

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O_2$

Procente: C 71.1, H 6.2, N 14.4.

Gef. » » 71.0, » 6.5, » 14.7.

Andrerseits geht dieses durch Erhitzen zum Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Eisessig und Fällen mit Wasser wieder in das Isopropylidenphenylmethylpyrazolon über.

Beide Körper wurden auch auf dem Knorr'schen Wege dargestellt und erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus dem Isopropylidenacetessigester erhaltenen.

Hrn. Prof. E. Fischer sage ich an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen bei Ausführung der Arbeit verbindlichen Dank.

85. A. Ladenburg: Ueber Racemie und Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von
Hrn. P. Jacobson.)

Meiner Ansicht, dass das inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, ist durch Hrn. E. Fischer widersprochen worden, indem er die dafür angeführten Gründe zu widerlegen resp. abzuschwächen suchte. So hatte ich u. A. angegeben, dass beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin eine wesentliche Temperaturerniedrigung entsteht, und diese negative Wärmetönung habe ich einer chemischen Reaction, eben der Bildung der racemischen Verbindung zugeschrieben.

Um diesen Standpunkt zu rechtfertigen und zu vertheidigen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt und veröffentlicht, (I. c.) aus denen hervorgeht, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten von gleicher Temperatur und gleichem resp. annähernd gleichem spec. Gewicht eine Wärmetönung nicht stattfindet, oder wenigstens nur eine ganz minimale Wärmetönung beobachtet wird, falls keine chemische Reaction eintritt, und keine oder nur eine minimale Veränderung des spec. Gewichts constatirt werden kann. Bei den Coniinen war nun die Gleichheit der spec. Gewichte vorhanden, und ich

¹⁾ Vergl. diese Ber. 28, 1991. Dort heisst durch einen sinnentstellenden Druckfehler der Titel: Racemie und Wärmestörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.

glaubte daher aus diesen Versuchen die Richtigkeit der Deutung der Wärmetönung bei dem Mischen der Coniine bewiesen zu haben.

Nun werde ich aber von befreundeter Seite darauf hingewiesen, dass dieser Schluss erst dann berechtigt sei, wenn für das Coniin selbst nachgewiesen werde, dass es beim Vermischen mit einer Flüssigkeit von gleichem spec. Gewicht keine oder doch nur eine positive Wärmetönung liefere. Ich habe daher meine früheren Versuche mit demselben Apparat (l. c.) fortgesetzt.

I. Es wurde zuerst reines *d*-Coniin vom Siedepunkt 164.5 (nicht corr.) und dem spec. Gew. 0.8465 bei 17° mit einem Gemenge von Alkohol und Chlorkohlenstoff CCl_4 , dessen spec. Gew. bei 17° 0.844 war, vermengt, indem alle früher schon beschriebenen Cautelen beobachtet wurden. Sofort trat eine sehr starke Wärmeentwicklung ein, sodass die Temperatur über 7° stieg. Die Ursache dieser Wärmetönung ist zweifellos eine chemische Reaction, denn aus dem Gemisch krystallisirt eine kleine Menge einer Verbindung aus, die wahrscheinlich aus Coniin und Chlorkohlenstoff besteht.

II. Nun wurde Coniin mit einem Gemenge von Anilin und Amyläther gemischt. Letzteres hatte bei 17° das spec. Gew. 0.8458. Bei der Mischung wurde eine Temperaturzunahme von 2.5° beobachtet. Offenbar war damit eine wesentliche Veränderung des spec. Gewichts verbunden, das aber durch einen Zufall nicht bestimmt werden konnte.

III. Endlich wurde Coniin mit einer Mischung von Piperidin und Diisobutylamin vom spec. Gew. 0.8458 bei 17° vermischt. Auch hier wurde eine Temperaturerhöhung, aber nur von 0.19° beobachtet. Da diese zunächst der Anwesenheit kleiner Wassermengen zugeschrieben wurde, so wurde sowohl das Coniin wie das Basengemenge von Piperidin und Diisobutylamin nochmals mit festem Kali stehen gelassen, und dann der obige Versuch wiederholt. Auch jetzt wurde eine Temperaturerhöhung um 0.196° constatirt. Gleichzeitig war das spec. Gewicht der Mischung auf 0.8475 bei 17° gestiegen.

Da bei diesen Versuchen keine Temperaturabnahme beobachtet wurde, so halte ich oben erwähnten Einwand für erledigt und glaube nach wie vor, an der racemischen Natur des inactiven Coniins festhalten zu können.