

dann wiederholt mit Aether, um das überschüssige Benzhydrazid zu entfernen. Alsdann nahm ich wieder mit möglichst wenig Alkohol auf und stellte zur Krystallisation hin. Es krystallisiren zunächst grössere, dann geringere Mengen von mitgelöstem Dextrosebenzhydrazid, die ich unter Zuhülfenahme von wenig Alkohol wiederholt absaugte. Ganz habe ich die Lävulose noch nicht davon befreien können.

Der Rückstand, das Dextrosebenzhydrazid, dem wenig Lävulose und Benzhydrazid anhaftet, ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein. Die Dextrose lässt sich hieraus, wie oben bereits gezeigt, rein gewinnen.

Diese Methode ist, wie obiges Beispiel zeigt, geeignet, die Aldosen mit Leichtigkeit aus den betreffenden Syrupen darzustellen und sind im hiesigen Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie weitere Versuche nach dieser Richtung hin geplant.

Berlin, Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie.

42. A. Ladenburg: Ueber τ -Coniin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Frage, ob eine synthetisch gewonnene, inactive aber spaltbare Substanz als ein Gemenge oder als Verbindung der enantiomorphen Componenten zu betrachten sei, da zu entscheiden versucht, wo physikalische Unterschiede nicht constatirt wurden. Es geschah dies sehr eingehend bei dem α -Pipecolin, weniger vollständig waren die Versuche bei dem Coniin, immerhin habe ich später geglaubt, auch hier wie bei dem Pipecolin, aus den Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass Beide als Verbindungen ihrer enantiomorphen Componenten aufzufassen seien, und habe sie deshalb in der Folge als τ -Verbindungen bezeichnet¹⁾.

Die Versuche bestanden darin, dass die inactive Substanz mit einer kleinen Menge eines der activen Componenten versetzt und dann partiell in die Jodcadmiumverbindung übergeführt wurde. Aus der letzteren wurde die Base regenerirt, und da ihr Drehungswinkel wesentlich von dem der angewandten Substanz verschieden gefunden wurde, der obige Schluss gezogen.

¹⁾ Für inactive Substanzen, die als Gemenge der enantiomorphen Spiegelbilder zu betrachten sind, könnte man das Zeichen e einführen, sodass i nur für durch intramoleculare Compensation gebildete inactive Körper reservirt bliebe.

Neuerdings hat nun Hr. E. Fischer die Richtigkeit dieser Folgerung bestritten. Nach ihm folgt aus meinen Versuchen nur die racemische Natur der Jodcadmiumverbindung, aber nicht die der benutzten Base. Wenn nun auch die Richtigkeit eines solchen Einwands zunächst zugestanden werden kann, so erschien er mir doch bei weiterer Ueberlegung wenig stichhaltig, da es mir sehr unwahrscheinlich vorkam, dass 2 in Wasser kaum lösliche Körper sich nach (vielleicht auch während) ihrer Entstehung verbinden könnten. Immerhin war die Möglichkeit des Einwands nicht ohne weiteres zurückzuweisen, und erst neue Versuche konnten die Frage entscheiden, die mir deshalb von allgemeiner Bedeutung schien, da Hr. Fischer seine Ansicht dadurch zu stützen suchte, indem er auf die Gleichheit der spec. Gewichte der inactiven Substanz und des activen Componenten hinweist. Ueberhaupt glaubt er bei der Bildung der racemischen Verbindung eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften als entscheidendes Merkmal voraussetzen zu sollen.

Dass dies nicht immer zutrifft, geht übrigens aus meinen früheren Versuchen hervor, da ich den Schmelzpunkt des Jodcadmiumsalzes des inactiven Coniins, welches doch auch Hr. Fischer als racemische Verbindung auffasst, ebenso ($117-118^{\circ}$) fand, wie den des *d*-Coniins.

Was nun meine Versuche betrifft, so glaubte ich auch hier Pasteur's Spuren folgen zu sollen, d. h. ich habe versucht, ob bei der Mischung von *d*- und *l*-Coniin eine Wärmetönung eintrete, wobei ich bemerke, dass ich zu diesem wie zu den folgenden Versuchen nur synthetisches Coniin benutzte, um event. Fehler, die durch die Gegenwart von Isoconiin eintreten könnten, zu vermeiden.

Es wurden 4 g *l*-Coniin, das einen Drehungswinkel -6.3° zeigte und 2 g *d*-Coniin vom Drehungswinkel 13.2° , deren Temperatur genau gleich und gleich der Lufttemperatur war, mit einander gemischt und die Temperatur an einem in $\frac{1}{10}$ Grade getheilten Thermometer abgelesen. Dieses zeigte vor der Mischung 19.05° und sank alsbald nach derselben. Diese Temperaturenniedrigung dauerte eine halbe Stunde und betrug schliesslich 1.4° , alsdann fing das Thermometer wieder zu steigen an. Ich glaube aus dieser Wärmetönung, da das specifische Gewicht sich nicht ändert, auf eine chemische Veränderung schliessen zu müssen und zwar nehme ich an, dass hier der immerhin seltene Fall einer endothermischen Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt, deren Product das racemische Coniin ist, so dass ich also dessen Existenz für erwiesen ansehe.

Es schien mir nun noch interessant, einige physikalische Constanten des *r*- und des *d*-Coniin zu bestimmen. Zu dem Zwecke wurde *r*-Coniin aus *d*- und *l*-Coniin dargestellt. Dasselbe zeigte nach dem Vermischen noch eine schwache Linksdrehung von -0.18° , die als für den Versuch irrelevant vernachlässigt wurde. Als *d*-Coniin

wurde die von mir kürzlich hergestellte reine *d*-Base vom Drehungswinkel 15.47° verwendet.

Von beiden wurde nun die Löslichkeit in Wasser bei 19.5° bestimmt. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Basen mit ungenügenden Wassermengen wiederholt geschüttelt und dann längere Zeit bei gleichmässiger Temperatur stehen gelassen wurden. Alsdann wurde rasch in gewogene Gefässe filtrirt und so die Menge Lösung bestimmt. Diese wurde mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt, eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen. So ergab sich die Löslichkeit in 100 Th. Wasser für

d-Coniin zu 1.80 Th.

r-Coniin zu 1.93 Th.

also nahezu gleich.

Schliesslich wurden die Brechungsexponenten für die *D*-Linie mittels des Abbe'schen Refractometers bei 15° bestimmt. Dabei ergab sich für

d-Coniin: 1.4548

r-Coniin: 1.4581

d. h. wesentlich verschieden.

Was die früher erwähnte allgemeine Methode zur Unterscheidung von *r*-Verbindungen und *e*-Gemengen betrifft, so bleibt diese im Princip bestehen, doch liefert sie die Entscheidung zunächst nur für die Stoffe, welche zur Trennung benutzt werden.

Herrn D. Mugdan, der mich bei den Versuchen unterstützte, sage ich besten Dank.

43. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger Derivate der aliphatischen Amine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin machte der Eine von uns (M) die Beobachtung, dass sich Einfach-Chlorschwefel glatt mit der genannten Base unter Abscheidung von salzsaurem Salz zu einer schön krystallisirenden Verbindung umsetzt, welche die Zusammensetzung $(C_5H_{10}N)_2S_2$ besass. Da das Piperidin sich ähnlich wie die secundären aliphatischen Amine verhält, so haben wir die gleiche Reaction mit einigen derselben an gestellt und in der That gefunden, dass die von uns bis jetzt untersuchten Amine, das Dimethyl- und Diäthylamin sich glatt mit Chlorschwefel unter Bildung wohlcharakterisirter Verbindungen umsetzen.