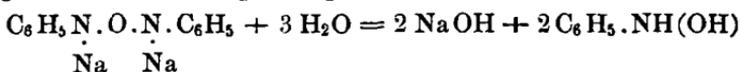


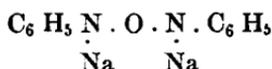
mediäre Bildung von Phenylhydroxylamin, das in alkalischer Lösung die gleichen Erscheinungen zeigt, zu denken;



Die dem Natriumkörper entsprechende, anscheinend nicht isolirbare Wasserstoffverbindung wäre dann als das Anhydrid des Phenylhydroxylamins aufzufassen.

Benzoylchlorid wirkt in ätherischer Lösung auf den in Aether oder Toluol suspendirten Natriumkörper momentan ein, während Jodmethyl und Jodäthyl zur Reaction höherer Temperaturen bedürfen, wie die anfangs genannten Forscher auch bei der Natriumverbindung des Chlornitrobenzols beobachtet hatten.

Ob der Substanz die Formel:



zukommt, kann nur durch ein genaues Studium der Umsetzungsproducte festgestellt werden.

Herr Dr. H. Hof hat sich zu dieser Untersuchung bereit erklärt und gedenkt die Reaction auf eine Reihe anderer Nitroderivate auszudehnen.

280. G. Meissner: Ueber eine neue Bildungsweise der Mesoweinsäure und ihre Imide.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei Gelegenheit anderer Versuche fand Herr Geheimrath Ladenburg, dass Weinsäure beim Kochen mit Alkali inactivirt wird. Im Anschlusse an diese Beobachtung bemühte ich mich, die für diesen Vorgang günstigsten Bedingungen festzustellen und zu versuchen, ob sich der erwähnte Weg nicht zur Darstellung von Mesoweinsäure einschlagen liesse.

Es wurden mehrere Versuche angestellt und Weinsäure sowohl mit Natron als auch mit Kali in verschiedener Concentration längere oder kürzere Zeit gekocht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; No. 1—3, 5—6 giebt unter g den Drehungswinkel einer 10-procentigen Lösung der Säure an. Später wurden der Einfachheit wegen die genommenen Proben direct polarisirt, sodass bei No. 4 und 4a unter g der Drehungswinkel der Alkalisalze zu finden ist; derselbe konnte hierbei allerdings nicht genau abgelesen werden, da die Lösungen bei längerem Kochen (im Kupferkolben)

getrübt und gefärbt wurden, es genügte aber auch, ein schnelleres oder langsames Abnehmen des Drehungsvermögens festzustellen.

a	b	c	d	e	f	g	
No.	Säure (g)	Alkali (g)	Wasser (g)	Verhältniss von Säure zu Alkali	Zeit (Stunden)	Drehungswinkel	
1	100	107	550	1:4	8	1.2°	} Natron.
2	100	350	700	1:13	8	0.05	
3	90	345	600	1:14.5	8	0.05	
4	40	86	400	1:8	14 45	1.5 0.3	} Kali.
4 a	40	140	400	1:8	14 45 100	3.0 1.3 0.6	
5	30	45	125	1:4	7	1.25	
6	40	87	375	1:6	25	1.0	

Aus der Tabelle ergibt sich, dass z. B. das Kochen mit der doppelten zur Neutralisation nöthigen Menge Alkali (1 und 5) die Drehung fast gar nicht beeinflusst: denn eine 10-procentige Weinsäurelösung dreht 1.3°. Erst bei dem Molekularverhältniss von Säure zu Alkali = 1:12 nimmt das Drehungsvermögen rasch ab. Ferner wirkt Natron stärker ein, als Kali, wie die Parallelversuche 4 und 4 a zeigen. Dass auch die Concentration der Lösung neben dem Ueberschuss an Alkali von Einfluss ist, geht aus 5 und 6 hervor: bei etwa doppelter Concentration gelangt man in 3-mal kürzerer Zeit zu demselben Resultate, selbst bei verhältnissmässig weniger Alkali.

Da die Versuche 2 und 3 am schnellsten zum Ziele führten, wurde in der Folge nach ihnen gearbeitet. Die Weinsäure wurde mit der angegebenen Menge Wasser und Natron in kupfernen Kolben am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe einen Drehungswinkel von höchstens 0.05° zeigte. Dann wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, die Säure mit Bleiacetat gefällt, das gründlich ausgewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, durch längeres Kochen mit Thierkohle gereinigt und eingedampft. Der so erhaltene Körper war aber keineswegs reine Mesoweinsäure, sondern bestand zum grösseren Theile aus Traubensäure, die durch ihr schwerlösliches saures Kaliumsalz leicht nachweisbar war. Es musste daher das saure Kaliumsalz hergestellt werden und durch fractionirte Krystallisation die Traubensäure entfernt werden, bis in den Mutterlaugen ein bei

19° in 8 Theilen Wasser löslicher Rückstand blieb, nämlich das mesoweinsäure Salz.¹⁾ Aus diesem wurde wiederum die Säure durch Bleiacetat gefällt und aus demselben abgeschieden, wie oben gesagt. Die so erhaltene Säure zeigte nach der von Bischof und Walden¹⁾ angegebenen Behandlung den Schmelzpunkt 140—42°. Die Ausbeute war aber eine so geringe (1550 g Weinsäure gaben 20 g Mesosäure = 1.3 pCt.), dass diese Methode zur Darstellung der Säure kaum geeignet sein dürfte.

Da es darauf ankam, grössere Mengen der Säure zu erhalten, versuchte ich nochmals die von Jungfleisch²⁾ angegebene Darstellungsweise (Erhitzen von je 30 g Weinsäure mit 4 g Wasser unter Druck auf 165—170°), die früher zu keinem Resultate geführt hatte, wohl weil die von Jungfleisch angewandte Temperatur etwas überschritten worden war. Während nämlich bei einem früheren Versuche bei einer Temperatur von 165—170° sich nur Traubensäure gebildet hatte, gelang es durch möglichst genaues Reguliren des Ofens und Einstellen auf 160—165° Mesosäure in ziemlicher Menge zu erhalten. Der dunkelbraune, unter auffallend hohem Druck befindliche Röhreninhalt wurde, wie oben, durch das saure Kaliumsalz, Bleisalz u. s. w. gereinigt. Es schieden sich dann beim Eindunsten der concentrirten wässrigen Lösung unter dem Vacuumexsiccator grosse, vollkommen farblose Krystalle aus, die wasserfrei bei 142—43° schmolzen. 890 g Weinsäure, in dieser Weise verarbeitet, gaben gegen 50 g reine Mesosäure.

Die Imide der Mesoweinsäure sollten in der bekannten Weise dargestellt werden durch Bildung des sauren Salzes des entsprechenden Amins und Erhitzen desselben über die Schmelztemperatur zwecks Wasserabspaltung. Die sauren Salze konnten, der leichten Löslichkeit der Mesoweinsäure entsprechend, nicht fest erhalten werden, sondern bildeten einen dickflüssigen Syrup. Nur das saure Benzylaminsalz gab, aus Alkohol umkrystallisirt, leichtlösliche Krystalle, die, äusserst hygroskopisch, etwa bei 160° schmelzen. Das Erhitzen der sauren Salze muss vorsichtig geschehen, da schon bei 150° eine theilweise Umlagerung stattfindet und man dann auch oder ausschliesslich die Imide der Traubensäure erhält.

Das Methyylimid der Mesoweinsäure liess sich überhaupt nicht darstellen, ebenso das Aethylimid (ähnlich den entsprechenden Imiden der Aepfelsäure). Das saure Aethylaminsalz spaltet erst bei 150—155° Wasser ab und giebt einen bei 173° schmelzenden, schön krystallisirten Körper, der nach Wende³⁾ das Aethylimid der Traubensäure ist. Da sich eine Umlagerung schon bei dieser Temperatur

¹⁾ Diese Berichte 22, 1816.

²⁾ Bulletin de la société chimique, 19, 101.

³⁾ Diese Berichte 29, 2719.

nicht ohne weiteres annehmen liess und Wende sein Imid durch Erhitzen auf 150—162° erhalten hatte, schien es möglich, dass der von ihm erhaltene Körper das durch Umlagerung entstandene Mesosäureimid ist. Ein Controllversuch mit saurem traubensaurem Aethylamin, auf 150—155° (Wende 150—162°) erhitzt, gab dasselbe Imid vom Schmelzpunkte 173°. Sodass augenscheinlich auch das Aethylimid der Mesosäure nicht existirt, oder wenigstens auf diese Weise nicht erhalten werden kann.

Das saure Propylaminsalz wurde durch Erhitzen auf 160° nicht verändert, der braune halbflüssige Rückstand war, wie die Analyse zeigte, unverändertes Propylaminsalz.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}O_4N$ (Imid).	Procente: C 48.55, H 6.36.
Ber. für $C_7H_{15}O_6N$ (saure Salz.)	» » 40.19, » 7.18.
Gef.	» » 40.37, » 7.36.

Das saure Salz wurde darauf mit Chlorzink 4 Stunden auf 125° erhitzt und das gewonnene, nicht erstarrende und nicht destillirbare, nur durch Kochen mit Thierkohle etwas gereinigte Product ergab bei der Analyse Zahlen, die einigermaassen für eine (nicht vollkommen trockne) Amidsäure $(COOH - (CHOH)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_7)$ stimmten.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}O_5N$.	Procente: C 43.97, H 6.81.
Gef. •	» 43.48, » 7.36.

Das saure Benzylaminsalz condensirt sich bei 150—165°. Der fast schwarze Rückstand lässt sich durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser leicht farblos erhalten. Die erste Krystallisation (glänzende Nadeln) zeigte den Schmelzpunkt 167° und war also Traubensäureimid¹⁾; aus den Mutterlaugen liess sich ein in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper (etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtausbeute) gewinnen, der bei 123—126° schmilzt und als Mesosäurebenzylimid anzusehen ist.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}O_4N$.	Procente: C 59.73, H 4.98, N 6.33.
Gef. »	» 59.43, 59.86, » 5.35, » 6.46.

Erhitzt man das saure Salz höher, etwa auf 180°, so erhält man bebeutend weniger Mesosäure- und mehr Traubensäure-Imid. Dieselbe Ausbeute an Ersterem kann man bei 180° auch aus dem sauren Benzylaminsalze der Traubensäure gewinnen.

¹⁾ Wende, diese Ber. 29, 2719.

Da also die Ausbeute an Mesosäureimiden bei einer 160° übersteigenden Temperatur fällt, andere substituirte Aminsalze der Traubensäure sich erst bei höheren Temperaturen condensiren¹⁾ und die Condensationstemperatur der mesoweinsäuren Salze in der Nähe derjenigen der traubensäuren liegt, war das Benzylimid so ziemlich das einzige, zu dem man auf diesem Wege gelangen konnte.

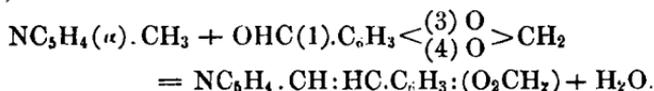
281. J. Thiemich: Ueber Piperonyl-Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf α -substituirte Pyridinbasen, besonders α -Picolin, ist besonders von Ladenburg und seinen Schülern studirt und zur Darstellung zahlreicher Pyridinabkömmlinge benützt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg unternahm ich es, eine weitere derartige Synthese auszuführen. Als Aldehyd diente Piperonal; das Picolin war durch Fractioniren gereinigt und sott zwischen 128° und 132°. Es wurde folgender Reactionsverlauf erwartet;



Die Ausführung der Condensation geschieht, indem man molekulare Mengen der beiden Körper mit wenig Chlorzink im Rohr 6 Stunden auf 190—200° erhitzt. Beim Vermischen der Körper tritt Lösung und starke Abkühlung ein.

Nach dem Erkalten ist kein Druck im Rohr, der Inhalt schwarzbraun und ziemlich dünnflüssig. Man löst ihn in Aether und fällt die Basen mit verdünnter Salzsäure, bis der Picolingeruch verschwunden ist; es entsteht ein gelber Brei; derselbe wird abgesaugt, im Filtrat die Aetherschicht abgehoben, die wässrige Schicht sammt dem gelben festen Körper in einen Kolben gebracht und mit Aether durchgeschüttelt.

Es wird wieder abgesaugt und wie vorher verfahren. Nach 2—3-maliger Wiederholung ist alles unangegriffene Piperonal entfernt.

Nun wird der gelbe Körper in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, mit Blutkoble einige Minuten gesotten und heiss filtrirt. Sofort beginnt das Chlorhydrat in glänzenden, hochgelben Kryställchen anzuschliessen, welche bald die Flüssigkeit ganz verdecken. Nach

¹⁾ Wende, diese Berichte 29, 2719.