali 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, wobei sich fester  $\alpha$ -Hydrochlorester ausscheidet. Man filtriert ihn ab und reinigt ihn durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Schmp. 68°. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die ausgefallene Säure wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Man destilliert sie alsdann im Vakuum. Unter 12 mm destilliert sie zwischen 145—155°; ihr Schmelzpunkt liegt bei 141.1°, es ist also Iso-Säure entstanden.

Wir lassen noch eine tabellarische Zusammenstellung der Drehungen der isomeren Ester und Säuren folgen; obgleich die Werte für die neuen Iso-Ester, je nach der Darstellungsweise, etwas divergieren, so ist doch an der Identität dieser Substanzen nicht zu zweifeln angesichts der großen Unterschiede gegenüber der Drehung des *n*-Teresantalsäure-esters.

[illegible]

Man sieht daraus, daß die Kurven der Rotationsdispersionen der *n*-Teresantsäure und ihres Esters einerseits, der Iso-Säure und ihres Esters andererseits zwei verschiedene Typen bilden, deren charakteristische Wellenlängen rund 40  $\mu$  von einander verschieden sind.

Im Folgenden seien noch einige Versuche erwähnt, welche noch nicht als vollkommen abgeschlossen betrachtet werden können<sup>1)</sup>.

Teresantalsäure-ester-Dibromid (Dibrom-dihydr-otere-  
santalsäure-methylester).

Läßt man zu durch Eis gut gekühltem Teresantalsäure-methyl-ester langsam Brom tropfen, so wird das Halogen anfangs rasch und unter Zischen aufgenommen, wobei eine nur sehr schwache Bromwasserstoff-Entwicklung wahrgenommen werden kann. Später verläuft die Bromabsorption langsamer. Sind 2 Atome Brom eingetragen, so läßt man noch einige Stunden stehen, wäscht mit

1) Sie können erst nach dem Kriege fortgesetzt werden, wenn wieder Ausgangsmaterial erhalten werden kann.

Bisulfitlösung, nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser gründlich durch, trocknet mit Magnesiumsulfat und verjagt den Äther im Vakuum. Da das zurückbleibende schwach gelbe Öl nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht fest wurde und sich nicht destillieren ließ, wurde eine Analyse ausgeführt; sie stimmte annähernd auf ein Dibromid.

0.1536 g Sbst.: 0.1624 g AgBr.

$C_{11}H_{16}O_4Br_2$ . Ber. Br 47.06. Gef. Br 45.00.

Versuche, mit Hilfe von alkoholischem Kali aus diesem Körper das Brom herauszunehmen, ergaben kein klares Bild des hierbei sich abspielenden Vorganges, die Reaktion scheint ziemlich kompliziert zu verlaufen.

#### Reduktion des Hydrobrom-teresantalsäure-esters.

10 g Hydrobrom-teresantalsäure-methylester wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, allmählich mit 25 g Zinkstaub verrührt; die Temperatur stieg dabei auf 40—45°. Nachdem noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde ausgeäthert und der Lösung die Essigsäure durch Ausschütteln mit Bicarbonat entzogen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers erwies sich das Reaktionsprodukt als ganz halogenfrei; durch Destillation unter vermindertem Druck konnte eine einheitliche Substanz nicht erhalten werden, deshalb wurde die ganze Menge durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Hierbei wurde eine Säure erhalten, die nach der Reinigung den Schmp. 141.5° besaß, mithin Iso-Teresantalsäure war. Eine Reduktion hatte also nicht stattgefunden, sondern es war bloß Bromwasserstoff abgespalten worden.

Bei der Aufarbeitung des Einwirkungsproduktes von Anilin auf Hydrochlor- oder Hydrobrom-teresantalsäure-ester bleibt nach dem Abdestillieren des rohen Esters der Iso-Teresantalsäure eine rote, klebrige, harzartige Masse im Kolben zurück; so unerfreulich diese Substanz aussieht, so läßt sie sich doch durch Destillation unter vermindertem Druck leicht reinigen, wobei nur wenig Harzrückstand bleibt. Unter 11.5 mm Druck ging bei der ersten Destillation die Substanz von 195—200° über, bei der zweiten und dritten Destillation zeigte sie den Sdp. 204—205° unter 11 mm. Schwach gelbes, sehr dickes und zähflüssiges Öl, frei von Halogenen.

0.1923 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{16}H_{19}ON$ . Ber. N 5.81. Gef. N 5.92.

Die beste Ausbeute an diesem Körper wurde erzielt, als 10 g Hydrobromester mit 10 g Anilin während 2 Stdn. auf 200—205° erwärmt wurden. Nach der Analyse ist hier also ein Teresantalsäure-anilid entstanden.

Bei der Destillation dieses Körpers ging in den Vorlauf eine Substanz, welche fest wurde und einen starken, campherartigen Geruch besaß; man trennte sie zweckmäßig von dem rohen Anilide durch Destillation mit Wasserdampf. Sie ließ sich, nach dem Abpressen auf Ton, aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildete dann weiße Plättchen, welche unscharf bei 187—190° schmolzen. Zur Analyse und genaueren Untersuchung reichte das Material nicht. Hydrochlor-teresantalsäure schmilzt bei 197°; doch ist unsere Substanz mit dieser Säure zweifellos nicht identisch, da sie in Soda in der Kälte nicht löslich ist.

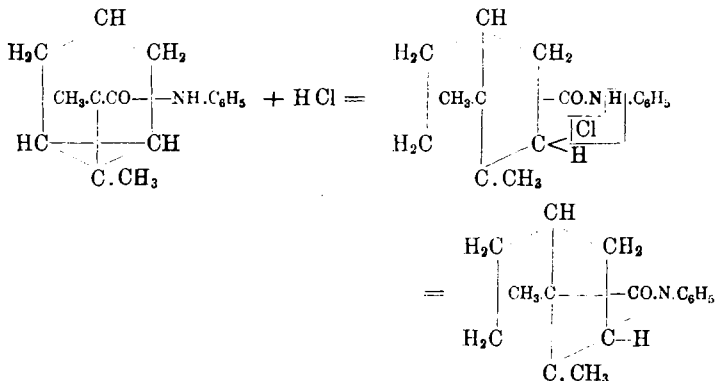
Das Anilid wurde mit einer Mischung von 4 Tln. roher Salzsäure und ein Tl. Wasser und soviel Alkohol, daß alles in Lösung geht, während einer halben Stunde gekocht. Versetzte man dann die rote Lösung nach dem Erkalten mit Wasser, so fiel ein rötliches Öl aus, das beim Stehen, rasch nach Animpfen mit einigen Krystallen, zu weißen Blättchen erstarrte. Sie wurden nach dem Absaugen umkrystallisiert, indem sie auf dem Wasserbade mit etwas Wasser zum Schmelzen erwärmt und dann durch Zusatz von Alkohol zur Lösung gebracht wurden. Große, kreideweiße Spieße, zu Platten vereinigt. Schmp. 84—86°.

0.1735 g Sbst.: 0.5079 g CO<sub>2</sub><sup>1)</sup>, 0.2417 g Sbst.: 0.1090 g H<sub>2</sub>O. — 0.1618 g Sbst.: 8.85 ccm N (15°, 732.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 79.57, H 7.93, N 5.82.

Gef. » 79.84, » 7.82, » 6.02.

Gemäß der Analyse ist hier ein dem oben beschriebenen Anilid isomerer Körper entstanden. Das Nächstliegende wäre die Annahme, es habe sich bei dem Kochen mit Salzsäure Chlorwasserstoff angelagert unter Öffnung der einen cyclischen Bindung, worauf unter Wiederabsplaltung von Chlorwasserstoff eine Ringbildung mit Hilfe des Imidwasserstoffes des Anilids eintrat:



<sup>1)</sup> Der Körper ist sehr schwer verbrennlich. Die Analyse wurde von Hrn. stud. phil. Kägi mit feuchtem Sauerstoff ausgeführt.



Da aber der gleiche neue Körper, nur weniger glatt, beim Kochen des Anilids mit alkoholischer (40-prozentiger) Schwefelsäure sich bildet — die Ausbeute ist nach diesem Verfahren weniger gut —, so erfolgt entweder intermediär eine Anlagerung von Wasser, oder aber der Anilinrest addiert sich selbst an die zweite cyclische Bindung.

## 270. Oskar Baudisch und Arthur Baron Hoschek: Über die Autoxydation von Indolen im Tageslicht.

(Eingegangen am 17. Oktober 1916.)

Die vorliegende Arbeit wurde von dem einen von uns (O. Baudisch) in den Frühjahrsferien 1913 in Bologna begonnen. Es kamen die von den beiden Chemikern Ciamician und Silber im Herbst des Jahres 1912 angesetzten Belichtungsflaschen, welche  $\alpha$ -Methyl-indol in einer Sauerstoff-Atmosphäre enthielten, zur Verarbeitung. Dann übernahm Hr. Baron Hoschek<sup>1)</sup> unter meiner Leitung diese Arbeit und führte sie schließlich im Verlaufe des ersten Kriegsjahres in Graz allein zu Ende.

Bei den von uns angesetzten Belichtungsversuchen wurde immer folgendermaßen vorgegangen:

Je 5 g  $\alpha$ -Methyl-indol wurden in 200 ccm destilliertem Wasser in möglichst hellen Rundkolben suspendiert, worauf Sauerstoff durch die capillar ausgezogenen Flaschenhalse bis zur vollständigen Verdrängung der Kolbenluft eingeleitet wurde. Die Capillaren wurden nun zugeschmolzen und die Flaschen an sonnenreichen Plätzen aufgestellt.

Nachdem wir sowohl in Bologna, als auch auf dem Chemiegebäude in Zürich und ferner in Davos am Schatzalp-Sanatorium<sup>2)</sup> solche Belichtungskolben aufgestellt hatten, so konnten wir über die Intensität der Strahlenwirkung Vergleiche anstellen. Es zeigte sich mit auffallender

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissertat., Univ. Zürich, 1915.— Hr. Prof. Dr. G. Ciamician und Hr. Dr. P. Silber danke ich für die freundliche Aufnahme und die lebenswürdige Gastfreundschaft. Später hat auch Hr. Arth. Baron Hoschek in den Osterferien bei den genannten Herren freundliche Aufnahme gefunden.

Oskar Baudisch.

<sup>2)</sup> 10 Kolben waren am Schatzalp-Sanatorium (oberhalb Davos) während der Monate November bis Januar 1914 aufgestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Verwaltung des Sanatoriums, besonders aber den HHrn. Dr. med. Neumann und Dr. med. Real, bestens zu danken. Es wurde am Dach des Schatzalp-Sanatoriums eine praktische Einrichtung zur Anbringung der Belichtungskolben gebaut. Über andere Belichtungsergebnisse der intensiv wirkenden Höhen Sonne am Schatzalp-Sanatorium werde ich später berichten.

Oskar Baudisch