

erstarre Rückstand, durch Auslaugen mit kaltem Aether von einer röthlichen, schmierigen Substanz befreit, krystallisirt aus Aether in in flachen, schwach gelblichen Nadeln, die sich allmählich grünlich färben.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4O_3$ .

|           |         |        |
|-----------|---------|--------|
| Procente: | C 53.57 | H 3.57 |
| Gef. » »  | 53.39   | 3.81.  |

Schmelzpunkt  $87^\circ$ . Die Verbindung löst sich in Soda unter Aufbrausen. Nach Erwärmen und Ansäuern entzieht Aether eine krystallisirende Säure, welche bei  $137-138^\circ$  schmilzt und in alkalischer Lösung Permanganat augenblicklich entfärbt; unzweifelhaft dieselbe Glutaconsäure, von welcher ausgegangen wurde.

#### 165. Robert Hirsch: Zur Zerlegung des Zimmtsäuredibromids in die optisch-activen Modificationen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich eine Reihe von Salzen des Zimmtsäuredibromids sowohl mit einfacheren aromatischen Basen (Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Chinolin, Pyridin und Piperidin) als mit optisch-activen Alkaloïden (Cinchonin, Brucin, Conchinin, Cinchonidin u. A.<sup>1)</sup>) untersucht. Die Absicht bei dieser Arbeit ging dahin:

1. zu sehen, ob auch nicht optisch-inactive Basen eine Zerlegung des inactiven Zimmtsäuredibromids in die activen Componenten zu bewerkstelligen vermöchten, wenn nicht an sich, so

2. etwa dadurch, dass eine kleine Menge ihres Salzes mit der activen Säuremodification in die Salzlösung eingemischt wird;

3. ob und welche andere Alkaloïde sich zur Trennung eignen, und etwa mit Vortheil an Stelle des wegen seiner Giftigkeit für die Laboratoriumspraxis nicht sehr angenehmen Strychnins<sup>2)</sup> Verwendung finden könnten.

Die Untersuchung hat ergeben, dass vom Zimmtsäuredibromid eine grosse Zahl meist schön krystallisirter, oft messbarer, Salze erhältlich ist. Die Salze der obengenannten Basen sind meist so zusammengesetzt, dass auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Base auch dann kommt, wenn

<sup>1)</sup> Die Salze von Nicotin, Morphin, Narcotin, Chinin und Cocaïn krystallisirten entweder nicht oder mangelhaft, und wurden daher nicht näher untersucht.

<sup>2)</sup> L. Meyer, diese Berichte 25, 3121; Liebermann, diese Berichte 26, 245, 285, 1662; Liebermann und Hartmann, daselbst 26, 1664.

letztere wie bei den in Rede stehenden Alkaloïden 2 Stickstoffatome enthält und selbst wenn die Menge der Säure beträchtlich über das Verhältniss 1 : 1 hinaus angewendet wird. Nur beim Pyridin wurde ein saures Salz, beim Toluidin und Piperidin ausser den neutralen auch die sauren Salze aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base beobachtet.

Eine Trennung des Zimmtsäuredibromids in die optisch Activen durch Aussäen aus optisch-activer Säure dargestellten Salzes gelang bei Anwendung optisch-inactiver Basen nicht. Es kann dabei allerdings nicht behauptet werden, dass diese Versuche, bei denen in der viel auf das Treffen günstiger Verhältnisse ankommt, bereits erschöpfend durchgeführt wären.

Von den optisch-activen Alkaloïden bewirkte eine ganze Anzahl die Zerlegung mehr oder weniger gut.

Das Cinchonin, über welches in der Zwischenzeit bereits Erlenmeyer<sup>1)</sup> Mittheilung gemacht hat, gab nur den von diesem Chemiker bereits angegebenen, nicht besonders günstigen Erfolg. Besser verhielt sich das Brucin; sehr gute Resultate lieferte aber das Cinchonidin, so dass mittels desselben bei der Billigkeit und Ungiftigkeit des Materials die oben erwähnte Schwierigkeit für die vorliegende Säure behoben ist. Zugleich stellte es sich heraus, dass das optische Vorzeichen des angewendeten Alkaloïds keineswegs die Ausscheidung des Salzes der Säure von entgegengesetztem Vorzeichen bedingt, vielmehr auch häufig der umgekehrte Fall eintritt. So scheidet das stark linksdrehende Cinchonidin in Benzollösung das Salz der linksdrehenden Säure zuerst aus. Die Anreicherung des Drehungsvermögens wurde zum Theil durch wiederholte partielle Salzbildung, wie sie Liebermann mit so grossem Erfolg mittels Strychnin bewerkstelligt hat, ausgeführt, zum Theil auch nach dem Vorgang von Erlenmeyer durch Umkrystallisiren oder Auskochen der Salze mit Alkohol oder Benzol. Das von Liebermann angegebene Maximaldrehungsvermögen der Säure konnte nicht überschritten werden.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens und für die Analyse wurden die Salze stets aus Alkohol resp. Benzol umkrystallisirt, was sie gut vertragen.

Bei allen Versuchen wurde ausser der Elementaranalyse die quantitative Zerlegung der Salze in die Säure und Base in der von Liebermann angegebenen Weise vorgenommen; die zu polarisirende Säure wurde stets auf ihr Freisein von Alkaloïd geprüft. Die Salze der optisch-activen Säuren glichen in allen Fällen denen der activen Säuren sehr, und zeigten namentlich die gleichen Schmelzpunkte resp. Zersetzungspunkte.

---

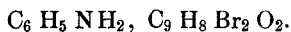
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1659.

Die Salze des Zimmtsäuredibromids mit den nachstehenden inactiven Basen wurden aus absolut alkoholischer Lösung erhalten mit Ausnahme des Anilinsalzes, welches aus Benzollösung dargestellt wurde; ferner wurde das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylaminsalz aus Benzol umkrystallisirt.

Ausser dem Mischungsverhältniss von Säure und Base spielt die Menge des Lösungsmittels eine grosse Rolle für die Gewinnung der Salze. Im Allgemeinen wurde bei der Darstellung so verfahren, dass Säure und Base jede für sich in dem in der Kälte erreichbaren Minimum von Alkohol resp. Benzol gelöst wurden.

Die näheren Details bezüglich der Menge des Lösungsmittels, der davon abhängigen Menge des ausgeschiedenen Salzes, der Krystallmessungen der Salze u. dergl. werde ich in meiner Dissertation angeben.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Anilin,



In Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmp.  $112^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 44.88, H 3.74, N 3.49.

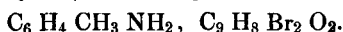
Gef. » » 44.7, » 4.02, » 3.56.

Bei der Zerlegung gefunden:

Ber. Procente: Säure 76.8, Base 23.2.

Gef. » » 76.7, » 23.1.

Neutrales Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures *p*-Toluidin,



Aus gleichen Molekülen von Säure und Base in absolutem Alkohol. Mikroskopische Kryställchen vom Schmp.  $130^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 46.26, H 4.09, N 3.37.

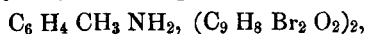
Gef. » » 45.96, » 4.38, » 3.32.

Die Zerlegung ergab:

Ber. Procente: Säure 74.2, Base 25.8.

Gef. » » 74.1, » 25.7.

Saures phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures *p*-Toluidin,



aus 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base in absolut. Alkohol. Schmelzpunkt  $133^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 44.24, N 1.93.

Gef. » » 44.15, » 2.18.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 85.2, Base 14.8.

Gef. » » 85.0, » 14.7.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Chinolin,  $C_9H_7N, C_9H_8Br_2O_2$

Grosse durchsichtige Krystalle, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind und bei  $118^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 36.6, N 3.2.  
Gef. » » 36.03, » 3.08.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 70.5, Base 29.5.  
Gef. » » 70.4, » 29.4.

Saures phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Pyridin,

$C_5H_5N, (C_9H_8Br_2O_2)_2$ .

Rhombische, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht lösliche Krystalle vom Schmp.  $138^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: C 39.71, Br 46.04, H 3.02.  
Gef. » » 39.66, » 45.93, » 3.19.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 88.6, Base 11.4.  
Gef. » » 88.5, » 11.2.

Neutrales phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Piperidin,

$C_5H_{11}N, C_9H_8Br_2O_2$ .

In Alkohol leicht, in Aether, Benzol schwer lösliche, messbare Krystalle, welche unter Zersetzung bei  $120^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 40.71.  
Gef. » » 40.58.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 78.4, Base 21.6.  
Gef. » » 78.3, » 21.5.

Saures phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Piperidin,

$C_5H_{11}N, (C_9H_8Br_2O_2)_2$ .

Wenn 2 Mol. Säure und 1 Mol. Base in absolut. Alkohol zusammengebracht werden, bildet es sich in grossen messbaren Krystallen, welche in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich sind und bei  $125^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 39.37, H 3.85, Br 45.64.  
Gef. » » 39.36, » 3.95, » 45.50.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 87.87.  
Gef. » » 87.45.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures  $\alpha$ -Naphtylamin,

$C_{10}H_7NH_2, C_9H_8Br_2O_2$ .

Aus Alkohol in mikroskopischen Kryställchen erhalten, aus Benzol umkrystallisirt; in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Schmp.  $115^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 35.47, N 3.1.  
 Gef. » » 35.27, » 3.2.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures  $\beta$ -Naphtylamin,  
 $C_{10}H_7NH_2$ ,  $C_9H_8Br_2O_2$ .

Theilt die Eigenschaften mit dem  $\alpha$ -Salze, nur liegt der Schmelzpunkt bei 142°.

Analyse: Ber. Procente: Br 35.47, N 3.10.  
 Gef. » » 35.22, » 2.97.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Cinchonin,  
 $C_{19}H_{22}N_2O$ ,  $C_9H_8Br_2O_2$ .

1 Mol. Base und 1 Mol. Säure in absolut alkoholischer Lösung als das günstigste Verhältniss zusammengebracht, ergaben durch Zerlegung des ausgeschiedenen Salzes eine Säure von  $\alpha_D = -16.1$ . Da Erlenmeyer (l. c.) damals seine mit der gleichen Base ausgeführten Versuche veröffentlichte, habe ich die weitere Untersuchung unterlassen.

Analyse des Salzes: Ber. Procente: N 4.65, Br 26.57.  
 Gef. » » 5.37, » 26.46.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Brucin,  
 $C_{23}H_{26}N_2O_4$ ,  $C_9H_8Br_2O_2$ .

Bei Anwendung gleicher Moleküle Base und Säure bleibt die Drehung der Säure schwach ( $\alpha_D = +13.5^\circ$ ), daher wurden 10 g Brucin und 13.2 g Zimmtsäuredibromid in zusammen 280 ccm absolutem Alkohol gelöst angewendet, welches Verhältniss 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Base entspricht; nach 24 Stunden war  $\frac{1}{4}$  der Gesamtsäure als Brucinsalz ausgeschieden und damit die Krystallisation beendet. Die aus diesem Salze frei gemachte Säure zeigte eine Drehung von  $\alpha_D = +21.1$ .

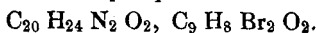
Durch Umkrystallisiren des Salzes aus absolutem Alkohol konnte die + Säure in hohem Masse angereichert werden, so dass nach 3 Fractionen die höchst drehende Rechtssäure erhalten wurde, dabei hatten die einzelnen Krystallisationen ergeben:

- |      |                 |                              |
|------|-----------------|------------------------------|
| I.   | Krystallisation | Säure von $\alpha_D = +35$ . |
| II.  | »               | » » » + 54.5.                |
| III. | »               | » » » + 64.                  |

Die messbaren Krystalle des Brucinsalzes sind in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in Aether unlöslich und schmelzen bei 88°.

Analyse: Ber. Procente: C 54.47, H 5.57, N 3.63, Br 20.75.  
 Gef. » » 54.57, » 5.82, » 3.92, » 20.57.

Zerlegung:  
 Ber. Procente: Säure 39.8, Base 60.2.  
 Gef. » » 39.6, » 60.3.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Conchinin,

Aus absolutem Alkohol in wasserhellen Krystallen, welche in kaltem Alkohol schwer, desgleichen in Aether, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich sind und bei  $110^\circ$  schmelzen. Trotz des rechtsdrehenden Alkaloids krystallisirt immer das Salz der rechtsdrehenden Säure aus. Die höchst beobachtete Drehung betrug indess nur  $\alpha_D = +9.56$ .

Das Conchinin ist daher für die Zerlegung des Zimmtsäuredibromids wenig geeignet.

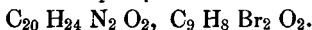
Analyse: Ber. Procente: Br 25.31, N 4.43.

Gef. » » 25.18, » 4.64.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 48.7.

Gef. » » 47.5.

Phenyl- $\alpha\beta$ -dibrompropionsaures Cinchonidin,

Die günstigsten Verhältnisse sind die äquimolecularer Mengen von Säure und Base.

Von 23 g Zimmtsäuredibromid (1 Mol.) und 23 g Cinchonidin (1 Mol.) gelöst in zusammen 500 ccm Benzol, waren nach 24 Stdn. 30 g Salz auskrystallisirt, dessen Säure eine Drehung von  $\alpha_D = -14.4$  zeigte.

20 g dieses Salzes ergaben nach 5maligem Auskochen mit je 100 ccm Benzol 7 g Zimmtsäuredibromid von der Drehung  $\alpha_D = -54.6$ ; 3.7 g dieser Säure mit 3.9 g Cinchonidin in 250 ccm Benzol noch einmal angesetzt, lieferten nach 3maligem Auskochen 2.6 g Salz, welches nach der Zerlegung 1.2 g Säure von der Drehung  $\alpha_D = -63.6$  ergab.

Der grosse Werth des Auskochens mit Benzol für die Steigerung des Drehungsvermögens der Säure ist hieraus ersichtlich. Man erreicht die höchste Drehung der Linkssäure in 2 Absätzen; namentlich für die Gewinnung der Linkssäure ist das Cinchonidin daher vorzüglich geeignet.

Das Salz krystallisirt in feinen Nadeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei  $120^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 26.59, N 4.65.

Gef. » » 26.42, » 4.8.

Zerlegung:

Ber. Procente: Säure 51.1, Base 48.8.

Gef. » » 51.0, » 48.5.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.