

Ein Golddoppelsalz konnte nicht erhalten werden, da die Goldlösung sofort unter Bildung eines Goldspiegels reducirt wird. Das Quecksilberdoppelsalz fällt ölig; bei längerem Stehen vereinigen sich die Oeltröpfchen zu kleinen unschönen Wäzchen.

Es wurde aus Mangel an Material nicht untersucht.

Die Ausbeuten sind wenig befriedigend. Von der Base erhält man rund $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge; bei der Reduction etwa die Hälfte.

282. A. Ladenburg und W. Herz; Ueber die Benzylimide der Aepfelsäure.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Giustiniani¹⁾ hatte vor mehreren Jahren die Existenz zweier Benzylimide der activen Aepfelsäure angegeben, von denen das eine leicht löslich und niedrig schmelzend, ein doppelt so hohes Drehvermögen besitzen soll, wie das zweite, schwer lösliche und hoch schmelzende Imid. Bei dem hohen Interesse, den jeder Fall von Isomerie, wo es sich um Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffatoms handelt, besitzt, haben wir diese Versuche nachgeprüft, zumal der Eine²⁾ von uns vor Kurzem zeigen konnte, wie schwierig es bei Imiden sein kann, eine Isomerie sicher festzustellen. Wir haben uns bei der Nachprüfung völlig an die von Giustiniani gegebenen Methoden gehalten.

Als Ausgangsproduct diente eine nach G. Schneider³⁾ gereinigte active Aepfelsäure, deren Reinheit durch das Drehvermögen des sauren Ammoniaksalzes festgestellt wurde, das mit dem aus der von G. Schneider angegebenen Interpolationsformel berechneten Drehvermögen genau übereinstimmte. Die Aepfelsäure selbst eignet sich nämlich nur sehr schlecht zur Untersuchung im Polarisationsapparat, da sie nur sehr schwer trocken zu erhalten ist. Selbst wenn die Säure nach der Angabe von G. Schneider (l. c.) getrocknet wird, indem man wochenlang trockne Luft von 100° hindurchleitet, sind die beobachteten Drehungswinkel nicht immer constant, zumal sich bei der langanhaltenden Wärme ein Theil der Aepfelsäure zersetzen kann.

Allerdings erhält man, wie Giustiniani angiebt, durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Benzylamins in einem Strome von trockner

¹⁾ Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndct. 1891, II, 463 und Gazz. chim. ital. 23, I, 168.

²⁾ Ladenburg, diese Berichte 29, 2710.

³⁾ Ann. d. Chemie 207, 263.

Kohlensäure bei 200–210° zuerst zwei Imide, von denen das leicht lösliche doppelt so hoch dreht, wie das schwer lösliche, wobei wir aber bemerken müssen, dass wir so concentrirte Lösungen von letzterem, wie Giustiniani angiebt, in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten konnten; wir operirten also mit ca. 2-procentigen Lösungen in ca. 97-procentigem Alkohol.

Obgleich aber Giustiniani wässrige Lösungen bis zu einem Höchstgehalt von 2.2 pCt., die er wahrscheinlich durch eine etwas höhere Temperatur erhielt, zur Untersuchung benutzte, betragen auch in diesem Falle die Drehungswinkel im Decimeterrohre nur wenige Zehntel Grade, und die Kleinheit der Drehungswinkel ist wohl geeignet, die Verschiedenheit zu erklären, die zwischen unseren Resultaten und denen von Giustiniani besteht.

Eine Lösung des hoch drehenden (β) Imids zeigt in alkoholischer Lösung im Decimeterrohre bei 30° einen Drehungswinkel von 0.560°, der ebenso wie der bei 102° liegende Schmelzpunkt (nach Giustiniani 105°) beim Umkrystallisiren constant bleibt. Dies war bei dem hochschmelzenden und schwer löslichen (α) Imide nicht der Fall. Das Drehvermögen sank nach jedem Umkrystallisiren, wie folgende Tabellen angeben. (Zu allen Lösungen wurde Alkohol von demselben Gehalt benutzt.)

Zwischen je zwei Untersuchungen im Polarisationsapparat wurde mindestens einmal umkrystallisirt.

1. Versuchsreihe bei 30°		2. Versuchsreihe bei 15°	
Procentgehalt	Drehungswinkel	Procentgehalt	Drehungswinkel
1.96 pCt.	0.166°	1.82 pCt.	0.221°
1.98 »	0.109°	1.86 »	0.172°
1.97 »	0.060°	1.85 »	0.118°
—	—	1.88 »	0.100°
—	—	1.83 »	0.090°
3. Versuchsreihe bei 30°			
Procentgehalt	Drehungswinkel		
1.99 pCt.	0.200°		
nach mehrmaligem Umkrystallisiren			
1.98 pCt.	0.08°		

Es findet also ein stetiges Sinken der Drehungswinkel statt, Daraus glaubten wir bereits schliessen zu dürfen, dass das niedriger drehende Imid ein Gemenge des Imids der activen Säure, das in Wasser leicht löslich ist, und des Imids der inactiven Säure, das schwer löslich ist, sei, wobei wir annehmen, dass die inactive Säure sich durch die hohe Temperatur bei der Darstellung der Imide gebildet hat. Beim Umkrystallisiren bleibt natürlich von dem drehenden, leicht löslichen Imid mehr in Lösung, als von dem andern, und der Drehungswinkel des auskrystallisirenden Imids sinkt. Da das hoch

drehende Imid einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als das zweite, so muss durch das Umkrystallisiren (d. h. Wegfall des niedrig schmelzenden) der Schmelzpunkt steigen, was auch der Fall ist, da der Schmelzpunkt von $108-110^{\circ}$ auf $110-112^{\circ}$ steigt.

Bewiesen wurde unsere Ansicht, dass das niedrig drehende Imid sich von der inactiven Säure ableitet, dadurch, dass es gelang, die Aepfelsäure aus den Imiden darzustellen. Die aus dem hochdrehenden Imid erhaltene Säure (oder ihr saures Ammoniaksalz) muss den Drehungswinkel der zu seiner Darstellung benutzten besitzen, während die aus den letzten Umkrystallisationen des α -Imids gewonnene Säure garnicht (oder höchstens um den zehnten Theil der reinen Säure) drehen darf. Zur Abscheidung der Aepfelsäure diente die von Einem von uns (Ladenburg l. c.) angegebene Methode für die Zersetzung der Weinsäureimide. Es ist aber bei den Aepfelsäureimiden nöthig, etwas höhere Temperaturen zu wählen, und die Zersetzung durch Barythydrat wurde daher in eingeschmolzenen Röhren bei $105-110^{\circ}$ vorgenommen. Dabei ergab sich, dass der Drehungswinkel des aus dem hochdrehenden Imid dargestellten Ammoniumhydromalats in 19.55-procentiger Lösung 1.324° ist, während die theoretische Berechnung nach der Schneider'schen Interpolationsformel 1.321° ergibt. Das aus dem zweiten Imid dargestellte Salz zeigte dagegen in 19.49-procentiger Lösung absolut keine Drehung.

Damit war unsere Vermuthung, dass nur ein Imid der activen Aepfelsäure existirt, und dass das zweite bei der Darstellung entstehende Imid ein Gemenge ist, bewiesen.

283. W. Herz: Ueber einige Derivate des Piperazins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bei der grossen Aehnlichkeit, die zwischen den Formeln des Piperazins und Morpholins besteht, war es nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob man nicht durch Erhitzen mit starken Säuren unter Ammoniakabscheidung direct aus dem Piperazin zum Morpholin gelangen könnte. Zu diesem Zwecke erhitze ich Piperazin mit conc. Salzsäure zuerst im offenen Gefässe, dann im zugeschmolzenen Rohre bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 250° , ohne jedoch etwas anderes als salzsaures Piperazin zu erhalten. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhielt ich ebenfalls weder im offenen Gefässe, noch im zugeschmolzenen Rohre (bei $100-230^{\circ}$) eine Ammoniakabspaltung. Es bildet sich hierbei stets, wie auch schon beim Mischen