

## 620. A. Ladenburg: Ueber das optische Drehungsvermögen der Piperidinbasen. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November.)

Zur Vervollständigung des kürzlich (Diese Berichte XIX, 2584) über diesen Gegenstand Mitgetheilten, seien mir noch folgende Bemerkungen gestattet:

Die Spaltung der inactiven Basen wurde je durch Herstellung einer übersättigten Lösung von Rechts-Bitartrat versucht, in welche ein Krystalsplitter von Rechts-Coniinbitartrat gebracht wurde. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, stark abgepresst und dann auf Base verarbeitet, die im Laurent's Halbschattenapparat auf ihr Drehungsvermögen untersucht wurde. So wurde gefunden:

1. für  $\alpha$ -Pipicolin  $C_6H_{13}N$   $\alpha_D = 21.74^0$
2. für  $\alpha$ -Aethylpiperidin  $C_7H_{15}N$   $\alpha_D = 6.75^0$

Aus  $\alpha$ -Isopropylpiperidin und  $\beta$ -Pipicolin gelang es nicht, optisch active Isomere zu gewinnen<sup>1)</sup>. Die Tartrate waren vollständig auskrystallisirt, ohne Mutterlauge zu hinterlassen.

Die Mutterlauge des  $\alpha$ -Pipicolinbitartrats wurde auf Base verarbeitet, um die linksdrehende Modification zu erhalten. Dieselbe zeigte im Decimeterrohr eine Ablenkung von  $14^0 12'$  nach Links, war also noch nicht rein. Zur weiteren Reinigung wurde sie in Chlorhydrat verwandelt und aus nicht zu concentrirter Lösung durch Jodkalium-Jodcadmium gefällt. Es entstand nur ein geringer Niederschlag, von dem filtrirt wurde. Aus dem Filtrat wurde die Base dargestellt, welche jetzt im Decimeterrohr eine Drehung von  $16^0 20'$  nach Links zeigte, was einem Drehungsvermögen von etwa  $19^0$  entspricht. Offenbar war eine Anreicherung an Linksbase entstanden, die jetzt in nahezu reinem Zustand vorlag.

Es wurde nun die Frage zu entscheiden gesucht, ob die Linksbase mit Rechtsbase oder mit inactiver Base gemengt war, oder was dasselbe ist, ob die inactive Base ein Gemenge oder eine Verbindung der optisch activen Basen sei.

Im ersten Fall war durch die Jodcadmiumsalze eine Trennung der Links- von Rechtsbase erreicht, im andern eine solche der Linksbase von der inactiven. War die erste Voraussetzung die richtige, so musste es auch möglich sein, die ursprüngliche inactive Base oder

<sup>1)</sup> In der oben citirten Notiz war nur durch ein Versehen angegeben worden, dass das  $\beta$ -Pipicolin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte.

die durch Mengen gleicher Theile von rechts- und linksdrehender Base entstehende inactive Base wieder durch die Jodcadmiumsalze zu trennen, was bei der anderen Voraussetzung nicht nothwendig war.

Der Versuch entschied zu Gunsten der zweiten Hypothese. Wir haben also in dem inactiven Pipecolin und ebenso in dem inactiven Coniin je Verbindungen der optisch activen Isomeren anzunehmen.

Das Zerfallen in die Componenten durch Herstellung der Tartrate findet seine Erklärung durch die wichtigen und interessanten Untersuchungen von Scacchi,<sup>1)</sup> von Wyruboff<sup>2)</sup> und van't Hoff und Deventer<sup>3)</sup>. Es wird auch in den hier untersuchten Fällen eine bestimmte Temperatur (Umwandlungstemperatur) existiren, über oder unter der die Bitartrate in ein Gemenge von 2 optisch-activen Salzen zerfallen und so wurde mir die Trennung möglich, da ich gerade bei der richtigen Temperatur arbeitete. Im Fall des  $\alpha$ -Isopropylpiperidins und  $\beta$ -Pipecolins tritt ein solches Zerfallen der Bitartrate bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, so hatte ich keine Trennung erreicht.

Sehr treffend scheint mir der von van't Hoff herangezogene Vergleich zwischen solchen chemischen Proessen, die eine Umwandlungstemperatur haben, und dem Schmelzprocess. Es scheint mir aber dieser Vergleich auch dahin zu führen, dass in jedem der beiden Fälle bei der höheren Temperatur der Zustand mit grösserer potentieller Energie entsteht, d. h. es müsste sowohl die Bildung von Astrakanit als auch die von Natriumammoniumracemat unter Wärmeaufnahme erfolgen, es müssten endothermische Reactionen sein. Dem entsprechen die bei der Umwandlung des rhombischen in monoklinen Schwefel gesammelten Erfahrungen, wonach dieselbe unter Wärmeaufnahme eintritt. (Mitscherlich, Favre und Silbermann, J. Thomsen.) Anders ist es nach Wyruboff's Versuchen mit dem traubensauren Natrium-Kaliumsalz, dessen Umwandlungstemperatur bei etwa  $+3^{\circ}$  zu liegen scheint, aber so, dass es nur unterhalb dieser Temperatur existirt und über derselben in die 2 Seignettesalze zerfällt. Hier wäre die Zersetzung von einer Wärmeaufnahme begleitet anzunehmen.

Weiter möchte ich noch darauf hinweisen, dass das unverhältnissmässig niedrige Drehungsvermögen des  $\alpha$ -Aethylpiperidins ( $6.75^{\circ}$ ) im Vergleich zu dem des  $\alpha$ -Methylpiperidins ( $21.74^{\circ}$ ) und  $\alpha$ -Propylpiperidins ( $13.8^{\circ}$ ) den Verdacht erweckt, dass ich keine reine Rechtsbase in Händen hatte. Ich halte dies für möglich, und verschiedene Ursachen könnten dafür angegeben werden. Es könnte 1. die

<sup>1)</sup> Rendiconti dell' Acad. di Napoli 1865, 250.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. XLI, 215, XLV, 52; Ann. chim. phys. (6) IX, 221.

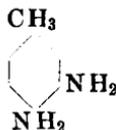
<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2142.

$\alpha$ -Base mit etwas  $\gamma$ -Base verunreinigt gewesen sein oder 2. die Umwandlungstemperatur des Bitartrats sehr nahe bei der von mir zur Krystallisation gewählten Temperatur gelegen sein, so dass auch das Tartrat der inactiven Base auskrystallisirt wäre, 3. auch das Tartrat der Linksbase mit dem der Rechtsbase auskrystallisirt sein. Dies klingt zunächst unwahrscheinlich, erscheint mir aber nach folgendem Versuch doch möglich. Bei der Krystallisation der weinsauren Natronammoniaksalze unter  $28^{\circ}$  erhielt ich einmal aus einer offenbar zu stark übersättigten Lösung, in die ich einen Krystall von Rechtsweinsaurem Natronammoniak gelegt hatte, Krystalle, die eine deutliche Linksdrehung ergaben. Es war also offenbar mehr Links- als Rechts- weinsaures Salz auskrystallisirt.

**621. Otto N. Witt: Ueber die Wechselwirkung zwischen Acetessigester und aromatischen Diaminen.**

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. November.)

Die Einwirkung des Acetessigesters auf verschiedene aromatische Amine ist vielfach untersucht worden und hat zu mannigfaltigen interessanten Ergebnissen geführt. Ueber die Ausdehnung dieser Reaction auf die Klasse der Diamine liegen indessen, wie es scheint, bis jetzt keine Angaben vor; ich habe daher einige Versuche in dieser Richtung angestellt, von denen ich zunächst die Einwirkung des Acetessigesters auf das als Repräsentant der Orthodiamine gewählte Orthotoluylen-diamin:



beschreiben will.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetessigester und Orthotoluylen-diamin verflüssigt sich sehr bald, namentlich beim gelinden Erwärmen. Unter Austritt von Wasser, welches sich in Tropfen an der Oberfläche sammelt, entsteht ein Condensationsproduct, welches nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man dieses Condensationsproduct längere Zeit auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit auf  $110-120^{\circ}$ , so entweichen fortwährend Dämpfe eines Körpers, welcher schon durch den Geruch sofort als Essigäther erkannt wurde. Schliesslich erstarrt die Masse