

Tabelle IV. Lösungswärme von Chlorcalciumlösungen bei 17.91°.

	pCt. Ca Cl ₂	D _∞ ¹⁰⁰	D _∞ ^m
Ca Cl ₂ , 6 H ₂ O	50.661	3050	6662
» 7 »	46.812	2315	5472
» 8 »	43.507	1748	4446
» 9 »	40.637	1363	3711
» 10 »	38.153	1068	3097 ¹⁾
» 15 »	28.662	458	1768
» 20 »	23.550	301	1414 ¹⁾
» 50 »	10.970	90.6	917 ¹⁾
» 100 »	5.803	40.5	772 ¹⁾
» 200 »	2.998	18.1	690
» 1500 »	0.409	1.27	344
» 3500 »	0.176	0.30	189

17. A. Ladenburg: Die Spaltung von β -Pipicolin und Tetrahydrochinaldin in ihre optischen Isomeren.

(Eingegangen am 6. Januar.)

Wie ich schon gelegentlich mittheilte, ist mir die Spaltung der im Titel erwähnten 2 Basen gelungen. Ich möchte hier nähere Angaben über diese Versuche machen.

1. Das β -Picolin wurde nach der von mir wesentlich verbesserten Methode von Zanoni dargestellt. Es sott nach wiederholter Rectification bei 140—143°, enthielt aber dann noch etwa 2 pCt. an α -Picolin. Um es davon zu befreien, wurde es mit 10 pCt. Benzaldehyd und 2 pCt. Chlorzink 10 Stunden auf 230° erhitzt. Das Product wurde mit Salzsäure stark übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und aus dem Rückstand die Base in bekannter Weise isolirt, getrocknet und dann nach meiner Methode mit Natrium und Alkohol hydriert.

Das aus dem reinen Chlorhydrat isolirte β -Pipicolin sott, dem früheren Angaben entsprechend, bei 124—126°.

Zur Spaltung in die beiden optisch isomeren Formen ward die Base in ihr Bitartrat verwandelt und das Salz zur Krystallisation abgedampft. Bei dem ersten Versuch dieser Art erwies sich die aus den Krystallen abgeschiedene Base als optisch inactiv, wahrscheinlich, weil die Krystallisation auf dem Wasserbad geschah und die Tempe-

¹⁾ Die Bestimmungen Thomsen's geben 3135, 1546, 960 und 830.

ratur zu hoch war, d. h. die Umwandlungstemperatur niedriger liegt, als diejenige bei der die Ausscheidung der Krystalle erfolgte.

In den späteren Versuchen erfolgte die Krystallisation stets bei gewöhnlicher Temperatur, und jetzt zeigte die aus der ersten Krystallisation gewonnene Base schon eine, wenn auch geringe Linksdrehung (-0.5°). Dieses Bitartrat wurde nun 7 Mal umkrystallisiert, alsdann änderte sich der Schmelzpunkt durch weitere Krystallisation nur sehr wenig. Er lag bei $170-172^\circ$. Einzelne Krystalle waren so gut ausgebildet, dass sie kristallographisch festgelegt werden konnten. Ich verdanke die betreffenden Bestimmungen Hrn. Dr. W. Traube in Berlin, dem ich dafür bestens danke.

Krystallform: Monoklin-hemimorph.

$$a : b : c = 1.27403 : 1 : 0.73645.$$

$$\beta = 98^\circ 18'.$$

Beobachtete Formen: (001), (100), (101), ($10\bar{1}$), (011).

	Gemessen	Berechnet
$00\bar{1} : 100$	$98^\circ 18'$	—
$100 : 10\bar{1}$	$63^\circ 46'$	—
$011 : 0\bar{1}1$	$81^\circ 26'$	—
$00\bar{1} : \bar{1}0\bar{1}$	$46^\circ 26'$	$46^\circ 4' 44''$
$001 : \bar{1}0\bar{1}$	$34^\circ 34'$	$34^\circ 32'$
$\bar{1}0\bar{1} : \bar{1}00$	$35^\circ 48'$	$35^\circ 37' 16''$
$100 : 00\bar{1}$	$85^\circ 16'$	$85^\circ 33' 18''$
$001 : 011$	$49^\circ 14'$	$49^\circ 17'$

Die Hemimorphie geht aus der Gestalt und Anordnung der Aetzfiguren auf den Klinodomenflächen hervor; meist sind die wasserhellen, in der Richtung der Orthoaxe ausgedehnten Krystalle nur an einem Ende ausgebildet. Spaltbarkeit parallel 100 und 001.

Die aus dem Tartrat abgeschiedene Base zeigte nach dem Trocknen den Siedepunkt 124° . Ihre Reinheit ward noch durch eine Analyse constatirt. Der Drehungswinkel ward im halben Dezimeterrohr zu -1.72° bestimmt, woraus sich das Drehungsvermögen bei 25° zu $\alpha_D = -3.98^\circ$ berechnet ¹⁾.

2. Aus reinem Chinaldin wurde das Tetrahydrochinaldin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Gute Resultate erhält

¹⁾ Obgleich auf diese Versuche grosse Sorgfalt verwendet wurde, so halte ich dieses Resultat doch nur für ein vorläufiges, da zu kleine Mengen der activen Base vorlagen. Ich verdanke der grossen Güte der Höchster Farbwerke grössere Mengen von β -Picolin, die nach der oben angegebenen Methode dargestellt wurden und werde damit den Versuch in grösserem Maassstab wiederholen.

man nur bei Anwendung von sehr fein vertheiltem Zinn, am besten vom feinsten Stann. fol.

Das Reactionsproduct wird mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Dampf übergetrieben. Nach dem Neutralisiren mit Salzsäure wird das Destillat eingedampft und das Chlorhydrat umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 196° liegt. Die daraus dargestellte reine Base sott bei 250° (corr.). Döbner und Miller geben $246\text{--}248^{\circ}$ unter 705 mm Druck an¹⁾. Das spec. Gewicht, das noch nicht bestimmt wurde, ist bei 16° (bezogen auf Wasser von 4°) 1.042.

Das Tetrahydrochinaldinbitartrat ist sehr leicht krystallisirbar. Schon die Base aus der ersten Krystallisation zeigte eine Rechtsdrehung von etwa 30° , doch muss das Salz sehr oft umkrystallisirt werden, um es rein zu erhalten. Dabei steigt der Schmelzpunkt langsam und wird schliesslich bei 94° nahezu constant. Einzelne gut ausgebildete Krystalle lieferten bei der krystallographischen Untersuchung, die ich der Güte des Hrn. Dr. W. Traube verdanke, folgende Resultate:

Krystallform: Monoklin-hemimorph.

$$a : b : c = 1.37956 : 1 : 1.05254.$$

$$\beta = 118^{\circ} 38'.$$

Beobachtete Formen: (001), (100), (011), $(10\bar{1})$, $(1\bar{1}0)$.

	Gemessen	Berechnet
001 : 100	$61^{\circ} 22'$	—
011 : $01\bar{1}$	$87^{\circ} 4'$	—
001 : $\bar{1}01$	$42^{\circ} 6'$	—
100 : $10\bar{1}$	$76^{\circ} 22'$	$76^{\circ} 32'$
001 : $01\bar{1}$	$46^{\circ} 22'$	$46^{\circ} 28'$
100 : 011	$71^{\circ} 15'$	$71^{\circ} 26' 44''$
011 : $10\bar{1}$	—	$48^{\circ} 14' 33''$
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	$79^{\circ} 29'$	$79^{\circ} 6' 14''$
$1\bar{1}0$: 100	$49^{\circ} 59'$	$50^{\circ} 26' 53''$

Die wasserhellen bis schwach gelblichen Krystalle sind stets nur an einem Ende ausgebildet. Bei einem Theil der Krystalle findet sich am Ende nur das Prisma, bei anderen nur das Klinodoma ausgebildet; hieraus geht hervor, dass die Krystalle hemimorph sind. Das Prisma tritt nur auf der linken, das Klinodoma nur auf der rechten Seite auf. Die stets in der Richtung der Orthoaxe stark ausgedehnten Krystalle zeigen Spaltbarkeit parallel 100. Durch die Flächen des Orthopinakoids erblickt man im convergenten polarisirten Licht das Interferenzbild eines zur ersten Mittellinie nicht genau senk-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2467.

recht geschnittenen optisch 2achsigen Krystalls. Die Ebene der optischen Achsen geht parallel der Orthoaxe. Horizontale Dispersion. Negative Doppelbrechung.

Die aus diesem Tartrat abgeschiedene Base zeigte bei 16° einen Drehungswinkel von $58^{\circ}, 35$ als Mittel aus mehreren Bestimmungen. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen zu $\alpha_D = 55^{\circ} 99'$.

Bei diesen Versuchen wurde ich vom cand. Glatzel und Dr. Karau bestens unterstützt, denen ich dafür meinen wärmsten Dank ausspreche.

18. A. Ladenburg: Ueber die Hydrirungsmethode durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 6. Januar.)

Nachdem die allgemeine Anwendbarkeit der Wasserstoffadditionsmethode durch Natrium und Alkohol anerkannt ist, nennt Einhorn neuerdings Baeyer den Entdecker dieser »Reductionsmethode«.

Es ist vielleicht in der Geschichte der Wissenschaften das erste Mal, dass man als Autor einer Methode Jemanden bezeichnet, der das Ziel derselben weder erreichen wollte, noch erreicht hat. Ich meine, Baeyer hat, indem er Chloroxindolchlorid, $C_8H_5Cl_2N$, mit Natrium und Alkohol behandelte, weder eine Wasserstoffaddition beabsichtigt, noch eine solche ausgeführt. Aber nur in dieser Richtung hat die Methode eine Bedeutung gewonnen, während sie zu dem Zweck, den Baeyer verfolgte, d. h. zum Ersatz des Chlors durch Wasserstoff, fast nie Verwendung findet. Auch bin ich überzeugt, dass Baeyer selbst nicht daran gedacht hat, Prioritätsansprüche zu erheben.

Dagegen glaube ich nach wie vor, für mich das Recht in Anspruch nehmen zu dürfen, die Methode eingeführt zu haben. Denn wenn auch, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung hervorhob, Wischnegradsky einen Versuch beschreibt, bei dem er durch Natrium und Alkohol eine Wasserstoffaddition bewirkt, so erhält man, wenn man nach seinen dürftigen Angaben arbeitet, nur eine minimale Ausbeute. Diese Reaction ist erst dadurch zu einer Methode von allgemeiner Anwendbarkeit geworden, dass ich die näheren Cautelen für ihre Ausführbarkeit angegeben habe.

Wie vorzüglich sich diese Methode bewährt, will ich noch durch folgenden Versuch illustriren, den cand. Brzostowitz in meinem Laboratorium ausgeführt hat: 99 g reines, aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenes Picolin lieferten bei der Hydrirung 139 g ganz trocknes Pipecolinchlorhydrat d. h. 96 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute.