

Nach Zusatz der *d*-Mandelsäure zur gesättigten inactiven Lösung stieg die Löslichkeit bei derselben Temperatur; in 100 g Lösung wurden

19.152 g	}	im Mittel 19.166 g Säure
19.193 »		
19.164 »		

bestimmt. Die beiden Versuchsreihen zeigen also eine Differenz von
 $19.166 - 15.949 = 3.217$.

Die Werthe wurden wie bei der Tropasäure durch Titration kontrollirt. Die Lösung war optisch activ und zwar rechtsdrehend.

Es ist aus diesem zu ersehen, dass die inactive Mandelsäure eine racemische Säure ist¹⁾.

177. Otto Engels: Ueber Anlagerung von Formaldehyd an α - γ -Lutidin und Spaltung des α - γ -Lupetidins in seine optischen Isomeren.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Mit Hülfe der Reaction, nach welcher man durch Einwirkung von Aldehyden auf substituirte Pyridine Alkine erhält, versuchte ich, durch Einwirkung von Formaldehyd auf α - γ -Lutidin ein solches Alkin darzustellen. Zu diesem Zweck ging ich von einem Lutidin aus, welches aus der von Erkner bezogenen Robbase durch sehr oft wiederholte Fractionirung erhalten wurde. Ich benutzte die Fraction 155—159^o. Je 10 g derselben wurden mit der entsprechenden molekularen Menge Formaldehyd (in 40-procentiger Lösung) in Röhren eingeschmolzen und 10—12 Stunden auf 135—140^o erhitzt. Nach dem Erkalten war ein ziemlich starker Druck vorhanden. Der Inhalt, der noch stark nach Lutidin roch, wurde in einen Kolben gespült und nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der überschüssige Formaldehyd gänzlich übergetrieben war. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde dann mit Natron stark alkalisch gemacht, wobei sich an der Oberfläche ein gelblich gefärbtes Oel abschied. Zwecks Isolirung und Reinigung desselben wurde der ganze Kolbeninhalt wiederholt tüchtig mit Chloroform ausgeschüttelt, und dieses, nachdem die Lösung über Kaliumcarbonat gut getrocknet war, abdestillirt. Die zurückbleibende Base wurde im luftverdünnten

¹⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien in diesen Berichten 32, 2385 eine ausführliche Abhandlung von Rimbach über die Mandelsäure, in welcher mit meinen Versuchen übereinstimmende Resultate angegeben sind.

beschrieben ist, erhalten. Die Base ist optisch inactiv, doch da sie 2 asymmetrische Kohlenstoff-Atome enthält, so muss sie in 4 optisch activen Isomeren und ev. 2 isomeren Racemkörpern existiren. Ich versuchte deshalb, eine Trennung herbeizuführen auf Grund der ev. verschiedenen Löslichkeit der Chlorhydrate der Base in Aceton. Doch war auf diese Weise keine Trennung zu erreichen, indessen blieb die Möglichkeit vorhanden, durch Versetzen mit *d*- und *l*-Weinsäure eine Spaltung der Base herbeizuführen, was auch erfolgreich durchgeführt werden konnte. Zu diesem Versuche wurden ca. 7–8 g der Base mit der entsprechenden Menge Rechtsweinsäure unter guter Kühlung zusammengebracht, und zwar wurde die Base tropfenweise zu der in einem Krystallisirschälchen befindlichen Säure hinzugefügt und die Mischung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Zwar zeigten sich nach einiger Zeit unter dem Mikroskop ganz feine Nadelchen, doch trat die Krystallisation erst ein, nachdem ich ein kleines Splitterchen eines rechtsdrehenden Krystalles, nämlich rechtsweinsaures α -Pipicolin, eingimpft hatte, und nachdem durch abwechselndes Verdünnen und Einengen die geeignete Concentration herausgefunden worden war. Die ganze Masse erstarrte dann plötzlich zu einem in einen dicken Syrup eingebetteten Krystallbrei. Die Krystalle wurden nun von der Mutterlauge, die zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt wurde, getrennt, auf einem Thonteller gut abgepresst und in einen Vacuum-exsiccator gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war der Schmelzpunkt constant bei 49–50°. Das rechtsweinsäure Salz wurde dann durch Kali zerlegt und die Base, in der üblichen Weise abgeschieden, nach dem Trocknen und Destilliren im Laurent'schen Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht. Sie war optisch activ und zeigte eine Rechtsdrehung von 9.639° (im Mittel aus 4 Beobachtungen). Daraus berechnete sich mit Hilfe des spec. Gewichtes, welches zu 0.845 gefunden wurde, das spec. Drehungsvermögen für das gelbe Licht: für rechtsdrehendes α - γ -Lupepidin $[\alpha]_D = 23.17^\circ$.

Zur Isolirung des linksdrehenden α - γ -Lupetidins, welches sich in der Mutterlauge des abgesaugten und abgepressten rechtsweinsauren Salzes befinden musste, wurde das Filtrat und die durch Auskochen des Thontellers gewonnene Mutterlauge durch Behandeln mit Kali in die freie Base zerlegt. Diese wurde nach dem Trocknen und Destilliren in derselben Weise wie vorher die inactive Base mit der entsprechenden Menge Linksweinsäure, die nach der Vorschrift von Marckwald aus Traubensäure und Cinchonin gewonnen worden war, zusammengebracht. Nach ungefähr 8 Tage langem Stehen fiel ebenfalls, nachdem ich ein Krystallsplitterchen des *d*-Bitartrats eingimpft und die geeignete Concentration herausgefunden hatte, ein in feinen Nadelchen krystallisirendes Salz aus, welches in derselben Weise wie

das rechtsweinsaure Salz behandelt wurde. Nachdem der Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren constant bei $49-50^{\circ}$ erhalten worden war, wurde das Salz in die freie Base zerlegt und diese ebenfalls nach dem Trocknen und Destilliren auf ihr optisches Verhalten untersucht. Sie zeigte eine Linksdrehung von 8.885° im Mittel aus 4 Beobachtungen, woraus sich mit Hülfe des spec. Gewichtes das spec. Drehungsvermögen des linksdrehenden α - γ -Lupepidins zu $[\alpha]_D = -21.0^{\circ}$ berechnen liess.

Ob die auf diese Weise erhaltenen, isomeren, optisch activen Componenten nun einheitliche Verbindungen oder Gemische von rechts- und links-drehenden Bestandtheilen sind, liess sich vor der Hand nicht feststellen, doch weisen die gleichen Schmelzpunkte der rechts- und links-weinsauren Salze mehr auf Ersteres hin.

178. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[4. Mittheilung: Die Autoxydation des Terpentinsöls und einiger anderer ungesättigter Verbindungen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Dass bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs oder des reinen Sauerstoffgases auf Terpentinsöl ein superoxydartiges Oxydationsproduct entsteht und dass der Sauerstoff desselben an Terpentinsöl selbst oder an andere Stoffe leicht übertragen wird, dürfte nach früheren und neueren Untersuchungen¹⁾ ausser Zweifel stehen. Während es aber für andere Autoxydationen, wie z. B. für Triäthylphosphin, Benzaldehyd etc. leicht gelang, nachzuweisen, dass bei Sauerstoffübertragungen durch dieselben die eine Hälfte (1 Atom) an dem Autoxydator bleibt, die andere Hälfte (1 Atom) an einen zu oxydierenden Körper (Indigo, arsenige Säure etc.) abgegeben wird, konnte ein gleicher Nachweis für das Terpentinsöl noch nicht erbracht werden. Gerade aber hier erscheint dieser Nachweis von principieller Bedeutung, weil für das Terpentinsöl die Bildung eines superoxyartigen Oxydationsproductes erwiesen ist, und falls es gelänge, die hälftige Uebertragung des aufgenommenen Sauerstoffs auch für das Terpentinsöl nachzuweisen, eine weitere experimentelle Stütze für die Ansicht gewonnen wäre, dass der Sauerstoff bei solchen Uebertragungen immer zuerst in ganzen Molekülen sich anlagert, superoxyartige Verbindungen bildet, dass dann aber wieder die Hälfte des Sauerstoffs an andere Körper abgegeben wird, wie ich dies in Gemeinschaft

¹⁾ Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3046.