

0.2127 g Subst. wurden wie früher bei der optischen Verfolgung der Farbenänderung (a. a. O. S. 2316) in 400 ccm 25-prozentiger Salzsäure gelöst, mit 400 ccm 37-prozentiger Salzsäure verdünnt und mit Mischsäure (1:1; $s = 1.15$) zum Liter aufgefüllt. Dann wurden zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben mit $\frac{2.56}{100}$ -n. Titantrichlorid-Lösung titriert:

a) Nach 10 Minuten verbrauchten 500 ccm davon 37.2 ccm TiCl_3 entsprechend 95.47 % der Theorie. In der Lösung, die photographiert wurde (Tafel II, Kurve 2, S. 1498), sind also bereits ca. 10 % Chinhydronsalz enthalten.

b) Nach 45 Minuten verbrauchten 250 ccm 16.9 ccm (86.76 % der Theorie) TiCl_3 .

c) Die letzten 250 ccm wurden mit Salzsäure ($s = 1.15$) auf 500 ccm verdünnt, da sonst Chinhydronsalz auskristallisiert wäre, und verbrauchten nach 24 Stunden 10.1 ccm (51.85 % der Theorie) TiCl_3 .

d) 0.0613 g Subst. wurden in 125 ccm 25-prozentiger Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen 37-prozentiger Säure verdünnt und nach 48 Stunden titriert. Verbrauch 11.1 ccm (49.38 % der Theorie) TiCl_3 .

Die optische Verfolgung der Farbänderung hatte ergeben, daß bereits nach 8 Stunden die Lösung praktisch farbkonstant wird, und daß es sich um eine monomolekulare Reaktion handelt. Tatsächlich handelt es sich um zwei Reaktionen: 1. die monomolekulare Umwandlung des Oxy-phenazthioniumchlorids in Chlor-oxy-thiodiphenylamin, deren Geschwindigkeit gemessen wurde; 2. die unmeßbar rasch verlaufende Chinhydron-Bildung aus dieser neuen Leukoverbindung und unzersetztem Oxy-phenazthioniumchlorid. Die früher unter Voraussetzung des umkehrbaren, monomolekularen Reaktionsverlaufes berechneten Konstanten und Konzentrationen (a. a. O. S. 2317) verlieren somit ihre Gültigkeit auch deshalb, weil bereits die Anfangslösung (siehe Versuch a) nicht mehr ganz einheitlich war.

218. G. Rohde und St. Meißner: Über die Anlagerung von Brom an Cinchotoxin.

[Aus dem Organisch-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule zu München.]
(Eingegangen am 24. April 1914.)

Die Anlagerung von Brom an Cinchotoxin hat schon vor längerer Zeit R. König¹⁾ und R. Bartz²⁾ im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Sie läßt sich befriedigend in folgender Weise durchführen:

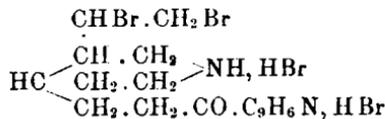
¹⁾ Dissertation, München, Techn. Hochschule, 1901, S. 34 u. ff.

²⁾ Dissertation, München, Techn. Hochschule, 1909.

Cinchotoxin wird in einer zur Bildung des 2-fach sauren Salzes ausreichenden Menge 48-prozentiger Bromwasserstoffsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, gelöst und hierzu unter starkem Umschütteln und Kühlung mit Eis eine Lösung der berechneten Menge Brom in dem 3-fachen Gewicht einer wie oben verdünnten Bromwasserstoffsäure langsam zutropfen gelassen. Jeder Tropfen der Bromlösung veranlaßt die Ausscheidung eines gelbbraunen, harzigen Perbromids, das sich bei gutem Schütteln zunächst immer wieder löst. Ist eine gewisse Menge der Bromlösung hinzugefügt, so beginnt neben der Ausscheidung von Perbromid, dessen Lösung allmählich immer langsamer erfolgt, die Ausscheidung eines weißen, aus Nadelchen bestehenden Niederschlags. Bei Zusatz von etwa 12 Tropfen pro Minute tritt dies nach Versuchen von Meißner schon nach Verbrauch von etwa $\frac{1}{8}$ der Bromlösung ein, bei schnellerem Zusatz später. Mit der weiteren Zugabe der Bromlösung nimmt die Menge des weißen Niederschlags rasch zu und schließlich entsteht ein Brei, in dem Klumpen des Perbromids verteilt sind. Sie lassen sich zum Verschwinden bringen, wenn man nach beendetem Zusatz der Bromlösung das Schütteln der Reaktionsmasse unter Zuhilfenahme einer Schüttelmaschine noch etwa 10 Stunden fortsetzt. Ein Zusatz von Alkohol, wie ihn Bartz empfohlen hatte¹⁾, beschleunigt nach neueren Untersuchungen von Meißner den Prozeß nicht; insbesondere wird dadurch auch die Ausbeute an Bromierungsprodukt nicht vermehrt, wie Bartz behauptet.

Ist das Perbromid ganz oder doch bis auf kleine Reste zum Verschwinden gebracht, so kühlt man zum Zwecke einer noch vollständigeren Abscheidung des Reaktionsproduktes einige Stunden mit einer Eis-Kochsalz-Mischung, saugt dann scharf ab und trocknet auf Tontellern. Etwaige kleine, als Klümpchen in dem Bromierungsprodukt noch verteilte Reste von Perbromid sondert man mechanisch ab. Aus einer Portion von 30 g Cinchotoxin wurden so beispielsweise 58 g, aus einer Portion von 50 g Cinchotoxin 95 g rohes Bromierungsprodukt erhalten. Zwei Versuche mit gleich großen Mengen Cinchotoxin, bei denen nach dem Eintragen der Bromlösung, zum Lösen des Perbromids Alkohol portionsweise zugefügt worden war (im 1. Falle 60 ccm in Mengen von 3—4 ccm), lieferten 58 bzw. 94 g Ausbeute

Das Bromierungsprodukt ist, wie schon Bartz²⁾ gefunden hat, ein Gemisch zweier 2-fach bromwasserstoffsaurer Salze, die, von ferner liegenden Möglichkeiten vorläufig abgesehen³⁾, nach Bildungsweise und Zusammensetzung beide der Formel:



entsprechen sollten und dann stereoisomer wären.

¹⁾ Dissertation, S. 13.

²⁾ Dissertation, S. 14 u. ff.

³⁾ Vergl. Christensen, J. pr. [2] 71, 25 [1905]; Isomerie des α - und β -Cinchonin-dibromids.

Beide Salze lassen sich durch Umkrystallisieren des Gemisches aus verdünnter Bromwasserstoffsäure trennen. Bewährt hat sich die Anwendung der 10-fachen Menge einer 5-prozentigen Säure. Man erhält so einerseits lange, weiße, zu lockeren Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln, andererseits derbere, deutlich gelbstichige Nadeln, die zu großen, kompakten Warzen vereinigt sind. Trennt man beide Formen so weit wie möglich mechanisch, und wiederholt dann mit jedem Teil das Umkrystallisieren und Absondern des anderen Salzes noch mehrmals, so erhält man schließlich beide Salze rein. Für die Gewinnung des weißen Salzes kommt dabei zu Hilfe, daß es sich aus der angewandten 5-prozentigen Bromwasserstoffsäure erheblich früher abzuscheiden beginnt, als das gelbe Salz. Unter Benutzung dieses Umstandes ist das weiße Salz, das, abgepreßt, ebenfalls etwas gelbstichig erscheint nach längstens 3-maligem Umkrystallisieren rein. Es schmilzt dann je nach der Schnelligkeit des Erhitzens etwas wechselnd und innerhalb einiger Grade von etwa 124° ab zu einer gelblichen, bläschen-erfüllten, an den Wandungen haftenden Flüssigkeit, die, rasch erhitzt, meist schon gegen 130° , langsam erhitzt meist erst zwischen 140 — 145° aufsteigt. Die Schmelzflüssigkeit ist dann rotbraun.

Langwieriger ist die Reingewinnung des gelben Salzes. Dieses erfordert eine mindestens 6 malige Wiederholung des Umkrystallisierens und Absonderns vom anderen Salz. Das gelbe Salz schmilzt wechselnd zwischen 120° bis gegen 125° und ebenfalls nicht scharf. Die Schmelzflüssigkeit ist dunkler gelb, wie beim weißen Salz. Etwas oberhalb des Schmelzpunktes, bei langsamem Erhitzen aber meist erst gegen 139 — 140° , findet Aufsteigen statt. Die Schmelze ist dann braunrot.

Beide Salze enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das abgegeben wird, wenn man die Salze entweder längere Zeit im Exsiccator beläßt oder im Toluolbad erhitzt. Sie werden dabei intensiv gelb und schmelzen dann nach Bartz ¹⁾ bei 151° (ursprünglich weißes Salz) bzw. 162° (gelbes Salz). Beim Liegen an der Luft werden sie unter Wasser-Aufnahme wieder hell.

1.1396 g des gelben Salzes erlitten nach Bartz ²⁾ im Toluolbad einen Verlust von 0.0620 g H_2O .

1.0881 g des weißen Salzes verloren 0.0588 g.

$C_{19}H_{23}N_3OBr_3, 2HBr + 2H_2O$. Ber. H_2O 5.52. Gef. H_2O 5.75, 5.71.

Die Analyse der entwässerten Salze lieferte Bartz ³⁾ folgende Werte:

¹⁾ Dissertation, S. 18.

²⁾ Dissertation, S. 19

³⁾ Dissertation, S. 18 u. 19.

I. Gelbes Salz: 0.1804 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.1719 g AgBr.

II. Weißes Salz: 0.1245 g Sbst.: 0.1695 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1452 g Sbst.: 6.4 ccm N (9°, 718 mm). — 0.1988 g Sbst.: 0.2415 g AgBr.

C₁₉H₂₂N₂OBr₂, 2HBr. Ber. C 37.03, H 3.89, N 4.54, Br 51.94.

Gelbes Salz: Gef. » 37.03, » 4.13, » 4.69, » 51.61.

Weißes Salz: » » 37.12, » 4.09, » 5.00, » 51.69.

Werden die Salze statt aus verdünnter Bromwasserstoffsäure aus Wasser umkrystallisiert, so erleiden sie eine teilweise Dissoziation in Bromwasserstoff und 1-säurige Salze, in denen die Säure, der größeren Basizität des Piperidin-Stickstoffes entsprechend, an diesen gebunden angenommen werden muß. Vollständig erfolgt die Umwandlung in diese basischen Salze, wenn man wäßrige Lösungen der Normalsalze mit wäßrigen Lösungen der berechneten Menge Soda versetzt oder Pyridin in geringem Überschuß zufügt. Aus der wäßrigen Lösung des gelben Salzes wird hierbei, wenn die Lösung einigermaßen konzentriert ist, das entsprechende basische Salz nahezu quantitativ gefällt. Weniger vollständig kommt das 2-basische Salz zur Abscheidung. Bei der Zersetzung durch Soda krystallisieren, nachdem eine milchige Fällung beim Umschütteln zunächst wieder in Lösung gegangen ist¹⁾, erst nach kurzem Stehen weiße, zu Wäzchen vereinigte Täfelchen heraus, deren Menge sich allmählich beträchtlich vermehrt. Bei Anwendung von Pyridin bleibt der größte Teil des Salzes überhaupt gelöst. Die letztere Tatsache kann mit Vorteil benutzt werden, um aus dem ursprünglichen Gemisch der beiden 2-fach bromwasserstoffsäuren Salze das basische, dem gelben Salz entsprechende Salz annähernd frei vom 2. basischen Salz zu erhalten. Vollkommen glatt, wie Bartz angegeben hat²⁾, erfolgt die Trennung jedoch nicht.

Das dem gelben Salz entsprechende basische Salz ist weiß. Aus viel siedendem Wasser läßt es sich umkrystallisieren und wird so in büschel- oder sternförmig vereinigten Nadelchen oder Stäbchen erhalten. Der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Salzes wird in der Regel gegen 178° gefunden, bei raschem Erhitzen dagegen bis 190° und darüber. Das Schmelzen erfolgt unter Braunwerden. Gleich darauf steigt die Schmelzflüssigkeit lebhaft auf.

Von Bartz³⁾ ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

C₁₉H₂₂N₂OBr₂, HBr. Ber. C 42.61, H 4.29, N 5.23, Br 44.86.

Gef. » 42.40, » 4.60, » 5.71, » 45.43, 45.12.

Die in dem Salz vorhandene Bromwasserstoffsäure wurde mittels Silbernitrats bezw. durch Übergießen des trocknen Salzes mit konzen-

¹⁾ Konzentration der zersetzten Lösung 1 : 30.

²⁾ Dissertation, S. 23 u. ff.

³⁾ Dissertation S. 20.

trierter Schwefelsäure nachgewiesen. Stellt man unter Erwärmen eine Lösung des Salzes in verdünnter Bromwasserstoffsäure her und läßt erkalten, so krystallisieren nach längerem Stehen die charakteristischen Warzen des gelben, zweifach bromwasserstoffsäuren Salzes aus.

Das zweite basische Salz krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, weißen, undeutlich ausgebildeten Wärczchen. Seine Abscheidung hierbei erfolgt nur wenig vollständig. Es hängt dies damit zusammen, daß es bei längerem Erhitzen mit Wasser eine Umwandlung in ein viel leichter lösliches Salz erfährt, das erst bei vollständigem Abdampfen der Lösung als gelbe, teigige Masse zur Ausscheidung kommt. Des Näheren ist diese Umwandlung noch nicht untersucht.

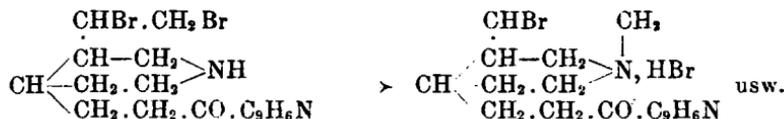
Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt das zweite basische Salz von etwa 155° an gelb zu werden und schmilzt etwas wechselnd gegen 168°. Das Schmelzen erfolgt unter Braunwerden; kurz darauf, bei etwa 170.5°, erfolgt lebhaftes Aufsteigen. Erhitzt man rasch, so kann man den Schmelzpunkt bis gegen 185° hinauftreiben.

Die von Bartz¹⁾ ausgeführten Analysen lieferten folgende Werte:

C₁₉H₂₂N₂OBr₂, HBr. Ber. C 42.61, H 4.29, N 5.23, Br 44.86
Gef. » 42.25, 42.32, » 4.44, 4.43, » 5.48, » 45.01.

Beim Umkrystallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure erhält man daraus wieder die langen, weißen Nadeln des zugehörigen Normalsalzes.

Von den beiden, den Salzpaaren zugrunde liegenden Basen konnte bisher nur diejenige gefaßt werden, der das gelbe Normalsalz, sowie das basische Salz vom Schmp. 178° zugehören. Aus dem anderen Salzpaar wurde im Gegensatz hierzu eine bitertiäre Base erhalten, deren Bildung ihrer Zusammensetzung gemäß nur so zu Stande kommen kann, daß primär gebildete normale Base unter Anlagerung einer der beiden bromierten Gruppen der Äthyl-Seitenkette an den Piperidin-Stickstoff, also unter sogenannter innerer Alkylierung, in ein bromwasserstoffsäures Salz übergeht, das dann in Gegenwart von überschüssigem Alkali die betreffende Base gibt. Nimmt man an, daß es die endständige Gruppe der ursprünglichen Vinyl-Seitenkette ist, die sich an den Piperidin-Stickstoff anlagert, so wird der Prozeß durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht:

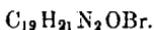


¹⁾ Dissertation, S. 21.

Die auf dem letzteren Wege sich bildende Base hat schon Bartz ¹⁾ erhalten. Sie entsteht, wenn man eine wäßrige Lösung des weißen Normalsalzes in überschüssige Sodalösung einträgt.

Es bildet sich dann eine milchige Ausscheidung, die sich zu einem weißen, beim Reiben teigig werdenden Öl verdichtet, das nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde krystallinisch erstarrt ist. Aus Benzol umkrystallisiert, wird die Base in einzelnen oder zu Drusen verwachsenen, farblosen, oft ziemlich großen Krystallen erhalten, die rhomboedrischen Habitus besitzen und zwischen 124—125° schmelzen.

Bartz, der die Base als eine in farblosen Prismen krystallisierende Substanz vom Schmp. 128° beschreibt ²⁾, stellte fest, daß sie bitertiär ist und 1 Atom Brom und 1 Atom Wasserstoff weniger enthält, wie Cinchotoxin-dibromid. Seine Analysen gaben folgende Werte ³⁾:



Ber. C 61.12, H 5.63, N 7.50, Br 21.44.
Gef. » 60.98, 61.18, 60.96, » 5.91, 6.18, 5.72, » 7.60, » 21.65, 21.57.

Die bitertiäre Natur der Base folgerte Bartz daraus, daß weder eine Nitroso-, Benzoyl- oder Methyl-Verbindung daraus zu erhalten war, noch auch die Purpurfärbung eintrat, die Piperidin-Basen mit freier Iminogruppe nach W. v. Miller und Rohde mit dinitrothiophen-haltigem Nitrobenzol geben ⁴⁾. Andererseits entstand mit Jodmethyl ein Jodmethylat (weiße, aus Täfelchen gebildete Wäzchen vom Schmp. 216°), dessen quantitative Bildung unter Anwendung von nur einem Mol Jodmethyl die Annahme einer vorhergehenden Methylierung der Base ausschließt ⁵⁾.

Auf diesen Befund hin mußte geschlossen werden, daß die Base in der oben formulierten Weise durch innere Alkylierung entstanden sei. Weiteres Beweismaterial für diese Ansicht haben Untersuchungen von Mühlauer ⁶⁾ über die Bromierung des Methyl-cinchonins (Methyl-cinchotoxins) im hiesigen Laboratorium erbracht, die Gegenstand einer späteren Mitteilung sein werden.

Außer der Base vom Schmp. 128° (124—125°) hat Bartz noch eine isomere, ganz analog sich verhaltende beschrieben ⁷⁾, in der ein inneres Alkylierungsprodukt desjenigen Cinchotoxin-dibromids vorliegen soll, welches dem 2. Salzpaar (gelbes Salz und basisches Salz vom Schmp. 178°) zugrunde liegt.

Diese Base wird nach Bartz erhalten ⁸⁾, wenn man eine heiße, wäßrige Lösung des basischen Salzes vom Schmp. 178° in eine sie-

¹⁾ Dissertation S. 15, 27 und 29—38. ²⁾ Dissertation S. 15.

³⁾ Dissertation S. 27; vergl. ferner S. 15 und 16.

⁴⁾ Dissertation S. 31, 34, 35 und 38. ⁵⁾ Bartz, Dissertation S. 37 und 38.

⁶⁾ Dissertation, München, Technische Hochschule, 1913.

⁷⁾ Dissertation, S. 22, 25 und 39—44. ⁸⁾ Dissertation, S. 25.

dende Lösung von überschüssiger Soda allmählich und unter Rühren einträgt. Nach der Beschreibung von Bartz fällt unter den angegebenen Bedingungen zunächst ein rotes Öl aus, das bis auf kleine Mengen eines harzigen Rückstandes mit Äther aufgenommen werden kann. Wird diese ätherische Lösung nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Stangenkali eingeeengt, so sollen sich schon beim Abdestillieren der ersten Mengen des Äthers durchsichtige Krystalle in Form vierseitiger Pyramiden auszuscheiden beginnen, deren Menge beim weiteren Abdestillieren des Äthers sich erheblich vermehrt. Sie sollen bei 90° schmelzen und, wie schon erwähnt, eine Base sein, die derjenigen vom Schmp. 128° (124—125°) isomer und in jeder Beziehung analog ist. Neben dieser Base erhielt Bartz aus dem letzten Drittel seiner ätherischen Lösung kleine Mengen einer öligen Substanz, die nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Es ist uns nicht gelungen, die Base vom Schmp. 90° ebenfalls zu gewinnen. Statt ihrer entstand unter den von Bartz eingehaltenen Bedingungen ein Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war und noch einer näheren Untersuchung bedarf. Man gelangt jedoch zu einer krystallisierten Base, wenn man die Zersetzung des basischen Salzes vom Schmp. 178° oder auch des zugehörigen zweifach bromwasserstoffsäuren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, und zwar ist die hierbei entstehende Base ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach zweifellos das entsprechende Cinchotoxindibromid, dessen Isomeres aus dem anderen Salzpaar bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.

Die Gewinnung des Cinchotoxindibromids geschah in der Weise, daß man die wäßrige Lösung ihres neutralen oder basischen Salzes portionsweise in überschüssige, mit Äther überschichtete Sodalösung eintrug und die entstehende milchige Fällung durch Schütteln immer sofort im Äther zur Lösung brachte. Ist die Menge des Äthers relativ gering, so kommt es vor, daß noch bevor alle Salzlösung eingetragen ist, eine Abscheidung von kleinen, weißen, nadeligen Krystallen erfolgt. Bei größeren Mengen Äther bleibt die Base jedoch zunächst darin gelöst. Die ätherische Lösung wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und entweder feucht, oder nach Zugabe von Stangenkali sich selbst überlassen. In beiden Fällen beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung feiner weißer Nadeln, deren Menge sich rasch vermehrt. Wenn nach längerem Stehen eine Zunahme nicht mehr erfolgt, filtriert man die Nadeln bezw. Nadeln und Ätzkali vom Äther ab, und beseitigt Ätzkali durch Lösen in Wasser. Der aus der ätherischen Lösung beim Stehen sich abscheidende Teil der Base ist deren Hauptmenge. Der Rest der Base krystallisiert aus, wenn die abfiltrirte ätherische Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt wird. Daneben hinterbleibt etwas Öl.

Versuche, die Base umzukrystallisieren, ergaben, daß sie leicht verändert wird. Erhitzt man sie beispielsweise mit Benzol, so geht

zunächst fast alles in Lösung, dann aber beginnt die Lösung sich zu trüben, und allmählich erfolgt die Abscheidung eines weißen Niederschlags, dessen Menge bei weiterem Erhitzen (am Rückflußkühler) mehr und mehr zunimmt. Die Untersuchung des Niederschlages ergab, daß er, wenigstens seiner größten Menge nach, das basisch bromwasserstoffsäure Salz der Base ist. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man ihn in den für dieses Salz charakteristischen Nadeln, die bei 178° unter Braunfärbung und Aufschäumen schmelzen. Krystallisiert man es aus verdünnter Bromwasserstoffsäure um, so entsteht das gelbe Salz daraus. Durch Eintragen seiner wäßrigen Lösung in Sodälösung usw. kann es wieder in die Base zurückverwandelt werden.

Die Bildung des basisch-bromwasserstoffsäuren Salzes der Base bei ihrem Erhitzen mit Benzol kann nur so zustande kommen, daß ein Teil derselben auf einen andren einwirkt und ihm Bromwasserstoff entzieht. Das dabei gebildete zweite Produkt der Umwandlung wurde noch nicht näher untersucht. Es hinterbleibt als Öl, wenn man die Benzollösung, nachdem sie beim Erhitzen kein basisches Salz mehr ausscheidet, filtriert und das Benzol abdestilliert.

Die nämliche Umwandlung wie beim Erhitzen mit Benzol erleidet die Base, wenn man sie in Chloroform löst, in dem sie schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich ist, und diese Lösung stehen läßt. Inwieweit auch in anderen Lösungsmitteln diese Umwandlung erfolgt, bleibt noch festzustellen.

Die aus Äther krystallisierte Base beginnt gegen 95° zu sintern und ist bis etwa 105° zu einer bräunlichen, Bläschen enthaltenden, an den Wandungen anhängenden Flüssigkeit geschmolzen. Erhitzt man höher, so erfüllt sich die Schmelze allmählich stärker mit Bläschen, vergrößert ihr Volumen und wird dunkler. Bis 200° ist sie tief dunkelbraun geworden.

Bei der Analyse erhielt Meißner folgende Zahlen:

0.2037 g Sbst.: 0.3747 g CO_2 , 0.0926 g H_2O . — 0.2257 g Sbst.: 12.9 ccm N (20° , 713 mm). — 0.1971 g Sbst.: 0.1614 g AgBr.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OBr}_2$. Ber. C 50.22, H 4.84, N 6.16, Br 35.24.

Gef. » 50.17, » 5.05, » 6.25, » 34.86.

Diese Zahlen, sowie die Tatsache, daß die Substanz mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure das gelbe Normalsalz zurückbildet, aus dem dann weiter das basische Salz vom Schmp. 178° gewonnen werden kann, beweist, daß sie die normale, diesem Salzpaar zugrunde liegende Base ist. Dementsprechend gibt sie auch mit dinitrothiophenhaltigem Nitrobenzol, im Gegensatz zur Base vom Schmp. $124\text{--}125^{\circ}$, die für Piperidin-Basen mit freier Iminogruppe charakteristische Pur-

purfärbung. Die spezielle Untersuchung der Base ist im Gange. Ferner soll versucht werden, die dem anderen Salzpaar unmittelbar zugehörige Base zu fassen.

Dem Vorstand des Laboratoriums, Hrn. Prof. Dr. Lipp, der uns wiederholt größere Mengen von Cinchonin zur Verfügung stellte, sagen wir hierfür unseren ehrerbietigsten Dank.

219. E. Votoček und V. Veselý: Über die Spaltung racemischer Zuckerarten mittels optisch-aktiven Amylmercaptans und über einige Mercaptale¹⁾.

(Eingegangen am 27. April 1914.)

Über die Spaltung racemischer Aldehyde liegen bisher nur die Arbeiten von C. Neuberg und M. Federer vor, welche zu diesem Zwecke racemische Zuckerarten mit optisch-aktiven Hydrazinen (1-Menthyl-hydrazin und *d*-Amyl-phenylhydrazin) zu Hydrazone kombiniert. Es ist dies eine Erweiterung der klassischen Methode Pasteurs, welche darin besteht, daß ein racemisches System mit einem optisch-aktiven Körper kombiniert wird, wodurch zwei physikalisch verschiedene und daher trennbare Derivate entstehen müssen.

Schon vor Jahren versuchten wir zu ähnlichen Zwecken in der Zuckerreihe die überaus leichte Bildung der Mercaptale von aldehydischen Zuckerarten zu benutzen. Während wir damals noch mit der, wie bekannt, sehr zeitraubenden Darstellung des *d*-Amylalkohols beschäftigt waren, erschien die erste Mitteilung C. Neubergs²⁾ über die Benutzung von Menthyl-hydrazin zu den in Rede stehenden Spaltungen. Der Eintritt des einen von uns in die technische Praxis verbanderte uns damals, diese Aufgabe zu Ende zu führen, und inzwischen veröffentlichten C. Neuberg und M. Federer³⁾ eine zweite Mitteilung über die Spaltung von Racemkörpern, in welcher sie zeigen, daß das Menthyl-hydrazin vorteilhaft durch *d*-Amyl-phenyl-hydrazin ersetzt werden kann, und erwähnen in einer Anmerkung, daß sich noch eine Reihe anderer Wege zur Erreichung dieses Zieles bietet, nämlich die Verwandlung des racemischen Ausgangskörpers in Alkoholate, Acetale, Mercaptale, Säureanhydrid-Additionsprodukte usw. Mit Hinsicht auf diese Anmerkung haben wir auf die Wiederaufnahme unserer Ver-

¹⁾ Vorgelegt am 24. April der Česká akademie cis. Františka Josefa I zu Prag.

²⁾ B. 36, 1192 [1903].

³⁾ B. 38, 868 [1905].