

bestimmung den für die Formel  $\text{CHOH}:\text{C}(\text{COO})_2\text{Ba}$  berechneten Metallgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Ba 51.31.

Gef. » » 51.47.

Erwähnt sei, dass dieses zweite Baryumsalz sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem von Ruhemann und Morrell<sup>1)</sup> durch Verseifung aus dem Amidoäthylendicarbonsäureester mittels Baryumhydratlösung dargestellten Salz.

Die interessantesten Zersetzungen, welche die genannten Forscher<sup>2)</sup> bei dem Dicarboxylglutaconsäureester durch wässrige Aminbasen beobachten konnten, erinnern durchaus an den vorstehend in aller Kürze mitgetheilten Spaltungsvorgang. Als auffallend darf man wohl bezeichnen, dass schon eine 10 procentige wässrige Baryhydratlösung eine solche tiefgehende Wirkung herbeizuführen im Stande ist.

Mit 5 procentigen und sogar mit noch verdünnteren Lösungen scheint die nämliche Zersetzung einzutreten.

Man darf wohl annehmen, dass auch ähnliche Nebenzersetzungen den Grund für die schlechten Ausbeuten an Glutaconsäure bei den früheren und neuerdings wieder versuchten Verfahren bilden.

Die vorliegenden Zeilen bezwecken nur, die ungestörte Bearbeitung der erwähnten Probleme bis auf Weiteres sicher zu stellen.

Leipzig. I. Chemisches Laboratorium. Nov. 1894.

### 558. A. Ladenburg: Ueber reines *d*-Coniin. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. November.)

Als ich vor etwa 8 Jahren das synthetisch dargestellte  $\alpha$ -Propylpiperidin in actives Coniin verwandelte, geschah dies bekanntlich durch *d*-Weinsäure, und es gelang so auch verhältnissmässig leicht, die racemische Verbindung in eine rechts- und linksdrehende Modification zu spalten. Der direct gewonnene Krystallbrei, der durch Absaugen und Pressen möglichst von Mutterlauge befreit worden war, lieferte durch Zerlegung eine Base, deren spec. Drehungsvermögen<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Journal of the Chemical Society 1891, 749.

<sup>2)</sup> Journal of the Chemical Society 1892, 793.

<sup>3)</sup> Ich will, Landolt's Wunsche entsprechend, in Zukunft diese Bezeichnungsweise gebrauchen, obgleich ich glaube, dass in meinen Abhandlungen eine Zweideutigkeit nicht vorhanden ist. Ich habe bisher stets für den direct abgelesenen Winkel die Bezeichnung »Drehungswinkel« und für die daraus berechnete, nur von der Temperatur abhängige Constante die Bezeichnung »Drehungsvermögen« und nur für die letztere Grösse das Zeichen  $\alpha_D$  benutzt.

fast genau so gross war, wie das eines natürlichen Coniins, das ich glaubte als rein betrachten zu dürfen. Ich habe daher auch später die gleiche Methode bei der Gewinnung anderer Piperidinabkömmlinge benutzt, d. h. ich habe stets den direct gewonnenen Krystallbrei von Mutterlauge möglichst befreit, in Base verwandelt, die ich auf ihr spec. Drehungsvermögen untersucht habe.

Erst in den letzten Jahren, als ich zur Untersuchung der Isoverbindung grössere Mengen von activem Pipecolin herstellte, kam mir der Gedanke, dass auch hier, wie in andern Fällen, eine einmalige Krystallisation nicht zu einer vollständigen Trennung führen könne, und dass auch hier, wie immer, sich dies erst durch eine systematisch wiederholte Krystallisation erreichen lasse. Ich habe mich auch damals überzeugt, dass dies thatsächlich der Fall ist, da bei verschiedenen Versuchen, wo bis zu möglichst constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt worden war, das spec. Drehungsvermögen der Base stets nahezu gleich gefunden wurde. (Bei drei verschiedenen Versuchen wurde das spec. Drehungsvermögen des *d*- $\alpha$ -Pipecolins zu  $36.9^{\circ}$ ,  $37.29^{\circ}$  und  $37.2^{\circ}$  gefunden.)

Da mir in jener Zeit auch natürliche Coniine durch die Hände gingen, welche ein grösseres spec. Drehungsvermögen besaßen, als ich früher beobachtet hatte, so musste ich zu der Ueberzeugung kommen, dass ich früher nur mit *r*-Coniin gemengtes *d*-Coniin in Händen gehabt hatte und dass das reine *d*-Coniin noch unbekannt sei.

Da ich ferner nach den Erfahrungen bei dem  $\alpha$ -Pipecolin glauben durfte, in der Weinsäuremethode ein Mittel zu besitzen, diese *d*-Verbindungen rein zu erhalten, so habe ich käufliches natürliches Coniin nach dieser Methode weiter zu reinigen versucht und die Resultate dieser Bemühungen habe ich in diesen Berichten 27, 858 mitgetheilt, wo das Drehungsvermögen des so gewonnenen, vermeintlich reinen *d*-Coniins  $[\alpha]_{\text{D}} = 15.6^{\circ}$  angegeben wurde.

Kurze Zeit darauf erschien eine Mittheilung von Landolt, worin er angiebt<sup>1)</sup>, dass ein durch Wolffenstein von Merck bezogenes Coniin das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_{\text{D}} = + 19.5^{\circ}$  bei  $19^{\circ}$  besitze.

Diese Mittheilung musste mein Interesse in ungewöhnlichem Maasse erregen. Ich musste daraus zunächst den Schluss ziehen, dass meine Methode zur Reindarstellung der activen *d*-Modificationen von Basen beim Coniin durchaus ungenügend sei und musste mir die Frage vorlegen, wie dies möglich sei, gegenüber dem oben erwähnten Erfolg bei dem Pipecolin. Dabei musste ich allerdings alsbald des im natürlichen Coniin vorkommenden Isoconiin gedenken und der Beobachtungen, die ich bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1362.

dem Versuch, *d*-Pipicolin von *d*-Isopipicolin zu trennen, gemacht hatte<sup>1)</sup>. Dabei hatte sich nämlich gezeigt, dass die Bitartrate zur Trennung in diesem Falle völlig ungeeignet waren. Wenn ich dann noch die bei jenem Versuch, reines  $\alpha$ -Coniin darzustellen, beobachtete und auch mitgetheilte Thatsache<sup>2)</sup> hinzunahm, dass das mehrfach umkrystallisirte Bitartrat keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, ganz ebenso wie dies bei den Gemengen der Bitartrate von *d*-Pipicolin und *d*-Isopipicolin beobachtet worden war, so musste sich mir die Ansicht aufdrängen, dass das Fehlschlagen meiner Methode nur daher kam, dass ich sie in einem ungeeigneten Fall angewendet hatte, d. h. dass sie nur zur Trennung der *d*- und *l*-Modificationen dienen könne, aber bei Anwesenheit einer Isoverbindung misslinge.

Wollte ich also die mir einmal gestellte Aufgabe lösen, so musste ich von einem Coniin ausgehen, das keine Isoverbindung enthielt. Dazu bot nur das synthetische Coniin eine gewisse Garantie, und zwar namentlich auch deshalb, weil man erwarten durfte, bei diesem ähnliche Verhältnisse zu finden, wie bei dem Pipicolin, dessen Spaltung durch Weinsäure ich doch als gelungen betrachten durfte.

Ich musste mich also entschliessen, die früheren Versuche über die Herstellung von synthetischem Coniin, und zwar in einem grösseren Maassstab zu wiederholen.

Nun ist allerdings, während ich mit diesen immerhin sehr langwierigen Versuchen beschäftigt war, eine Mittheilung von Wolfenstein erschienen<sup>3)</sup>, wonach das oben erwähnte hochdrehende Coniin eine ganz unreine Base war, die ansehnliche Mengen von  $\gamma$ -Methylconiin enthielt und die nach gehöriger Reinigung fast genau dasselbe spec. Drehungsvermögen zeigte, wie ich es früher angegeben hatte. Meine Versuche waren aber, als diese Veröffentlichung erschien, schon so weit gediehen, dass ich sie auch zu Ende führte und heute über ihr beachtenswerthes Resultat berichten will.

Ich ging dabei aus von 700 g Picolin, welches nach der von mir früher angegebenen Reinigungsmethode durch das Quecksilberdoppelsalz 465 g ganz reine Base lieferte. Diese wurden dann, wie früher beschrieben durch Paraldehyd in Allylpyridin verwandelt, von dem 38 g zwischen 186° und 191° siedend erhalten wurden. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol wurden daraus 30 g racemisches Coniin vom Sdp. 165°—169° gewonnen.

Es ist allerdings kürzlich von Hrn. E. Fischer darauf hingewiesen worden, dass dieses synthetische Coniin in keiner Weise als eine wirkliche Verbindung charakterisirt sei<sup>4)</sup>, allein hier liegt doch seinerseits ein Irrthum vor.

1) Diese Berichte 27, 853.

2) Diese Berichte 27, 858.

3) Diese Berichte 27, 2611.

4) Diese Berichte 27, 1525.

Ich habe nämlich früher gezeigt<sup>1)</sup>, dass schwach drehendes Coniin durch partielle Fällung mit Kaliumcadmiumjodid in schwächer und stärker drehende Antheile getrennt werden kann, und schon dieser Versuch beweist, dass jenes *l*-Coniin nicht mit *d*-Coniin, sondern mit racemischem Coniin vermengt war. Denn es ist, wie ich glaube, eine bisher ausnahmslos bestätigte Thatsache, dass enantiomorphe Körper stets die gleiche Löslichkeit besitzen und daher auch in Verbindung mit inactiven Stoffen nicht durch Krystallisation oder partielle Fällung getrennt werden können.

Darin liegt, wie ich meine, eine allgemeine Methode, um Gemenge enantiomorpher Körper von racemischen Verbindungen zu unterscheiden. Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschuss der einen drehenden Modification enthalten muss, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, liegt stets eine Verbindung vor<sup>2)</sup>.

Die Spaltung des *r*-Coniins in seine beiden optischen Componenten geschah wieder durch *d*-Weinsäure, nur wurde das *d*-weinsaure *d*-Coniin aus mässig verdünnter Lösung krystallisiren gelassen und das zunächst erhaltene Salz nach Absaugen und Pressen noch dreimal umkrystallisirt. Es wurde so schliesslich ein gut krystallisirtes, ganz hartes Salz erhalten, das nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Calciumchlorid (das Trocknen über Schwefelsäure verträgt es nicht) bei 55—57° schmolz. Da es bei nochmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünnter Lösung den Schmelzpunkt 56—57° zeigte, so wurde es als rein betrachtet und die Base daraus abgeschieden. Dieselbe zeigte nach dem Trocknen den Siedepunkt 64.5° und corrigirt 167.7°, also genau denselben, wie ich ihn früher schon angegeben

1) Ann. d. Chem. 247, 87.

2) Damit ist das wesentlichste Bedenken, das Hr. E. Fischer gegen die Bezeichnung *r*-Coniin für racemisches Coniin hat, wie ich denke, gehoben, und so möchte ich doch für die Annahme dieser Bezeichnungsweise eintreten. Es kann ja dann freilich vorkommen, dass man eine inactive Substanz, die nur ein Gemenge der beiden drehenden Modificationen ist und keine Verbindung, solange man dies nicht weiss und nur voraussetzt, mit *r* bezeichnet, aber das könnte ich nicht für ein grosses Unglück halten. Man hat aber dann die Möglichkeit, wie dies Hr. E. Fischer auch hervorhebt, die durch intramolecularen Ausgleich entstandenen inactiven Modificationen durch das Zeichen *i* von den racemischen zu unterscheiden, und in den Fällen, wo mehrere solcher inactiver Verbindungen existiren, kann man sie untereinander sehr einfach durch Indices kenntlich machen. Man könnte also die zwei inactiven Trioxylglutarsäuren als *i*<sub>1</sub> und *i*<sub>2</sub> unterscheiden. Schliesslich würde ich vorschlagen, für die Isoverbindungen das Zeichen I einzuführen, wodurch es dann möglich würde, alle Stereoisomeren eindeutig zu bezeichnen.

habe<sup>1)</sup>. Der Drehungswinkel wurde im Decimeterrohr bei 23° zu 15.47°, das specifische Gewicht bei dieser Temperatur zu 0.8438 früher<sup>1)</sup> 0.845 bei 20°) bestimmt, woraus sich das specifische Drehungsvermögen des reinen *d*-Coniins zu

$$[\alpha_D] = 18.3^0$$

berechnet.

Vergleicht man damit die früher gefundenen Zahlen, so werden diese nur durch die Anwesenheit von Isoconiin erklärlich.

### 559. C. Graebe: Ueber Nomenclatur ringförmiger Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 12. November.)

Die Namenbildung derjenigen Verbindungen, welche sich vom Carbazol, Anthracen, Acridin, Xanthon u. s. w. durch Vertretung von einer oder von zwei Phenylengruppen durch ein oder zwei Naphtalenerleiten, ist bisher nicht in einheitlicher Weise erfolgt. Am häufigsten wurde bei den Körpern, welche ein Naphtalen und ein Phenylen enthalten, den obigen Namen die Bezeichnung Phenylnaphtyl oder richtiger Phenonaphto vorgesetzt. Das erste Beispiel war das von Knecht und mir beschriebene Phenylnaphtylcarbazol. Claus und Richter benutzten dann den Ausdruck Benznaphtoacridin für das entsprechende Acridinderivat. In meiner Arbeit über die Euxanthongruppe hatte ich den Namen Phenonaphtoxanthon gewählt und Schöpff hat in neuester Zeit das von einem Naphtalin und einem Benzol sich herleitende Acridon als Phenonaphtacridon beschrieben.

Dagegen hatte Elbs die dem Anthracen entsprechende und ein Naphtalen enthaltende Verbindung Naphtanthracen genannt und ebenso enthält das Naphtophenazin ein Naphtalen und ein Phenylen.

Auch bei den Körpern, welche zwei Naphtalene enthalten, ist die Namenbildung in verschiedener Weise erfolgt. Neben Naphtacridin und Naphtoxanthon finden wir Dinaphtylcarbazol (Dinaphtocarbazol).

Da nun die Zahl derartiger Verbindungen sich fortwährend vermehrt, so erscheint es wünschenswerth, dass ganz allgemein ein bestimmtes Prinzip angenommen werde und schlage ich den Fachgenossen Folgendes zur Beurtheilung und zur Annahme vor, wenn kein besserer Vorschlag gemacht werden sollte.

Enthalten die Verbindungen vom Carbazol und Anthracentypus an Stelle von einem Phenylen ein Naphtalen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 855.