

Zinkmethyl wurde nach der Methode von Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellt, die sehr gute Ausbeute giebt.

Aethan wurde aus Zinkäthyl in ähnlicher Weise gewonnen.

Propylen wurde aus Propanol durch  $P_2O_5$  gewonnen, hatte einen constanten Siedepunkt und erstarrte nicht in flüssiger Luft.

Trimethylen aus dem Bromür durch Natrium gewonnen, erstarrte sofort in flüssiger Luft. Der Siedepunkt war aber nicht constant.

Mesitylen erstarrt in flüssiger Luft zu einer durchsichtigen Masse, die erst bei höherer Temperatur in einen krystallinischen Zustand übergeht. Der Schmelzpunkt war zunächst sehr inconstant, durch Abgiessen des niedriger schmelzenden Theiles konnte man den annähernd constanten Schmp.  $-59.6^\circ$  erhalten.

Der angewandte Alkohol war 100-procentig. Er geht in flüssiger Luft zunächst, wie auch Holborn und Wien angeben, in eine durchsichtige amorphe Substanz über, die aber bei langsamer Erwärmung zunächst zähflüssig, dann aber undurchsichtig und krystallinisch wird. Der Schmelzpunkt wurde von diesem Zustand bestimmt.

Aether geht direct in einen krystallinischen Zustand über, ebenso Aldehyd und Aceton.

Ob der colloïdale Zustand, der bei manchen Substanzen bei sehr niederen Temperaturen zunächst auftritt, als ein besonderer Aggregatzustand aufzufassen ist, erscheint zweifelhaft. Manche Beobachtungen sprechen dafür, doch ist ein Beweis noch nicht erbracht. Wir denken später darauf zurückzukommen.

## 275. A. Ladenburg: Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 15. Juni.)

In einer jüngst erschienenen Mittheilung<sup>2)</sup> habe ich den Satz aufgestellt, dass eine Unterscheidung zwischen Racemkörpern und Gemengen enantiomorpher Verbindungen dadurch möglich werde, dass man die Löslichkeit der betreffenden Substanz für sich und mit Zusatz eines der enantiomorphen Componenten bestimme. Aendere sich die Löslichkeit, so liege eine racemische Verbindung, im anderen Fall ein Gemenge vor.

Ich habe damals auch an einigen Beispielen die Richtigkeit meiner Behauptung beweisen können. Und doch kann man sich Fälle denken, worauf mich Prof. Heydweiller aufmerksam machte, wo die Richtigkeit dieses Satzes eine Einschränkung erfährt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 173, 147.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 864.

Es kann nämlich die Löslichkeit der racemischen Verbindung durch Zusatz des einen Componenten eine Verminderung erfahren, die zufällig gerade durch die Menge des gelösten Componenten compensirt wird.

Es giebt übrigens ein einfaches Mittel, um auch in solchen Fällen eine Entscheidung zu treffen. Man braucht dann nur die Lösung auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen; ist sie optisch activ, so liegt zweifellos eine racemische Verbindung vor, im anderen Fall ein enantiomorphes Gemenge<sup>1)</sup>. Dabei ist selbstverständlich vorausgesetzt, dass stets ein Bodenkörper vorhanden ist.

Zunächst habe ich nun auch diese Auffassung durch einige That- sachen geprüft:

1. Stellt man sich eine gesättigte Lösung von Traubensäure dar, setzt dann etwas *d*-Weinsäure hinzu, schüttelt von Neuem einige Stunden und untersucht dann die Lösung, so erweist sie sich als stark optisch activ (etwa 1.5° in dem beobachteten Fall).

2. Stellt man sich traubensaures Natriumammonium bei gewöhnlicher Temperatur dar, indem man die Lösung unter dem Exsiccator auskrystallisiren lässt, stellt daraus eine gesättigte wässrige Lösung her und schüttelt diese alsdann einige Stunden mit etwas *d*-weinsaurem Natriumammonium, so bleibt die Lösung vollständig inactiv.

Aus diesen beiden Versuchen geht in Uebereinstimmung mit bekannten That- sachen hervor, dass die Traubensäure eine racemische Verbindung ist, während das traubensaure Natriumammonium bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in seine Componenten *d*- und *l*-weinsaures Natriumammonium zerfallen ist.

3. Mengt man *d*- und *l*-Limonen in solchen Verhältnissen, dass ein vollständig inactives Gemisch entsteht, schüttelt dieses mehrere Stunden mit verdünntem Alkohol, sodass ein Theil ungelöst bleibt, setzt nun *d*-Limonen hinzu und schüttelt von Neuem einige Stunden, so bleibt die Lösung völlig inactiv, ein Beweis, dass *d*- und *l*-Limonen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht chemisch vereinigen, was ich auch früher schon in Folge jedes Ausbleibens einer Wärmetönung beim Mischen derselben behauptet habe<sup>2)</sup>.

4. Inactives Coniin, welches nach meiner Methode aus Picolin dargestellt worden war, wird mit Wasser mehrere Stunden geschüttelt, dann wird ein Theil der Lösung (welche noch überschüssiges Coniin enthielt) im Wäagegläschen gewogen, mit Salzsäure gesättigt, abgedampft und dann bei 100—105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. So ergab sich die Löslichkeit des inactiven Coniins in zwei neben einander in demselben Thermostaten bei 16° ausgeführten Versuchen zu

I. 2.351, II. 2.355 in 100 Th. H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Vergl. auch diese Berichte 32, 712.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1994.

Nun wurden diese Versuche wiederholt, zu der einen Lösung aber nach einiger Zeit *d*-Coniin hinzugesetzt, wieder geschüttelt und dann die Löslichkeit bestimmt wie vorher.

Die Temperatur war jetzt 16.5° und die Löslichkeit des inactiven Coniins betrug in 100 Th. Wasser 2.281, die Löslichkeit des Gemenges 2.367.

Der Unterschied ist so gering, dass eine Entscheidung durch diesen Versuch nicht herbeigeführt wurde. Es wurden daher jetzt etwa 3 g des inactiven Coniins mit etwa 100 Th. Wasser längere Zeit geschüttelt, wobei ein Theil ungelöst blieb. Dann wurde *d*-Coniin zugesetzt, weiter bei derselben Temperatur geschüttelt und dann aus dem grössten Theil der Lösung das Coniin durch Kali abgeschieden, über Kali getrocknet und destillirt. Das gewonnene Coniin wurde mit soviel Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit zur Füllung eines Decimeterrohres hinreichte und im Polarisationsapparat untersucht. Sie erwies sich als stark rechtsdrehend, die Drehung betrug annähernd 1.5°.

Der naheliegende Schluss, dass das inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, ist nicht ganz einwandsfrei.

Da das zu dem Versuch benutzte *d*-Coniin natürliches Coniin war, so konnte es etwas Isoconiin enthalten haben, und durch dessen Auflösung konnte die Flüssigkeit optisch activ geworden sein.

Da ich aber früher schon gezeigt habe, dass beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin eine Wärmetönung entsteht, die meines Erachtens durch eine chemische Verbindung hervorgerufen wird<sup>1)</sup>, so glaube ich die racemische Natur des inactiven Coniins sehr wahrscheinlich gemacht zu haben. Immerhin beabsichtige ich, den obigen Versuch mit künstlichem *d*- oder *l*-Coniin, welches von Isoconiin frei ist, zu wiederholen.

5. Die Löslichkeit des *i*-Pipicolins zu bestimmen, ist mir nicht gelungen, da es zu leicht löslich ist. Es wurde deshalb eine grössere Menge der Base mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen etwa 11-procentiger Natronlauge geschüttelt. Dann wurde *d*-Pipicolin zugesetzt und wieder einige Stunden mit der Turbine geschüttelt. Aus der Lösung wurde dann, wie oben, die Base isolirt und auf ihr optisches Verhalten geprüft. Sie erwies sich als stark rechtsdrehend.

Damit ist die racemische Natur des *i*-Pipicolins erwiesen, wodurch gleichzeitig der Beweis erbracht ist, dass es flüssige Racemkörper giebt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1991.

Ich möchte zum Schluss noch hervorheben, dass ich niemals eingesehen habe, weshalb a priori flüssige Racenkörper weniger wahrscheinlich sein sollten als feste<sup>1)</sup>.

Hrn. Dr. Doctor sage ich für seine werthvolle Unterstützung besten Dank.

## 276. Leopold Bleier: Bildung secundärer Basen aus Aethylendiamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

### I. Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylendiamin.

Analog der Bildung des Piperazins aus Aethylenbromid und Aethylendiamin<sup>2)</sup> suchte ich durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylendiamin einen siebengliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Ring, das Trimethylenäthylendiamin, darzustellen<sup>3)</sup>. Beim Zusammengiessen berechneter Mengen der Base und des Bromids fand lebhaftere Erwärmung statt, und das Reactionsproduct bildete eine gelbe, schmierige Masse, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Zur Verlangsamung der Reaction wurden bei einem zweiten Versuche das Amin und das Bromid, beide in Alkohol gelöst, unter Eiskühlung in einem Einschmelzrohr zusammengebracht und mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine weisse Krystallmasse, die in Wasser sehr leicht, in sonstigen Lösungsmitteln aber unlöslich war. Die Analyse dieses Salzes machte es wahrscheinlich, dass ein Gemenge von bromwasserstoffsauem Aethylendiamin und bromwasserstoffsauem Trimethylenäthylendiamin vorliege. Doch war es nicht möglich, aus diesem Salze eine Base mit constantem Siedepunkte zu

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit darf ich vielleicht mittheilen, dass ich mit Roozeboom ganz einverstanden bin, wenn er (vergl. diese Berichte 32, 539) meint, dass bei der Umwandlungstemperatur partiell racemischer Verbindungen die gleiche Löslichkeit der Componenten stattfinden kann, aber nicht stattfinden muss. Der betr. Satz in meiner Abhandlung, den er beanstandet (diese Berichte 32, 54), hat nur durch eine unglückliche Wendung eine Form erhalten, aus der man das Gegentheil schliessen kann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 326.

<sup>3)</sup> Es ist bemerkenswerth, dass es verhältnissmässig leicht gelingt, diesen Siebenring herzustellen, während es in keiner Weise gelingen wollte, Methylpiperazin aus Aethylendiamin und Propylenbromür darzustellen.