

Man extrahierte dreimal mit Chloroform, trocknete dieses mit Sulfat und verdampfte auf dem Wasserbad. Dabei blieb ein schwach gefärbter, krystallinischer Rückstand, der durch Waschen mit kaltem Aceton farblos wurde. Ausbeute 0.8 g gleich 16 %. Nach zweimaligem, raschem Umkrystallisieren aus je 100 ccm 2-n. Essigsäure, wobei in 50-proz. Säure gelöst wurde, wurden 0.68 g in Prismen krystallisiertes, ganz reines Produkt erhalten.

Über Kali getrocknet verlor es bei 105° im Vakuum noch 6 % Wasser.

0.1421 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1859 g Sbst.: 0.0724 g AgBr.

C₂₁H₁₉O₆N₂Br. Ber. C 53.05, H 4.00, Br 16.84.

Gef. > 53.32, > 4.18, > 16.57.

Eine Lösung von 0.0944 g Sbst. in 1 Äq. = 2.00 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge — Gewicht der Lösung 2.07 g, Prozentgehalt 4.56, spez. Gewicht 1.01 — drehte gelbes Licht im ¹/₂-dm-Rohr 1.26° nach links.

$$[\alpha]_D^{20} = -54.8^{\circ}$$

Die Monobrom-strychninonsäure löst sich schwer in heißem Wasser und scheidet sich in der Kälte in zwillingsverwachsenen Nadeln ab. Sie löst sich zuerst leicht in Alkohol, fällt aber schnell in Form schwerer löslicher Tafeln wieder aus, reichlich in Eisessig, zuerst ziemlich leicht in heißem Aceton (unter späterer Abscheidung weniger löslicher Prismen), Essigster, Chloroform, schwer in Benzol, nicht in Äther. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 268—270° (korr. 274—276°), nachdem sie schon vorher gesintert ist und sich braun gefärbt hat.

378. A. Ladenburg (gemeinschaftlich mit Dr. Sobecki): Zur Existenz flüssiger Racemverbindungen.

(Eingegangen am 1. August 1910.)

In früheren Abhandlungen habe ich bereits diese Frage diskutiert; doch waren die Schlüsse, die ich aus jenen Versuchen ziehen konnte, nicht so streng, um dieses Problem als gelöst ansehen zu können. Den Beweis für die Existenz gelöster Racemkörper, den ich am Schluß der Abhandlung über partielle Racemie gab¹⁾, halte ich allerdings für ganz streng, und damit ist die Prinzipienfrage eigentlich erledigt; doch habe ich geglaubt, daß es richtig sein würde, auch bei flüssigen Körpern Racemie nachzuweisen, und habe zu diesem Zweck das inaktive α -Pipicolin näher untersucht. Dasselbe hat den Schmp. — 5°, während reines *d*-Pipicolin bei + 9° erstarrt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 364, 271. Auch Walden, Chem.-Ztg. vom 31. März 1910, ist dieser Ansicht.

Es wurde nun versucht, das Schmelzpunktdiagramm eines Gemenges von inaktivem und von *d*-Pipicolin und auch von ersterem und *l*-Pipicolin herzustellen, was allerdings Schwierigkeiten machte, die sich aber doch überwinden ließen.

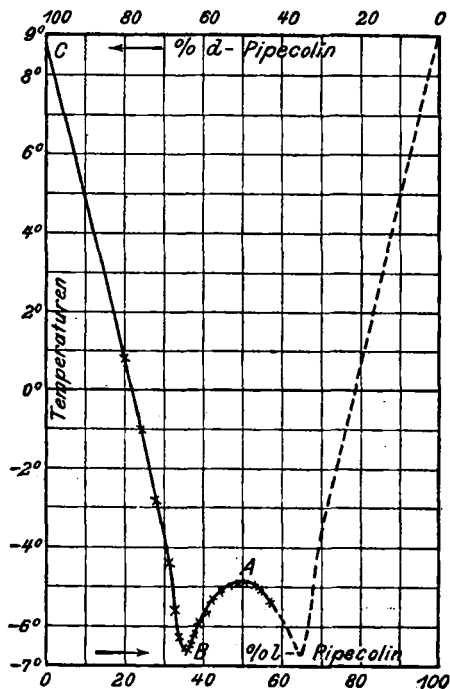
Zur Ausführung der Versuche wurde auf die Herstellung des α -Pipicolins große Sorgfalt verwandt. Das aus möglichst reinem α -Picolin hergestellte Pipicolin wurde in Chlorhydrat verwandelt und mehrfach umkrystallisiert (der Schmelzpunkt lag bei 208—209°). Die daraus gewonnene inaktive Base wurde in Bitartrat übergeführt, das nach mehrfacher Krystallisation die reine *d*-Base lieferte, deren Drehungswinkel im Dezimeterrohr +30.4° betrug. Zur Reindarstellung der *l*-Base wurde das camphersulfonsaure Salz verwendet, das allerdings erst nach mehrfacher Krystallisation annähernd rein war und dann die *l*-Base mit dem Drehungswinkel -30.2° lieferte. Die Pipicoline wurden sorgfältig über Natrium getrocknet und destilliert. Die Bestimmung der Gefrierpunkte geschah im Beckmannschen Apparat, und die Temperatur wurde mit einem in $\frac{1}{10}$ -Grade geteilten Thermometer abgelesen. Um jeden Einfluß von Feuchtigkeit und Kohlensäure auszuschließen, wurde die Base vor jedem Schmelzpunktsversuch mit frischem Natrium versetzt.

In der folgenden Tabelle sind die Gefrierpunkte bekannter Mischungen von *d*- und *l*(*r*)-Pipicolin zusammengestellt¹⁾:

<i>d</i> -Pipicolin	<i>l</i> -Pipicolin	Schmelzpunkt
%	%	°
100	0	+ 8.95
79.9	20.1	+ 0.85
75.8	24.2	- 1.0
72.1	27.9	- 2.8
68.9	31.1	- 4.35
67.5	32.5	- 5.6
66.0	34.0	- 6.25
64.9	35.1	- 6.65
63.5	36.5	- 6.5
62.3	37.7	- 6.2
61.1	38.9	- 5.95
59.2	40.8	- 5.65
57.4	42.6	- 5.35
55.6	44.4	- 5.15
53.3	46.7	- 4.95
51.0	49.0	- 4.9
50.0	50.0	- 4.9
47.2	52.8	- 5
45.6	54.4	- 5.1
43.2	56.8	- 5.4

¹⁾ Diese Mischungen sind aus *d*- resp. *l*-Pipicolin und inaktiver Base hergestellt und dann auf *d*- und *l*-Komponente umgerechnet.

Die erhaltenen Resultate gewinnen bedeutend an Übersichtlichkeit, wenn man die Gefrierpunkte als Funktion der prozentualen Zusammensetzung darstellt, wie dies auf nebenstehender Kurve geschehen ist.



Aus dem Verlauf der Kurve ersieht man, daß bei 50 % *d*- und 50 % *l*-Pipecolin, d. h. also bei der inaktiven Base, ein deutliches Maximum des Schmelzpunktes vorhanden ist, das durch Zusatz von aktiver Base, mehr und mehr abnimmt. Daraus folgt, daß die inaktive Base als Racemverbindung aufzufassen ist. Dagegen entspricht der Punkt B dem eutektischen Punkt. Hier ist ein deutliches Minimum vom Schmp. — 6.65°, das aus 64.1 % *d*- und 35.9 % *l*-Pipecolin oder auch aus 71.8 % *r*- und 28.2 % *d*-Pipecolin zusammengesetzt ist. Solche Gemische, die 64.1 % oder weniger *d*-Pipecolin enthalten, scheiden beim Abkühlen zunächst *r*-Pipecolin aus, während die an

d-Pipecolin reicheren Gemenge dieses ausscheiden. Im ersten Fall dreht also die auskristallisierte Base schwächer, als die Base der Mutterlauge, während gerade das entgegengesetzte im zweiten Fall stattfindet. Dies wurde experimentell bestätigt gefunden.

Ein Gemenge von 14.6 % *d*-Pipecolin und 85.4 % *r*-Pipecolin, welches im 5-cm-Rohr 2.3° drehte (ber. 2.22°), wurde durch Abkühlen teilweise zum Krystallisieren gebracht, der Krystallbrei rasch an der Pumpe abgesaugt und das dann geschmolzene Pipecolin, ebenso wie das flüssig gebliebene, nach sorgfältigem Trocknen über Natrium auf das optische Drehungsvermögen untersucht. Die aus den Krystallen stammende Base drehte +1.7° im 5-cm-Rohr, während das nicht ausgefrorene Pipecolin einen Drehungswinkel von 2.6° im 5-cm-Rohr zeigte. Ferner wurde ein Gemisch von 51.5 % *d*- und 48.5 % *r*-Pipecolin, das +9.2° (ber. 9.1°) im 5-cm-Rohr drehte, derselben Behand-

lung unterworfen, wobei sich ergab, daß das aus den Krystallen stammende Pipecolin eine Drehung von $+11.0^\circ$ hatte, während das flüssig gebliebene nur $+7.5^\circ$ im 5-cm-Rohr drehte.

Bei anderen flüssigen inaktiven Körpern, die nicht so leicht krystallisieren, die chemische Natur nach anderen Methoden zu bestimmen, gab kein bestimmtes Resultat. So sollte z. B. die chemische Natur des Dipentens durch seine Löslichkeit festgestellt werden. Dazu gehörte vor allem eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Terpens in Lösung.

Die beiden Limonene zeigten nicht den gleichen Drehungswinkel, sie wurden so gemischt, daß immer eine ganz inaktive Lösung entstand. Diese wurde in 97-proz. Eisessig gelöst und dann mit einer quantitativ bekannten Brom-Eisessig-Lösung versetzt, bis freies Brom nachgewiesen werden konnte. Aus dem verbrauchten Brom wurde dann das vorhandene Terpen berechnet, wobei allerdings nur 89—90 % des vorhandenen Terpens gefunden wurden.

Nun wurden Löslichkeitsbestimmungen von Dipenten in 98—99-proz. Eisessig gemacht, indem dieser mit überschüssigem Dipenten mehrere Stunden bei 12° geschüttelt wurde. Dann wurde ein Teil der Lösung abgehoben und die darin enthaltene Menge Dipenten durch Brom bestimmt.

So wurden in 100 g Eisessig gefunden:

I. 14.46. II. 14.48. III. 14.0. IV. 15.6. V. 14.78.

Jetzt wurde das Dipenten etwa mit 10 % *d*-Limonen versetzt und von neuem die Löslichkeitsbestimmung mit demselben Eisessig und bei derselben Temperatur ausgeführt. Jetzt lösten 100 Teile Eisessig

I 14.8 II. 14.64

Terpen, also dieselbe Menge wie oben. Allein jetzt war die Lösung stark rechtsdrehend.

Das Resultat ist widersprechend. Während die unveränderte Löslichkeit dafür spricht, daß das Dipenten ein Gemenge sei, führt der optisch-aktive Zustand der Lösung zu der Ansicht, daß man es mit einer Racemverbindung zu tun habe. Für wahrscheinlicher halte ich das erstere, da auch meine früheren Wärmetönungsversuche zu dieser Ansicht führten und man als möglich annehmen kann, daß bei solchen Löslichkeitsversuchen das eine Limonen durch gleiche Mengen des anderen verdrängt werden könnte. Immerhin waren bei diesen Versuchen so viele Fehler möglich, daß ich mich mit diesem Resultat nicht zufrieden geben wollte und vorzog, die Resultate eines anderen ähnlichen Versuches abzuwarten, bei welchem die in Lösung gegangene Menge mit größerer Sicherheit zu bestimmen war, und zwar

wurde jetzt mit α -Äthyl-piperidin gearbeitet, von dem ich wußte, daß es in Wasser eine beschränkte Löslichkeit besitzt.

Die Base wurde in anderer Weise als früher gewonnen, und zwar aus Picolin, das mit 40-proz. Formaldehyd 10—12 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt wurde (und zwar auf 70 g Picolin 100 g Aldehyd). Der fast farblose Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und dann das unveränderte Picolin mit Wasserdampf übergetrieben; der Rückstand wurde stark eingedampft, um den Formaldehyd möglichst zu entfernen, dann das Produkt mit konzentrierter Natronlauge versetzt und mit Chloroform 6-mal ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterließen die Auszüge α -Picolyalkin als braun gefärbte Flüssigkeit, welche über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum zweimal destilliert wurde (Sdp. 120—121° bei 15 mm). Zwecks Überführung des α -Picolyalkins in das α -Äthyl-pyridin wurde ersteres mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in Einschmelzröhren auf 135° während 10 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in ein starkwandiges Gefäß gebracht, mit Kältemischung gut abgekühlt und unter Rühren allmählich doppelt soviel Zinkstaub eingetragen, als Alkin angewandt worden war. Darauf wurde in ganz kleinen Portionen die sechsfache Menge konzentrierter Salzsäure zugegeben und danach noch längere Zeit gerührt, so daß die Gesamtdauer der Reduktion 3 Tage betrug. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Zinkstaub wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt und das α -Äthylpyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Die Base wurde mit Kali getrocknet und durch Destillation gereinigt, wobei sie zwischen 148—150° übergang.

Die Überführung in das Piperidinderivat geschah mittels Natrium und Alkohol. Das rohe α -Äthyl-piperidin wurde über das Chlorhydrat gereinigt, was durch zweimaliges Umkrystallisieren des Salzes aus Alkohol-Aceton-Mischung erreicht wurde. Der Schmelzpunkt des reinen α -Äthylpiperidin-chlorhydrats lag bei 179—180°, ohne sich weiter zu ändern. Die daraus in Freiheit gesetzte Base sott bei 141.5—142.5°.

Die Spaltung der Base wurde zunächst mit *d*-Weinsäure vorgenommen, indem äquimolekulare Mengen von Säure (in konzentrierter wäßriger Lösung) und α -Äthylpiperidin zusammengebracht wurden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Bitartrats konnte man jedoch nicht zur Konstanz des Drehungswinkels gelangen; der höchste Wert betrug +7.7° im 5-cm-Rohr. Deshalb wurde ein kleiner Versuch mit linksdrehender Base und Reychlerscher Camphersulfonsäure angestellt, wobei sich ergab, daß die Linksdrehung zunahm.

Deshalb wurde die Base aus den Mutterlaugen des *d*-Bitartrats in Freiheit gesetzt und mit Camphersulfonsäure zusammengebracht. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Salzes zeigte die Base eine Drehung von -8.9° im 5-cm-Rohr. Beim nochmaligen Ansetzen mit Camphersulfonsäure und darauf folgenden Rektifizieren der Base über Natrium betrug der Drehungswinkel im 5-cm-Rohr -9.0° bei 23° . Da ihre Dichte bei dieser Temperatur zu $d^{25} = 0.8451$ gefunden wurde, so berechnet sich daraus das spezifische Drehungsvermögen des α -Äthylpiperidins zu $[\alpha]_D = -21.3^\circ$.

Die quantitative Bestimmung des Äthylpiperidins geschah durch Titration mit Salzsäure von bekanntem Titer unter Anwendung von *o*-Nitrophenol als Indicator. Um die Brauchbarkeit der Methode zu ermitteln, wurde eine bestimmte Menge Base in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Kolben abgewogen und darauf mit Salzsäure titriert.

Angewandt		Gefunden	
I. 0.9698 g	II. 1.1791 g	I. 0.9676 g	II. 1.1738 g

also bei I. 99.77%, bei II. 99.55% der angewandten Base.

Die Genauigkeit war mithin ausreichend.

Da in einem Vorversuche gefunden wurde, daß sich die Löslichkeit des Äthylpiperidins in Wasser mit der Temperatur ganz erheblich ändert, so wurden stets gleichzeitig zwei Versuche angestellt und die Resultate nur mit einander verglichen. Die Versuchsanordnung war folgende: Eine bestimmte Menge Base und Wasser wurden in einen Tropftrichter gebracht, dessen Hahn und Stopfen sorgfältig mit Ramsay-grease eingerieben waren; darauf wurde die Luft in dem Tropftrichter etwas verdünnt, um ein Herausfallen des Stopfens zu verhüten und endlich das Rohr des Tropftrichters, welches ziemlich kurz gewählt wurde, zugeschmolzen. So wurden nun stets zwei Tropftrichter zusammen im Thermostaten, dessen Temperatur bei jedem einzelnen Versuch konstant gehalten wurde, aber stets so, daß sie der Zimmertemperatur möglichst gleich kam, einige Stunden geschüttelt, worauf die Flüssigkeiten mehrere Stunden bis zur vollkommenen Klärung der wäßrigen Phase im Thermostaten verblieben. Darauf wurden die Trichter aus dem Thermostaten genommen, möglichst rasch abgetrocknet, das Rohr aufgeschnitten, der Stopfen geöffnet und die schwerere wäßrige Lösung in einen gut verschließbaren gewogenen Kolben abgelassen, gewogen und titriert.

Zunächst wurden in beide Tropftrichter je 2 g inaktives Äthylpiperidin und 15 ccm Wasser gebracht und bei 25.1° geschüttelt.

I. 13.4787 g Lösung brauchten 9.57 ccm 0.6378-*n*. Salzsäure und 0.6 ccm 0.1257-*n*. Barytlaug; mithin waren in 100 Teilen 5.054 Teile Base gelöst.

II. 13.7855 g Lösung brauchten 9.72 ccm Salzsäure und 0.2 ccm Baryt-lösung; es waren also in 100 Teilen 5.063 Teile Äthylpiperidin gelöst.

Da die Resultate gut mit einander übereinstimmten, so wurde in derselben Weise der eigentliche Versuch gemacht.

In den Tropftrichter I kamen wieder 2 g inaktives Äthylpiperidin und 15 g Wasser; in den Tropftrichter II dagegen 1.8 g inaktives und 0.2 g *l*-Äthylpiperidin und 15 g Wasser. Die Temperatur im Thermostaten betrug 24.95°.

I. Inaktive Base. 14.498 g Lösung brauchten 10.27 ccm Salzsäure und 0.15 ccm Barytlösung; es lösten sich mithin in 100 Teilen 5.102 Teile Äthylpiperidin.

II. Inaktive und aktive Base. 14.500 g Lösung brauchten 10.28 ccm Salzsäure und 0.1 ccm Barytlösung; danach waren in 100 Teilen 5.108 Teile Base gelöst.

Es wurde noch ein Versuch wie der letzte mit denselben Mengenverhältnissen angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß das Wasser zuerst mit den 1.8 g inaktiver Base geschüttelt wurde und nach einiger Zeit erst die aktive Base zugesetzt wurde. Die Temperatur im Thermostaten betrug 21.95°. Das Resultat blieb dasselbe.

I. Inaktive Base. 14.975 g Lösung brauchten 11.66 ccm Salzsäure und 0.05 ccm Barytlauge; es waren demnach in 100 Teilen 5.617 Teile Base gelöst.

II. Inaktive und aktive Base. 14.500 g Lösung brauchten 11.33 ccm Salzsäure und 0.15 ccm Barytlauge; es waren also in 100 Teilen 5.627 Teile Base gelöst.

Aus diesen Versuchen folgt, daß sich die Gesamtlöslichkeit nicht ändert, wenn zu der gesättigten Lösung des inaktiven Äthylpiperidins eine aktive Komponente zugefügt wird. Interessant war es zu sehen, ob die in Lösung gegangene Base optisch aktiv sei. Es wurde sowohl der ungelöste Anteil als auch der in Lösung gegangene polarimetrisch untersucht und dabei gefunden, daß beide in demselben Betrage, etwa dem Mischungsverhältnis von inaktiver und aktiver Base entsprechend, nämlich -0.8° drehten, daß sich also beide Basen in Lösung gegenseitig ergänzen können, d. h. wir fanden hier dasselbe Resultat wie beim Dipenten.

379. E. Börnstein: Eine Umlagerung in der Chinongruppe.

(Eingegangen am 4. August 1910.)

Vor längerer Zeit ¹⁾ erwähnte ich bei der Beschreibung der »Perkinschen Base« aus *p*-Toluidin, des *p*-Tolylamido-ditolyl-*p*-toluchinondiimids (oder 4-Toluidino-toluchinondi-*p*-tolils nach der Bezeichnung,

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1283 [1901].