

zersetzt, indem dieser Reaction eine hydrolytische Spaltung nach der Gleichung:



vorausgeht.

Die letzt angeführte Reaction musste in unserem Falle infolge der fortgesetzten Erneuerung des Wassers von links nach rechts verlaufen; dass dieselbe wirklich eintritt, zeigt u. a. auch die allerdings geringe Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes des gefällten Magnesium-superoxydes von der Concentration des Wasserstoffsuperoxydes bei der Darstellung.

Danzig, 15. August 1904.

### 583. A. Ladenburg: Reindarstellung des Isostilbazolins.

(Eingegangen am 5. October 1904.)

Nach meinen letzten Mittheilungen<sup>1)</sup> war es mir gelungen, das *l*-Stilbazolin durch längeres Erhitzen auf 300° in ein Basengemenge zu verwandeln, welches neben *l*- und *d*-Stilbazolin eine dritte active Base enthalten musste, da dasselbe sich wesentlich anders verhielt wie ein aus *l*- und *d*-Stilbazolin hergestelltes Gemenge von gleichem Drehungsvermögen.

Es handelte sich jetzt für mich um Reindarstellung dieser neuen Base, die ich Isostilbazolin nenne und deren Existenz durch den asymmetrischen Stickstoff erklärt wird.<sup>2)</sup>

Zunächst habe ich übrigens *l*- und *d*-Stilbazolin in möglichst reinem Zustand dargestellt und zwar das erstere wie früher durch Krystallisation des *d*-Bitartrats, das *d*-Stilbazolin durch Herstellung und Krystallisation des *l*-Bitartrats. Das Drehungsvermögen der Basen wurde jetzt höher gefunden als früher, da die Basen früher noch etwas Aether enthielten.

Jetzt wurde gefunden für

*l*-Stilbazolin  $[\alpha_D] = -11.5^\circ$  bei 18°.

*d*-Stilbazolin  $[\alpha_D] = +12.16^\circ$  bei 18°.

Das specifische Gewicht, das früher irrthümlich zu 0.9651 angegeben wurde, beträgt 0.9699.

Mengt man gleiche Theile beider Basen, die genau dieselbe Temperatur haben, so findet keine Temperaturänderung statt, sodass wenigstens bei dieser Temperatur kein *r*-Stilbazolin existirt.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3694 [1903]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 854 [1893].

<sup>3)</sup> Vergl. Ladenburg, diese Berichte 28, 1991 [1895].

Das durch Erhitzen des *l*-Stilbazolins erhaltene Gemenge konnte also ausser Isostilbazolin nur *l*- und *d*-Stilbazolin enthalten.

Zur Abscheidung des letzteren war es nicht schwer eine Methode zu finden, die sich eigentlich als selbstverständlich aus den früher gefundenen Thatsachen ergab. Dieselbe besteht in der Darstellung und Krystallisation des *d*-Bitartrats. Dabei musste das Salz der *d*-Base in der Mutterlauge bleiben. In der That wurde sehr wenig Mutterlauge erhalten, von der durch Absaugen, Pressen etc. möglichst vollständig getrennt wurde. — Zur Trennung von Iso- und *l*-Base konnte aber das Salz nicht verworfen werden, da nach früheren Beobachtungen das Tartrat der *l*-Base schwerer löslich ist als das der Isobase. Dagegen eignet sich, wie nach vielen Versuchen gefunden wurde, zu diesem Zweck das neutrale *l*-Tartrat und zwar zeigte es sich, dass bei der Isobase dieses Salz selbst in mässig saurer Lösung ziemlich reichlich ausfällt, während dies bei der *l*-Base in viel geringerem Maasse der Fall ist, und darauf wurde die Trennung begründet.

Das aus dem *d*-Bitartrat gewonnene Basengemenge wurde in ziemlich concentrirter Lösung in *l*-Tartrat verwandelt und zwar so, dass auf 1.3 Mol. Base ein Mol. *l*-Weinsäure angewendet wurde. Es fiel nun ein in regulären sechseckigen Tafeln krystallisiertes Salz aus, das nach 24 Stunden von der Mutterlauge getrennt und noch 1—2 Mal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es stellte dann einen in farblosen, hexagonalen Tafeln krystallisierten Körper dar, der nach längerem Trocknen im Exsiccator bei 214—215° schmolz und die Zusammensetzung des neutralen *l*-weinsauren Stilbazolins besass:

Ber. C 68.19, H 8.32.

Gef. » 67.81, • 8.71.

Die daraus dargestellte Base zeigt den Drehungswinkel — 6.34°, also war  $[\alpha_D] = -6.53^\circ$ , da das spec. Gewicht der Base zu 0.9727 bei 19° gefunden wurde.

Diese Base wurde nun von neuem in neutrales *l*-Tartrat verwandelt wie oben, d. h. durch Vermengen von 1 Mol. Säure mit 1.3 Mol. Base. Das auskristallisierte Salz wurde wieder von der Mutterlauge sorgfältig getrennt und in Base übergeführt, die jetzt den Drehungswinkel — 5.66° zeigte, sodass

$$[\alpha_D] = -5.82^\circ.$$

Diese Base wurde wiederum in neutrales *l*-Tartrat verwandelt und nun 2 Mol. Base mit 1 Mol. Säure zusammengebracht. Das Salz zeigte unverändert den Schmelzpunkt 214—215°. Obgleich diese Thatsachen die Reinheit der zuletzt erhaltenen Isobase sehr wahr-

scheinlich machen, so habe ich doch der Sicherheit halber und in Anbetracht der Wichtigkeit des Versuchs, denselben wiederholt.

Diesmal wurde eine viel schwächer drehende Rohbase angewandt, die durch 4-tägiges Erhitzen gewonnen worden war. Sie zeigte den Drehungswinkel — 5.8°, während die Rohbase des ersten Versuchs, die nur durch 2-tägiges Erhitzen gewonnen war, den Drehungswinkel — 7.2° zeigte.

Die Reinigung geschah wie das erste Mal, d. h. die Base wurde zunächst zur Trennung von gebildeter *d*-Base in *d*-Bitartrat verwandelt, dann daraus die Base wieder gewonnen und diese nunmehr in saurer Lösung (d. h., durch Zusammenbringen von 1.3 Mol. Base mit 1 Mol. Säure) in neutrales *l*-Tartrat übergeführt, das durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Es zeigte denselben Schmelzpunkt 214—215° und dieselbe Krystallform wie früher. Die daraus darstellte Base hatte den Drehungswinkel — 5.69°, ihr Drehungsvermögen berechnet sich daraus zu

$$[\alpha_D] = -5.85^\circ,$$

d. h. genau wie bei dem ersten Versuch.

Daraus geht wohl mit genügender Sicherheit die Reinheit der gewonnenen Base hervor, doch habe ich, um jeden Zweifel zu heben, auch eine zweite Methode gesucht zur Trennung der Isobase von der *l*-Base. Diese wurde in der Krystallisation des camphersulfosauren Salzes gefunden, nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass das Salz der Isobase viel leichter und rascher krystallisiert als das der *l*-Base. Ausgeführt wurde der Versuch mit einem Basengemenge aus der Mutterlauge bei der Abscheidung des neutralen *l*-Tartrats, das also keine *d*-Base mehr enthielt und einen Drehungswinkel von — 6.14° zeigte. Dies wurde in äquivalentem Verhältniss mit Camphersulfösäure versetzt und im Exsiccator verdunsten gelassen. Nach 48 Stunden war eine harte Krystallmasse entstanden, die in einem Syrup eingebettet war. Die Krystalle wurden abgesaugt und vorsichtig zerlegt. Die gewonnene Base zeigte einen Drehungswinkel von — 5.4°, was mit den früheren Beobachtungen annähernd übereinstimmt.

Diese Base wurde nun der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Bei 30 mm Druck lag der Siedepunkt bei 167°. Die Analyse ergab:

Ber. C 82.5, H 10.10.

Gef. » 82.1, » 10.14.

Der Drehungswinkel war jetzt — 5.68°, also

$$[\alpha_D] = -5.84^\circ.$$

Nun wurde auch die Base aus dem neutralen *l*-Tartrat der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen und der Siedepunkt bei 26 mm Druck zu 162° gefunden. Der Drehungswinkel war — 5.56°, also

$$[\alpha_D] = -5.7^\circ.$$

Diese Base betrachte ich als rein, und es blieb mir nur noch übrig, ihre Eigenschaften und die ihrer Salze etwas genauer festzulegen und namentlich mit denen der *l*-Base zu vergleichen.

Schon früher habe ich angegeben, dass die *d*-Bitartrate beider Basen isomorph sind; dasselbe gilt auch von den neutralen *l*-Tartaraten, die beide in hexagonalen Tafeln krystallisiren und von Hrn. Dr. Sachs gemessen wurden. Der Schmelzpunkt des Salzes der *l*-Base liegt bei 211—212° (der der Isobase 214—215°, s. o.). Die Analyse ergab: C 67.33 und H 8.77 und nach abermaligem Trocknen im Vacuumexsiccator C 67.19 und H 8.6.

Danach scheint das Salz etwas Wasser zurückzuhalten, denn es berechnen sich für die Formel  $(C_{18}H_{19}N)_2C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ : C 67.04 und H 8.39, während das Salz der Isobase wasserfrei wird nach dem Verweilen im Vacuumexsiccator.

Der grösste Unterschied zwischen beiden Salzen besteht darin, dass das Salz der Isobase aus saurer Lösung sich viel leichter und rascher abscheidet als das der *l*-Base, wie aus folgenden Daten hervorgeht.

12 g (nicht ganz reiner) Isobase (1.3 Mol.) wurden mit 7.2 g *l*-Weinsäure (1 Mol.) in 21.6 g Wasser gelöst versetzt. Die Krystallisation begann sofort, und nach wenigen Stunden war ein dicker Krystallbrei entstanden, der aus hexagonalen Tafeln bestand, die abgesaugt und gepresst wurden. Es blieben hierbei 7 g zurück.

Ganz ähnlich wurde mit 8 g *l*-Base verfahren, nur dass statt auf 1 Theil *l*-Säure 3 Theile Wasser zu nehmen, nur 2.3 Th. angewandt wurden, und dass einen ganzen Tag im Vacuumexsiccator stehen gelassen wurde. Nach Absaugen und Pressen hinterblieben 2 g, also nur 44 pCt. der Menge, die bei der Isobase erhalten worden war.

Bei Anwendung von 3 Theilen Wasser auf 1 Theil *l*-Weinsäure krystallisierte bei Anwendung von *l*-Base garnichts aus, bis die Flüssigkeit syrupdick geworden war. Dann krystallisierten feine Prismen, die bei 76—78° schmolzen, also zweifellos kein neutrales Salz waren, sodass auf diesem verschiedenen Verhalten die Trennungsmethode begründet werden konnte.

Weit weniger unterscheiden sich die beiden Salze durch ihre Löslichkeit im Wasser. 100 Theile desselben lösen nämlich bei 17° 12.96 Theile des *l*-Salzes (als Mittel aus 2 Bestimmungen, die nur um 0.03 differieren) während sie 12.05 Theile des Isosalzes lösen (Mittel aus 2 Bestimmungen, die um 0.2 differieren).

Ferner wurden die Chlorhydrate beider Basen verglichen. Dieselben wurden durch Neutralisation und Abdampfen dargestellt und aus Aceton umkrystallisiert. Beide bilden feine Nadeln oder Prismen

Das Salz der *l*-Base schmilzt bei 149—150°, das der Isobase bei 150—151° bei gleichzeitiger Beobachtung.

Die Analyse des *l*-Salzes ergab 16.1 pCt. Chlor, während 15.7 pCt. berechnet sind. Die Analyse des Isosalzes ergab:

Ber. C 69.2, H 8.87.

Gef. » 69.1, » 8.99.

Auch die Golddoppelsalze beider Basen zeigen die grösste Aehnlichkeit. Sie fallen ölig aus und erstarren fast momentan kry stallinisch. Beim Umkristallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man gelbe, glänzende, feine Prismen. Das Salz der *l*-Base schmilzt bei 116—117°, das der Isobase bei gleichzeitiger Beobachtung bei 117 bis 118°, d. h. es fängt zu schmelzen an, wenn das andere geschmolzen ist. Die Goldbestimmung des letzteren Salzes ergab 36.9 pCt. Gold, während 37.29 pCt. berechnet sind.

#### 584. Carl Mettler: Die elektrolytische Reduction aromatischer Ester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Die im Ferienheft S. 3187 von Tafel erschienene Arbeit veran lässt mich, über Versuche zu berichten, welche im Laufe des verflossenen Sommersemesters im biesigen Laboratorium ausgeführt worden sind und ihren vorläufigen Abschluss in einer Patentanmeldung, die am 14. Juli in Berlin eingereicht wurde, gefunden haben.

Er erschien mir erstrebenswerth, eine Methode zu schaffen, welche gestattet, durch Reduction von aromatischen Säuren direct zu den entsprechenden Alkoholen zu gelangen. Bereits vor Jahrzehnten ist eine derartige Reaction von Hermann<sup>1)</sup> beobachtet worden, dem es gelang, Benzoësäure in schwach saurer Lösung mittels Natriumamalgam in Benzylalkohol umzuwandeln. Die glänzenden Erfolge, welche in letzter Zeit mit Hülfe des elektrolytisch abgeschiedenen, reaktionsfähigen Wasserstoffes erreicht worden sind, lassen mich hoffen, dass sich dieses Ziel wohl am ehesten durch elektrolytische Reduction werde verwirklichen lassen. In der That hat es sich gezeigt, dass aromatische Ester, die zweckmässig an Stelle der freien Säuren gewählt werden, befähigt sind, unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff aufzunehmen und in Verbindungen überzugehen, denen die hervorragendste Eigen schaft der Ester, die Verseifbarkeit durch Alkalien, nicht mehr zu-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 132, 76 [1864].