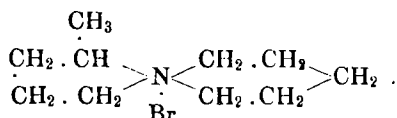


Die Substanz zeigt alle Eigenschaften eines echten Ammoniumbromids. Durch Alkalien wird sie nicht verändert, an feuchtes Silberoxyd hingegen giebt sie sofort ihr Brom ab unter Bildung einer stark alkalischen Flüssigkeit. Die freie Ammoniumbase hinterblieb beim Eindampfen als Syrup. Die Verbindung ist als Pentamethylen- α -Methyl-Pyrrolidiniumbromid zu bezeichnen:



Aus der salzsauren Lösung der freien Ammoniumbase fällt Platinchlorid ein Doppelsalz, das, aus Wasser umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 250° bildet.

(C₁₀H₂₀NCl)₂ PtCl₄. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.0.

Das Goldsalz fällt in Flocken und wird beim UmkrySTALLISIREN als mikrokrystallinisches Pulver ohne deutliche Krystallform erhalten. Es schmilzt bei 220°.

C₁₀H₂₀NCl. AuCl₃. Ber. Au 40.0. Gef. Au 39.9.

122. E. Knoevenagel: Ueber die zwei Formen des β -Aminocrotonsäureesters.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In dem mir soeben zugehenden Hefte 4 dieses Jahrganges der Berliner Berichte, Seite 544, findet sich eine Notiz von R. Behrend über zwei Formen des β -Aminocrotonsäureesters, von denen die eine bei 20° und die andere bei 33° schmilzt, welche der Verfasser eingehender auf die Frage zu untersuchen beabsichtigt, ob es sich dabei »lediglich um physikalische oder gleichzeitig um chemische Isomerie handelt«.

Da ich diese zwei Formen des β -Aminocrotonsäureesters seit einem halben Jahre ebenfalls kennen gelernt habe und auch schon einiges experimentelle Material zur Entscheidung der Frage nach der Art ihrer Isomerie gesammelt habe, sehe ich mich veranlasst, darüber kurz Mittheilung zu machen, obwohl ich ursprünglich die Absicht hatte, diese Ergebnisse später zu veröffentlichen, zusammen mit einer auch nach anderer Richtung hin vorgenommenen, aber noch nicht abgeschlossenen Untersuchung des β -Aminocrotonesters.

Vorab bemerke ich gleich, dass ich die Erstarrungspunkte der beiden Modificationen nach sorgfältiger Reinigung zu 23–24° und zu 34° fand, und dass ich, wie Behrend, Umwandlung des niedrig

schmelzenden festen Körpers in den höher schmelzenden durch Animpfen mit einem hochschmelzenden Krystall beobachtete, dass aber auch durch andere, bis jetzt nicht näher bestimmbare Ursachen die Umwandlung in dem gleichen Sinne erfolgen kann. Niemals wurde jedoch Umwandlung im entgegengesetzten Sinne im festen Zustande beobachtet; nur durch Verflüssigen (Schmelzen oder Lösen) der Modification vom Erstarrungspunkt 34° bis zur »Keimfreiheit« wird umgekehrt wieder die Modification vom Erstarrungspunkt $23-24^{\circ}$ erhalten.

Obwohl nach K. Schaum¹⁾ schon diese »Umwandlung im krystallisirten Zustande bei Ausschluss jeglicher Spur eines Lösungsmittels« als Kriterium für physikalische Isomerie ausreicht, glaubte ich doch gerade in diesem Falle noch besonderen Beweis für das Vorliegen oder Nichtvorliegen von Desmotrop-Isomerie führen zu sollen. Bedenkt man nämlich, wie leicht bei Körpern, die in desmotropen Formen auftreten, die Umwandlung der einen Modification in die andere erfolgt, und dass zudem diese Desmotrop-Isomerie erst in jüngster Zeit bekannt wurde und bisher nur in verhältnissmässig wenigen Fällen genauer untersucht ist, so wird man die Möglichkeit zugeben, dass bei Untersuchung neuer Fälle von Desmotrop-Isomerie auch noch neue Umlagerungserscheinungen sich zeigen konnten; zum mindesten wäre ein gleichzeitiges Auftreten beider Arten von Isomerie — der Desmotrop-Isomerie neben der physikalischen Isomerie — bei dem in Frage stehenden Ammoniakderivat des Acetessigesters möglich gewesen.

Von diesen Gesichtspunkten aus hielt ich eine eingehendere experimentelle Entscheidung für erforderlich, ob in den beiden, verschieden schmelzenden Körpern die Ammoniakderivate der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters:

der β -Aminocrotonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, und

der β -Imidobuttersäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

vorlägen.

Die Versuche, welche ich zur Lösung dieser Frage ausgeführt habe, sprechen lediglich zu Gunsten zweier physikalisch-isomerer Formen, in den bei $23-24^{\circ}$ und bei 34° schmelzenden Körpern.

Bereitet wurde der β -Aminocrotonester durch Einleiten von gasförmigem, durch Natronkalk getrocknetem Ammoniak in Acetessigester bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Sättigung, wobei je nach der Schnelligkeit des Einleitens und der Menge des verarbeiteten Acetessigesters die Temperatur zunächst auf ungefähr $50-80^{\circ}$ anstieg und bis zum Schluss des Einleitens wieder auf Zimmertemperatur fiel. Nach 24-stündigem Stehen muss noch starker Geruch nach Ammoniak zu bemerken sein. Man trennt alsdann den β -Amino-

¹⁾ Ann. d. Chem. 300, 205.

crotonester von dem darüber befindlichen Reactionswasser, trocknet mit Natriumsulfat und destillirt im Vacuum. Der Ester siedet gleich das erste Mal fast völlig constant — und wenn genügend Ammoniak eingeleitet war, fast ohne Vorlauf — bei 101° unter 13 mm Druck und erstarrt, nach dem Einleiten der Krystallisation in Eiswasser, zwischen $19-20^{\circ}$.

Mit meinen Schülern stellte ich diesen Ester in den letzten zwei Jahren sehr oft dar, beobachtete aber auch bei sorgfältigster Reinigung nie einen Schmelzpunkt über 21° , abweichend von den Angaben Collie's¹⁾ (Schmp. 34°) und Conrad und Epstein's²⁾ (Schmp. 37°). Collie bemerkt ausdrücklich, dass der Schmelzpunkt des Esters durch geringen Wassergehalt bedeutend herabgedrückt wird, eine Angabe, die ich vollauf bestätigen kann; bei allen Bemühungen aber, Wasser aus dem bei $19-20^{\circ}$ schmelzenden β -Aminocrotonester durch sorgfältiges Trocknen zu entfernen, konnte der Erstarrungspunkt nicht über 21° erhöht werden.

Ich versuchte nunmehr, zu verschiedenen schmelzenden Formen beim β -Aminocrotonester zu gelangen unter Zuhülfenahme der Beobachtungen von R. Schiff über die desmotropen Formen des Acetessigesters. Schiff³⁾ schreibt Spuren von Piperidin ketisirende Wirkung und Spuren von Natriumalkoholat enolisirende Wirkung auf den Acetessigester zu.

Man konnte daher hoffen, durch Einwirkung von Ammoniak auf die durch geringe Mengen Piperidin ketisirte Form des Acetessigesters den β -Imidobuttersäureester und auf die durch geringe Mengen Natriumalkoholat enolisirte Form den β -Amidocrotonensäureester zu gewinnen. Aber auch bei den hierauf gerichteten Versuchen wurde stets der niedrig schmelzende Ester vom Erstarrungspunkte 21° erhalten.

Soweit waren die Versuche über die bestehenden Schmelzpunktsdifferenzen gekommen, als Hr. Stud. Noethlichs, welcher den β -Aminocrotonester zu anderweitigen Versuchen nach der oben gegebenen Vorschrift bereitete, zufällig einmal ein bei etwa 32° schmelzendes Product erhielt. Als mit diesem Product die anderen niedrigschmelzenden Präparate (Schmp. $19-20^{\circ}$) geimpft wurden, zeigte sich die auch von Behrend beschriebene Erscheinung: unter Erwärmung und Porzellanartig-werden der klaren Krystallmasse fand Verwandlung in den höher schmelzenden Körper (Schmp. 32°) statt.

Seit der Zeit war es uns möglich, in beliebiger Weise den niedrig- oder hochschmelzenden Ester zu bereiten. Die hochschmelzende, stabile Modification konnten wir mit Sicherheit nur durch An-

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 301.

²⁾ Diese Berichte 20, 3055.

³⁾ Diese Berichte 31, 601.

impfen bereiten; wir haben deshalb seit ihrer ersten zufälligen Entstehung dafür gesorgt, dass sie nie vollständig aufgebraucht wurde. Die niedrig-schmelzende labile Modification erhält man leicht und sicher durch vollständiges Schmelzen der stabilen im Wasserbade und Wiedererstarren des Geschmolzenen durch Kühlen mit Eiswasser. Durch chemische Mittel, wie Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak, von Piperidin oder Kalilauge oder Schwefelsäure in geringen Mengen, konnte eine Umwandlung der niedrig-schmelzenden Modification in die hoch-schmelzende nicht erreicht werden.

Die stabile Form vom Schmp. 32° erhöhte beim Umkrystallisiren aus Lignoïn ihren Erstarrungspunkt auf 34° , welcher durch erneutes Umkrystallisiren nicht weiter stieg. Das so gewonnene, reine, stabile Product wurde durch Schmelzen und Wiedererstarren in die labile Modification verwandelt, welche nunmehr den Erstarrungspunkt $23-24^{\circ}$ zeigte.

Von beiden Modificationen bestimmte Hr. Noethlichs durch Verflüssigen bei 36° das specifische Gewicht im Pyknometer.

Im Mittel aus je zwei Bestimmungen gab:

die labile Form (Schmp. $23-24^{\circ}$) $d_{40}^{36^{\circ}}$ 1.0143

die stabile Form (Schmp. 34°) $d_{40}^{36^{\circ}}$ 1.0144.

Von beiden bei 40° verflüssigten Producten wurden in Pulfrich's Refractometer (Brechungsexponent des Glasprismas 1.61511), welches gleichfalls auf 40° vorgewärmt war, die Winkel i der totalen Reflexion bei abfallenden Temperaturen t bestimmt.

t	38	36	34	33	31	29	28	27	26
Labile Form i	$38^{\circ} 7'$	$37^{\circ} 49'$	—	$37^{\circ} 44'$	$37^{\circ} 35'$	$37^{\circ} 28'$	$37^{\circ} 24'$	$37^{\circ} 21'$	$37^{\circ} 16'$
Stabile Form i	$38^{\circ} 11'$	38°	$37^{\circ} 55'$	—	$37^{\circ} 43'$	$37^{\circ} 35'$	$37^{\circ} 30'$	$37^{\circ} 22'$	$37^{\circ} 16'$

Die Versuche zeigen, dass die beiden Modificationen — selbst wenn man sie unter Vermeidung von Ueberhitzung schmilzt — völlig identische geschmolzene Producte liefern.

Die Identität beider Modificationen des β -Aminocrotonesters wurde überdies noch durch chemische Reactionen in alkoholischer Lösung gestützt, wobei die Erwärmung nicht über Zimmertemperatur gesteigert wurde.

Geeignet zur Erkennung möglicher Verschiedenheit der Lösungen schien mir die schon früher studirte Reaction zwischen gleichen Molekülen Benzalacetessigester und β -Aminocrotonester, wobei Phenylhydrolutidindicarbonester entsteht¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 31, 743.

Je 1.6 g (1 Mol.) der beiden Modificationen des β -Aminocrotonesters wurden bei Zimmertemperatur in 1 g Alkohol gelöst und je eine Lösung von 2.5 g (1 Mol.) Benzalacetessigester in 3 g Alkohol bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Nach dreitägigem Stehen schieden sich in beiden Versuchen ganz gleichmässig dieselben Mengen Phenyl-dihydrolutidindicarbonester (Schmp. 157°) ab. Um jede Unregelmässigkeit auszuschliessen, wurden die zwei Versuche je dreimal ausgeführt und jedesmal entstand das Dihydropyridinderivat in einer Ausbeute, die bei den einzelnen Versuchen zwischen 45—50 pCt. der Theorie schwankte. Diese Ausbeute ist schlechter, als die früher a. a. O. erhaltene (75 pCt.), weil bedeutend mehr Alkohol angewandt wurde, der einen Theil des Dihydropyridinderivates in Lösung hält.

Eben solche übereinstimmende Resultate gaben unter ähnlichen Vorsichtsmaassregeln angestellte Versuche über die Einwirkung von Nitriten auf die beiden Formen des β -Aminocrotonesters, deren Ergebnisse ich gemeinschaftlich mit Hrn. Strecker mittheilen werde, sobald die betreffende Untersuchung abgeschlossen ist.

Die angeführten Versuche zeigen indessen schon zur Genüge, dass die Isomerie der beiden Formen des β -Aminocrotonesters ausschliesslich physikalischer Natur ist.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

123. J. M. van 't Hoff und Wolf Müller:
Ueber die racemische Umwandlung des Kaliumracemats.

(Eingegangen am 21. März).

Da Hr. Bakhuis-Roozeboom zur Beobachtung von Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkterscheinungen an Racemkörpern und deren Spaltproducten geeignetes Material sucht¹⁾, theilen wir im Nachstehenden die Thatsachen mit, die wir beim Studium des Kaliumracemats feststellen konnten und wonach in diesem Körper der bis jetzt vielleicht am leichtesten zugängliche und einfachste Fall einer racemischen Spaltung vorliegt.

Wir gingen beim Auffinden dieser Verhältnisse von der wiederholt gemachten Beobachtung aus, dass eine racemische Spaltung oder Vereinigung durch Temperatursteigerung von Krystallwasser-

¹⁾ Diese Berichte, 32, 537.