

8. A. Ladenburg und G. Doctor: Die Umwandlungstemperatur des neutralen, traubensauren Strychnins.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer).

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wiesen wir die Existenz partiell racemischer Verbindungen an dem von uns gefundenen Beispiele des neutralen, traubensauren Strychnins nach.

Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden inzwischen fortgesetzt und ergaben noch folgende ergänzende Resultate:

Die Bestimmung des spec. Gewichtes mittels Pyknometer und Benzol vom spec. Gewicht $\gamma_{20}^{20} = 0.86842$ ergab für:

Wasserfreies, neutrales Strychninracemat:		
I.	II.	Mittelwerth
1.36649	1.36656	1.36653
Wasserfreies, neutrales <i>l</i> -Strychnin-Tartrat:		
I.	II.	Mittelwerth
1.34041	1.34060	1.3405
Wasserfreies, neutrales <i>d</i> -Strychnin-Tartrat:		
I.	II.	Mittelwerth
1.43215	1.43221	1.43218

Behufs Auffindung der Gleichungen für das Drehvermögen der drei Salze wurden für jedes derselben 10 Bestimmungen des Winkels bei verschiedenem Procentgehalt an wasserfreiem Salze ausgeführt. Es waren so viele Bestimmungen nothwendig, da sonst bei der Kleinheit der beobachteten Winkel (es konnten wegen der Löslichkeitsverhältnisse nicht über 2-procentige Lösungen dargestellt werden) die resultirende Gleichung ungenau hätte werden können.

Wir erhielten für:

neutrales Strychnin-Racemat:

$$\text{I. } [\alpha]_{D20} = -31.87924 + 3.7487 p,$$

neutrales *d*-Strychnintartrat:

$$\text{II. } [\alpha]_{D20} = -20.60725 + 0.9367 p,$$

neutrales *l*-Strychnin-Tartrat:

$$\text{III. } [\alpha]_{D20} = -31.36342 + 1.3564 p,$$

Hierbei bedeutet p in allen drei Gleichungen den Procentgehalt an wasserfreiem Salze.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1969.

Gültig sind die Gleichungen für $p = 0.5$ bis etwa $p = 2$ pCt.

Die Differenz der experimentell bestimmten Werthe und der nach diesen Gleichungen theoretisch bestimmten beträgt im Maximum 0.2.

Das Drehvermögen des Racemates stimmt mit dem für ein äquimolekulares *d*- und *l*-Tartratgemisch aus II. und III. theoretisch berechneten Werthe nur für $p = 1.82$ bis 1.88 überein. Dieser Procentgehalt wurde später bei Ausführung der Analysen von Gemengen anlässlich des Studiums der Löslichkeitsverhältnisse stets angewendet.

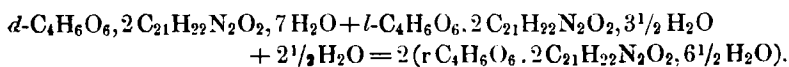
Im Uebrigen nimmt das Drehvermögen mit der Verdünnung rasch zu, speciell beim Racemat.

Nachdem durch die hier und bereits früher mitgetheilten That-sachen nachgewiesen war, dass das aus 2 g Traubensäure (1 Mol.) und 7.952 präcipitirtem Strychnin (2 Mol.) in 300 g Wasser beim ruhigen Krystallisiren entstehende Salz ein »partiell racemisches« ist, schien es uns von Wichtigkeit, die Umwandlungstemperatur desselben festzustellen.

Andeutungen einer solchen lagen bereits in den beiden, an citirter Stelle beschriebenen Versuchen vor, wonach, um es kurz zu wieder-holen

1. ein äquimolekulares *d*- und *l*-Tartratgemisch vom Schmp. 234° beim Auflösen in Wasser und abermaligem Krystallisiren in das Racemat vom Schmp. 222° übergeht, und

2. ein ebensolches Gemenge mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zu einer feuchten Masse innig verrieben und gut verschlossen, nach etwa 2 Tagen staubtrocken wird und ebenfalls nahezu den Schmelzpunkt des Racemates annimmt. In beiden Fällen ging eine Umwandlung nach der Gleichung vor sich:



Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Racemat beständig. Es handelte sich darum, festzustellen, ob der Zerfall in die Tartrate bei höherer oder niedriger Temperatur stattfindet.

Es wurde deshalb eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Racemates dargestellt, mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Wasser verdünnt, um den Beginn der Krystallisation erst bei niedrigerer Temperatur stattfinden zu lassen, und nun in Eis gestellt.

Das sich abscheidende Salz wurde mit Ammoniak zerlegt und das Ammoniumsalz auf sein optisches Verhalten untersucht. Es erwies sich als völlig inactiv.

Nun wurde zu höheren Temperaturen übergegangen und zwar wurde die Krystallisation bei $55\text{--}60^{\circ}$ vorgenommen. Nachdem sich

etwa $\frac{1}{4}$ der theoretischen Salzmenge abgeschieden hatte, wurde bei 60° filtrirt, das Salz wieder mit Ammoniak zerlegt und das Ammoniumsalz polarisirt. Die 6.473-procentige Lösung drehte um 0.197° nach links, was einem Gehalt von etwa 10–12 pCt. freiem *l*-Tartrat entspricht (vergl. Landolt, Drehungsvermögen S. 493).

Es handelt sich nun um die genaue Feststellung der Umwandlungstemperatur, bei welchen Versuchen wir uns hauptsächlich durch die ausgezeichneten Arbeiten van 't Hoff's und seiner Schüler leiten liessen¹⁾.

Die erste, hierbei angewandte Methode, die dilatometrische, blieb erfolglos. Das Dilatometer, welches mit einem innigst verriebenen Gemenge von 10 g Racemat mit 1 g *d*-Tartrat und 0.9254 g *l*-Tartrat (letzteres äquimolekulare Gemenge wurde zur Beschleunigung der Umwandlung zugesetzt²⁾) gefüllt war, zeigte, obwohl es bis zu 76 Stunden auf Temperaturen zwischen 20 und 50° gehalten wurde, keine abnormen Höhenänderungen.

Wir suchten nun die Frage nach der Lage der Umwandlungstemperatur durch eingehendes Studium der Löslichkeitsverhältnisse zu entscheiden: Es müssen im Umwandlungspunkte mehrere Löslichkeitscurven zusammenstossen, namentlich die des Racemats und des *d*- und *l*-Tartratgemisches³⁾.

Ueberdies musste das bei der Umwandlungstemperatur gelöste Gemenge aus 50 pCt. *d*- und 50 pCt. *l*-Tartrat bestehen, d. h. auch die Löslichkeitscurven der beiden Strychnin-Tartrate im Gemenge müssen sich schneiden. Wesentlich anwendbar wurde diese Methode hier durch die ungemein grosse Trägheit, mit welcher die Umwandlung vor sich geht, sodass die Curve des Racemats auch oberhalb, die des Gemenges unterhalb der Umwandlungstemperatur verfolgt werden konnte. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden stets neben einander und doppelt ausgeführt⁴⁾. Neben der Löslichkeitsbestimmung wurde stets auch das gelöst gewesene Racemat und das Gemenge analysirt, und zwar indem das Drehvermögen bestimmt und nach Gleichung II. und III. der Gehalt an *d*- und *l*-Tartrat berechnet wurde. Das Racemat zeigte hierbei stets fast genau die theoretische Zusammensetzung von 50 pCt. *d*- und 50 pCt. *l*-Tartrat. Eine Schwankung um 1 pCt. musste als Fehler der Methode angesehen werden.

¹⁾ Siehe besonders van 't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897.

²⁾ loc. cit. S. 33.

³⁾ loc. cit. S. 51 ff.

⁴⁾ Eine ausführliche Beschreibung der hierbei benutzten Methode kann der Kürze halber hier nicht gegeben werden.

Im Folgenden die Resultate:

Dieselben geben die Löslichkeit an wasserfreiem Salze an.

1. 100 Th. Wasser lösen bei 7°:

an <i>d</i> -/ <i>l</i> -Tartratgemisch		
I.	II.	Mittelwerth
1.476	1.484	1.480 Th.
an Racemat		
1.385	1.390	1.387 »

oder 100 Mol. Wasser lösen bei 7°

26.64 g Gemisch. 24.966 g Racemat.
Differenz 1.674 g.

Das Gemenge zeigte in 1.8021 pCt. Lösung ein Drehvermögen von
— 25.096, hatte also eine Zusammensetzung von

67.47 pCt. *d*- neben 32.53 pCt. *l*-Tartrat,

oder es werden gelöst:

17.975 g *d*-Tartrat,
8.665 » *l*-Tartrat.

2. Bei 19° lösen 100 Th. Wasser:

vom Tartratgemisch		
I.	II.	Mittelwerth
1.9505	1.9512	1.951 Th.
vom Racemat		
1.903	1.895	1.898 »

oder 100 Mol. Wasser lösen

35.118 g Gemisch. 34.164 g Racemat.
Differenz 0.954 g.

Die Analyse ergab:

19.825 g *d*-Tartrat,
15.293 » *l*-Tartrat.

3. Bei 27° lösen 100 Th. Wasser:

vom Tartratgemisch		
I.	II.	Mittelwerth
2.388	2.372	2.380 Th.
vom Racemat		
2.340	2.330	2.335 »

oder 100 Mol. Wasser lösen

42.84 g Gemisch. 42.03 g Racemat.
Differenz 0.81 g.

Das Gemenge bestand aus

22.003 g *d*-Tartrat,
22.837 » *l*-Tartrat.

4. Bei 35° lösen 100 Th. Wasser:

vom Tartratgemisch		
I.	II.	Mittelwerth
3.014	3.022	3.018 Th.
vom Racemat		
3.176	3.170	3.173 "

oder 100 Mol. Wasser lösen

54.324 g Gemisch. 57.114 g Racemat.

Differenz — 2.79 g.

Im Gemenge waren

28.102 g *d*-Tartrat,

26.212 g *l*-Tartrat.

5. 100 Th. Wasser lösen bei 42°:

vom Tartratgemisch		
I.	II.	Mittelwerth
3.741	3.753	3.747 Th.
vom Racemat		
3.920	3.912	3.916 "

oder 100 Mol. Wasser lösen

67.346 g Gemisch. 70.488 g Racemat.

Differenz — 3.142 g.

Das Gemenge bestand aus

36.953 g *d*-Tartrat,

30.393 » *l*-Tartrat.

Der Schnitt der Löslichkeitscurven erfolgt also bei etwa 30°. Bei dieser Temperatur mussten nun die entscheidenden Bestimmungen ausgeführt werden. Sie ergaben:

für das Gemenge der Tartrate		
I.	II.	Mittelwerth
2.576	2.574	2.575 Th.
der Racemate		
2.573	2.578	2.576 "

also in g pro 100 Mol. Wasser:

46.350 g Gemisch. 46.368 g Racemat.

Differenz — 0.018 g.

Das Gemenge entsprach einer Zusammensetzung von

51.002 pCt. *d*-Tartrat

und 48.998 » *l*-Tartrat,

oder 23.630 g *d*-Tartrat

22.72 » *l*-Tartrat.

Es erfolgt also hier thatsächlich der Schnitt zwischen den Löslichkeitscurven des *d-l*-Tartratgemisches und des Racemats. Ebenso schneiden sich die Curven der Tartrate im gelöst gewesenen Gemenge. Die Differenz von 1 pCt. fällt in die Fehlergrenze der angewandten, oben besprochenen, analytischen Methode.

Lag aber bei 30° thatsächlich die Umwandlungstemperatur, so musste noch eine Bedingung stattfinden; es durfte nämlich die Löslichkeit des Racemats durch Zusatz eines der Tartrate nicht beeinflusst werden.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben:

100 Th. Wasser lösen bei 30° von einem Gemisch von Racemat und *d*-Tartrat:

I.	II.	Mittelwerth
2.570	2.576	2.573 Th.

100 Mol. Wasser also

46.314 g.

Differenz gegen reines Racemat 0.054 g.

Zusammensetzung:

51.103 pCt. *d*-Tartrat,
48.897 » *l*-Tartrat.

100 Th. Wasser lösen von einem Gemenge von Racemat und *l*-Tartrat bei 30° :

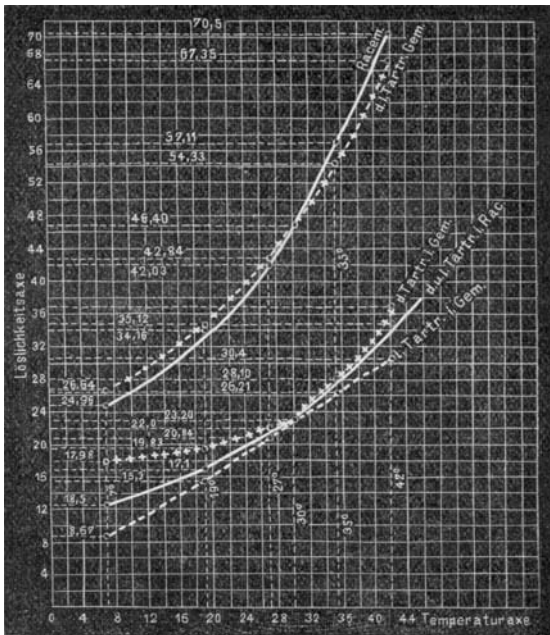
I.	II.	Mittelwerth
2.571	2.578	2.574 Th.

oder 100 Mol. Wasser:

46.332 g. Differenz 0.036 g.

Zusammensetzung:

51.06 pCt. *d*-Tartrat,
48.94 » *l*-Tartrat.



Der Knick in der Löslichkeitscurve des *d*-Tartrates im Gemisch ist charakteristisch.

Die beigegebene Zeichnung giebt ein Bild der Löslichkeiten.

Auch die hier auftretenden, kleinen Abweichungen fallen innerhalb der Fehlergrenze. Hierdurch wäre die Umwandlungstemperatur des neutralen, traubensauren Strychnins bei 30° in der Weise festgestellt, dass unterhalb das Racemat, oberhalb hingegen das Tartratgemisch krystallisirt.

Immerhin schien es von vornherein ausgeschlossen, dass das hier erhaltene Resultat vollkommen genau sei, da mit dieser Methode doch mehrere Mängel verbunden sind. Wir schritten deshalb zu einer neuen Methode und zwar zur tensimetrischen¹⁾. Verwendet wurde ein Bremer-Frowein'sches Differentialtensimeter, wie es van't Hoff zu seinen Untersuchungen benutzte. Wir wollten Tensionsgleichheit herstellen einerseits zwischen dem bei der Umwandlung aus dem Racemat frei werdenden Krystallwasser und der gesättigten Lösung des Tartratgemisches andererseits. Die Füllung geschah deshalb in der Weise, dass in die eine Abtheilung des Tensimeters das im Trockenschrank ungefähr eines Krystallwassermoleküls beraubte Racemat (3.6 g) gebracht wurde. In die zweite Abtheilung wurde eine gleichgrosse Menge eines äquimolekularen Tartratgemisches gebracht, welches mit etwa 0.3 g Wasser gut verrieben war. Als Füllflüssigkeit wurde Oel vom spec. Gewicht 0.9051 benutzt.

Nachdem das Tensimeter genau nach van't Hoff's Angaben gefüllt und vorbereitet war, wurde es in einen Thermostaten (ein Herwig'sches Luftbad stand leider nicht zur Verfügung) eingestellt und mit dem vorsichtigen Erwärmen begonnen. Es wurden folgende Tensionsdifferenzen im mm Oel beobachtet.

25°	34 mm	28°	15 mm
25.5°	31 »	28.5°	11 »
26°	27 »	29°	6 »
26.5°	22 »	29.5°	0 »
27°	19 »	30°	0 »
27.5°	18 »	30.5°	—

Bei 29.5° trat Tensionsgleichheit ein. hier liegt die Umwandlungstemperatur.

Es ist hierdurch nicht nur die Existenz partiell racemischer Verbindungen nachgewiesen, sondern auch ersichtlich, dass sich dieselben in Bezug auf Umwandlungserscheinungen im Wesentlichen nicht von den vollständigen Racematen unterscheiden.

Weiter scheint aus diesen Untersuchungen hervorzugehen, dass die ziemlich allgemein verbreitete Ansicht, wonach eine racemische Säure durch Zusatz einer optisch activen Base oder umgekehrt eine

¹⁾ Siehe van't Hoff's citirte Broschüre S. 43 ff.

racemische Base durch eine optisch active Säure direct gespalten werde, eine irrthümliche ist. Es entsteht zunächst ein partiell racemisches Salz, das je nach den Temperaturbedingungen auskristallisirt oder sich spaltet. Nach dieser Auffassung ist die partielle Racemie eine ganz allgemeine Erscheinung, und erst auf dem Zerfall solcher partiell racemischer Körper beruht die bekannte Methode der Spaltung durch optisch active Substanzen.

Ladenburg.

9. O. Kriewitz: Ueber Addition von Formaldehyd an einige Terpene.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an die Untersuchungen Ladenburg's, der in einer seiner letzten Arbeiten (diese Berichte 31, 289) mittheilte, dass Formaldehyd sich an Terpene addire, unternahm ich es, die Additionsproducte von Formaldehyd an Pinen, Limonen und Dipenten näher zu charakterisiren. Im Folgenden seien die Bedingungen mitgetheilt, unter denen die Condensation eintrat, und zugleich einige Derivate der entstehenden Körper beschrieben.

Condensation von Pinen mit Formaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente amerikanisches, rechts drehendes Terpentinöl. Dasselbe wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destillirt. Die zwischen 156—159° übergehende Fraction wird zu den Versuchen verwendet. Je 20 g davon wurden mit der berechneten Menge Paraformaldehyd, 4.4 g, und 10 g Alkohol in Röhren eingeschmolzen und ca. 12 Stunden lang auf 170—175° erhitzt. Nach dem Erkalten ist nur geringer Druck im Rohr, der Inhalt ist eine hellgelbe, klare Flüssigkeit. Dieselbe wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende leichte Oel mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Bei der fractionirten Destillation des Rückstandes der ätherischen Lösung geht ziemlich viel unverändertes Terpentinöl über. Die zwischen 225—240° übergehende Fraction wird besonders aufgefangen und zur Reinigung einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man aus dem zurückbleibenden Oele durch mehrmaliges Fractioniren das Condensationsproduct als ein in der Hauptmenge zwischen 232—236° übergehendes