

Der Gang der Messung besteht einfach darin, daß man dem Analysator nacheinander verschiedene Stellungen erteilt und je eine photographische Aufnahme macht. Auf der Platte findet man die Wellenlängen, für welche die beiden Hälften des Polarisators, die obere und die untere, gleiche Schwärzung veranlaßt haben. Man schließt dann bei bekannter Analysator-Stellung, daß das Licht durch die Substanz S um bestimmte Beträge gedreht worden war.

Es sind bereits verschiedene Rotationskurven mit dem Apparat aufgenommen worden. Vorläufig soll nur beispielsweise die Kurve von α -Brom-propionsäure in Alkohol mitgeteilt werden. Sie findet sich in Fig. 3, zusammen mit der Absorption desselben Stoffes aufgetragen.

Der Absorptionskoeffizient ist bestimmt aus $\varepsilon = 1/cd \log J_0/J$, wo d die Schichtdicke in cm, c Mol/Liter bedeutet. Die theoretischen Schlüsse, die aus diesem Drehungsverlauf gezogen werden können, sollen zusammen mit der Diskussion von Drehungskurven weiterer Stoffe, die in Gemeinschaft mit Dr. E. Braun aufgenommen wurden, demnächst besprochen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Beschaffung von Apparatur zu Dank verpflichtet.

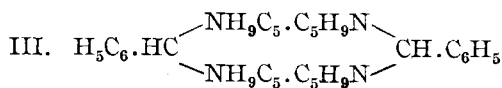
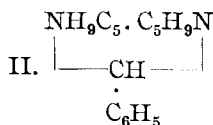
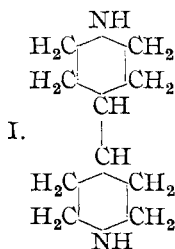
Hrn. Prof. K. Freudenberg möchte ich an dieser Stelle danken für die sonstigen Mittel, die er für die Untersuchung zur Verfügung gestellt hat. Es geht auch auf ihn der Vorschlag zurück, das Problem der optischen Aktivität von der chemischen und von der physikalischen Seite her in gemeinsamer Arbeit zu behandeln.

272. B. Emmert und Fr. Meixner: Über ein vielgliedriges Ringsystem.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Durch Kondensation von γ, γ' -Dipiperidyl (I) mit Benzaldehyd erhielten wir ein Produkt, das nach der Analyse auf einen Dipiperidylrest eine Benzalgruppe enthält. Man konnte zunächst annehmen, daß ein Benzal-dipiperidyl von der Formel II entstanden sei; doch ergaben Mol.-Gew.-Bestimmungen in gefrierendem Benzol, Naphthalin, Campher und siedendem Chloroform das Zweifache des erwarteten Wertes. Wir sehen uns daher veranlaßt, der Substanz die Formel III zu geben und bezeichnen sie als Di-[benzal-dipiperidyl].



Der Aufbau dieses Moleküls ist insofern interessant, als es einen vielgliedrigen Ring enthält, der selbst wieder aus Ringen (Piperidin) zusammen-

gesetzt ist. Weshalb die Entstehung des größeren Moleküls (III) vor der des kleineren (II) den Vorzug hat, läßt sich durch sterische Betrachtungen in naheliegender Weise dann erklären, wenn man die allerdings unsichere Annahme macht, daß das Stickstoff-Atom und die Kohlenstoff-Atome des Piperidin-Ringes in einer Ebene liegen¹⁾. Es sind unter diesen Voraussetzungen die beiden Stickstoff-Atome des Dipiperidyls räumlich so weit getrennt, daß sie nur unter starker Spannung der γ, γ' -Kohlenstoff-Bindung durch ein einziges Kohlenstoff-Atom (der Aldehyd-Gruppe) verbunden werden können. Bei der doppelmolekularen Formel fallen dagegen, wie sich leicht am Modell zeigen läßt, alle Spannungen fort.

Das Di-[benzal-dipiperidyl] muß in zwei Isomeren existieren, je nach der Lage der beiden Phenyl-Reste in *cis*- oder *trans*-Stellung zum Haupt-ring. Wir können nicht sagen, welcher Form unsere Verbindung entspricht.

Nur bei der Kondensation des Dipiperidyls mit Benzaldehyd konnten wir einen krystallisierten Stoff der obigen Art erhalten. Bei der Kondensation mit Formaldehyd entstand ein amorphes Produkt, das zwar auf je einen Dipiperidyl-Rest eine Methylen-Gruppe enthielt, dessen Mol.-Gewicht sich aber wegen seiner Unlöslichkeit nicht bestimmen ließ. Durch Behandlung von Dipiperidyl mit Methylenjodid, Äthylenchlorid und Phosgen bildeten sich amorphe Produkte von unbestimmter Zusammensetzung. Aus Dipiperidyl und *p*-Oxy-benzaldehyd entstand zwar eine krystallisierte Substanz, doch enthielt diese auf ein Molekül Dipiperidyl zwei Moleküle *p*-Oxy-benzaldehyd, die sich ohne Wasser-Verlust zusammengelagert hatten²⁾. Die Substanz ist also als Di-[*p*-oxy-benzaldehyd]-dipiperidyl, $\text{HO} \cdot \text{H}_4\text{C}_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_9\text{C}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, zu bezeichnen.

Beschreibung der Versuche.

Di-[benzal-dipiperidyl].

8 g Dipiperidyl vom Schmp. $170-171^\circ$ ³⁾ wurden in 35 ccm heißem absol. Alkohol gelöst und 5 g frisch destillierter Benzaldehyd zugefügt. Beim Abkühlen mit Eiswasser fiel sofort oder nach einigem Stehen ein Brei kleiner, vieleckiger Krystalle aus, der abgesaugt und mit kaltem absol. Alkohol gewaschen wurde. Die luft-trockne Substanz enthält 1 Mol. Alkohol. Nach dessen Vertreibung durch mehrstündiges Erwärmen über Phosphor-pentoxyd im Vakuum auf 80° lag der Schmp. bei 189° .

0.7084 g Sbst. verloren 0.0613 g; ber. für $\text{1C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$: 0.0584 g. — 0.1038 g (getrocknet.) Sbst.: 0.3024 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 0.1690 g Sbst.: 0.4904 g CO_2 , 0.1444 g H_2O .

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_4$. Ber. C 79.62, H 9.44. Gef. C 79.45, 79.17, H 9.46, 9.56.

0.1150, 0.1293 g Sbst. in 21.56, 20.5 g Benzol: $\Delta = 0.052^\circ, 0.059^\circ$. — 0.2043, 0.4199, 0.6140 g Sbst. in 16.78 g Naphthalin: $\Delta = 0.182, 0.322, 0.478^\circ$. — 0.0070, 0.0147 g Sbst. in 0.0893, 0.1495 g Campher: $\Delta = 7.5, 9.0^\circ$. — 0.3747, 0.7443 g Sbst. in 64.45 g Chloroform: $\Delta = 0.045, 0.080^\circ$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_4$. Mol.-Gew. Ber. 512. Gef. 520, 545; 462, 536, 528; 418, 437; 501, 558.

¹⁾ Über einen Fall, in dem sich Isomere durch nicht-ebene Gestalt des Piperidin-Rings erklären lassen, vergl. Orthner, A. 456, 225 [1927].

²⁾ Auch dem Anilin gegenüber verhalten sich Oxy-benzaldehyde etwas anders als der Benzaldehyd selbst; vergl. Dimroth und Zoeppritz, B. 35, 986 [1902].

³⁾ Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt um etwa 10° höher als früher, B. 46, 1716 [1913], gefunden. — C. R. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1936 [1928], fand neuerdings 172° .

Di-[benzal-dipiperidyl] löst sich leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Äther. Durch Kochen mit Wasser, in dem die Substanz kaum löslich ist, tritt nur geringfügige Zersetzung ein. Versetzt man aber mit verd. Salzsäure, so tritt alsbald völlige hydrolytische Spaltung in die Komponenten ein. Der Abdampfrückstand enthält Dipiperidyl-Chlorhydrat. Der Benzaldehyd konnte durch den Geruch nachgewiesen werden.

Dipiperidyl und Formaldehyd.

5 g Dipiperidyl wurden in 100 ccm Wasser gelöst und tropfenweise mit 35-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Es schied sich sofort ein farbloser, gelatinöser Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und dann mit Alkohol und Äther ausgekocht wurde. Schmp. unscharf 285° nach vorhergehender Braunfärbung.

Verbrennung in feuchtem Sauerstoff: 0.1367 g Sbst.: 0.3674 g CO₂. — 0.2280 g Sbst.: 30.6 ccm N (24°, 747 mm).

[C₁₁H₂₀N₂]_x. Ber. C 73.26, N 15.55. Gef. C 73.30, N 15.16.

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ebenso in schmelzendem Campher unlöslich. Beim Verdampfen mit Salzsäure, welche Lösung bewirkt, trat Hydrolyse ein. Es hinterblieb Dipiperidyl-Chlorhydrat.

Di-[*p*-oxy-benzaldehyd]-dipiperidyl.

Die Lösungen von 10 g Dipiperidyl in 50 ccm absol. Alkohol und von 6 g *p*-Oxy-benzaldehyd in 20 ccm Alkohol wurden vermischt und am Rückflußkühler erwärmt. Nach 1 Stde. wurden ca. $\frac{3}{4}$ des Lösungsmittels verdunstet. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab zum Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt und zunächst aus Alkohol, dann aus Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisiert. Zu Rosetten vereinigte Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Schmp. 153°.

0.1460 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.1006 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 739 mm).

C₂₄H₃₂O₄N₂. Ber. C 69.85, H 7.82, N 6.79. Gef. C 69.62, H 7.71, N 6.81.

273. B. Emmert, K. Diehl und F. Gollwitzer: Über innere Komplexsalze einiger Pyrrol-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Vor einiger Zeit haben Emmert und Brandl¹⁾ Innerkomplexsalze des α -[α' -Pyridyl]-pyrrols, nämlich Kupfer-, Zink-, Ferri- und Kobalti-

¹⁾ B. 60, 2211 [1927]. — In einer hiermit gleichzeitig erschienenen Arbeit über *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-lutidine, B. 60, 2216 [1927], machte ich irrthümlich die Bemerkung, daß *p*-Oxy- und *p*-Amino-phenyl-pyridine noch nicht bekannt seien. Die HHrn. Tschitschibabin und F. Pyman haben mich inzwischen in dankenswerter Weise darauf aufmerksam gemacht, daß solche Pyridin-Verbindungen schon von ihnen dargestellt wurden; vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 53, 217 [1921], C. 1923, III 1021, 1024; Journ. chem. Soc. London 128, 2912 [1926]. — Die von mir behandelten Lutidin-Derivate waren noch unbekannt.

Emmert.