

218. Edgar Wedekind: Ueber die Krystallformen des Piperidinbromhydrats und des Allylmethylanilinpikrats¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Gelegentlich meiner Beobachtungen über das »Piperidiniumessigsäureoxydhydrat²⁾, welches ähnlich dem Propyl-äthyl-piperidiniumbromid in enantiomorphen Formen krystallisirt, sprach ich die Vermuthung aus, dass auch andere Piperidinabkömmlinge Neigung zeigen, in der angegebenen Art zu krystallisiren. So machte es eine kurze Literaturangabe über die Krystallform³⁾ des Piperidinbromhydrats wahrscheinlich, dass auch dieses sich wie das Natriumchlorat verhalte; Hr. Dr. A. Fock hatte auf meine Bitte wiederum die Freundlichkeit, Messungen an wohlausgebildeten Krystallen des bromwasserstoffsäuren Piperidins vorzunehmen. Das Ergebniss derselben war folgendes:

Krystalssystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.496 : 1 : 1.5282.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \bar{P} \infty$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$ und $q = \{011\} \bar{P} \infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 10 mm lang und 4 mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrschen die Pinakoide vor, während das Prisma mehr zurücktritt und schlecht spiegelnde Flächen zeigt, sodass die Messungsergebnisse bis zu $\frac{1}{2}^\circ$ fehlerhaft sein können.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) = 26^\circ 23'$	—
$b : q = (010) : (011) = 33^\circ 12'$	—
$m : q = (110) : (011) = 67^\circ 41'$	$68^\circ 10'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $a \{100\}$. Ebene der optischen Axen $= b \{010\}$. Erste Mittellinie = Axe a.

$2E = \text{ca. } 35^\circ$ für Na-Licht in Luft (nach Schätzung).

$2E = 22^\circ 10'$ » » » Glas (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen sehr stark $\varrho < \nu$.

Der Winkel der optischen Axen für rothes und blaues Licht dürfte etwa um 10° differiren.

Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie liegen nicht vor.

¹⁾ Vierte Mittheilung über das fünfwerthige Stickstoffatom.

²⁾ Diese Berichte 32, 722—728.

³⁾ Diese Berichte 31, 2841: »Das Piperidinbromhydrat stellt oblonge Tafeln des rhombischen Systems dar: Combination zweier Pinakoide mit einem Prisma. Die polaren Flächen sind nicht gut entwickelt, zeigen aber wahrscheinlich Hemiëdrie an . . .« (Doss).

Nach diesem Ergebniss werden enantiomorph krystallisirende Piperidinderivate wohl nur unter den quaternären Salzen bzw. unter den Ammoniumsäuren zu suchen sein; dass aber vollständig asymmetrische Ammoniumverbindungen nicht selten hemiëdrische Flächen zeigen, habe ich in meinen früheren Mittheilungen an einigen Beispielen (β -Benzylallylmethylphenylammoniumbromid und Methyläthylallylphenylammoniumjodid) gezeigt. Dieselben seien nachträglich noch durch krystallographische Daten über das ebenfalls hemiëdrisch

krystallisirende Methylallylanilinpikrat, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_3)_2$,

ergänzt; Hr. Dr. Fock theilt darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklin, hemiëdrisch.

$$a:b:c = 1.3972:1:1.7437.$$

$$\beta = 74^\circ 27'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $p = \{111\} - P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $n = \{210\} \infty P 2$ und $s = \{101\} - P \infty$.

Die gelblich gefärbten, etwas trüben Krystalle sind meist nach der Verticalaxe verlängert, bis zu 7 mm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick und vielfach von skelettartiger Ausbildung. Einzelne Individuen sind auch wohl tafelförmig nach $b\{010\}$. Von den angegebenen Formen sind $p\{111\}$ und $o\{\bar{1}11\}$ stets nur an der vorderen Seite vorhanden, sodass mit Bestimmtheit auf Hemiëdrie geschlossen werden kann. Das Prisma $n\{210\}$, welches meist schlecht spiegelnde Flächen zeigt, tritt dagegen bisweilen auch auf der hinteren Seite auf, die sonst in der Regel allein das Pinakoid $a\{100\}$ aufweist.

	Beobachtet	Berechnet
$a:p = (\bar{1}00):(111) = 128^\circ 3'$	—
$a:o = (\bar{1}00):(11\bar{1}) = 116^\circ 50'$	—
$p:o = (111):(11\bar{1}) = 50^\circ 48'$	—
$b:p = (010):(111) = 47^\circ 2'$	$46^\circ 55'$
$b:o = (010):(11\bar{1}) = 39^\circ 12'$	$39^\circ 17'$
$a:n = (\bar{1}00):(\bar{2}10) = 33^\circ 50'$	$33^\circ 56\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $a\{100\}$. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene. Durch $a\{100\}$ treten beide optischen Axen aus, und zwar eine angenähert normal, die andere am Rande des Gesichtsfeldes. Nähere Bestimmungen bei der Unvollkommenheit des Materials nicht möglich.

Das kürzlich¹⁾ schon erwähnte Allylmethylanilinpikrat wird durch langsame Krystallisation aus viel Alkohol in den oben beschriebenen

¹⁾ Diese Berichte 32, 525.

Krystallen gewonnen; es schmilzt bei 91–92° und ist nach einmaliger Krystallisation analysenrein.

0.1078 g Subst.: 13.4 ccm N (23°, 774 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_7$. Ber. N 14.62. Gef. N 14.27.

Schliesslich möchte ich auf die Bemerkungen, welche Hr. Ossian Aschan in seiner letzten Publication¹⁾ an meine Auffassung der Asymmetrie des Piperidinringes knüpft, kurz erwidern. Ich habe in meinen bisherigen Mittheilungen über asymmetrischen Stickstoff hauptsächlich solche Ammoniumverbindung in Betracht gezogen, welche vollständig asymmetrisch sind, d. h. solche, in welchen alle fünf Valenzen durch unter sich verschiedene Radicale besetzt sind; es bedurfte daher eines äusserlichen Grundes, um Piperidiniumsalze in die Reihe der asymmetrischen Verbindungen aufnehmen zu können.

Ich hatte daher ursprünglich ein Asymmetrie-Moment in der Thatsache gesucht, dass der Piperidinring — am Modell betrachtet — nicht in einer Ebene²⁾ liegt; dass die Asymmetrie aber nur eine scheinbare war, hat das Ausbleiben von Stereoisomerie bei Piperidiniumsalzen, selbst wenn unter Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln gearbeitet wurde, bewiesen.

Dass man schliesslich den asymmetrischen Stickstoff nicht in jeder Beziehung mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vergleichen kann, lehren die neuerdings beobachteten Fälle von stabilen, inactiven Stereoisomeren mit einem asymmetrischen Stickstoffatom, sowie die negativen Versuche zur Spaltung in optisch-active Componenten.

Ich hoffe für die zuletzt ausgesprochene Anschauung demnächst auch Beweise auf physico-chemischer Grundlage erbringen zu können.

217. Edgar Wedekind: Ueber die Oximirungsproducte des Santonsäuremethylesters und deren optisches Verhalten.
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Gelegentlich einiger Versuche, welche Hr. K. Schilling auf meine Veranlassung anstellte, um Aluminiumamalgam als Reduktionsmittel für Oxime der Santoninreihe zu verwenden³⁾, ergab sich ein merkwürdiges Verhalten des Santonsäuremethylesters gegen Hydroxylamin.

¹⁾ Diese Berichte 32, 525.

²⁾ Diese Berichte 32, 723; cf. die räumliche Lagerung des analogen Piperazinringes. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 109.

³⁾ cf. u. A. Gazz. chim. 22 [1], 3 und [1], 191.