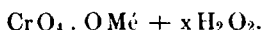


Damit werden alle bisher beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt. Die Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes führe ich aus dem gleichen Grunde, wie sonst auf höheren Krystallwassergehalt, hier auf die Addition mehrerer Wasserstoffsperoxyd-Moleküle zurück. Für die allgemeine Formel der Ueberchromsäuresalze wähle ich daher den Ausdruck



Die kürzlich von mir beschriebenen Salze aus Ueberchromsäure und organischen Basen besitzen anscheinend nicht die Fähigkeit, Wasserstoffsperoxyd zu addiren. Es rührt dies vielleicht davon her, dass die Grösse der organischen Moleküle den Eintritt weiterer Gruppen verhindert.

Der milden Witterung wegen ist die Untersuchung nicht in allen Theilen soweit gediehen, als es vielleicht wünschenerth erscheint. Bei Beginn des nächsten Winters gedenke ich deshalb noch Einiges davon zu vervollständigen.

München, den 12. März 1898.

98. A. Ladenburg: Ueber Racemie.

(Eingegangen am 14. März.)

I. Partielle Racemie.

(Gemeinschaftlich mit W. Herz.)

Vor mehreren Jahren, als ich das β -Pipicolin in seine optischen Isomeren spaltete¹⁾, habe ich gefunden, dass man aus dem Bitartrat wieder inactive Base abscheidet, sobald man die Krystallisation bei Wasserbadtemperatur vornimmt, dass man aber linksdrehendes Pipicolin erhält, falls die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Kälte geschieht.

Ich habe daraus geschlossen, dass es partielle Racemie, d. h. Verbindungen unvollständiger Spiegelbilder giebt, und dass diese ebenso wie die wahren Racemkörper eine Umwandlungstemperatur im Sinne van't Hoff's besitzen.

Etwas später hat E. Fischer gezeigt, dass Manon- und Glucon-Säure sich nicht mit einander vereinigen, ebenso wie die Kalksalze der beiden Säuren, was ihn zu der Erklärung veranlasste, »dass keine grosse Neigung zur Entstehung halbracemischer Verbindungen vorhanden sei«.

¹⁾ Diese Berichte 27, 75.

Bei der letzten Naturforscherversammlung in Braunschweig ist bei Gelegenheit einer Mittheilung Marckwald's über Racemie eine Discussion zwischen diesem und mir entstanden, bei der M. mit grosser Bestimmtheit den Standpunkt Fischer's vertrat und die von mir gefundene Thatsache nicht als Gegenbeweis gelten lassen wollte ¹⁾.

Dies war die Veranlassung zu den folgenden Versuchen, die gemeinschaftlich mit W. Herz ausgeführt wurden.

Schon von früheren Versuchen war uns die Erinnerung geblieben an Salze activer Basen mit inactiven aber spaltbaren Säuren, die bei der Zerlegung wieder inactive Säuren lieferten. Das gilt z. B. von dem pyroweinsauren Chinin und dem β -oxybuttersauren Strychnin. Zunächst stellte sich die Frage, ob man es hier mit chemischen Individuen oder mit Gemengen der Salze von *d*- und *l*-Pyroweinsäure resp. β -Oxybuttersäure zu thun habe. Dies konnte nur durch ein eingehendes Studium entschieden werden, und dazu eignete sich am besten das pyroweinsäure (methylbutandisäure) Chinin, das namentlich aus Alkohol gut krystallisirt erhalten wurde.

Wenn man bedenkt, dass die Körper, um deren Gemische oder Verbindung es sich hier handelt, nicht enantiomorph sind, also im Allgemeinen doch verschiedene physikalische Eigenschaften haben müssen, so konnte von diesem Gesichtspunkt aus die Frage zur Lösung geführt werden. Es wurde deshalb die Bildung des Salzes bei verschiedenen Temperaturen veranlasst und jeweils die Säure auf ihre optischen Eigenschaften untersucht, wobei bemerkt sein mag, dass die Abscheidung und Isolirung der Säure immer genau in der gleichen Weise geschah und eine Inactivirung ausgeschlossen war.

Es zeigte sich nun, dass man aus alkoholischer Lösung (sogen. absoluter Alkohol von 99.8 pCt.) das Salz bei 0°, bei 18°, und bei 30° bilden kann, und dass die darin enthaltene Säure stets vollständig inactiv ist. Schon diese Beobachtungen sprechen gegen das Vorhandensein eines blossen Gemenges zweier Körper, die wohl bei einer Temperatur eine gleiche Löslichkeit haben konnten, die aber doch nicht bei so verschiedenen Temperaturen dieselbe Löslichkeit zeigen sollten, und dieses lag doch hier vor, denn selbst beim Umkrystallisiren wurde immer wieder das Salz mit der inactiven Säure erhalten.

¹⁾ In der kürzlich erschienenen 2. Auflage von Landolt's viel benutztem Werk (p. 86) über das optische Drehungsvermögen wird auch dieser Standpunkt eingenommen.

Immerhin schien der Beweis für eine Verbindung noch sehr unvollständig, doch durften wir hoffen, ihn zu vervollständigen durch den Vergleich dieses *i*-pyroweinsauren Chinins mit *d*- und *l*-pyroweinsaurem Salz.

Das *d*-pyroweinsaure Chinin war verhältnismässig leicht zu beschaffen, man brauchte nur die Säure nach meinen früheren Angaben¹⁾ durch Strychnin zu spalten, wobei reine *d*-Säure gewonnen wird. Hierbei fanden wir auch die früheren Daten über das Drehungsvermögen der Säure und dessen Unabhängigkeit von der Menge Lösungsmittel durchaus bestätigt²⁾. Anders lag es mit der *l*-Säure, die man meist nur mit $\frac{2}{5}$ des richtigen Drehungsvermögens aus den Mutterlaugen des *d*-pyroweinsauren Strychnins abscheiden kann.

Was nun das *d*-pyroweinsaure Chinin betrifft, so krystallisirt es aus Alkohol ziemlich schwierig und unschön und scheidet sich zunächst nur als Syrup ab. Dasselbe ist der Fall bei dem unreinen Salz der *l*-Säure, während das Salz der *i*-Säure sofort krystallisirt und keine Spur eines Syrups weder zu Beginn noch zuletzt erscheinen lässt.

Die Schmelzpunkte der Salze der *l*- und der *i*-Säure wurden wiederholt und immer gleichzeitig bestimmt, sodass ein Irrthum ausgeschlossen ist. Danach sintert das erstere bei 166° und schmilzt bei 169—171°, während das Salz der *i*-Säure bei 173° zusammensintert und bei 174—175° schmilzt. Jedenfalls liegt also der Schmelzpunkt des Salzes der *i*-Säure höher, wenn auch nur um wenige Grade. Auch diese Beobachtung spricht zu Gunsten der Annahme einer Verbindung.

Schliesslich wurde die Löslichkeit der beiden Chininsalze in absolutem Alkohol bei 18° bestimmt. Es ergab sich, dass 100 Theile des Alkohols bei 18°: 3.2 Theile des aus der *i*-Säure stammenden Salzes und 4.2 Theile des Salzes der *d*-Säure aufnahmen.

Diese Thatsache erscheint uns als ein entscheidender Grund zu Gunsten der Racemie, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht.

Entweder das *l*-pyroweinsaure Chinin hat genau die Löslichkeit des *d*-Salzes. Dann müsste der Alkohol aus dem Gemenge beider mehr Salz lösen als aus einem Salz, wie aus den Versuchen von Rüdorf³⁾ hervorgeht, während in unseren Versuchen die Löslichkeit herabgeht.

Oder das Salz der *l*-Säure hat eine von der des Salzes der *d*-Säure verschiedene Löslichkeit. Dann wäre es unverständlich, warum aus der alkoholischen Lösung stets gleiche Mengen der verschieden löslichen Salze auskrystallisiren, deren Verhältniss sich auch beim Umkrystallisiren nicht ändert.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1170.

²⁾ Diese Berichte 29, 1254.

³⁾ Pogg. Ann. 148, 456 und 555.

Alle diese Thatsachen bestimmen uns zu der Ansicht, es sei das Salz der *i*-Säure ein einheitliches und die darin enthaltene Säure sei eine racemische, wodurch die partielle Racemie bewiesen wäre. Wir halten übrigens die Versuche nicht für abgeschlossen und hoffen noch mehr Material für diese Ansicht beibringen zu können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass auch das Salz der *l*-Säure löslicher ist als das der *r*-Säure, und es wird vielleicht so gelingen, die *l*-Pyroweinsäure rein darzustellen.

Ferner beabsichtigen wir, ähnliche Versuche mit dem Pipecolin auszuführen, wo ja die beiden enantiomorphen Formen darstellbar sind.

Schliesslich soll auch die Frage nach der Umwandlungstemperatur halbracemischer Verbindungen untersucht werden.

Nachschrift. Vor Absendung dieses Manuscripts haben wir noch einige der oben angedeuteten Versuche ausgeführt, über die kurz berichtet werden soll.

Zunächst haben wir, um das Vorhandensein einer Umwandlungstemperatur nachzuweisen, das pyroweinsaure Chinin auch aus Alkohol bei 70° auskrystallisiren lassen und gefunden, dass man auf diese Weise ein Salz erhält, dessen Säure eine deutliche, wenn auch schwache Rechtsdrehung zeigt. Die Säure drehte nämlich in 10-procentiger Lösung um etwa 0.1° nach rechts. Dadurch ist zweifellos der Einfluss der Temperatur dargethan.

II. Racemie bei Flüssigkeiten.

Hier mögen noch einige Bemerkungen über Racemie bei Flüssigkeiten Platz finden.

Mehrfach habe ich versucht, die racemische Natur des inactiven Coniins zu erweisen¹⁾, und doch scheinen meine Gründe und Versuche keine allgemeine Anerkennung gefunden zu haben.

So wird in der schon citirten 2. Auflage des berühmten Landolt'schen Buches die Existenz flüssiger Racemkörper als durchaus zweifelhaft hingestellt, während ich der Meinung bin, dass, wenn man überhaupt Racemie zugiebt, sie auch bei Flüssigkeiten vorhanden sein kann, während natürlich der Beweis, dass eine Verbindung vorliegt, bei den Flüssigkeiten weit schwerer zu führen ist.

Für das flüssige inactive Coniin glaube ich aber einen solchen Beweis geführt zu haben. Dies giebt Landolt nicht zu. Er weist auf die von Bussy und Bignet beobachtete Wärmetönung beim Vermischen von Aether und Schwefelkohlenstoff hin, um darzuthun, dass die von mir beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin beobachtete Wärmetönung nichts für die racemische Natur des *i*-Coniins beweise.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 81 und diese Berichte 27, 163; 28, 1991 und 30, 485.

Diesen Einwand kann ich nicht für berechtigt halten. Wiederholt habe ich darauf hingewiesen und durch Versuche zu beweisen gesucht, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten gleicher Temperatur und gleicher Dichte das Temperaturgleichgewicht nicht gestört wird, falls keine Volumänderung und keine chemische Reaction eintrete. Die Bedingung der gleichen Dichte ist aber bei dem Versuch von Bussy und Buignet nicht erfüllt, er kann also für die vorliegende Frage nicht in Betracht gezogen werden.

Noch eines anderen Einwands muss ich gedenken, der mir jüngst von befreundeter Seite gemacht wurde.

Meist wird angenommen, dass in Dampfform keine Racemkörper existiren, sondern dass sie in ihre Componenten zerfallen sind. Man kann daher auf 2 Wegen diesen Zustand erreichen: entweder man verwandelt die activen Componenten getrennt in Dampf und mischt sie dann, oder man mischt sie im flüssigen Zustand und verwandelt das Gemenge resp. die entstandene Verbindung in Dampf. Sind Anfangs- und End-Temperatur gleich in beiden Fällen, so muss nach einem bekannten Satz auch die verbrauchte Energie gleich sein.

Nun, so wendet man ein, könnte in gewissen Fällen die Summe der Verdampfungswärmen der Componenten nicht genau gleich der Verdampfungswärme des Gemisches sein, sodass erst durch Addition der Wärmetönung beim Vermischen der Flüssigkeiten, die verlangte Gleichheit entsteht.

Ich möchte dagegen hervorheben, dass mir dieser Einwand durch meine Versuche widerlegt scheint. Diese ergaben, dass keine Wärmetönung entsteht beim Vermischen gleich dichter Flüssigkeiten, die nicht chemisch auf einander reagiren und ihr spec. Gewicht nicht ändern.

99. J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

(Vorgetragen von Hrn. van 't Hoff in der Sitzung vom 8. November 1897.)

Nachdem von Hrn. Kenrick ¹⁾ festgestellt war, dass die racemische Form des Ammoniumbimalats oberhalb 70° unter Krystallwasserabspaltung in *l*- und *r*-Bimalat zerfällt, entsprechend:

$$(C_4H_5O_5NH_4)_2 \cdot 2H_2O = \left(\curvearrowright C_4H_5O_5NH_4 + \left(\curvearrowleft C_4H_5O_5NH_4 + 2H_2O, \right.$$

fiel unsere Aufmerksamkeit auf eine Beobachtung von Pasteur²⁾, die hier wörtlich mitgetheilt sei:

¹⁾ Diese Berichte 30, 1749.

²⁾ Ann. de Chem. et de Physique [3] 34, 46.