

Thatsachen derart, dass sie, wie ich meine, die andere Vorstellung geradezu ausschliessen.

Bei dem Methylpiperidin nämlich kann man beide Phasen, die tertiäre Natur und den Uebergang in die Verbindung mit offener Kette, erkennen und gerade darin liegt das Wesen der Hofmann'schen Reaction. Es geht zunächst in ein echtes Ammoniumjodid über, das durch Silberoxyd ein wasserlösliches, nicht flüchtiges Oxyhydrat erzeugt, und dieses zerfällt erst bei hoher Temperatur in Wasser und Dimethylpiperidin. Der Tropinsäureester liefert aber bei der Methylierung sofort ein durch kohlensaures Kali bei 70° zerlegbares Jodür, dessen Base ätherlöslich, also sicher kein Hydrat ist, wie auch die Analyse erweist. Der von Willstätter Tropinsäureesterjodmethylest genannte Körper ist also in der That Methyltropinsäureesterjodhydrat, was mit Merling's Formel der Tropinsäure nicht vereinbar ist.

Wenn Hr. Willstätter als Argument gegen meine Auffassung die Thatsache anführt, dass nur ein Methyl und nicht zwei in den Tropinsäureester sofort eintreten, so ist er auch darin im Unrecht, was er selbst zugeben wird, sobald er die Abhandlungen über die Methylierung des Glycocolle und ähnlicher Körper studirt haben wird.

Nachschrift. Während des Drucks dieser Zeilen ist eine weitere Abhandlung Willstätter's erschienen. Die darin mitgetheilten neuen Thatsachen betrachtet er abermals im Licht der Merling'schen Auffassung. Dies blendet ihn offenbar so, dass er nicht einsieht, wie viel klarer und einfacher sich Alles gestalten würde, wenn er das Tropinon als Aldehyd betrachtete, da dann erst die Bildung des Silberspiegels und das Zerfallen in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd verständlich würde.

78. A. Ladenburg: Ueber das Isopipecolin.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Hier möchte ich mit einigen Worten die abfällige Kritik, welche meine Versuche über das Isopipecolin von Seiten Marckwald's gefunden haben, widerlegen, während ich mir vorbehalte, in einer späteren ausführlichen Abhandlung seine eigenen neuen Versuche zu besprechen, die mit den meinigen im Widerspruch stehen.

Ich hatte gefunden, dass das α -d-Pipecolin nach Destillation seines Chlorhydrats über Zinkstaub eine Base von der Zusammensetzung des Pipecolins, aber von geringerem Drehungsvermögen liefert. Dies konnte, wie ich hervorgehoben habe, durch die Entstehung von inaktivem Pipecolin oder von Isopipecolin erklärt werden.

Zur Entscheidung der Frage habe ich folgende Ueberlegung angestellt: Da nach meinen Versuchen aus inaktivem Pipecolin, das 50 pCt. *l*-Pipecolin enthält, durch Weinsäure verhältnissmässig leicht reines *d*-Pipecolinbitartrat gewonnen werden kann, so muss dies bei dem durch Zinkstaub gebildeten Gemenge, falls es *i*-Pipecolin enthält, noch viel leichter möglich sein, da es (wie aus dem Drehungsvermögen geschlossen werden kann) dann 94 pCt. *d*- und nur 6 pCt. *l*-Pipecolin enthalten konnte. Nun hat sich aber durch Umkristallisiren kein reines *d*-Pipecolinbitartrat gewinnen lassen, wie aus dem Schmelzpunkt des Salzes und dem Drehungswinkel der Base, der 3^0 unter dem der reinen Base lag, geschlossen werden durfte.

Ferner hatte ich gefunden und Marckwald hat meine Erfahrung durchaus bestätigt gefunden¹⁾, dass die Mutterlaugen des *d*-Pipecolinbitartrat, die also hauptsächlich *l*-Pipecolinbitartrat enthalten, einen unkristallisirbaren Syrup darstellen. Ein solcher Syrup musste also auch hier übrig bleiben, falls *l*-Pipecolin zugegen war nach Krystallisation des *d*-Pipecolinbitartrats. Derselbe konnte hier nur 1.6 g betragen, was aber unmöglich zu übersehen war. In der That blieb keine Spur eines Syrups, sondern die ganze Lauge erstarrte zu harten Krystallen.

Schliesslich wies ich darauf hin, dass falls *l*-Pipecolinbitartrat zugegen war, dasselbe nahezu vollständig in den letzten Laugen enthalten sein musste, wie die früheren Erfahrungen gelehrt hatten. Die Base der Mutterlauge durfte dann nur einen Drehungswinkel von etwa 15^0 zeigen, wie die einfachste Rechnung lehrt, während in der That ein Drehungswinkel von 25^0 beobachtet wurde.

Die Gesamtheit dieser Thatsachen führte mich zu dem, wie ich glaube, unwiderleglichen Schluss, dass das obige Gemisch nicht aus *d*- und *l*-Pipecolin bestehen konnte, sondern dass es Isopipecolin enthalten müsse. Denn während *i*-Pipecolin durch die Weinsäuremethode sich trennen liess in eine Base, die etwa 32^0 drehte und eine andere, die eine starke Linksdrehung zeigte, war es hier nur möglich gewesen, von einer Base mit dem Drehungswinkel 27^0 ausgehend, diese in 2 Basen mit den Drehungswinkeln 29^0 und 25^0 zu spalten.

Dass diese Ueberlegungen richtig sind, und dass die Thatsachen nicht mit der Anwesenheit von *l*-Pipecolin in Einklang zu bringen sind, muss Jeder zugeben.

¹⁾ Marckwald giebt an, dass er bei der Spaltung des Pipecolins von den meinigen stark abweichende Resultate erhalten habe. Worin diese bestehen sollen, ist mir unklar. Er hat allerdings nur 1 mal umkristallisiert, weil er sich mit der Hälfte der theoretischen Menge begnügte, während ich, um eine grössere Ausbeute zu erzielen, öfter umkristallisiert musste. Dagegen stimmen Schmelzpunkt und Krystallmessung des Bitartrats und Drehungsvermögen der Base mit meinen Angaben überein.

Marckwald aber behauptet, dass die Thatsachen auf Beste mit dieser Annahme stimmen und will dies durch eine Rechnung beweisen. Seine Rechnung beweist aber garnichts über die Natur des das *d*-Pipecolin begleitenden Körpers, sondern nur, dass ein solcher vorhanden und dass auch hier, was aber zu beweisen nicht nöthig war, das Ganze seinen Theilen gleich ist, d. h. dass die Summe der Producte aus Menge und Drehungsvermögen der einzelnen Fractionen dem ursprünglichen Product dieser Grössen gleich sein muss, falls keine Veränderung der Configuration eintritt.

Wenn Marckwald annimmt, dass in den ersten Krystallisationen, trotz wiederholtem Umkrystallisiren noch 4 pCt. *l*-Pipecolintartrat enthalten ist, so widerspricht dies eben den Thatsachen, und seine ganze Rechnung, die dies als Postulat voraussetzt, ist daher absolut werthlos.

79. F. Krafft und R. E. Lyons: Ueber Diphenylselenon
 $C_6H_5 \cdot SeO_2 \cdot C_6H_5$.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nachdem die bereits mitgetheilten Versuche über aromatische Selenverbindungen (diese Berichte 26, 2817; 27, 1761) die meisten Körpertypen dieser Gruppe kennen gelehrt haben, erübrigte namentlich noch die Kenntniss eines den Sulfonen entsprechenden Selenons $R \cdot SeO_2 \cdot R$. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel geht das Phenylselenid, wie gezeigt wurde, zwar sofort in salzartige Verbindungen des Phenylselenoxyds $(C_6H_5)_2SeO$ über, diese sind aber gegen weitere Sauerstoffaufnahme ziemlich geschützt. Es wurde demgemäß früher aus dem Selenid sowohl durch Salpetersäure, wie durch Kaliumbichromat in Eisessiglösung nur Selenoxyd, aber kein Selenon erhalten.

Sonach war es geboten, die Darstellung des letzteren Körpers in neutraler oder schwach alkalischer Lösung auszuführen; als Ausgangsmaterial erschien bereits fertiges Phenylselenoxyd, und als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat am geeignetsten. Die Gewinnung von einem Phenylselenon gelingt dann unter den richtigen Bedingungen ohne besondere Schwierigkeit.

Zur Darstellung des Selenoxyds kann man entweder Selenidbromid mit Natronlauge zersetzen, oder auch in folgender Weise verfahren. Zu 300 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 lässt man unter Eiskühlung 30 g Phenylselenid zulaufen, wobei sich das letztere in der Salpetersäure löst. Beim Zugeben von überschüssiger conc. Salzsäure fällt aus dieser Lösung Diphenylselenidchlorid $(C_6H_5)_2SeCl_2$ aus, das man absaugt, mit Salzsäure wäscht, und nach dem noch-