

Das bromwasserstoffsaurer Salz des *N*-Äthyl- α -2-bromäthylpiperidins wurde mit Sodalösung zerlegt, das freie Bromid mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde auf dem kochenden Wasserbade zweimal mit Chlorsilber digeriert und dann vom Halogensilber abgesaugt. Zu der eingeeengten Lösung des so erhaltenen *N*-Äthyl- α -2-chloräthylpiperidins wurde Platinchlorid gegeben, worauf sich im Vakuum-exsiccator kleine, dunkelrote, etwas weiche Krystalle abschieden, deren Schmelzpunkt bei 161—163° lag, während das Platinsalz des durch Aufspaltung des ersten Chloräthylats erhaltenen *N*-Äthyl- α -2-chloräthylpiperidins bei 168—170° geschmolzen war.

0.1529 g Sbst.: 0.0396 g Pt.

(C₉H₁₈NCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.60. Gef. Pt 25.70.

Da nicht mehr genügend Material vorhanden war, um diese auffälligen Erscheinungen näher zu untersuchen, so mußten wir unsere Untersuchungen vorläufig abbrechen. In Anbetracht der Wichtigkeit der aufgeworfenen Fragen behalten wir uns jedoch eingehendere Prüfungen vor.

184. Karl Löffler und Herbert Grunert: Spaltung des Phenyl- α -picolylalkins in seine optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Das Phenyl- α -picolylalkin wurde zuerst von Roth¹⁾ durch Erhitzen von Benzaldehyd und α -Picolin bei Gegenwart von Wasser im geschlossenen Rohr bei 135° erhalten.

Später modifizierte Bach²⁾ die Methode, indem er zur Erlangung größerer Ausbeuten die Temperatur auf 160° erhöhte. Bei wiederholter Darstellung des Alkins folgten wir genau seinen Angaben, erhielten aber, als wir Benzaldehyd, α -Picolin und Wasser in dem von ihm angegebenen Verhältnis 6:4:3 im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzten, einen Körper, der bezüglich seines Schmelzpunktes, Siedepunktes, sowie der Eigenschaften seiner Salze durchaus nicht den Angaben Roths über das Phenyl- α -picolylalkin entsprach, sondern sich als Stilbazol erwies. Die Temperatur 160°, die Bach für die Erreichung besserer Ausbeuten für vorteilhaft hält, ist offenbar schon zu

¹⁾ Inaug.-Diss., Breslau 1900.

²⁾ Inaug.-Diss., Breslau 1901.

hoch und läßt zum weitaus größten Teil daneben Stilbazol entstehen. Aber auch Roth, der für die Bildung von Phenyl- α -picolyalkin 125—130° für das Maximum der anzuwendenden Temperatur hält, hat die Base offenbar nicht ganz rein gehabt, wie aus den nachfolgenden Daten hervorgeht. Dieselbe ist übrigens äußerst leicht und völlig rein auf viel einfacherem Wege zu gewinnen, als Roth und Bach angeben. Nach ca. 24—30-stündigem Erhitzen von Benzaldehyd, α Picolin und Wasser im Verhältnis von 6:4:3 im geschlossenen Rohr bei 125° wird der Inhalt in einen größeren Kolben gebracht und längere Zeit mit Wasserdampf destilliert, wobei neben Wasser nur überschüssiger Benzaldehyd und α -Picolin übergehen und das Destillat wieder benutzt werden kann. Der Kolbeninhalt, der aus teils in Wasser gelöster, teils noch ungelöster Base besteht, wird hierauf, und zwar noch möglichst heiß, filtriert, wobei sich in dem Filtrat nach kurzer Zeit die Base beim Erkalten in prachtvollen, glänzenden, farblosen Blättchen vom glatten Schmp. 107—108° abscheidet, während Roth 96—97° angibt.

Der ungelöste Teil der Base wird hierauf in viel kochendem Wasser zur Lösung gebracht und durch Filtrieren von etwaigen Verunreinigungen getrennt, worauf beim Erkalten die Base wiederum in völliger Reinheit ausfällt. Sie ist in heißem Wasser schwer, in kaltem unlöslich; in Alkohol schwer, in Chloroform leichter, in Äther weniger leicht löslich.

0.1224 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 750.8 mm).

C₁₃H₁₃NO. Ber. C 78.33, H 6.59, N 7.05.

Gef. » 78.65, » 7.22, » 7.22.

In folgendem sind zwecks näherer Charakterisierung der Base eine Reihe von Salzen dargestellt, wobei die Angaben Roths und Bachs, soweit sie vorhanden sind, den gefundenen Werten gegenübergestellt sind.

Das Platindoppelsalz, (C₁₃H₁₃NO.HCl)₂PtCl₄ + 4H₂O, erhält man durch Zugabe von Platinchloridlösung 1:10 zur verdünnten, salzsauren Lösung der Base als rötlichen Niederschlag. Aus heißem Wasser krystallisiert das Salz in schönen, langen Nadeln aus. Schmp. 104°, wie auch Roth angibt. Das Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser (nach Roth 3) und zeigt nach dem Trocknen zur Konstanz den Schmp. 174—175° (nach Roth 170—172°).

0.4030 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0354 g H₂O, 0.0951 g Pt.

Ber. H₂O 8.18, Pt 22.14.

Gef. » 8.23, » 22.11.

Das Golddoppelsalz, $C_{13}H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Durch Zusatz von Goldchlorid zur verdünnten, salzsauren Lösung der Base fiel das Doppelsalz in langen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen aus. Es enthält kein Krystallwasser. Schmp. 141—142° (nach Roth 131—132°; Roth gibt keine Analyse seines Salzes an).

0.1178 g Sbst.: 0.0430 g Au.

Ber. Au 36.57. Gef. Au 36.50.

Das bromwasserstoffsäure Salz, $C_{13}H_{13}NO.HBr$. Die verdünnte, bromwasserstoffsäure Lösung der Base wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, worauf das Salz in langen, gelben, seidenglänzenden Nadelchen ausfiel, die, aus Wasser umkrystallisiert, den glatten Schmp. 80—81° zeigten.

0.0668 g Sbst.: 0.1358 g CO_2 , 0.0318 g H_2O .

Ber. C 55.69, H 5.05.

Gef. > 55.44, > 5.29.

Das Pikrat, $C_{13}H_{13}NO.C_6H_5(NO_2)_3(OH)$. In die alkoholische Lösung der Base wurde eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure gebracht, worauf nach einiger Zeit das Salz in langen, zarten, gelben Nadeln ausfiel. Schmp. 123—124°.

0.1954 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 755 mm).

Ber. N 13.11. Gef. N 12.74.

Das salzsaure Salz erhält man durch Zusatz von trockenem Ather zur absolut-alkoholischen, salzsauren Lösung der Base zuerst als farbloses Öl, das jedoch nach einiger Zeit erstarrt. Im Exsiccator getrocknet, zeigt es den Schmp. 102—103°.

Das Ferrocyanat. Auf Zusatz von Ferrocyankalium zur wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes fiel nach einigem Stehen das Ferrocyanat in feinen, hellgrünen, zu Krystallaggregaten vereinigten Nadelchen aus; es zersetzt sich, ohne zu schmelzen.

Spaltungsversuch des Phenyl- α -picolyllalkins mit Weinsäure.

Da die Base ihrer Konstitution nach in der Gruppe $\bar{X}_1.C^*H(OH)X_2$ ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, so versuchten wir zunächst eine Spaltung in die aktiven Komponenten mittels *d*-Weinsäure zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde zu der konzentrierten, wäßrigen Lösung der berechneten Menge *d*-Weinsäure (1 Mol. Weinsäure auf 1 Mol. Base) die entsprechende Menge Base bis zur Lösung hinzugefügt. Nach ca. eintägigem Stehen krystallisierte das weinsäure Salz in langen, farblosen, verfilzten Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Schmp. 39—40°. Aus diesem ziemlich schwer löslichen Salze wurde die Base mit Sodalösung abgeschieden, mit viel Wasser gewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst und polarisiert. Eine Drehung der Polarisationssebene war jedoch nicht zu bemerken. Auch eine Wiederholung des Versuches, wobei die Krystallisation bei höherer Temperatur und schließlich auf dem Wasserbade erfolgte, gab dasselbe Resultat. Eine Spaltung mittels Weinsäure war also nicht zu erreichen. Das saure

d-weinsäure Salz ist daher partiell racemisch und ziemlich stabil. Der Umwandlungspunkt muß jedenfalls außerhalb der versuchten Temperaturgrenzen liegen.

0.1890 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO · C₄H₆O₆ + 3 H₂O. Ber. C 50.58, H 6.26.

Gef. » 50.61, » 5.94.

Auch ein Spaltungsversuch mit Hilfe des neutralen Salzes ergab ein negatives Resultat.

Spaltung des Phenyl- α -picolyalkins mit Camphersulfosäure.

Nunmehr versuchten wir eine Spaltung des Alkins mit Reichlerscher Camphersulfosäure. Hierbei verfahren wir folgendermaßen:

30.67 g Alkin wurden in eine konzentrierte, wäßrige Lösung der berechneten Menge Camphersulfosäure (35.76 g) bis zur Lösung eingetragen. Nach einiger Zeit krystallisierte das camphersulfosaure Salz ungefähr zu $\frac{1}{2}$ der Gesamtmenge aus. Es wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es bildet derbe, farblose Nadeln und schmilzt, an der Luft getrocknet, bei 67—68°. Es krystallisiert mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

0.1388 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO · C₁₀H₁₆O · SO₃H + $1\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 60.21, H 7.05.

Gef. » 60.36, » 7.11.

0.8430 g des lufttrocknen Salzes gaben bis zur Konstanz im Vakuum-Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet 0.0216 g H₂O.

Ber. H₂O 5.90. Gef. H₂O 6.29.

Aus diesem Salz wurde die Base mittels Natron abgeschieden und zwecks Lösung etwa noch vorhandenen camphersulfosauren Salzes zunächst mit Wasser geschüttelt und hierauf gewaschen. Da die Base in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich, dagegen in Chloroform relativ leicht löslich ist, so wurde das optische Drehungsvermögen derselben in konzentrierter Chloroformlösung bestimmt. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde hierauf die Base zwecks Erreichung einer Konstanz des Drehungswinkels wiederholt mit Camphersulfosäure angesetzt.

Die Lösung der Base wurde in einem Meßkölbchen von 25 ccm ausgeführt, das bei 25° ein Volumen von 24.87 ccm hatte. In dieses Kölbchen wurden stets je 3.2758 g Base gegeben und hierauf bei 25° bis zur Marke mit absolutem Chloroform aufgefüllt. Hieraus berechnet sich die Konzentration, d. h. die Anzahl Gramme aktiven Stoffes in 100 ccm Lösung von 25°, auf 13.171 g. Die Lösung zeigte nun im Dezimeterrohr bei 25° den Drehungswinkel $\alpha = -3.49^\circ$, woraus sich nach der Formel $[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$ für das spezifische Drehungsvermögen der Wert $[\alpha]_D^{25} = -26.50^\circ$ berechnet.

Aus dem zweiten Ansatz ergab sich für α der Wert $\alpha = -4.80^\circ$ der sich auch nach dem dritten Ansatz nicht mehr änderte, so daß man diesen

Wert als den der reinen *l*-Base anzusehen hat. Aus diesem Werte, die Unabhängigkeit des Drehungsvermögens von der Menge des Lösungsmittels vorausgesetzt, resultiert für $[\alpha]$ der Wert:

$$[\alpha]_D^{25} = -36.44^\circ.$$

Das *l*-Phenyl- α -picolyalkin besitzt also das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{25} = -36.44^\circ$. Der Schmelzpunkt liegt bei 128—129°, während die inaktive Base bei 107—108° schmilzt. Zum Vergleich haben wir noch das Gold- und Platinsalz der *l*-Base dargestellt.

Das Platinsalz krystallisiert wie das der racemischen Base mit 4 Mol. Wasser, zeigt aber im Gegensatz zu diesem (Schmp. 104°) den Schmp. 163°.

0.1354 g Sbst.: 0.0296 g Pt.

Ber. Pt 22.14. Gef. Pt 21.86.

Das Golddoppelsalz der *l*-Base ist genau so zusammengesetzt wie das der racemischen Base und schmilzt bei 138°, während der Schmelzpunkt des racemischen Salzes bei 141—142° liegt.

0.1313 g Sbst.: 0.0477 g Au.

Ber. Au 36.57. Gef. Au 36.33.

Isolierung der *d*-Base.

Im folgenden wurde nun versucht, die *d*-Base gleichfalls rein, womöglich mit demselben Drehungswinkel wie die *l*-Base, zu gewinnen, ein Bemühen, das aber nur teilweise von Erfolg gekrönt war, da es an einer geeigneten Säure fehlte, die mit der *d*-Base ein schwer lösliches Salz bildete.

Die *d*-Base, aus der Mutterlauge der ersten Umsetzung abgeschieden, zeigte, unter genau denselben Bedingungen wie die *l*-Base polarisiert, den Drehungswinkel $\alpha = +2.36^\circ$, woraus für $[\alpha]_D^{25} = +17.92^\circ$ folgt.

Es wurde nun der Versuch gemacht, durch Darstellung der *d*-weinsauren Salze eine weitere Trennung zu erreichen. Es erschien möglich, daß das *d*-weinsaure Salz der racemischen Base leichter löslich ist, als das der *d*-Base. Der Versuch lehrte jedoch, daß das gerade Gegenteil der Fall war; denn der Drehungswinkel der aus der Krystallmasse abgeschiedenen Base zeigte nur einen geringen Unterschied von dem vorher beobachteten (2.36 : 2.66°), wogegen die aus der Mutterlauge abgeschiedene Base einen erheblich höheren Wert zeigte, nämlich: $\alpha = +3.41^\circ$, daher $[\alpha]_D^{25} = +25.89^\circ$.

Da auch dieser Versuch nicht die Reindarstellung der Rechts-Form ermöglichte, so konnte sie leider nicht mit demselben Drehungswinkel wie die Links-Form erhalten werden. Dieser Unterschied in der Reinheit zeigte sich auch in den Schmelzpunkten der Basen. Denn während die *l*-Base einen Schmp. von 128—129° aufweist, also bedeutend höher schmilzt als die racemische Base (107—108°), beträgt der Schmelzpunkt der *d*-Base nur 123—124°.

Auch die sauren *d*-weinsauren Salze der racemischen und der *d*-Base sind hinsichtlich des Schmelzpunkts wie des Krystallwassergehalts verschieden.

Das weinsaure Salz der racemischen Base schmilzt bei 39—40° und krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser, das der *d*-Base schmilzt bei 134—135° und hat kein Krystallwasser.

Analyse des sauren *d*-weinsauren *d*-Alkins.

0.1706 g Sbst.: 0.3658 g CO₂, 0.0868 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₄. Ber. C 58.41, H 5.49.

Gef. » 58.48, » 5.65.

Durch diese Versuche ist erwiesen, daß auch die Alkine sich spalten lassen. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß hier der erste Fall der Spaltung eines Alkins vorliegt. Bei einem Versuch, die beiden aktiven Komponenten durch Reduktion mittels Natrium und absolutem Alkohol in die entsprechenden Pipecolylalkine überzuführen, entstand durch Wasserabspaltung und nachherige Reduktion der ungesättigten Verbindung ausschließlich Stilbazolin. Es scheint also, daß die Phenylgruppe den Austritt des Wassers erleichtert, denn das entsprechende α -Methyl-picolylalkin läßt sich zu α -Methyl-pipecolylalkin reduzieren. Wäre die Reduktion gelungen, hätte man zu zwei optisch-aktiven Alkinen gelangen müssen, die nicht Antipoden sind, daher durch verschiedene Löslichkeit der Salze oder der Basen selbst eventuell zu trennen waren.

Diese Verbindungen wären von Interesse gewesen, da sie mit dem Conhydrin strukturverwandt sind und nur an Stelle der Methylgruppe einen Phenylrest enthalten.

185. Carl G. Schwalbe: Über das Reduktionsvermögen einiger Cellulosearten.

(Eingegangen am 14. März 1907.)

Für eine Untersuchung über das Bleichen von Zellstoff war es wünschenswert, eine Methode zu besitzen, die eine Feststellung des jeweiligen Bleichgrades gestattet. Wird Zellstoff überbleicht, so bilden sich, wie ich demnächst zeigen werde, chlorierte Produkte nur in kleinen Anteilen, hauptsächlich entstehen Stoffe oxycelluloseartiger Natur. Wird die Bleiche unter Zugabe von Mineralsäuren durchgeführt, so können auch Hydrocellulosen gebildet werden. Ich habe nun versucht, das Reduktionsvermögen der genannten Stoffe zu ihrer Charakterisierung heranzuziehen. In der Tat haben sich nun so beträchtliche Unterschiede im Reduktionsvermögen von normalen gebleichten und überbleichten Sulfitcellulosen ergeben, daß die gefundenen Werte einen Rückschluß auf den Bleichgrad gestatten. Über