

In Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid löst sich das Aethopropylbenzol leicht zur entsprechenden Sulfosäure. Das Baryumsalz der Aethopropylbenzolsulfosäure ist in Wasser leicht löslich. Es bildet perlmutterglänzende Blätter, die mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiren (Dafert, $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O) und sich beim Erhitzen bis zu 150° kaum verändern.

0.1049 g Subst.: 0.0416 g $BaSO_4$. — 0.1088 g Subst. verloren bei 115°
0.0035 g H_2O .

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + 1H_2O$. Ber. Ba 23.17, H_2O 3.05.

Gef. » 23.35, » 3.21.

Das Natriumsalz der Sulfosäure lässt sich direct mit concentrirter Kochsalzlösung ausfällen. Es wurde getrocknet und zur Darstellung des Sulfochlorids verwandt. Das Sulfochlorid ist ein Oel von unangenehmem Fettgeruch, das sich mit Ammoniumcarbonat leicht zu dem gut krystallisirenden Sulfamid, $C_5H_{11}.C_6H_4.SO_2.NH_2$, umsetzt.

Das Sulfamid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Blättern, aus absolutem Alkohol in drusenförmig vereinten Nadeln. Schmp. $89-90^\circ$.

0.1074 g Subst.: 5.8 ccm N (23° , 750 mm).

$C_{11}H_{15}.SO_2.NH_2$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.0.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

619. A. Ladenburg: Ueber den asymmetrischen Stickstoff.

(Eingegangen am 27. October 1903.)

Vor 10 Jahren¹⁾ habe ich das Isoconiin entdeckt und durch die Asymmetrie des Stickstoffs zu erklären versucht.

Damals habe ich schon angegeben, dass das Isoconiin nicht rein erhalten wurde, sondern dass dasselbe stets mit *d*-Coniin gemengt sei. Als dann aber später Wolfenstein zeigte, dass auch inactives oder racemisches Coniin im Isoconiin enthalten sei, stellte er die Behauptung auf, Isoconiin sei kein Individuum, sondern es sei ein Gemenge von *d*- und *r*-Coniin.

Obgleich ich nun schon in meiner ersten Abhandlung diese Möglichkeit in Betracht gezogen und zu widerlegen gesucht hatte, so habe ich doch alsdann nochmals das Isoconiin einer weiteren und genaueren Untersuchung unterzogen²⁾ und habe alle Gründe zusammengestellt,

¹⁾ Diese Berichte 26, 854 [1893].

²⁾ Diese Berichte 29, 2706 [1896].

welche die Existenz des Isoconiins als chemisches Individuum sichern. Ich gestatte mir hier, ganz kurz diese Gründe nochmals anzuführen:

1. Das Platindoppelsalz des Isoconiins ist in Aether-Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure unlöslich, während die Doppelsalze von *d*- und *r*-Coniin unter denselben Bedingungen löslich sind.

2. Synthetisches Coniin liefert bei der Spaltung durch *d*-Weinsäure ein *d*-Coniin vom Drehungsvermögen 18.3°, während natürliches Coniin bei derselben Behandlung nur ein Drehungsvermögen von 15.6°–15.7° erreicht. Dies erklärt sich so, dass synthetisches Coniin nur aus *d*- und *l*-Coniin besteht, während natürliches Coniin ausserdem Isoconiin enthält, das durch das Tartrat nur unvollständig von *d*-Coniin getrennt werden kann.

3. Das Drehungsvermögen des Benzoylisoconiins von 29.1° ist grösser, als das Drehungsvermögen eines Benzoylconiins, das aus einem Gemenge von *d*- und *l*-Coniin hergestellt wurde, selbst wenn jenes Gemenge stärker dreht als Isoconiin.

4. Wird Isoconiin in Bitartrat verwandelt, dieses umkrystallisirt, dann die Base wieder abgeschieden und auf ihr Drehungsvermögen untersucht, dann wieder in Bitartrat verwandelt etc., bis das Drehungsvermögen sich nicht mehr ändert, so erhält man schliesslich eine Base vom Drehungsvermögen 13.6°, während aus natürlichem Coniin eine solche von 15.6° und aus synthetischem Coniin eine Base von 18.3° in derselben Weise erhalten werden kann.

Obgleich ich nun auch heute noch diese Gründe für durchaus beweisend ansehe, sowohl für die Existenz des Isoconiins wie für die Auffassung über den asymmetrischen Stickstoff, wie ich sie in meiner ersten Abhandlung¹⁾ geltend machte, so erschien es doch sehr wünschenswerth, neue Thatsachen zur Begründung dieser Ansichten beizubringen. Und zwar schien es mir wichtig, bei einer anderen Verbindung ähnliche Thatsachen zu constatiren, wie bei dem Coniin.

Ich wählte dazu das Stilbazolin. Dasselbe, in Kiel durch meinen damaligen Schüler Baurath entdeckt, entsteht durch Reduction nach meiner Methode aus Stilbazol, welches selbst aus Picolin und Benzaldehyd gewonnen wird. Eine wesentliche Verbesserung der Darstellungsmethode für Stilbazol habe ich kürzlich angegeben. Auch die Gewinnung des Stilbazolins kann erleichtert werden, da man die Reinigung desselben, auch ohne durch das Nitrosamin hindurchzugehen, bewerkstelligen kann. Ich konnte daher verhältnissmässig leicht $\frac{1}{2}$ kg der Base darstellen.

Die Spaltung derselben in ihre activen Componenten geschah durch *d*-Weinsäure, eine Methode, die ich zuerst bei der Darstellung des synthetischen Coniins angegeben und seither vielfach mit Erfolg benutzt habe.

¹⁾ Diese Berichte 26, 854 [1893].

Auch hier erfolgt die Spaltung verhältnissmässig leicht, und durch mehrfaches Umkrystallisiren gelingt es, das *d*-weinsaure *l*-Stilbazolin rein darzustellen. Man erhält es in schönen, grossen, aber nicht scharf ausgebildeten Krystallen, sodass Hr. Dr. Sachs, Privatdocent am hiesigen mineralogischen Institut, der es zu messen beabsichtigte, nur folgende Mittheilungen mir zukommen lassen konnte, für die ich ihm bestens danke:

»Eine zuverlässige Messung der vorliegenden Krystalle ist nicht möglich. Die optische Untersuchung jedoch ergab die Zugehörigkeit derselben zum monoklinen System. Die Symmetrieebene liegt parallel der Längsrichtung der Krystalle. Diese sind tafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrechten (als Querfläche gewählten) Fläche.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Die Axenebene ist etwa 45° gegen die Normale zur Querfläche geneigt. Das optische Verhalten deutet auf Uebereinanderlagerung mehrerer Individuen nach der Tafelfläche.«

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei $78-80^{\circ}$.

$C_{13}H_{19}N, C_4H_6O_6, H_2O$. Ber. C 57.14, H 7.56.

Gef. » 57.11, » 7.95.

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes konnte schliesslich ein zweites, wesentlich anders aussehendes, isolirt werden, dessen Schmelzpunkt bei 50° gefunden wurde. Dasselbe ist offenbar als *d*-weinsaures *d*-Stilbazolin anzusprechen. Seine krystallographische Untersuchung ergab folgende Resultate, die ich auch wieder Hrn. Dr. Sachs verdanke:

»Das Krystallsystem ist das rhombische.

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $m = (110)$, $p = (101)$.

Die durchsichtigen, glasglänzenden Krystalle sind gestreckt nach der Verticalaxe und tafelig nach der Querfläche a ausgebildet. Verticalprisma und Makrodoma treten zurück und sind häufig gerundet. Beide bilden häufig mit der Querfläche einen annähernd gleichen Winkel von $125-127^{\circ}$, Spaltbarkeit nach der Querfläche.«

Aus dem ersteren Salz, das viel leichter zu erhalten ist, wird durch Natron und Aether die Base in der Kälte abgeschieden, die Lösung über Kali getrocknet, der Aether abgedunstet und die Base, ohne sie zu destilliren, polarimetrisch untersucht. Der Drehungswinkel ist -9.09° , das specifische Gewicht 0.9651, also

$$[\alpha]_D = -9.44^{\circ}.$$

Um das Stilbazolin in die Isoverbindung zu verwandeln, erhitze man entweder 12 Stunden am Rückflusskühler oder 10-12 Stunden im Einschmelzrohr auf $290-300^{\circ}$. In beiden Fällen wird die Base gelb; es wurde deshalb bei vermindertem Druck destillirt. Sie siedet unter 20 mm Druck bei einer Temperatur von $156-158^{\circ}$. Der Drehungswinkel wurde dann zu -6.3° resp. -6.46° , also nach

beiden Methoden ziemlich gleich gefunden. Es handelte sich nun darum, nachzuweisen, dass diese Base, ausser unverändertem *l*-Stilbazolin und gebildeter *r*- (resp. inactiver) Base, noch einen dritten Körper, event. Isostilbazolin, enthielt.

Die Base wurde deshalb zunächst in das Platinsalz verwandelt und mit dem Platinsalz der *l*- und der inactiven Base verglichen. (Dabei beobachtete ich, dass sowohl das Chlor- als auch das Brom-Hydrat des Stilbazolins leicht direct in farblosen Krystallen zu erhalten sind).

Die Eigenschaften dieser drei Platinsalze wurden nun mit einander verglichen, auch wurde das Platinsalz eines Gemenges von *d*- und *i*-Base hergestellt, das etwa den Drehungswinkel des vermeintlichen Isostilbazolins besass. Da aber diese Untersuchungen kein entscheidendes Resultat über die hier in Betracht gezogene Frage lieferten, so übergehe ich sie hier und wende mich zu den Bitartraten.

Es wurde jetzt auch das Bitartrat der als Isostilbazolin bezeichneten Base dargestellt. Dabei fiel auf, dass die ganze Masse alsbald krystallinisch erstarrte und keine Mutterlauge zurückblieb, während bei der Spaltung der inactiven Base weit mehr als die Hälfte des Tartrates zunächst ölig blieb und erst nach langer Zeit zu einer butterweichen Masse erstarrte, aus welcher schliesslich durch vielfaches Krystallisiren das *d*-weinsaure *d*-Stilbazolin gewonnen werden konnte. Das erhaltene Isostilbazolinbitartrat wurde umkrystallisirt und lieferte beim Stehen seiner Lösung grosse, wasserhelle Krystalle, die sich mit den Krystallen des *d*-weinsauren *l*-Stilbazolins als krystallographisch identisch erwiesen. Als ich aber (sehr vorsichtig) die Base daraus abschied und auf ihren Drehungswinkel untersuchte, ergab sich dieser zu -5.77° , also etwa halb so gross wie der vom *l*-Stilbazolin. Da der Drehungswinkel geringer geworden, so glaubte ich hier einen Weg gefunden zu haben, um das Isostilbazolin rein zu erhalten. Deshalb wurde die Base wieder in Bitartrat verwandelt, dieses wieder umkrystallisirt und aus den zuerst abgeschiedenen Krystallen die Base dargestellt. Diese zeigte aber jetzt einen Drehungswinkel von -7.6° , sodass diese Methode sich als unbrauchbar erwies.

Jetzt ging ich dazu über, durch Löslichkeitsbestimmungen der Tartrate der *l*-Base, der Isobase und eines Gemenges von *l*- und *i*-Base den Nachweis zu versuchen, dass wirklich ein Isostilbazolin existirt.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in gewöhnlicher Weise in einem Thermostaten mit Schüttelvorrichtung ausgeführt. Zu bemerken ist nur noch, dass als Lösungsmittel Wasser benutzt wurde, und dass dieses bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedunstet wurde, weil sonst leicht Zersetzung eintritt.

Es wurde gefunden:

1. die Löslichkeit des *l*-Stilbazolintartrats in 100 Theilen Wasser bei 13° zu 14.5 und 14.6;
2. die Löslichkeit des Isostilbazolintartrats zu 14.0, 14.1 und 14.0;
3. wurde durch Mengen von *l*- und *i*-Stilbazolin eine Base hergestellt, deren Drehungswinkel -6.5° , also etwa ebenso gross war, wie der des Isostilbazolins. Als nun diese Base in Bitrartrat verwandelt wurde, hinterblieb dieses zunächst als Syrup, der dann zu einer, wie es scheint, amorphen, butterweichen Masse erstarrte, die erst nach 3 Tagen hart, aber nicht krystallinisch wurde, sich also schon dadurch sehr wesentlich von dem Bitrartrat des Isostilbazolins unterscheidet. Eine Löslichkeitsbestimmung konnte wegen zu grosser Löslichkeit nicht ausgeführt werden. Jedenfalls lösen 100 Theile Wasser mehr als 50 Theile des Salzgemenges auf, wodurch also der Nachweis der Existenz des Isostilbazolins definitiv erbracht ist, sodass es sich jetzt also nur noch um die Reindarstellung desselben handelt.

Der günstige Erfolg dieser Versuche veranlasste mich, meine früheren Untersuchungen mit Isoconiin wieder aufzunehmen, resp. zu vervollständigen.

Ich habe früher¹⁾ einen Versuch beschrieben, bei dem ich 5 g Isoconiin in Bitrartrat verwandelte und dies nach Eindampfen zum Syrup und Zusatz einer Spur *d*-Coniinbitartrat 24 Stunden sich selbst überliess. Dann wurde der Krystallkuchen stark abgepresst, das Presspapier mit Kali destillirt, die übergegangene Base mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft und gewogen. Es waren 0.2 g, die 0.34 g Bitrartrat entsprachen, während nach meiner Rechnung 2.7 g²⁾ hätten erhalten werden müssen, wenn das Isoconiin ein blosses Gemenge von *d*- und *r*-Coniin gewesen wäre.

Ich wollte jetzt an die Stelle der Rechnung, die doch gewisse unbewiesene Voraussetzungen macht, lieber das Experiment setzen, d. h. sehen, wie sich der Versuch, ausgeführt mit einem Gemenge von *d*- und *r*-Coniin, gestaltet.

Zur Darstellung von *r*-Coniin wurde *d*-Coniin in Conyryn verwandelt und dieses wieder zu Coniin reducirt. Dasselbe wurde mit *d*-Coniin gemengt in einem solchen Verhältniss, dass eine Base vom Drehungswinkel 7.86° entstand, also etwa von dem Drehungsvermögen des Isoconiins, wie es damals verwendet wurde (8.16°).

¹⁾ Diese Berichte 29, 2708 [1896].

²⁾ In der oben erwähnten Abhandlung steht irrtümlich 2.8 g.

2 g dieser Base wurden in Bitartrat verwandelt etc., wie oben. Nach 24 Stunden langem Stehen war auch hier ein Krystallkuchen entstanden, der aber in einer deutlich sichtbaren Mutterlauge eingebettet war. Die Krystalle wurden auch hier abgepresst und lieferten 3 g trocknes Bitartrat, während 3.3 g hätten erhalten werden müssen, während die Base aus dem Presspapier 0.55 g Chlorhydrat, entsprechend 0.94 g Bitartrat, lieferte. Der Rechnung nach hätten 1.1 g gefunden werden müssen.

Wie man sieht, wird hier die Rechnung durch den Versuch durchaus bestätigt, wenn man von den kleinen Versuchsfehlern absieht.

So liefert denn auch dieser Versuch einen neuen Beweis für die Existenz des Isoconiins und damit für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Theorie des asymmetrischen Stickstoffs.

620. Julius Sand und Otto Genssler: Mercuriverbindungen aus Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. October 1903.)

Mercuriverbindungen aus Substanzen mit Carbonyldoppelbindung, namentlich aus Aceton und aus Acetessigester, sind schon wiederholt dargestellt und untersucht worden. Man findet in der diesbezüglichen Literatur aber nur Körper beschrieben, die sich durch vollkommene Unlöslichkeit in Lösungsmitteln und durch grosse Complicirtheit der Zusammensetzung auszeichnen. So entsteht z. B. beim Schütteln von Aceton mit einer Mercurisulfatlösung eine weisse Fällung, die von Denigés¹⁾, Oppenheimer²⁾, zuletzt von Biilmann³⁾ untersucht worden ist. Nach Biilmann hat die anscheinend schwer zu reinigende Substanz die Zusammensetzung



Eine andere Verbindung Biilmann's aus Aceton und Mercurisulfatlösung hat gar die Formel $5\text{HgSO}_4 \cdot 5\text{HgO} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Im Folgenden soll beschrieben werden, wie sich auch aus Aceton und aus Methyläthylketon Quecksilberverbindungen darstellen lassen, die aus organischen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden können, und die charakteristische Schmelzpunkte, sowie namentlich übersichtliche Zusammensetzung zeigen.

¹⁾ Compt. rend. 126, 1868; 127, 963.

²⁾ Diese Berichte 32, 986 [1899].

³⁾ Diese Berichte 35, 2584 [1902].