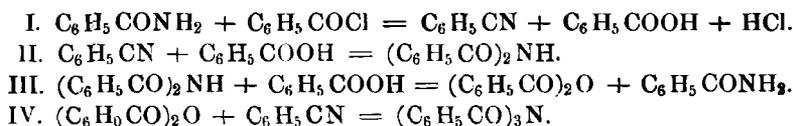


Diese Bildung von Di- und Tribenzamid könnte man nach Analogie der Hofmann'schen Darstellung secundärer und tertiärer Amine zunächst dadurch zu erklären geneigt sein, dass Benzoylchlorid auf nascirendes Benzamid unter Salzsäureabspaltung weiter substituierend einwirkt. In Anbetracht der schlechten Ausbente an secundärem und tertiärem Amid dürfte aber die Annahme der in den folgenden Gleichungen ausgedrückten, secundär verlaufenden Reactionen zutreffender sein:



Schliesslich bemerke ich, dass sowohl käufliches Benzoylchlorid als ein aus reiner Benzoësäure und Phosphortri- und -pentachlorid von mir selbst dargestelltes Präparat mit Ammoniumcarbonat in gleichem Sinne reagirten.

Berlin. Chemisches Laboratorium von Dr. B. Kühn.

464. Loth. Meyer jun.: Ueber die Zerlegung der Phenylbrompropionsäure in ihre optisch-activen Modificationen.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

In seiner interessanten Abhandlung: »Zur Kenntniss der Phenylbrenztraubensäure etc.«¹⁾ theilt E. Erlenmeyer jun. gelegentlich der von ihm ausgeführten Spaltung der Phenylbrommilchsäure in ihre optisch-activen Bestandtheile beiläufig (l. c. S. 160) mit, dass ihm die gleiche Spaltung auch des Zimmtsäuredibromids gelungen sei. Näheres über die Art wie er die letztere Spaltung bewirkt, hat Erlenmeyer bisher nicht angegeben, bezüglich des Drehungsvermögens der activen Zimmtsäuredibromide giebt er aber noch an, dass es etwa so stark wie das der Weinsäure sei.

In einer auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann im vergangenen Sommersemester begonnenen Untersuchung über die Salze des Zimmtsäuredibromids mit Alkaloiden, bin ich zu demselben Resultat wie Erlenmeyer gelangt, und zwar unter Anwendung des Strychninsalzes²⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem., 271, 137.

²⁾ Mit Versuchen zur Zerlegung des Fumarsäuredibromids in seine optische Active bin ich beschäftigt.
Liebermann.

Die Darstellung des Salzes geschieht aus den Komponenten in alkoholischer Lösung; nach einiger Zeit und bei freiwilligem Verdunsten eines Theils des Alkohols über Schwefelsäure scheidet sich dann zuerst das in Alkohol schwerlösliche Salz des linksdrehenden Zimmtsäurebromids aus, während das Salz der rechtsdrehenden Säure in Alkohol leicht löslich ist und in der Mutterlauge bleibt.

Um bei der grossen Schwerlöslichkeit des Strychnins in Alkohol (100 Theile Alkohol lösen nur 0,94 Theile Base) zu grosse Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, verfährt man besser so, dass man sehr fein vertheiltes, am besten frisch gefälltes, Strychnin ¹⁾ (1 Mol.) mit seinem zwanzigfachen Gewicht 92 procentigen Alkohols anreibt, und dann 1 Molekül in Alkohol gelöstes Zimmtsäuredibromid hinzufügt. Hierbei geht Alles in Lösung, aus der nach kurzer Zeit die Salzausscheidung beginnt. In diesem Falle sind die ausgeschiedenen Krystalle zwar wasserklar und gut ausgebildet, aber sehr klein; bei Anwendung von mehr Alkohol erhält man aber schön glänzende, messbare Krystalle.

Das in der Mutterlauge befindliche Salz der rechtsdrehenden Säure krystallisirt weniger gut, ja bleibt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung zuweilen syrpförmig.

Strychninsalz der Links-Phenyldibrompropionsäure,
 $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_9H_8Br_2O_2$.

Das aus Alkohol angeschossene Salz ist wie aus den unten angegebenen Analysenzahlen folgt, wasserfrei. Bei erhöhter Temperatur lässt es sich nicht trocknen, da die Krystalle alsbald trübe, ja bei 80° allmählich ganz porös werden, indem ein Dampf entweicht, dessen Geruch ihn als Bromstyrol kennzeichnet. Die Verbindung wurde daher nur 1/2 Stunde im Exsiccator getrocknet.

| | Gefunden | | Ber. für $C_{21}H_{22}N_2O_2, C_9H_8Br_2O_2$ |
|----|----------|-------|--|
| Br | 24.07 | 24.89 | 24.92 pCt. |
| N | 4.62 | — | 4.36 " |

Das Salz ist in Wasser fast unlöslich. Man zerlegt es zweckmässig durch Anreiben mit stark verdünnter Salzsäure bis die unlöslich zurückbleibende Säure jede Spur Strychninreaction (mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ²⁾ verloren hat. Die Reinheit der Säure lässt

¹⁾ Auffallend ist, dass die Lösung von Strychnin in Salzsäure beim Zusatz von überschüssigem Ammoniak oft zuerst längere Zeit klar bleibt und erst beim Anregen der Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab die Base ansfällt. Die Verzögerung der Abscheidung dauert um so länger, je mehr überschüssige Salzsäure vorher vorhanden war.

²⁾ Diese Reaction ist hier noch empfindlicher als die elementare Stickstoffprobe.

sich auch an ihrer vollkommenen Aetherlöslichkeit erkennen. Man krystallisirt sie dann vorsichtig aus Alkohol um.

Links-Phenyldibrompropionsäure.

| | Gefunden | | Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$ |
|----|----------|-------|--------------------------|
| Br | 51.44 | 51.84 | 51.95 pCt. |

Die Säure zeigt ganz die Eigenschaften der gleichnamigen inactiven Säure, mit Ausnahme des bei ihr auftretenden Drehungsvermögens.

1.096 g Substanz in abs. Aether zu 12 ccm gelöst drehten im 2 dm-Rohr = - 2.4, woraus sich $\alpha_D = - 13.1$ ergibt.

Rechts-Phenyldibrompropionsäure.

Aus dem Mutterlaugensalz wie oben dargestellt, zeigte es einen um etwa 20° niedrigeren Zersetzungs- (Schmelz-) Punkt als die inactive Säure. Dies scheint indessen an einer geringen Verunreinigung zu liegen, die übrigens die Analysenzahlen nicht wesentlich beeinflusste.

| | Gefunden | | Ber. für $C_9H_8O_2Br_2$ |
|----|----------|-------|--------------------------|
| Br | 51.70 | 51.94 | 51.95 pCt. |

1.1997 g Substanz in abs. Aether zu 12 ccm gelöst, drehten in 2 dm-Rohr + 2.8, woraus sich $\alpha_D = + 14.0$ ergibt.

Das Drehungsvermögen beider Säuren ist also gleich und entgegengesetzt. Es stimmt auch mit der ungefähren Angabe von Erlenmeyer (»etwa so stark wie Weinsäure«) gut überein. Doch möchte ich diese Rotationsangaben noch nicht ganz bestimmt als richtig bezeichnen, zumal einigemal auch niedere Zahlen erhalten wurden, welche ich aber einer in diesen Fällen nicht vollständig stattgehabten Trennung der beiden optisch entgegengesetzten Modifikationen zuschreiben zu dürfen glaube.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

465. G. Merling: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf Piperidinbasen.

(Eingegangen am 12. October.)

Vor etwa Jahresfrist habe ich Versuche über das Verhalten von Piperidinbasen gegen Wasserstoffsuperoxyd begonnen, die aber, da ich inzwischen andere, zeitraubende Experimentaluntersuchungen in Angriff genommen, nur langsam gefördert wurden.

R. Wolfenstein's Abhandlung über die »Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd« im letzten Heft dieser Berichte