

ätherische Lösung getrocknet und der Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert. Sdp. = 137—138°,  $n_{17} = 1.4327$ .

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.62, H 14.38.  
Gef. » 85.53, » 14.25.

Hr. A. Ardan hat uns durch die Ausführung mehrerer Versuche unterstützt, wofür wir ihm herzlichen Dank sagen.

### 87. A. Ladenburg: Über die Anwendung der Phasenlehre auf stereomere Verbindungen, und über die Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 27. Februar 1911.)

Die Frage, in welcher Form die Phasenlehre in der Stereochemie anzuwenden sei, beschäftigt mich schon lange, nachdem es mir klar geworden war, daß sie in der gebräuchlichen Form nicht verwendet werden könne. Oder richtiger und bestimmter gefaßt, die Frage, was man bei stereomeren Körpern als Komponenten oder selbständige Bestandteile aufzufassen habe, war noch nicht gelöst, wenn auch van 't Hoff sie in einem Vortrag über die Phasenlehre 1902 angeschnitten hat.

Daß man aber nicht wie Roozeboom verfahren kann, für den die Phasenlehre ein höchster Richter ist, der sie oder ihre Folgerungen selbst dann gelten läßt, wenn sie zu inneren Widersprüchen führen, ist selbstverständlich.

Um etwas deutlicher zu werden, will ich daran erinnern, daß ich im Jahre 1899 <sup>1)</sup> folgenden Satz aufgestellt habe:

Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob der vorliegende Körper eine Racemverbindung ( $r$ ) oder ein inaktives Gemenge ( $d$ ) zweier enantiomorpher Komponenten ist, so stelle man sich eine gesättigte Lösung desselben in einem geeigneten Lösemittel her. Diese wird zweifellos inaktiv sein. Man setzt dann eine kleine Menge eines der aktiven Komponenten hinzu und schüttelt wieder. Bleibt die Lösung inaktiv, so hatte man es mit einem Gemenge zu tun; wird sie optisch-aktiv, so lag ein Racemkörper vor.

Roozeboom<sup>2)</sup> wollte den Geltungsbezirk des Satzes auf feste Körper beschränkt wissen, während ich gerade auf die Wichtigkeit desselben bei Flüssigkeiten Wert legte, da damals die Frage, ob es überhaupt flüssige Racemkörper gäbe, zur Diskussion stand. Bei Flüssigkeiten

<sup>1)</sup> B. 32, 1822 [1899].    <sup>2)</sup> B. 32, 2173 [1899].

ergab hier aber die Phasenlehre eine nicht nur von der Temperatur abhängige Löslichkeit, und deshalb sollte nach Roozeboom der Satz hier unbrauchbar sein.

Die Frage, ob der vorliegende Körper ein Gemenge sein könne, scheint sich Roozeboom gar nicht vorgelegt zu haben, er würde sonst doch von der Unfehlbarkeit der Phasentheorie weniger überzeugt gewesen sein. Denn es muß dann angenommen werden, daß aus einer Lösung, die gleiche Mengen gleich löslicher enantiomorpher Komponenten enthält, das Lösungsmittel ungleiche Mengen zu entziehen vermag, d. h. man käme zu einer unmöglichen Forderung.

Will man durchaus der Phasenlehre auch in der Stereochemie Geltung verschaffen, so muß man annehmen, daß bei Flüssigkeiten die verschiedenen Stereoisomeren nur eine Komponente darstellen. Ich gebe zu, daß diese Folgerung sehr überraschend ist, und daß man zunächst nicht begreift, weshalb flüssige Stereoisomere sich so wesentlich von den festen unterscheiden sollen. Allein ähnliche Verschiedenheiten finden sich auch sonst. So habe ich früher gefunden<sup>1)</sup>, daß die in Lösung gegangene Menge sich bei festen Körpern wesentlich ändert, wenn man sie bestimmt, solange der Racemkörper allein vorhanden ist, und wenn man sie von neuem bestimmt, nachdem man eine kleine Menge eines aktiven Komponenten zugesetzt hat, und zwar wurde dies von mir nachgewiesen 1. bei der Traubensäure, der *d*-Weinsäure zugesetzt wurde, 2. bei der Pyroweinsäure allein und unter Zusatz von *d*-Pyroweinsäure. Weiter konnte Schloßberg in meinem Laboratorium zeigen, daß dasselbe auch gilt für traubensaures Natriumlithium und *d*-weinsaures Natriumlithium, für traubensaures Kaliumlithium und *d*-weinsaures Kaliumlithium, für traubensaures Ammoniumlithium nach Zusatz von *d*-weinsaurem Ammoniumlithium, für pyroweinsaurem Kalium unter Zusatz von *d*-pyroweinsaurem Kalium, ebenso für *r*-Tropasäure und *r*-Mandelsäure usw.

Wesentlich anders aber sind die Befunde bei flüssigen Racemverbindungen: hier ändert sich die Löslichkeit nicht, wenn man dieselbe bestimmt, so lange der Racemkörper allein ist, oder nach Zusatz der einen aktiven Komponente. Dies konnte ich nachweisen beim Coniin<sup>2)</sup>, beim Dipenten und beim Äthylpiperidin<sup>3)</sup>. Diese Tatsache ist darum so bemerkenswert, weil, trotz der gleichen Löslichkeit, von der aktiven Komponente eine gewisse Menge in Lösung gegangen ist,

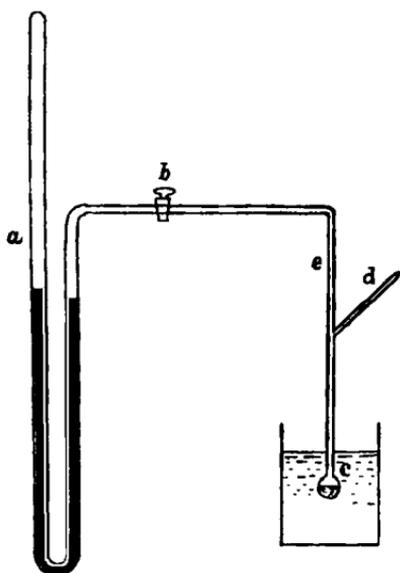
<sup>1)</sup> B. 32, 864 und 1822 [1899].

<sup>2)</sup> B. 32, 1822 [1899]. Hier wurde allerdings eine kleine Abweichung gefunden, die aber wohl als Versuchsfehler aufzufassen ist.

<sup>3)</sup> B. 43, 2377 [1910].

wie durch das Aktivwerden der vorher inaktiven Lösung bewiesen wird<sup>1)</sup>. Es findet hier demnach eine quantitative Verdrängung des Racemkörpers durch seine aktive Komponente statt.

Wie nahe bei flüssigen Racemkörpern die physikalischen Eigenschaften denen der Komponenten stehen, habe ich jetzt bei dem Pipecolin durch Versuche über Dampfdruck- und Brechungs-exponenten, welche Dr. Söbecki ausführte, feststellen können.



Die Messung der Dampfdrucke der Pipecolin-Gemische wurde in einem Apparat ausgeführt, wie ihn Berthelot zur Messung der Wasserdampf-tension bei niedriger Temperatur benutzte. Da alle Messungen unterhalb Zimmertemperatur vorgenommen wurden, so brauchte nur eine Stelle des mit Pipecolindampf erfüllten Raumes abgekühlt zu werden. Der Apparat ist aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. Der zunächst leere, sorgfältig getrocknete Apparat wurde mittels einer Quecksilberpumpe vollständig evakuiert, bis das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometers *a* gleich hoch stand. Darauf wurde der Hahn *b* geschlossen und durch das seitliche Ansatzrohr *d* das Pipecolin in die Kugel *c* eingeführt. Letztere wurde nun mittels Eis-

Chlorcalcium-Kältemischung sorgfältig abgekühlt und der Apparat bei geschlossenem Hahn *b* mit einer Quecksilberpumpe unter Vorschaltung eines U-Rohrs, das mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Bimsteinstücke enthielt (um die Pipecolindämpfe zurückzuhalten), möglichst weit evakuiert und abgeschmolzen. Darauf wurde der Hahn bei *b* geöffnet und die Chlorcalcium-Kältemischung durch ein Bad gewünschter Temperatur ersetzt. Durch Einstellen des Kühlgefäßes in ein zweites von annähernd gleicher Temperatur ließ sich diese eine Zeitlang konstant halten. Die Dampfdruckmessungen der verschiedenen Pipecolin-Gemische wurden stets bei ein und derselben Temperatur vorgenommen. Der vom Manometer *a* angezeigte Druck wurde mittels eines Kathetometers, das Beobachtungen bis zu  $\frac{1}{10}$  mm Genauigkeit gestattete, abgelesen. Nachdem die Dampfdruckmessungen eines Pipecolin-Gemisches bei den gewünschten Temperaturen beendet waren, wurde das Rohr bei *e* abgeschnitten, darauf das Pipecolin ausgefüllt, die Röhre mit der Kugel *c* sorgfältig gewaschen und getrocknet und darauf wieder ange-

<sup>1)</sup> Die Lösung der Frage, ob sich hinsichtlich der Menge der in Lösung gegangenen aktiven Komponente eine Gesetzmäßigkeit findet, will ich demnächst in Angriff nehmen.

schmolzen und dann, wie oben beschrieben, der Dampfdruck eines anderen Pipecolin-Gemisches gemessen. In der folgenden Tabelle sind die Dampfdrucke des racemischen Pipecolins und zweier verschiedener *r*- und *d*-Pipecolin-Gemische bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Temperatur <sup>1)</sup>	Dampfdruck von		
	100 % <i>r</i> -Pipecolin p	90.5 % <i>r</i> - und 9.5 % <i>d</i> -Pipecolin p	72.0 % <i>r</i> und 28.0 % <i>d</i> -Pipecolin p
	mm	mm	mm
-8.7°	2.5	2.4	2.4
-7.6°	2.8	—	—
-4.0°	3.4	3.2	3.4
0°	4.4	4.3	4.5
+4.7°	5.9	5.9	5.9
+9.4°	8.2	8.1	8.1
+13.5°	10.4	—	—

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, daß der Dampfdruck des *r*-Pipecolins sich nicht ändert, wenn man demselben *d*-Pipecolin zusetzt.

Ferner wurde der Brechungsindex untersucht; auch dieser war bei *r*-Pipecolin und bei einem Gemenge von 28 % *d*- und 72 % *r*-Pipecolin der gleiche, und zwar geschahen die Messungen, die mit einem Pulfrichschen Refraktometer<sup>2)</sup> ausgeführt wurden, sowohl bei Zimmertemperatur, wobei für beide  $n_D = 1.4470$  gefunden wurde, als auch bei einer Temperatur von  $-6.5^\circ$  (in einem Kühlraum), wobei für *r*-Pipecolin  $n_D = 1.4594$  und für das Gemenge  $n_D = 1.4599$  beobachtet wurde, also gut übereinstimmende Werte.

Bemerkenswert bleibt es immerhin, daß die Phasenlehre in so ganz verschiedener Weise, je nach dem Aggregatzustand der Stereoisomeren, interpretiert werden muß. Da ist es vielleicht richtiger, von der Phasenlehre in der Stereochemie ganz abzusehen.

Zum Schluß muß ich darauf hinweisen, daß ich glaube, durch die vorliegende Mitteilung 3 Fragen vollständig und endgültig gelöst zu haben, die mich und eventuell auch andere jahrelang beschäftigten:

1. Die Frage, ob es flüssige Racemkörper überhaupt gibt. Dieselbe muß unbedingt bejaht werden. Die spaltbaren Flüssigkeiten, die ich untersuchte, waren sämtlich Racemverbindungen.

2. Die Frage nach der Erkennung von Racemkörpern, die durch meine Abhandlung schon vor 12 Jahren, trotz des Widerspruchs von Roozeboom, in einfachster Weise gelöst ist.

<sup>1)</sup> Im flüssigen (unterkühlten) Aggregatzustande.

<sup>2)</sup> P. Chwolson, Lehrbuch der Physik II, 1904 p. 385/6.

3. Die Frage, in welcher Weise die Phasenlehre in der Stereochemie Verwertung finden kann, ist auch entschieden, wenn auch in nicht verständlicher Weise.

Schließlich sage ich meinem Assistenten, Dr. Sobecki für seine bereitwillige Hilfe besten Dank.

### 88. Adolf Kaufmann und Paul Strübin: Zur Konstitution der Pseudoammoniumbasen.

(Eingegangen am 20. Februar 1911.)

Durch kaustische Alkalien oder feuchtes Silberoxyd werden aus den Halogenalkylaten des Chinolins oder ähnlicher Cyclaminbasen Verbindungen abgeschieden, die A. Hantzsch und M. Kalb<sup>1)</sup> unter der Bezeichnung »Pseudo-ammoniumbasen« zusammengefaßt haben und über deren Natur wir eine ganze Menge von Angaben verschiedener Forscher besitzen, so vor allem von Claus, La Coste, Decker, Roser, Hantzsch, Gadamer und Reissert. Die Ansichten über die Konstitution dieser Körper scheinen aber öfters aus einander zu gehen und haben auch den Gegenstand wiederholter Diskussion gebildet.

Diese Differenzen existieren aber, wie wir glauben, nur scheinbar. Die Resultate spezieller Studien über die Chinolin-Farbstoffe, über die wir weiter unten berichten werden, veranlassen uns, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Nachdem schon Claus verschiedentlich darauf hingewiesen hatte, daß Oxydationsvorgänge in den Veränderungen der Chinolin-ammoniumbasen eine hervorragende Rolle spielen, konstatierte Decker<sup>2)</sup> deren leichte Oxydation zu  $\alpha$ -Chinolonen durch alkalische Ferricyanidlösung oder auch schon durch überschüssiges Alkali, in welchem letzterem Falle jedoch neben dem Oxydationsprodukt ein Reduktionsprodukt, nämlich Tetrahydro-chinolin<sup>3)</sup> nachzuweisen war.

Die Oxydierbarkeit der Chinolin-alkyliumbasen zu Alkyl- $\alpha$ -chinolonen erklärte Decker unter Annahme einer vorhergehenden intramolekularen Umlagerung der primär entstehenden Ammoniumbase in eine isomere Carbinolbase I., und es gelang ihm sogar in

<sup>1)</sup> B. 32, 3109 [1899].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 45, 161 [1892].

<sup>3)</sup> B. 36, 2568 [1903].