

Ich bin damit beschäftigt zu untersuchen, ob bei Condensation acetylenartiger Verbindungen von der Formel $R \cdot C \equiv CH$ zu Benzolderivaten neben den bisher ausschliesslich nachgewiesenen symmetrischen Derivaten auch vicinale Trisubstitutionsproducte des Benzols entstehen, wie das nach der von A. Hantzsch befürworteten Condensation durch centrale Ineinanderlagerung der acetylenartigen Moleküle möglich wäre.

541. Fritz Mende: Die Spaltung der Pipecolinsäure in ihre beiden optischen Componenten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. December; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Professor Dr. Ladenburg unternahm ich es, die Pipecolinsäure zu spalten.

I. Darstellung der Pipecolinsäure.

a) Oxydation des α -Picolins.

Die Fraction 127—132° des von Erkner bezogenen α -Picolins (letzteres wurde nicht durch das Quecksilberdoppelsalz gereinigt) wurde nach der Angabe von Weidel¹⁾ der Oxydation mittels Kaliumpermanganat unterworfen. Während aber Weidel das picolinsaure Kali in das in Wasser nicht eben leicht lösliche Kupfersalz verwandelt, welches 2—3 Mal umkrystallisirt werden muss, und aus diesem die Säure durch Schwefelwasserstoff abscheidet, wird das Kaliumsalz gleich mit titrirter Schwefelsäure zerlegt, das Gemisch zur vollständigen Trockne eingedampft, und aus demselben die Picolinsäure mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach zweimaliger Umkrystallisation ergab sie den gewünschten Schmelzpunkt 134.5—136°.

b) Reduction der Picolinsäure²⁾.

Je 6 g Picolinsäure werden in 120 g absoluten Aethylalkohols gelöst. Die siedende Lösung lässt man durch den Tropftrichter auf 23 g metallischen Natriums fließen und giesst immer wieder siedenden Alkohol nach. Die allzu heftige Reaction, welche im Durchschnitt etwa 8—10 Minuten dauert, mildert man durch Kühlung des Reduktionskolbens mit der Spritzflasche. Der erkaltete Kolbeninhalt wird salzsauer gemacht, zur Trockne eingedampft, und das Pipecolinsäurechlorhydrat von Kochsalz durch absoluten Alkohol getrennt. Die demselben anhaftenden Schmierer entfernt man durch Kochen mit

¹⁾ Diese Berichte 12, 1992.

²⁾ Diese Berichte 24, 641.

Thierkohle. Mehrmals umkrystallisirt, zeigt die salzsaure Säure denselben Schmelzpunkt, 259—261°, wie diejenige Ladenburg's.

Anstatt das Chlorhydrat in das Sulfat zu verwandeln und dieses durch Baryt zu zersetzen, wurde versucht, die Säure gleich aus dem salzsauren Salze durch Schütteln mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Silber zu erhalten. Die so gewonnene Pipecolinsäure brauchte kaum umkrystallisirt zu werden. Sie schmilzt bei 261°, reagirt, wie Ladenburg angegeben, deutlich sauer, nicht neutral¹⁾, und gleicht in ihren sonstigen Eigenschaften völlig der von Ladenburg hergestellten Säure.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO_2$.

Procente: C 55.81, H 8.53.

Gef. » » 55.76, » 8.79.

II. Spaltung der Säure.

a) Darstellung der *d*-Pipecolinsäure.

Da die Pipecolinsäure als Hexahydro- α -monocarbonsäure des Pyridins ein asymmetrisches Kohlenstoffatom hat, musste sie sich spalten lassen. Versuche, dies mit Strychnin auszuführen, blieben ohne Erfolg; es wurde daher unternommen, die Spaltung nach der Methode Ladenburg's mittels Weinsäure und fractionirter Krystallisation der Bitartrate zu bewerkstelligen.

Die heissen, alkoholischen Lösungen der zur Bildung des sauren weinsauren Salzes erforderlichen Mengen *d*-Weinsäure und Pipecolinsäure werden zusammengebracht. Aus der erkaltenden Lösung fällt die saure *d*-weinsaure-*d*-Pipecolinsäure in kleinen, weissen Kryställchen als dichter, breiiger Niederschlag aus. Das Bitartrat ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und schmilzt bei 187°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_8$.

Procente: C 43.01, H 6.09.

Gef. » » 43.24, 43.00, » 6.21, 6.32.

Man gewinnt aus demselben die *d*-Pipecolinsäure durch einen Ueberschuss von Bleiacetat. Es wird vom unlöslichen weinsauren Blei abfiltrirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, um das überschüssige essigsäure Blei als Schwefelblei zu entfernen. Durch Eindampfen zur Trockne verjagt man die freie Essigsäure und krystallisirt nun die *d*-Pipecolinsäure mehrmals aus Alkohol um. Man erhält sie so in schönen grossen Tafeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°.

Bei 25° C im 100 mm-Rohr ($l = 1$) drehte eine wässrige Lösung der *d*-Säure von

$k_1 = 19.93$ pCt. um $\alpha_1 = 7.006^\circ$ nach rechts,

$k_2 = 14.81$ » » $\alpha_2 = 5.291^\circ$ » »

$k_3 = 9.92$ » » $\alpha_3 = 3.63^\circ$ » »

¹⁾ Diese Berichte 29, Ref. 389.

Die specifischen Gewichte der 3 Lösungen waren:

$$d_1 = 1.0525,$$

$$d_2 = 1.0375,$$

$$d_3 = 1.025.$$

Daraus ergibt sich;

$$[\alpha_1]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{k \cdot d \cdot l} = 33.399 \dots \dots \dots \quad (I)$$

$$(l = 1)$$

$$[\alpha_2]_D = 34.435 \dots \dots \dots \quad (II)$$

$$[\alpha_3]_D = 35.70 \dots \dots \dots \quad (III)$$

Das wirkliche Drehungsvermögen A nach der Gleichung:

$$[\alpha]_D = A + Bq$$

erhält man aus den Werthen I und III, wenn $q = 100 - k$ ist.
Dann ist:

$$A = 15.00.$$

b) Darstellung der *l*-Säure.

Aus der vom *r*-Bitartrat abgesaugten Lösung wird ein etwaiger geringer Ueberschuss von Weinsäure durch essigsäures Blei entfernt, und letzteres wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält ein Gemisch von *i*- und *l*-Pipicolinsäure. Es war somit zu erwarten, dass beim Zusatz von *l*-Weinsäure *l*-weinsäure *l*-Pipicolinsäure ausfallen müsse, ähnlich den Vorgängen bei der von Marckwald¹⁾ mit *d*- und *l*-Weinsäure ausgeführten Spaltung des α -Pipicolins. Es wurde zunächst die *l*-Weinsäure nach der von Marckwald angegebenen Verbesserung hergestellt und dann mit dem Säuregemisch zusammengebracht. Beim Erkalten fiel wieder ein dichter breiiger Niederschlag, *l*-weinsäure *l*-Pipicolinsäure, aus, die ganz dem rechts-*l*-Bitartrat gleicht. Im Schmelzpunktapparat schmolzen das *d*- und das *l*-Bitartrat genau gleichzeitig. Die *l*-Säure wird aus ihrem sauren *l*-weinsäuren Salze ebenso gewonnen wie *d*-Säure und schmilzt wie diese bei 270°. Die Ebene des polarisirten Lichtes wurde bei 25° C im 100 mm-Rohr von einer 9.92procentigen wässrigen Lösung um 3.54° nach links gedreht. Sonst gleichen sich die *l*- und *d*-Säure völlig.

¹⁾ Diese Berichte 29, 42 und 42.