

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.

gebildeten Kruste aufgewachsene, prismatische Krystalle. Diese gaben nach Umkristallisiren aus Alkohol 1 g nahezu völlig reine Lävopimarsäure in schönen, grossen Krystallen. — Leider zeigte es sich nicht möglich, durch Wiederholung desselben Verfahrens etwas mehr von der Säure zu erhalten. Ebensowenig gelang der Versuch, die beiden Säuren durch heisses Ammoniak zu trennen. Denn obgleich reine Dextropimarsäure darin fast unlöslich ist¹⁾, lösten sich die gemengten Säuren leicht und vollständig. Ein ähnliches, eigenthümliches Verhalten zeigte ein Gemenge der Natriumsalze der beiden Säuren. Es war nämlich in Aether leicht und vollständig löslich, obgleich wenigstens das Natriumsalz der Dextropimarsäure, wenn völlig rein, in Aether fast unlöslich ist¹⁾.

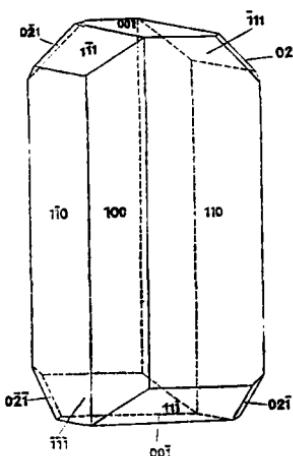
Mit der geringen, auf obenerwähnte Weise erhaltenen Quantität reiner Lävopimarsäure habe ich indessen, um die Säure von Dextropimarsäure und ähnlichen Harzsäuren zu unterscheiden, einige Versuche gemacht, deren Resultat hier mitgetheilt wird.

Eigenschaften. Lävopimarsäure ist in Wasser unlöslich. In allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln löst sie sich ziemlich leicht, und zwar leichter als Dextropimarsäure. Eine bei 15° gesättigte Lösung in 98 procentigem Alkohol enthielt 9.28 pCt. Säure, d. h. 1 Theil Säure löst sich in 10.8 Theilen Alkohol. — Ebensowenig wie Dextropimarsäure wird Lävopimarsäure bei der Aufbewahrung oder durch Erhitzen auf 100° verändert. Wie gesagt ist die Säure linksdrehend, und zwar dreht sie nahezu viermal stärker links wie Dextropimarsäure rechts. α_{D} wurde für eine alkoholische Lösung, welche auf 100 ccm 3.174 g Säure enthielt, zu — 272° erhalten. Die Säure ist daher zu den am stärksten drehenden Substanzen zu rechnen. Die verwendete Lävopimarsäure schmolz nicht ganz glatt bei 140—150°, und war daher vielleicht noch mit etwas Dextropimarsäure verunreinigt. Indessen änderte sich der Schmelzpunkt nicht bei mehreren Umkristallisirungen der Säure aus Alkohol, und da die Säure ausserdem sehr vorzüglich krystallisierte (siehe unten), darf wohl mit Recht geschlossen werden, dass diese Verunreinigung sehr gering gewesen ist. Uebrigens habe ich auch bei mehreren anderen aus Harzen erhaltenen Substanzen beobachtet, wie stark die Schärfe des Schmelzpunktes durch geringe Verunreinigungen beeinflusst wird.

Krystallform. Die Lävopimarsäure ist durch eine ganz eminente Krystallisierungsfähigkeit ausgezeichnet. Trotz der geringen Menge des Materials war es leicht, beiqahe centimeterlange, gut ausgebildete Prismen zu erhalten. Hr. Professor W. C. Brögger in

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2171.

Stockholm hat die Güte gehabt, auch diese Krystalle zu messen, und hat über deren krystallographisch-optische Verhältnisse folgendes mitgetheilt:



Lävopimarsäure.

Krystallsystem rhombisch, sphenoïdisch-hemiëdrisch.

Nach der gewählten Stellung sind die meisten Krystalle nach der Verticalaxe ausgezogen mit prismatischem Typus. Die beobachteten Formen sind: $m = \infty P$, (110) , $a = \infty \bar{P} \infty$, (100) , $p = \frac{1}{2} \bar{P}$, $x(1\bar{1}1)$, $q = 2\bar{P} \infty$, (021) , $c = 0P(001)$.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.81042 : 1 : 0.61407.$$

	Gemessen	Berechnet
$110 : 1\bar{1}0 \dots$	$78^\circ 2'$	$78^\circ 2' 40''$
$110 : 100 \dots$	$38^\circ 24 - 39^\circ 42'$	$39^\circ 1' 20''$
$100 : 001 \dots$	90°	90°
$021 : 001 \dots$	$50^\circ 42'$	$50^\circ 50' 50''$
$021 : 0\bar{2}1 \dots$	$101^\circ 18'$	$101^\circ 41' 40''$
$1\bar{1}1 : 1\bar{1}1 \dots$	$88^\circ 31 - 88^\circ 34'$	$88^\circ 34'$
$1\bar{1}1 : 1\bar{1}0 \dots$	$45^\circ 40'$	$45^\circ 43'$
$1\bar{1}1 : 001 \dots$	$44^\circ 17' *$	$44^\circ 17' *$
$1\bar{1}1 : 100 \dots$	$57^\circ 9' *$	$57^\circ 9' *$

Die Flächen von $\frac{1}{2} P$ waren vorzüglich ausgebildet und liessen sich ebenso wie die Flächen von $0P$ und $\infty \bar{P} \infty$ mit grösster Genauigkeit messen; dagegen waren die Flächen des Prisma ∞P und meistens auch diejenigen von $2\bar{P} \infty$ weniger vollkommen. Die sphenoïdische Hemiëdrie war an sämtlichen Krystallen ganz ausgesprochen; an einigen Krystallen mit beiden Enden waren sämmtliche vier Flächen von $\frac{1}{2} P$, $1\bar{1}1$, $1\bar{1}1$, $1\bar{1}\bar{1}$ und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ vorherrschend ausgebildet. Das positive Spenoid wurde niemals beob-

achtet. Der gewöhnliche Typus der Krystalle ist auf der Figur dargestellt; einige wenige Krystalle waren dicktafelförmig nach $\infty \bar{P} \infty$, übrigens aber mit derselben Ausbildung, wie die anderen. Sehr häufig waren zwei parallele Flächen $1\bar{1}0$ und $\bar{1}10$ in der Verticalzone vorherrschend und dementsprechend am einen Ende die Flächen $1\bar{1}\bar{1}$ und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ breit, am anderen die Flächen $1\bar{1}\bar{1}$ und $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ schmal ausgebildet.

Die optische Axenebene ist parallel dem Makropinakoid, die spitze, wahrscheinlich positive, Bissectrix parallel der Makrodiagonale, die stumpfe Bissectrix parallel der Verticalaxe.

	Rothes Glas	Natriumlicht	Blaues Glas
2 E	$110^0 58'$	$110^0 22'$	$109^0 33'$
2 Ha	$66^0 13'$	$65^0 56'$	$65^0 32'$
2 Ho	$130^0 31'$	$131^0 1'$	$131^0 26'$
daraus			
2 Va	$62^0 3'$	$61^0 45'$	$61^0 23'$
und			
β	1.5986	1.5998	1.6002

Die unter 2 Ha und 2 Ho angeführten Messungen wurden in Mohnöl mit einem Brechungsexponenten n für mittlere Strahlen (Natriumlicht) von 1.5087 ausgeführt; die mittelst des blauen Glases erhaltenen Zahlen sind nicht genau, da dasselbe zu viel der anderen Theile des Spectrums durchgehen liess. Sie sind nur angeführt, um die Grösse der Dispersion anzudeuten; dieselbe ist, wie man sieht, recht bedeutend, im Sinne $\rho > v$.

Die Lävopimarsäure zeigt also in Uebereinstimmung mit ihrer beobachteten Drehung der Polarisationsebene in ihrer Lösung, wie zu erwarten war, eine durch die vorherrschende Ausbildung des linken Sphenoids am Ende der Krystalle sehr ausgesprochen hervortretende sphenoidisch-hemisphärische Ausbildung; die Krystalle derselben weisen keine nähere Relation zu den früher von mir untersuchten¹⁾ Krystallen der Dextropimarsäure auf.

Zusammensetzung. Dass die Lävopimarsäure mit der Dextropimarsäure isomer ist und daher der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ entspricht, geht aus folgender Elementaranalyse hervor:

	Gefunden	Berechnet
C	79.29	79.47 pCt.
H	10.16	9.93 ,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2168.

Salze der Lävopimarsäure.

Wie Dextropimarsäure scheint auch Lävopimarsäure leicht krystallisirende Salze zu geben. In Ermangelung von Material habe ich jedoch keine solchen analysiren können.

Das Natriumsalz wird wie Natriumdextropimarate erhalten und gleicht, was Aussehen und Löslichkeit betrifft, völlig diesem; doch scheint es in Aether etwas leichter löslich zu sein.

Das Ammoniumsalz erhält man durch Lösen der Säure in heissem, verdünntem Ammoniak, worin sie im Gegensatz zu der Dextropimarsäure leicht löslich ist. Uebrigens gleicht das Salz sehr dem Ammoniumdextropimarate.

Das Bleisalz, erhalten wie das Bleidextropimarate, bildet wie dieses kleine Nadeln, die auch in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Vergleichung zwischen Dextro- und Lävopimarsäure.

	Dextropimarsäure	Lävopimarsäure
Optisches Drehungsvermögen	Rechtsdrehend $\alpha_{(D)} = +72.5^0$	Linksdrehend $\alpha_{(D)} = -272^0$
Krystalleystem: $a : b : c$	Rhombisch 0.71627 : 1 : 1.89533*)	Rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch 0.81042 : 1 : 0.61407
Schmelzpunkt	210—211 0	140—150 0
Löslichkeit bei 15 0 in Alkohol von 98 pCt.	1 : 26.36	1 : 10.8
Verhalten zu heissem Ammoniak	Schwerlöslich	Leichtlöslich

Wenn man nun diese Eigenschaften der Dextro- und Lävopimarsäure mit Cailliot's Angaben über Pyromarsäure¹⁾ vergleicht, wird es sehr wahrscheinlich, dass diese Säure ein Gemenge der beiden erwähnten Säuren gewesen ist. Und in Betracht des für Pyromarsäure angegebenen Drehungsvermögens ($\alpha_{(D)} = -66^0$) erhellt es, dass in diesem Gemenge gerade die Dextropimarsäure überwiegend gewesen ist. Denn wenn man annehmen darf, dass die beiden Säuren auch mit einander gemengt obenerwähntes Drehungsvermögen zeigen, so

*) Einer neuen Bestimmung von Prof. W. C. Brögger gemäss. Siehe Bihang t. Kongl. Svenska Wet.-Akad. Förhandlingar Bd. 13 No. 3 S. 20 1887. Stockholm.

¹⁾ Bull. soc. chim. de Paris 21, 389.

würde ein Gemenge von 1 Theil Lävopimarsäure mit etwas mehr als 2 Theilen Dextropimarsäure das genannte Drehungsvermögen von — 66° zeigen. Dann aber schien es nicht zweckmässig, für Lävopimarsäure den Namen Pyromarsäure zu behalten, um so weniger, als Laurent mit diesem Namen eine Säure bezeichnet hat, welche er nachher als identisch mit Sylvinsäure ansah¹⁾.

Upsala. Universitätslaboratorium, im November 1887.

664. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 30. November.)

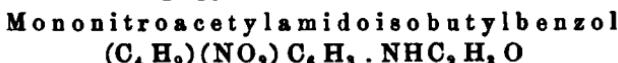
Unter den höhern Homologen des Anilins ist das Amidoisobutylbenzol verhältnissmässig leicht zugänglich.

Derivate der isobutylirten Base mit Substituenten am Benzolkern scheinen noch wenige bekannt zu sein. Die einlässliche Untersuchung solcher Derivate war daher wünschenswerth, und zwar namentlich auch rücksichtlich der Frage: ob sich die Substitutionsprocesse am *p*-Amidoisobutylbenzol in analoger Weise wie am *p*-Toluidin vollziehen, beziehungsweise an correspondirenden chemischen Orten stattfinden.

Veranlasst durch Hrn. Professor Merz suche ich diese Aufgabe, wenigstens in ihren wichtigsten Partien, zu lösen, und theile vorläufig etliche Ergebnisse mit.

Das von mir benutzte farblose, ölige Amidoisobutylbenzol siedete beinahe vollständig von 235—237°. Daraus wurde mit Essigsäure-anhydrid die Acetylverbindung dargestellt.

Bei der Nitrirung dieses Körpers war nach anderweitigen Erfahrungen, namentlich mit dem *p*-Acettoluid, in erster Linie ein mit Bezug auf die Amidogruppe orthosubstituirtes



zu gewärtigen.

Die gepulverte, trockene Acetylverbindung wurde zu mit Eis gekühlter Salpetersäure vom Vol.-Gewicht 1.485 nach und nach in kleinen Portionen gesetzt. Sie löste sich mit intensiv gelber Farbe rasch auf. Die Reaction ist ziemlich lebhaft, kann jedoch bei vor-

¹⁾ Vergl. meine frühere Mittheilung, diese Berichte XVIII, 3334.