

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 Isopipecolin.

[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

Modification einer Base und das linksweinsäure Salz der anderen Modification in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dieselbe Uebereinstimmung zeigen müssen, wie alle Paare chemischer Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, deren molekularer Bau vollkommene Symmetrie zeigt. Wenn man demnach in dem Ladenburg'schen Verfahren die Rechtsweinsäure durch die Linksweinsäure ersetzt, so muss man zu der entgegengesetzt activen Base mit derselben Leichtigkeit gelangen. Durch geeignete Combination der beiden Methoden wird man eine vollkommene Spaltung der Basen in die beiden Modificationen durchführen können.

Auf diesem Wege habe ich das α -Pipicolin in die Rechts- und Linksform zerlegt. Die Darstellung des d - α -Pipicolins hat Ladenburg¹⁾ beschrieben. Er erhielt durch Eindampfen des α -Pipicolinbitartrats einen Syrup, dessen Krystallisation er durch einige Kryställchen von d -Coniinbitartrat anregte. Das von der Mutterlauge befreite Salz musste sehr häufig umkrystallisirt werden, bis es unter »grossem Aufwand von Zeit und Material« den Schmelzpunkt von 65° zeigte und dann reines d -Pipicolin lieferte, welches im 100 mm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = 31.87^{\circ}$ zeigte. Bei der Wiederholung dieser Versuche bin ich zu einem diesen Angaben gegenüber überraschend günstigen Resultat gelangt und will daher die von mir eingehaltenen Bedingungen genau angeben. Den Syrup, der beim Eindampfen der Pipicolinbitartratlösung hinterblieb, brachte ich mangels des von Ladenburg angewandten Coniinbitartrats mit Hilfe einiger Kryställchen von saurem traubensaurem α -Pipicolin, welches unten näher beschrieben werden soll, zur Krystallisation. Der Krystallbrei wurde mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser verrieben, abgesogen und in heissem Wasser (etwa 4 ccm auf 10 g) gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten völlig reines Bitartrat des d -Pipicolins, welches im Schmelzpunkt und im Drehungsvermögen der Base durchaus der Beschreibung Ladenburgs entsprach. Die Ausbeute betrug annähernd die Hälfte der Theorie. Aus den Mutterlaugen liess sich nur noch wenig krystallisiertes Product gewinnen. Nach Abscheidung desselben wurde aus dem Syrup die Base frei gemacht und nunmehr in das saure linksweinsäure Salz übergeführt. Das nach dem Eindampfen der Lösung ausgeschiedene Salz war ebenfalls nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein und stellte saures l -weinsäures l -Pipicolin dar. Aus den Mutterlaugen konnte man wiederum die Base abscheiden und durch abwechselnde Umwandlung in Rechts- und Linkstartrat eine nahezu quantitative Spaltung des α -Pipicolins in die beiden activen Formen durchführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. **247**, 64; Diese Berichte **26**, 860, **27**, 856.

Das *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat gleicht, wie zu erwarten war, dem *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat vollkommen. Es schmilzt, wie jenes, bei 65—66°. Beide enthalten, wie die folgenden Analysen zeigen, 2 Mol. Krystallwasser, die sie im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur noch nicht, bei 40° aber vollkommen verlieren, indem sie in die bei 111—112° schmelzenden, wasserfreien Salze übergehen:

Analyse: Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

Procente: H_2O 12.6, $C_4H_6O_6$ 52.7.

Gef. *d*-Salz » » 12.4, » 52.4.

» *l*-Salz » » 12.5, » 52.4.

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_4H_6O_6$.

Procente: $C_4H_6O_6$ 60.2.

Gef. *d*-Salz » » 60.4.

» *l*-Salz » » 60.5.

Durch die von Hrn. Dr. A. Fock ausgeführte krystallographische Untersuchung erwiesen sich die Salze als enantiomorph. Die mir durch Hrn. Dr. Fock gütigst mitgetheilten Messungsergebnisse lauten:

d-Pipecolin-*d*-bitartrat.

l-Pipecolin-*l*-bitartrat.

Krystallform: monoklin, hemimorph.

$a : b : c = 1.1698 : 1 : 1.7477$; $\beta = 81^\circ 20'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $c = \{001\} 0P$, $m = \{110\} \infty P$,

$q = \{011\} P \infty$, $r = \{\bar{1}01\} + P \infty$ und $s = \{203\} - \frac{2}{3}P \infty$.

Die farblosen Krystalle sind lang prismatisch nach der Symmetriaxe und bis $\frac{1}{2}$ mm dick, 10 mm lang. Von den Querflächen herrschen $a \{100\}$ und $c \{001\}$ vor, während $r = \{\bar{1}01\}$ und $s = \{203\}$ mehr zurücktreten. Letztere Form fehlt vielfach auch ganz. Was die Endflächen anbetrifft, so erscheint an dem einen Ende $m = \{110\}$ und an dem andern $q = \{001\}$. Beide nebeneinander wurden nicht beobachtet. Bei dem *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat liegt $q = \{011\}$ rechts und $m = \{110\}$ links; bei dem *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat dagegen $q = \{011\}$ links und $m = \{110\}$ rechts.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001)	81° 20'	—
a : r = ($\bar{1}$ 00) : ($\bar{1}$ 01)	36° 21'	—
a : m = (100) : (110)	49° 9'	—
a : s = (100) : (203)	41° 7'	40° 50'
c : m = (001) : (110)	84° 27'	84° 21'
a : q = (100) : (011)	85° 31'	85° 40'
r : m = ($\bar{1}$ 01) : ($\bar{1}$ 10)	—	58° 13'
s : m = (203) : (110)	60° 3'	60° 00'
r : q = ($\bar{1}$ 01) : (011)	76° 39'	76° 33'
s : q = (203) : (011)	—	67° 37'

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtungen auf den Querflächen parallel und senkrecht zu den Kanten. Durch die Querflächen treten keine optischen Axen aus.

Das aus dem *l*-Tartrat abgeschiedene *l*- α -Pipicolin zeigte im 100 mm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -32.0^\circ$, drehte also ebenso stark nach links wie das *d*- α -Pipicolin nach rechts. Die Salze beider Basen zeigten völlige Uebereinstimmung. Zum Vergleiche sowohl unter sich, wie mit den entsprechenden Salzen der inactiven Base wurden die in der folgenden Tabelle enthaltenen Salze dargestellt.

	Schmelzpunkte	
	der activen Salze	des inactiven Salzes
C ₆ H ₁₃ N . H Cl	190°	205° ¹⁾
(C ₆ H ₁₃ N . H J) ₂ Cd J ₂	147°	131°
(C ₆ H ₁₃ N) ₂ . H ₂ Pt Cl ₆	194°	186°
C ₆ H ₆₈ N . H Au Cl ₄	131—132°	118—119°
C ₆ H ₁₃ N . C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ OH	116—117°	127—128°
C ₆ H ₁₃ N . CS . SH . C ₆ H ₁₃ N ²⁾	141—142°	126° ³⁾

Ein besonderes Interesse hatte die Reindarstellung des *d*-Pipicolin-*l*-bitartrats und des *l*-Pipicolin-*d*-bitartrats. Diese Salze wurden, ausgehend von den reinen Basen, leicht krystallisirt erhalten. Sie sind äusserst löslich in Wasser, aber nicht zerfliesslich. Sie krystallisiren mit einem Molekül Wasser in der gleichen Form, deren nähere Untersuchung Hr. Dr. Fock in Angriff genommen hat. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 45—46°. Beide verlieren im evacuirten Exsiccator bei 35° das Krystallwasser vollkommen und schmelzen dann bei 126°. Auch beim Verreiben mit absolutem Alkohol verlieren die beiden Salze ihr Krystallwasser und scheiden sich aus einer heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in Krystallen der wasserfreien Salze ab.

¹⁾ Ladenburg giebt 189° an.

²⁾ Aus heissem Lignoïn krystallisirt und der Schmelzpunkt wegen der grossen Flüchtigkeit im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bestimmt.

³⁾ Ladenburg giebt 118—119° an.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.7, $C_4H_6O_6$ 56.2.

Gef. *l*-Tartrat » » 6.6, » 56.0.

» *d*-Tartrat » » 6.6, » 55.9.

Ber. für $C_6H_{13}N \cdot C_4H_6O_6$.

Procente: $C_4H_6O_6$ 60.2.

Gef. *l*-Tartrat » » 60.5.

» *d*-Tartrat » » 60.2.

Saures traubensaures α -Pipecolin.

Dieses Salz wurde sowohl durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Traubensäure und inactivem α -Pipecolin, wie auch durch Vermischen genau gleicher Mengen von *d*-Pipecolin-*d*-bitartrat und *l*-Pipecolin-*l*-bitartrat, oder endlich von *d*-Pipecolin-*l*-bitartrat und *l*-Pipecolin-*d*-bitartrat dargestellt. Es krystallisirt mit einem Molekül Wasser, das sehr fest gebunden ist und im evacuirten Exsiccator bei 40°, im Luftbade bei 70° noch nicht entweicht. Es schmilzt bei 85°. Da sich der Wassergehalt nicht direct bestimmen liess, konnte er nur aus dem Traubensäuregehalt erschlossen werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_{13}N \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$.

Procente: $C_4H_6O_6$ 56.2.

Gef. » » 56.4.

Die nachfolgende Beschreibung der Krystalle, die ich gleichfalls Hrn. Dr. Fock verdanke, zeigt, dass das traubensaure Salz von den oben beschriebenen Bitartraten in seiner Krystallform verschieden ist, was bei der Verschiedenheit im Krystallwassergehalt zu erwarten stand. Die von mir wiederholt beobachtete Eigenschaft des ersteren Salzes, in übersättigten Lösungen der letzteren die Krystallisation anzuregen, ist daher höchst überraschend.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 2.670 : 1 : 1.368$; $\beta = 85^\circ 46.5'$.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P, s = \{101\} - P \infty$$

$$\text{und } r = \{\bar{1}01\} + P \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe und bis $1\frac{1}{2}$ mm lang und 1 mm dick. Bei einzelnen Individuen herrscht auch wohl das Pinakoïd $a = \{100\}$ vor, so dass sie mehr tafelförmig erscheinen. Mit Ausnahme von $r = \{\bar{1}01\}$ spiegelten sämtliche Flächen schlecht, so dass die Messungsergebnisse mit Fehlern bis zu 30' behaftet sein können. Zur näheren Bestimmung der Gruppe des Systems war das Material zu unvollkommen.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$41^{\circ} 10'$	—
$a : s = (100) : (101)$	$59^{\circ} 34'$	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$63^{\circ} 51'$	—
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	$81^{\circ} 20'$	$81^{\circ} 5'$
$m : s = (110) : (101)$	—	$79^{\circ} 45'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $r \{ \bar{1}01 \}$. Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Da die von mir vorstehend mitgetheilten Beobachtungen in manchen Punkten von denjenigen Ladenburg's stark abwichen, so sah ich mich veranlasst, auch diejenigen Versuche Ladenburg's zu wiederholen, durch welche er die Existenz des Isopipicolins unter den asymmetrischen Stickstoffverbindungen zu erweisen versucht hat. Ladenburg¹⁾ hat beobachtet, dass das salzsaure d - α -Pipicolin bei der Destillation über Zinkstaub ein Pipicolin von geringerem Drehungsvermögen lieferte. Dass dieses nicht durch eine theilweise Racemisirung von seinem Drehungsvermögen eingebüsst habe, schloss der genannte Autor zunächst daraus, dass das Platindoppelsalz der resultirenden Base einen um 10° höheren Schmelzpunkt zeigte, ferner aus den beim Umkrystallisiren des Bitartrats gemachten Beobachtungen. Im Folgenden soll der Nachweis erbracht werden, dass das sogen. Isopipicolin thatsächlich ein Gemenge von activem und inactivem α -Pipicolin ist. Dabei werden zuerst die von Ladenburg zu Gunsten seiner Auffassung beigebrachten Gründe zu widerlegen sein.

Da Ladenburg über die Art und Weise, nach der er die Destillation des d - α -Pipicolinchlorids über Zinkstaub ausgeführt hat, keine besonderen Angaben macht, so bin ich der für das Coniin angegebenen Vorschrift sinngemäss gefolgt. Demgemäss brachte ich 20 g des Salzes mit 6 g Zinkstaub in eine Retorte, fügte einige Tropfen Wasser zu und destillirte. Das Destillat wurde genau nach der Vorschrift Ladenburg's verarbeitet und so etwa 6 g richtig siedenden Pipicolins gewonnen, welches im 100 mm-Rohr einen Drehungswinkel $\alpha_D = 26.8^{\circ}$ zeigte. Ladenburg erhielt ein Product vom Drehungswinkel 27.68° . Das Platindoppelsalz der von mir erhaltenen Base zeigte keinen charakteristischen Unterschied von dem entsprechenden Salze des Ausgangsmaterials. Das Platindoppelsalz des activen α -Pipicolins schmilzt im Capillarröhrchen im Schwefelsäurebade, wenn man die Temperatur sehr langsam steigert, bei 194° unter Zersetzung.

¹⁾ Diese Berichte 26, 860; 27, 853.

Erhitzt man aber das Bad schnell, so findet man, wie bei allen Substanzen, die sich beim Schmelzen zersetzen, eine höhere Schmelztemperatur. Darauf mag es zurückzuführen sein, dass Ladenburg als Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes des »Isopipicolin« 203° beobachtete. Ich habe die Platinsalze des *d*- α -Pipicolin und der über Zinkstaub destillirten Base wiederholt nebeneinander im Schwefelsäurebade unter bald schneller, bald langsamer Steigerung der Temperatur erhitzt. Immer zeigte sich der Schmelzpunkt des letzteren Salzes ein wenig niedriger als der des ersteren.

Liefert also das Platinsalz keinen Beweisgrund gegen die Auffassung des »Isopipicolins« als theilweise racemisirtes *d*- α -Pipicolin, so noch weniger die von Ladenburg bei der fractionirten Krystallisation des Bitartrats gemachten Beobachtungen. Der Autor giebt an, er habe 10 g Base in's Bitartrat verwandelt. Die ersten Krystallisationen seien nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht bei $65 - 66^{\circ}$, wie das *d*- α -Pipicolin-*d*-bitartrat, sondern unscharf bei $62 - 66^{\circ}$ geschmolzen und die daraus abgeschiedene Base habe einen Drehungswinkel von 29.2° gezeigt. Die letzten Krystallisationen aber, im Gewicht von 5.4 g, in denen sich das racemische Pipicolin hätte angereichert haben müssen, wenn solches vorhanden gewesen wäre, hätten eine Base von Drehungswinkel 12.5° im 50 mm-Rohr geliefert. Ladenburg rechnet nun heraus, dass die letztere Base nur einen Drehungswinkel von 15° im 100 mm-Rohr hätte zeigen dürfen, wenn wirklich ein Gemenge von activem und racemischem α -Pipicolin vorgelegen hätte. Diese Rechnung ist unrichtig angestellt. Die von Ladenburg beobachteten Verhältnisse stimmen im Gegentheil auf's Beste mit der Annahme überein, dass das »Isopipicolin« nichts anderes als theilweise racemisirtes *d*- α -Pipicolin ist. Ladenburg's Base besass ein specifisches Drehungsvermögen von 32.72° gegenüber demjenigen von 37.29° der reinen Rechtsbase. Daraus würde sich ein Gehalt von 6.2 pCt. an Linksbase berechnen. Aus 10 g Base erhält man 28.6 g (nicht 25 g wie Ladenburg ohne Rücksicht auf den Krystallwassergehalt annimmt) Bitartrat. Da die besten Krystallisationen des Bitartrats eine Base lieferten, die den Drehungswinkel 29.2° gegenüber demjenigen von 31.87° des *d*- α -Pipicolins besaßen, so enthielt dieser an Rechtsbase reichste Theil des Salzes noch 4.2 pCt. Linksbase. Unter der Annahme, dass die zwischen dieser ersten und der letzten Krystallisation von 5.4 g Salz fallenden Zwischenproducte nicht reicher an Linksbase gewesen wären, als die erste Krystallisation, würden also die zuerst ausgeschiedenen 23.2 g Salz mindestens 0.97 g Bitartrat der Linksbase enthalten haben. Da nun die insgesamt vorhandenen 28.6 g Bitartrat 6.2 pCt. Salz der Linksbase enthalten sollten, also 1.77 g, so würden für die letzten 5.4 g Salz

höchstens 0.80 g Salz der Linksbasis übrig bleiben. Die daraus abgeschiedene Base dürfte also höchstens 14.8 pCt. Linksbasis enthalten und müsste im 50 mm-Rohr mindestens $+11.2^\circ$ drehen. Das stimmt mit dem von Ladenburg beobachteten Winkel $+12.5^\circ$ sehr gut überein, wenn man noch in Rücksicht zieht, dass die Zwischenkrystallisationen des Bitartrats mehr Linksbasis enthalten haben müssen, als angenommen wurde. Ladenburg's Berechnung, dass das Salz der letzten Krystallisation eine Base vom Drehungswinkel 15° , im halben Decimeterrohr also von 7.5° hätte liefern müssen, ist also irrtümlich.

Im Vorstehenden habe ich gezeigt, dass die beiden Gründe, durch die Ladenburg die Existenz des Isopiecolins als erwiesen erachtet, hinfällig sind. Bei der grossen theoretischen Bedeutung des Gegenstandes aber mit Rücksicht auf die Stereochemie der Stickstoffverbindungen hielt ich einen positiven Beweis für erforderlich dafür, dass das sogenannte Isopiecolin thatsächlich nichts anderes als theilweise racemisirte *d*- α -Piecolin ist. Dass die Base *d*- α -Piecolin enthält, hat Ladenburg nicht bestritten. Es ist ihm aber nicht gelungen, die reine Base daraus abzuschcheiden. Wie schon erwähnt, erhielt Ladenburg, als er die Base in's Bitartrat überführte, durch wiederholtes Umkrystallisiren der ersten Krystallisationen nur ein bei $62-66^\circ$ schmelzendes Salz, welches eine Base vom Drehungswinkel $\alpha_D = 29.2^\circ$ lieferte. Ich habe die entgegengesetzte Erfahrung gemacht. Das gesammte, aus den 6 g Base, die ich zur Verfügung hatte, dargestellte Bitartrat, welches sehr unscharf schmolz, wurde einmal aus etwas weniger als dem halben Gewicht heissen Wassers umkrystallisirt. Es krystallisirten in der Kälte etwa 8 g eines Salzes aus, welches scharf bei $65-66^\circ$ schmolz und eine Base lieferte, die den richtigen Drehungswinkel des *d*- α -Piecolins besass. Im 50 mm-Rohr wurde eine Drehung von 15.8° beobachtet. Auch durch die Schmelzpunkte der oben beschriebenen Salze wurde die Base identificirt.

Der schwierigere Theil der gestellten Aufgabe bestand darin, auch das racemisirte Piecolin in dem »Isopiecolin« nachzuweisen. Nach vielen vergeblichen Versuchen, ein Verfahren zur Trennung von inactivem und activem Piecolin aufzufinden, ist mir dies endlich durch die Beobachtung geglückt, dass das Chlorid der inactiven Base in heissem Aceton sehr viel schwerer löslich ist als das der activen, welches sich in diesem Lösungsmittel in der Hitze ziemlich leicht löst und beim Erkalten in verfilzten Nadeln abscheidet. Ich schied daher aus der Mutterlauge von dem vorerwähnten *d*-Piecolin-*d*-bitartrat die Base ab, in welcher sich nunmehr das inactive Piecolin angereichert hatte. Sie wurde in's Chlorid verwandelt und dieses nach sorgfältigem Trocknen wiederholt mit heissem Aceton ausgezogen, bis das Lösungsmittel beim Erkalten nur noch eine geringe Krystallisation

gab. Der Schmelzpunkt des rückständigen Salzes war dann von etwa 188° auf 205° gestiegen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch die letzte Krystallisation aus Aceton, während die früheren niedriger schmolzen. Es wurden so aus dem »Isopipicolin« einige Decigramme des inactiven Chlorids gewonnen. Die Menge reichte natürlich nicht aus, um die Base selbst im Polarisationsapparate zu prüfen. Wohl aber wurde festgestellt, dass die wässrige Lösung des Salzes völlig inactiv war¹⁾ und dass alle daraus gefällten Salze, nämlich das Jodwismuthsalz, Pikrat, Platinsalz und Goldsalz im Schmelzpunkte mit den entsprechenden Salzen des inactiven α -Pipicolins übereinstimmten.

Durch die vorstehenden Versuche ist bewiesen, dass bei der Destillation des *d*- α -Pipicolins über Zinkstaub eine theilweise Racemisirung der Base stattfindet. Es stand zu erwarten, dass diese Racemisirung weiter gehen würde, wenn man das Chlorid längere Zeit hoch erhitzte. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Er wurde mit *l*- α -Pipicolin ausgeführt. 20 g des Chlorids wurden in eine Wasserstoffatmosphäre etwa 50 Minuten bis zum gelinden Sieden erhitzt. Darauf wurde das Salz in Wasser gelöst, durch Ausschütteln mit Aether von Verunreinigungen befreit und mit Nitrit versetzt. Die abgeschiedene Nitrosoverbindung wurde in der üblichen Weise in Base zurückverwandelt. Diese zeigte nunmehr im 100 mm-Rohr einen Drehungswinkel von -14.0° , bestand also zur grösseren Hälfte aus inactiver Base. Durch Trennung der Chloride mittels Aceton in der oben geschilderten Weise gelang es, eine grössere Menge des inactiven Chlorids abzuscheiden. Die daraus abgeschiedene Base erwies sich im 50 mm-Rohr inactiv. Das active Chlorid, welches aus der Acetoulösung zurückgewonnen wurde, lieferte eine Base, welche im 50 mm-Rohr den Drehungswinkel -15.2° zeigte, war also nahezu reines *l*- α -Pipicolin. Durch die Schmelzpunkte ihrer Salze wurde sowohl die inactive, wie die active Base noch genauer identificirt.

Berlin, im December 1895.

¹⁾ Das Drehungsvermögen der activen salzsauren α -Pipicoline ist verhältnissmässig gering. Die Lösung von 1 g *d*-Salz in 10 ccm Wasser zeigte einen Drehungswinkel von -0.47° . Bei der gleich concentrirten Lösung des *l*-Salzes wurde $+0.46^{\circ}$ beobachtet.
