

leicht in Benzol und in Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln kann es in kleinerer Menge und bei genügender Vorsicht umkristallisiert werden; bei längerem Erwärmen tritt Zersetzung unter Entwicklung roter Dämpfe ein.

$C_7H_4Br_4N_2O_6$. Ber. C 15.79, H 0.76, Br 60.10, N 5.28.
Gef. » 15.98, » 1.00, » 59.69, » 4.96.

Eine Rückverwandlung dieser Verbindung in Tetrabrom-*o*-kresol ist bis jetzt nicht gelungen. Charakteristisch ist die Einwirkung von Alkali, die unter Aufbrausen und Bildung stark riechender Verbindungen erfolgt. Noch heftiger verläuft die Einwirkung von Anilin; befeuchtet man die Verbindung mit Anilin, so tritt nach kurzer Zeit heftige Verpuffung unter Entwicklung dicker Dämpfe ein. Die in der Einleitung erwähnten Anilide wurden in ätherischer Lösung dargestellt.

94. M. Scholtz und E. Wassermann: Stereoisomerie bei Verbindungen mit fünfwertigem asymmetrischem Stickstoffatom und asymmetrischem Kohlenstoffatom.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald, pharm. Abteilung.]

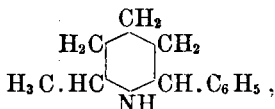
(Eingegangen am 5. Februar 1907.)

Die Anzahl der in die optischen Antipoden gespaltenen asymmetrischen Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs ist heute schon eine ziemlich große, und es hat den Anschein, daß die Erscheinung der optischen Aktivität bei den asymmetrischen Stickstoffverbindungen ebenso allgemein ist, wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Vor zwei Jahren zeigte der eine von uns, daß auch bei der Neubildung eines asymmetrischen Stickstoffsystems in einer Verbindung, die ihre optische Aktivität einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verdankt, dieselben Erscheinungen auftreten, wie bei der Neueinführung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in eine schon aktive Verbindung, d. h. es entstehen hierbei zwei, durch Löslichkeit und Schmelzpunkt verschiedene Verbindungen, die auch verschiedenes, aber nicht entgegengesetztes Drehungsvermögen aufweisen¹⁾.

Die Versuche wurden damals am Coniin und Conhydrin durchgeführt, die, durch Alkylierung in tertiäre Basen übergeführt, bei der Addition von Jodalkyl in allen denjenigen Fällen zwei stereoisomere Verbindungen liefern, in denen das Stickstoffatom an fünf verschie-

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte. **37**, 3627 [1904]; **38**, 595, 1289 [1905]; vergl. auch Jones, Proc. Cambr. Philos. Soc. **12**, 466 [1904].

dene Radikale gebunden ist, während bei Gleichheit zweier Radikale die Isomerie ausbleibt. Es wurde auch schon damals mitgeteilt, daß der Versuch, durch Addition von hochmolekularen Halogenalkylen an andere optisch aktive Alkaloide dieselben Isomerieerscheinungen hervorrufen, mißlungen war, und daß ebenso die Addition von Benzyljodid an optisch aktives *N*-Äthyl-tetrahydrochinaldin nur zu einer Verbindung geführt hatte. In allen diesen Fällen, in denen die Isomerie ausbleibt, ist daher anzunehmen, daß die eine der beiden möglichen Formen unter den obwaltenden Bedingungen die andere an Stabilität beträchtlich übertrifft, wie die gleiche Erscheinung ja auch zuweilen zu beobachten ist, wenn ein symmetrisches Kohlenstoffatom in einer optisch aktiven Verbindung zu einem asymmetrischen wird¹⁾. Es scheint demnach, daß die Beständigkeit beider Formen eng mit der Konstitution des Coniins und Conhydrins verknüpft ist. Um diese Verhältnisse aufzuklären und neue Beispiele für das Auftreten der besprochenen Isomerie zu finden, untersuchten wir die tertiären Basen, die sich durch Äthylierung der beiden optisch aktiven Formen des α -Methyl- α' -phenyl-piperidins,



gewinnen lassen. Diese Base besitzt zwei asymm. Kohlenstoffatome, zwischen denen das Stickstoffatom steht, die Beziehung zwischen Stickstoff und asymm. Kohlenstoff, die beim Coniin und Conhydrin obwaltet, ist daher hier in verstärktem Grade vorhanden. Das α -Methyl- α' -phenylpiperidin existiert, wie das Vorhandensein der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erwarten läßt, und wie früher von M. Scholtz und Hellmuth Müller²⁾ gezeigt worden ist, in zwei inaktiven Formen, von denen sich jede in zwei optische Antipoden spalten läßt. Gegenüber den Untersuchungen beim Coniin und Conhydrin, von denen nur die Rechtsform zugänglich ist, liegt also hier der Vorteil vor, daß die beiden optischen Antipoden einer Base in derselben Richtung untersucht werden können. Treten dieselben Isomerieerscheinungen ein, wie beim Coniin, so muß jede der optisch aktiven Basen zu zwei isomeren Ammoniumjodiden führen, und zwar müssen die beiden, aus der α -Base entstehenden Ammoniumjodide die Spiegelformen der aus der *l*-Base abgeleiteten sein. Der Versuch hat in diesem Sinne entschieden.

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. **270**, 68 [1892].

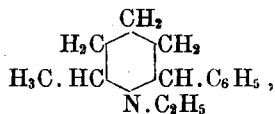
²⁾ Diese Berichte **33**, 2842 [1900].

Dasjenige der beiden inaktiven α -Methyl- α' -phenylpiperidine, welches das schwerer lösliche und höher schmelzende salzsaure Salz (Schmp. 215—216°) liefert und sich leichter in reinem Zustande gewinnen läßt, wurde bei der früheren Untersuchung als α -Methyl- α' -phenylpiperidin, das andere, dessen salzsaures Salz den Schmp. 140—171° zeigt, als Iso- α -Methyl- α' -phenylpiperidin bezeichnet. Die erste dieser beiden Verbindungen, das α -Methyl- α' -phenylpiperidin, legten wir unserer Untersuchung zu Grunde. Die Verbindung wurde, wie früher beschrieben, durch Reduktion des α -Methyl- α' -phenylpyridins gewonnen, das wir durch Destillation des Oxims des Cinnamylidenacetons erhielten¹⁾. Von der Isoverbindung trennten wir das Methyl-phenylpiperidin, wie früher, durch die geringe Löslichkeit seines salzsauren Salzes in Aceton und gewannen aus dem salzsauren Salz reine sekundäre Base vom Sdp. 249—250°. Die Spaltung dieser Base in die aktiven Komponenten geschah, wie früher beschrieben, durch Weinsäure. Die *l*-Base bildet mit *d*-Weinsäure ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Bitartrat. Aus der Mutterlauge wird die Base abgeschieden und durch *l*-Weinsäure das Bitartrat der *d*-Base gewonnen. Das spezifische Drehungsvermögen der optisch aktiven Basen war früher zu -44.4° und $+44.8^\circ$ gefunden worden. Wir erhielten jetzt durch fortgesetztes Umkrystallisieren des Bitartrats -46.1° und $+45.0^\circ$. Der Wert von 46.1° ist als das spezifische Drehungsvermögen der ganz reinen Base anzusehen, da er durch wiederholtes Umkrystallisieren des Bitartrats keine Veränderung mehr erleidet.

Die Umwandlung dieser beiden sekundären in tertiäre Basen geschah durch Äthylirung.

Stereoisomere Piperidiniumjodide aus der *l*-Base.

7 g der sekundären *l*-Base wurden mit 6 g Jodäthyl und 3.5 g Kali zwei Stunden im mäßigen Sieden erhalten. Ein geringer Teil der hierbei entstandenen tertiären Base geht durch Anlagerung von Jodäthyl in Diäthyl-methyl-phenyl-piperidiniumjodid über, der Rest stellt *N*-Äthyl-methyl-phenyl-piperidin,



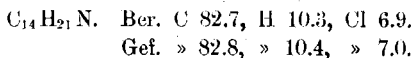
dar. Das Reaktionsprodukt wurde in Salzsäure aufgenommen, die salzsaure Lösung zur Entfernung überschüssigen Jodäthyls mit Äther ausge-

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte **28**, 1723 [1895].

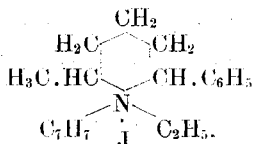
schüttelt, die Base abgeschieden und über Kali getrocknet. Sie besitzt einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch und zeigt bei wiederholter Destillation den konstanten Sdp. 258°. Unter einem Druck von 12 mm siedet sie bei 131°. $D_4^{20} = 0.9519$. Im Dezimeterrohr zeigte sie eine Linksdrehung von -61.4° , sodaß $[\alpha]_D = -64.5^\circ$ und $[M]_D = -131^\circ$ ist.

Wie bei allen bisher untersuchten aktiven Piperidinderivaten ist auch hier das Drehungsvermögen der tertiären Base bedeutend größer, als das der sekundären.

0.1658 g Sbst.: 0.5046 g CO_2 , 0.1534 g H_2O . — 0.1892 g Sbst.: 11 ccm N (12° , 768 mm).



Die Überführung der Base in eine Verbindung mit fünfwertigen asymmetrischem Stickstoffatom, in Äthyl-Benzyl- $[\alpha$ -Methyl- α' -Phenylpiperidinium]-Jodid,



geschah durch Anlagerung von Benzyljodid.

4 g Base wurden mit 2.9 g Benzyljodid gemischt. Es schied sich aus der Mischung zunächst ein dickes Harz ab, das nach 2 Tagen krystallinisch zu erstarren begann. Nach einigen weiteren Tagen hatte sich die Mischung in eine Krystallmasse verwandelt. Es zeigte sich, daß zwei durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterschiedene Verbindungen entstanden waren. Als das geeignetste Mittel, sie zu trennen, erwies sich eine Mischung von 5 Teilen Chloroform mit 1 Teil Äther. Erwärmt man das Reaktionsprodukt mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Chloroform-Äther und saugt nach dem Erkalten ab, so erhält man eine schneeweiße Krystallmasse, die sich aus einem Gemisch von 9 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol gut umkrystallisieren läßt und dann den Schmp. 184° zeigt. Die Chloroformmutterlauge enthält die isomere Verbindung. Durch Äther wird aus ihr ein im Laufe einiger Tage erstarrendes Öl gefällt. Die Verbindung besitzt eine große Neigung, sich beim Umkrystallisieren, namentlich aus Wasser, stets wieder ölig abzuscheiden. Am besten gelang ihre Reinigung durch Lösen in Methylalkohol und Fällung mit Äther. Sie zeigte dann den Schmp. 205° . Es soll auch hier, wie bei den Coniniumjodiden, die niedriger schmelzende Modifikation als α -, die höher schmelzende als β -Verbindung bezeichnet werden.

α -Verbindung (Schmp. 184°). 0.1819 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.1098 g H₂O.

C₂₁H₂₈NJ. Ber. C 59.9, H 6.6.

Gef. » 59.8, » 6.8.

β -Verbindung (Schmp. 205°). 0.1416 g Sbst.: 0.3103 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₂₁H₂₈NJ. Ber. C 59.9, H 6.6.

Gef. » 59.8, » 6.7.

Die β -Verbindung entsteht in erheblich geringerer Menge als die α -Verbindung.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah in methylalkoholischer Lösung. 0.68 g des α -Jodids, in 10 ccm Methylalkohol gelöst, gaben im 2-dm-Rohr eine Linksdrehung von -1.0° . Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D^{16} = -7.35^\circ$ und $[M]_D = -30.9^\circ$.

0.68 g des β -Jodids, in 10 ccm Methylalkohol gelöst, gaben im 2-dm-Rohr eine Linksdrehung von -1.5° . Hiernach ist $[\alpha]_D^{15} = -11.03^\circ$ und $[M]_D = -46.4^\circ$.

Stereoisomere Piperidiniumjodide aus der *d*-Base.

Die mit Hilfe von *l*-Weinsäure gewonnene sekundäre *d*-Base vom spezifischen Drehungsvermögen $+45.0^\circ$ wurde auf dieselbe Weise äthylirt, wie die *l*-Base. Das rechtsdrehende *N*-Äthyl-methyl-phenyl-piperidin siedet konstant bei 257° , das spezifische Gewicht fanden wir bei 20° zu 0.9517. Im Dezimeterrohr zeigte es die Drehung $+61.0^\circ$, so daß sich $[\alpha]_D^{15} = +64.1^\circ$ berechnet. Bei der linksdrehenden Base war $[\alpha] = -64.5^\circ$ gefunden worden. Die Anlagerung von Benzyljodid an die *d*-Base verläuft ebenso, wie bei dem optischen Antipoden. Zur Trennung der beiden isomeren Ammoniumjodide schien uns hier die Anwendung von reinem Chloroform erfolgreicher. Der in Chloroform schwerer lösliche Anteil wurde aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 184° (α -Verbindung). Aus der Chloroformmutterlauge wurde die β -Verbindung durch Äther gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol vom Schmp. 205° erhalten.

α -Verbindung. 0.1741 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.1064 g H₂O.

C₂₁H₂₈NJ. Ber. C 59.9, H 6.6.

Gef. » 59.9, » 6.8.

β -Verbindung. 0.1991 g Sbst.: 0.4373 g CO₂, 0.1166 g H₂O.

C₂₁H₂₈NJ. Ber. C 59.9, H 6.6.

Gef. » 59.9, » 6.5.

Wie die Schmelzpunkte, so stimmt auch das Drehungsvermögen mit dem der Jodide aus der *l*-Base überein, liegt aber nach der entgegengesetzten Richtung. Es wurden wiederum von jedem Jodid

0.68 g in je 10 ccm Methylalkohol gelöst und im 2-dm-Rohr geprüft. Das α -Jodid zeigte $\alpha = +1^\circ$, mithin $[\alpha]_D^{15} = +7.35^\circ$, für das β -Jodid war $\alpha = +1.5^\circ$, also $[\alpha]_D^{15} = +11.03^\circ$.

Auch aus der *d*-Base ist die α -Verbindung in reichlicherer Menge entstanden.

Schließlich stellten wir aus gleichen Mengen der Antipoden die inaktiven Verbindungen dar. Gleiche Mengen der *d*- und *l*- α -Verbindung, in Methylalkohol gelöst, geben beim Verdunsten Krystalle, die zunächst unscharf, aber höher als die Komponenten schmelzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmp. 202° . Die beiden β -Verbindungen hingegen zeigen beim Vermischen zunächst einen niedrigeren, ebenfalls unscharfen Schmelzpunkt, der sich aber nach dem Umkrystallisieren wieder auf den des aktiven β -Jodids, 205° , einstellt. Dieselbe Erscheinung ist auch bei anderen aktiven und racemischen Verbindungen des asymmetrischen Stickstoffs beobachtet worden¹⁾.

95. A. Gutbier und H. Zwicker: Über Halogenosalze des Rutheniums.

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. Februar 1907.)

(Gelegentlich einer, an die Arbeiten von Jas. Lewis Howe²⁾ sowie A. Gutbier und C. Trenkner³⁾ anschließenden Untersuchung, über die hoffentlich bald berichtet werden kann, haben wir uns mit dem Studium von Doppelsalzen der Rutheniumhalogenide mit Halogenhydraten organischer Basen, von denen bisher nur ein Chinolinsalz, $\text{RuCl}_5(\text{C}_9\text{H}_7\text{N.H})_2$, beschrieben worden ist¹⁾, befaßt und wollen im folgenden kurz die erhaltenen Resultate mitteilen³⁾).

Das zunächst verwandte Ruthenium stammte noch von den früheren Arbeiten⁴⁾ her, war also chemisch rein; eine unerklärliche,

¹⁾ H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. **85**, 223 [1904].

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 775 [1901] und **26**, 543, 942 [1904].

³⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **45**, 166 [1905].

⁴⁾ Carl Renz, Ztschr. für anorgan. Chem. **36**, 105 [1903].

⁵⁾ Ausführliche Beschreibungen, sowie die Originalversuchszahlen der Analysen wird die Dissertation von H. Zwicker enthalten.

⁶⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **45**, 166, 243 [1905].