

Je 1.6 g (1 Mol.) der beiden Modificationen des β -Aminocrotonesters wurden bei Zimmertemperatur in 1 g Alkohol gelöst und je eine Lösung von 2.5 g (1 Mol.) Benzalacetessigester in 3 g Alkohol bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Nach dreitägigem Stehen schieden sich in beiden Versuchen ganz gleichmässig dieselben Mengen Phenyl-dihydrolutidindicarbonester (Schmp. 157°) ab. Um jede Unregelmässigkeit auszuschliessen, wurden die zwei Versuche je dreimal ausgeführt und jedesmal entstand das Dihydropyridinderivat in einer Ausbeute, die bei den einzelnen Versuchen zwischen 45—50 pCt. der Theorie schwankte. Diese Ausbeute ist schlechter, als die früher a. a. O. erhaltene (75 pCt.), weil bedeutend mehr Alkohol angewandt wurde, der einen Theil des Dihydropyridinderivates in Lösung hält.

Eben solche übereinstimmende Resultate gaben unter ähnlichen Vorsichtsmaassregeln angestellte Versuche über die Einwirkung von Nitriten auf die beiden Formen des β -Aminocrotonesters, deren Ergebnisse ich gemeinschaftlich mit Hrn. Strecker mittheilen werde, sobald die betreffende Untersuchung abgeschlossen ist.

Die angeführten Versuche zeigen indessen schon zur Genüge, dass die Isomerie der beiden Formen des β -Aminocrotonesters ausschliesslich physikalischer Natur ist.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

123. J. M. van 't Hoff und Wolf Müller:
Ueber die racemische Umwandlung des Kaliumracemats.

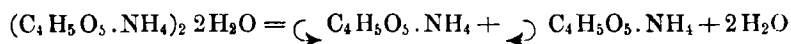
(Eingegangen am 21. März).

Da Hr. Bakhuis-Roozeboom zur Beobachtung von Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkterscheinungen an Racemkörpern und deren Spaltproducten geeignetes Material sucht¹⁾, theilen wir im Nachstehenden die Thatsachen mit, die wir beim Studium des Kaliumracemats feststellen konnten und wonach in diesem Körper der bis jetzt vielleicht am leichtesten zugängliche und einfachste Fall einer racemischen Spaltung vorliegt.

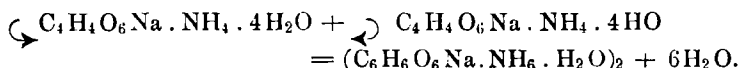
Wir gingen beim Auffinden dieser Verhältnisse von der wiederholt gemachten Beobachtung aus, dass eine racemische Spaltung oder Vereinigung durch Temperatursteigerung von Krystallwasser-

¹⁾ Diese Berichte, 32, 537.

abgabe begleitet ist. Die Spaltung des Ammoniumbimalats¹⁾ findet z. B. bei 73° statt im Sinne der Gleichung:



während die Vereinigung der Antipoden zum Natriumammoniumracemat bei 27° stattfindet²⁾ im Sinne der Gleichung:



Stellt man also die racemischen Salze und deren Spaltproducte mit Rücksicht auf Krystallwassergehalt tabellarisch zusammen, so leuchtet alsbald ein, unter welchen Umständen eine racemische Spaltung sich erwarten lässt. Wir haben dabei in erster Linie die Salze mit einer einzigen Base berücksichtigt, weil sonst, wie beim Natriumammoniumracemat, die Spaltung in die Einzelsalze als verwickelndes Moment mit hineintreten kann. Unsere Aufmerksamkeit fiel dabei zunächst auf Kalium-, Ammonium- und Natrium-Racemat mit den nachfolgend angegebenen Krystallwassermengen:

	Racemat	Tartrat
$C_4H_4O_6K_2$	$2H_2O$	$\frac{1}{2}H_2O$
$C_4H_4O_6(NH_4)_2$	0	0
$C_4H_4O_6Na_2$	0	$2H_2O$

Damit war die Möglichkeit gegeben, dass Kaliumracemat sich beim Erhitzen unter theilweiser Abgabe seines Krystallwassers in die Antipoden spalten würde, während beim Natriumracemat die Aussicht vorliegt, dass bei Abkühlung unter Wasseraufnahme die Spaltung erfolgt. Beim Ammoniumsalz schliesslich lässt sich auf Grund der Krystallwasserverhältnisse nichts in Bezug auf die Umwandlungstemperatur aussagen; jedoch wäre hier die allgemeine Methode anwendbar, welche sich aus unserer früheren Arbeit³⁾ ergibt: Man hat nur bei zwei, etwa 10° auseinander liegenden Temperaturen eine Löslichkeitsbestimmung an der Mischung von Racemat und einer der Antipoden durchzuführen und zu bestimmen, bei welcher Temperatur der relative Ueberschuss an activer Substanz verschwindet; nachträglich ist dann auf anderem Wege, etwa dilatometrisch, die genaue Lage der Umwandlungstemperatur festzustellen.

Bei der Untersuchung des Kaliumracemats stiessen wir zunächst auf zwei Hydrate, das metastabile Monohydrat, das vielleicht schon

¹⁾ van 't Hoff, Kenrick und Dawson: Diese Berichte 30, 1741; 31, 528.

²⁾ van 't Hoff, van Deventer, Goldschmidt und Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173; 17, 49.

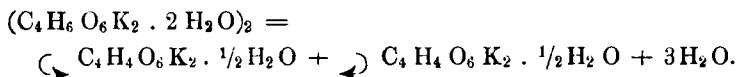
³⁾ van 't Hoff und Wolf Müller, Diese Ber. 31, 2206.

Pasteur in Händen hatte¹⁾, indem er ein rhombisches Salz beschreibt; die von unserem Salz abgossene Mutterlauge zeigte sich an dem sich alsbald ausscheidenden Bihydrat, das von Lang als monosymmetrisch beschrieb²⁾, übersättigt.

Beide Hydrate spalten beim Erhitzen Wasser ab; das Monohydrat schon unweit 30°. Etwa 8 g im Probirrohr oberhalb 30° geschmolzen und dann mit Baumwolle umgeben, sich selbst überlassen, zeigten am eingetauchten Thermometer unter Umrühren eine anfangs fallende, dann bis zu einem Maximum ansteigende Temperatur, die sich einige Zeit constant erhält. Ablesung pro Minute ergab z. B.:

31; 29.5; 28.2; 27; 26; 25.6; 27.3; 28.6; 29.2; 29.2; 28.8.

Nach mehrfacher Wiederholung dieses Versuchs tritt aber plötzlich Bildung des Bihydrats ein, das Ganze erstarrt unter stark ansteigender Temperatur und die Umwandlung tritt jetzt erst gegen 70° auf. Am neu dargestellten Bihydrat liess dieselbe sich sehr scharf mit Beckmann's Apparat bei 71.75° feststellen. Dass sich hierbei Tartrat bildet, und dass es sich also um eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



handelt, wurde dadurch wahrscheinlich, dass bei Zusatz von (0.473 g) Tartrat zu (22.5 g) Racemat die Beckmann'sche Einstellung sich ungeändert auf 3.635° erhielt, während Zusatz eines nicht vorhandenen Körpers, wie (0.347 g) Kaliumcarbonat, eine Erniedrigung von 3.09° veranlasste. Die oberhalb 71.78°, bei etwa 80°, sich aus einer Lösung ausscheidenden Krystalle entsprachen der Form nach ebenfalls Kaliumtartrat, jedoch gelang die Abtrennung einzelner Krystalle zur Feststellung der optischen Drehung nur unvollständig. Auch auf die Löslichkeitsverhältnisse wurde nicht weiter eingegangen, da dieselben inzwischen durch unsere Untersuchung des Rubidiumracemats für unseren Zweck im Wesentlichen klargelegt waren.

Charlottenburg-Münster i. W., 19. März.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 24. 453. ²⁾ Wien, Akad. Ber. 45, 2. Abt. 33.