

Beim Durchleiten eines trockenen Kohlensäurestromes durch die alkoholische Lösung schied sich ein reichlicher Niederschlag von saurem kohlensaurem Kalium aus.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols von der abfiltrirten Flüssigkeit blieben ein dicker Syrup und Krystalle zurück (ausserdem Potasche und etwas Chlorkalium). Die Menge der sich ausscheidenden Krystalle des Salzes nimmt augenscheinlich zu, wenn die Flüssigkeit mit Alkohol (von 95 pCt.) verdünnt wird. Die alkoholische Flüssigkeit wurde abfiltrirt, der Alkohol wieder abdestillirt, wobei wieder eine Ausscheidung von Salz erfolgte, und diese Manipulation noch etwa zehnmal wiederholt. Zuletzt wurde das Product durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mittelst Aether gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

St. Petersburg, den 7. November 1887.

662. J. Buss und Aug. Kekulé: Ueber Orthoamide des Piperidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. December.)

Orthoamide der in ihren Salzen einbasischen organischen Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure u. s. w., sind unseres Wissens bisher nicht dargestellt worden. Derartige Körper sollten auch, ähnlich wie die Orthosäuren selbst, entweder nicht existenzfähig oder wenigstens sehr unbeständig sein. Beständigere Körper sind vielleicht zu erwarten, wenn statt des unorganischen Amides ein Amid eingeführt wird, dessen Wasserstoffatome durch organische Radicale vertreten sind. Auch primäre Ammoniakbasen werden indess voraussichtlich noch keine beständigen Orthoamide erzeugen, weil hier das eine Amid: NHR' einem anderen noch Wasserstoff zu liefern im Stande ist. Hier dürfte eher die Bildung von Amidinen erwartet werden. Erst bei Anwendung secundärer Ammoniakbasen erscheinen beständige Orthoamide wahrscheinlich.

Der Eine von uns hat schon vor längerer Zeit versucht, durch Einwirkung der Trichloride der Ameisensäure, Essigsäure und Benzoësäure auf secundäre Basen von dem Typus: NHR_2 (Diäthylamin, Aethylanilin und Diphenylamin) derartige Orthoamide darzustellen.

Die diesbezüglichen Versuche sind bis jetzt **nicht zum** Abschluss gekommen.

Bessere Resultate erhielten wir bei Anwendung des jetzt leicht zugänglichen Piperidins, also einer secundären Ammoniakbase von der Form NH_2R .

Wird Methylchloroform, das Trichlorid der Essigsäure, mit überschüssigem Piperidin 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich viel salzaures Piperidin ab, und der flüssige Theil liefert bei Destillation im luftverdünnten Raum das gewünschte Orthoamid. Dieses Orthopiperid oder Tripiperid der Essigsäure siedet bei etwa 15 mm Druck bei $133-134^\circ$, bei gewöhnlichem Druck bei $261-263^\circ$. Die Analysen führen zu der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3$, welche auch durch die Analyse eines krystallisirbaren und in Aether unlöslichen salzauren Salzes mit 3 HCl und durch die Zusammensetzung eines aus heissem Wasser sich in goldgelben Blättchen abscheidenden Platinsalzes bestätigt wird. Mit Wasser kann das Tripiperid andauernd gekocht und selbst auf 150° erhitzt, auch mit verdünnter Schwefelsäure kann es Tage lang im Sieden erhalten werden, ohne dass bemerkbare Mengen von Essigsäure gebildet würden, eine Beständigkeit, welche einigermaassen bemerkenswerth erscheint, da Ehrenberg¹⁾ für das aus Trimethylenoxyd dargestellte Dipiperidinderivat des Formaldehyds und Klotz, wie Ehrenberg mittheilt, für das Dipiperid des Benzaldehyds ein so leichtes Zerfallen in die Generatoren beobachtet haben.

Das Trichlorid der Ameisensäure, das Chloroform, wirkt sehr langsam auf Piperidin. Wir haben hier mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt und durch Destillation der vom salzauren Piperidin getrennten Flüssigkeit eine unter einem Druck von etwa 15 mm bei 98° siedende Base gewonnen, welcher nach verschiedenen Analysen die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}$ zukommt. Es scheint ein relativ beständiges Hydrat des gesuchten Orthoameisenpiperids vorzuliegen: $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das Benzotrichlorid wirkt sehr leicht auf Piperidin ein. Schon nach einstündigem Erhitzen scheint die Reaction beendet. Ob in dem krystallisirenden Product des Orthopiperid der Benzoësäure vorliegt, ist noch nicht festgestellt.

Es war von Anfang an beabsichtigt, das angedeutete Thema in etwas ausgedehnter und systematischer Weise zu bearbeiten, und es sollten dabei auch die den Aldehyden und Ketonen entsprechenden

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem., N. F., 36, 126. — Im Auszuge *diese Berichte* XX, Ref. 629, «

Orthoamide, auch des Piperidins, in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. Nachdem die oben erwähnte Mittheilung von Ehrenberg, die wir im Original übersehen hatten und auf welche erst durch das Referat in diesen Berichten unsere Aufmerksamkeit gelenkt wurde, zu unserer Kenntniss gekommen ist, leisten wir selbstverständlich auf weitere Versuche über die Orthoamide der Aldehyde Verzicht. Wir halten es aber für geeignet, diese vorläufige Notiz zu veröffentlichen, um uns das Recht auf ruhige Weiterbearbeitung des angedeuteten Gebietes, so weit es nicht von Anderen schon betreten worden ist, zu wahren.

663. Alb. Vesterberg: Ueber Pimarsäuren.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. November.)

Lävopimarsäure.

(= β -Pimarsäure.)

Bei der Darstellung der Dextropimarsäure aus Galipot nach der in einer früheren Mittheilung¹⁾ beschriebenen Methode erhält man ein Gemenge von Natriumdextropimarat mit einem diesem sehr ähnlichen Natriumsalze von einer anderen Säure, welche ich loc. cit. β -Pimarsäure genannt habe. Diesen Namen will ich nunmehr gegen Lävopimarsäure vertauschen, nachdem es sich gezeigt hat, dass diese Säure mit der Dextropimarsäure isomer aber linksdrehend ist.

Trotz mehrerer Versuche ist es mir nicht gelungen, eine sichere Methode zu finden, um Lävopimarsäure von Dextropimarsäure zu trennen. Zwar ist die Lävopimarsäure in, wie es scheint, allen Lösungsmitteln beträchtlich leichter löslich als die Dextropimarsäure und bleibt daher beim Umkristallisiren von dieser in den Mutterlaugen zurück. Es zeigte sich indessen unmöglich, die Lävopimarsäure durch fractionirtes Umkristallisiren zu reinigen, weder wenn Alkohol, noch wenn andere Lösungsmittel wie Aether oder Ligroin verwendet wurden. Man erhält nämlich auf diese Weise nur eine körnige Kruste oder ein feines Krystallmehl von variirendem und unsicherem Schmelzpunkte. Zufälligerweise bildeten sich jedoch einmal, als ich eine alkoholische Lösung freiwillig verdunsten liess, einige ziemlich grosse, auf der erst

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2167.