

Sulfat ist ziemlich schwer löslich. Mit Diazoverbindungen vereinigt es sich zu Azofarbstoffen, die je nach den Versuchsbedingungen völlig verschiedene Eigenschaften zeigen. So liefert es in schwach essigsaurer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff, dessen Alkalisalze rothviolett gefärbt sind, während die in Wasser fast unlösliche freie Farbstoffsäure blauviolett gefärbt ist. Unter diesen Bedingungen wirkt offenbar die Amidogruppe orientirend, sodass der Eintritt der Diazogruppe in der Parastellung zum Amid erfolgt.

In alkalischer Lösung dagegen entsteht mit Diazobenzolsulfosäure ein blauvioletter Farbstoff, dessen Nuance beim Ansäuern in Gelbbraun umschlägt.

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen auch die sauren resp. alkalischen Combinationen des 7.1-Amidonaphtols.

4. W. Marckwald: Ueber ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. November vom Verfasser.)

Das bei weitem bequemste Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure aus Traubensäure ist von Bremer angegeben worden. Dieser fand, dass aus einer heissen wässrigen Lösung von Traubensäure auf Zusatz der äquimolekularen Menge von Cinchonin vorwiegend das saure Cinchoninsalz der *l*-Weinsäure auskrystallisirt. Wird dieses Salz aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es sehr viel schwerer löslich ist, als das entsprechende Salz der *d*-Weinsäure, so wird es vollkommen rein erhalten. Diese letztere Operation ist wegen der Schwerlöslichkeit des *l*-Tartrats in siedendem Alkohol beschwerlich, wenn es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen handelt. Dieser Schwierigkeit kann man durch eine kleine Abänderung des Bremer'schen Verfahrens begegnen, die es gestattet, die *l*-Weinsäure leicht und nahezu quantitativ aus der Traubensäure zu gewinnen.

Zu dem Zweck trägt man in eine siedende, wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins (es wurde Rohbase angewandt) portionsweise ein und fügt soviel Wasser zu, als zur Bildung einer klaren Lösung erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisirt reines *l*-weinsaures Cinchonin aus, das nach eintägigem Stehen abfiltrirt wird. Die Ausbeute beträgt etwa zwei Drittel der Theorie.

Im Filtrat beginnt nach einiger Zeit eine Krystallisation von saurem *d*-weinsaurem Cinchonin, die nach 2 Tagen abgesaugt wird.

Die Mutterlauge wird nun in 2 gleiche Theile getheilt und die eine Hälfte mit Ammoniak, die andere mit Natronlauge genau neutralisirt, von ausgefälltem Cinchonin abfiltrirt und die Filtrate vereinigt stark eingedampft. Nach dem Einengen der Lösung krystallisirt beim Erkalten *d*-weinsaures Natrium-Ammonium aus. Man lässt die Lösung so lange weiter eindunsten, bis sie optisch inactiv oder schwach linksdrehend geworden ist. Durch das Bleisalz hindurchgehend kann man auf diese Weise die unverbrauchte Traubensäure quantitativ zurückgewinnen und von Neuem auf *l*-Weinsäure verarbeiten.

Das *l*-Bitartrat des Cinchonins wird ebenfalls in der bekannten Weise durch Ueberführung in das Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure auf *l*-Weinsäure verarbeitet. Dieselbe zeigte beim wiederholten Darstellungen nach dem beschriebenen Verfahren stets das richtige Drehungsvermögen. Jedemfalls wird man bei der Verarbeitung grösserer Mengen gut thun, sich vor der Aufarbeitung des gesammten Cinchoninsalzes durch einen Vorversuch von der Reinheit desselben zu überzeugen und dasselbe, wenn die daraus gewonnene *l*-Weinsäure nicht das ganz richtige Drehungsvermögen zeigen sollte, durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser fast ohne Verlust völlig rein gewinnen.

Berlin, im December 1895.

5. W. Marckwald: Ueber die optisch activen α -Pipecoline und das sogenannte Isopipicolin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Spaltung optisch inactiver Basen, welche im Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in die beiden optisch activen Bestandtheile ist bisher noch in keinem Falle erreicht worden. Die zuerst von Ladenburg zur Gewinnung optisch activer Verbindungen der Piperidinreihe aus synthetisch dargestellten Basen angewandte Methode, die in der fractionirten Krystallisation der Bitartrate besteht, ist bisher allein zu diesem Zwecke angewendet worden. Mit Hülfe derselben gelingt es mehr oder weniger leicht, diejenigen der beiden optisch activen Modificationen in reinem Zustande zu gewinnen, welche das schwerer lösliche Bitartrat bildet. Die andere Modification ist dagegen bisher immer nur von viel schwächerem Drehungsvermögen erhalten worden.

Es ist nun aus der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie unmittelbar zu folgern, dass das rechtsweinsaure Salz der einen optischen