

176. J. Schlossberg: Zur Kenntniss einiger Racemkörper.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 31. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nach der von Roozeboom¹⁾ und Ladenburg²⁾ angegebenen Methode zur Erkennung von Racemkörpern unternahm ich es, die racemische Natur einiger Salze der Traubensäure und Pyroweinsäure, sowie einiger Säuren nachzuweisen. Die Methode, die der letztgenannte Forscher an der Traubensäure und Pyroweinsäure zuerst erprobt hatte und deren Brauchbarkeit und Einfachheit aus den folgenden Bestimmungen zu ersehen ist, besteht bekanntlich darin, dass man zuerst die Löslichkeit des inactiven Körpers bei einer bestimmten Temperatur feststellt; dann setzt man einen kleinen Theil eines der activen Componenten zu der gesättigten Lösung des inactiven Körpers und bestimmt wieder die Löslichkeit bei derselben Temperatur. Aendert sich die Löslichkeit und wird die Lösung activ, so liegt eine racemische Verbindung vor, bleibt sie unverändert, so ist der inactive Körper als ein Gemisch der beiden activen Componenten zu betrachten, falls die Lösung optisch inactiv geblieben ist.

Ich untersuchte zunächst, ob sich die racemische Natur der Traubensäure bei einigen ihrer Doppelsalze wiederfindet.

Traubensaures Natriumlithium, $\text{NaLi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$, das durch Neutralisation gleicher Mengen Traubensäure mit den Carbonaten dieser Alkalien dargestellt wurde, krystallisirt in grossen, durchsichtigen, würfelförmigen Krystallen mit 2 Molekülen Krystallwasser. Für das Krystallwasser waren folgende Analysen entscheidend.

1.3450 g Salz: 0.2305 g H_2O = 2 Moleküle Krystallwasser. — 1.1224 g Salz: 0.1892 g H_2O = 2 Moleküle Krystallwasser. — 1.4730 g Salz: 0.2464 g H_2O = 1.98 Moleküle Krystallwasser.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Nach völligem Eindampfen und Trocknen des Rückstandes ergab sich in 100 g Lösung:

19.945 g	}	im Mittel 19.965 g Salz.
19.987 »		
19.963 »		

Rechts-weinsaures Natriumlithium, $\text{NaLi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$, das in kleinen, weissen Nadelchen krystallisirt, lieferte bei der Krystallwasserbestimmung folgende Zahlen:

1.1540 g Salz: 0.1124 g H_2O = 0.97 Moleküle Krystallwasser. — 1.6049 g Salz: 0.1523 g H_2O = 1.03 Moleküle Krystallwasser.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 28, 494.

²⁾ Diese Berichte 32, 864, 1822.

Als dieses Salz zu der gesättigten inactiven Lösung hinzugesetzt wurde, änderte sich die Löslichkeit und zwar so, dass in 100 g Lösung

$$\left. \begin{array}{l} 22.531 \text{ g} \\ 22.582 \text{ »} \\ 22.526 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 22.546 \text{ g des Salzgemisches.}$$

enthalten waren.

Es zeigt sich also, dass nach Zugabe des Rechts-Natriumlithiumtartrats zu der Lösung des inactiven Salzes

$$22.546 - 19.965 = 2.581 \text{ g Salz}$$

mehr in 100 g Lösung enthalten waren, als wenn nur inactives Natriumlithiumtartrat vorhanden war. Es ist dies ein Beweis dafür, dass das inactive Salz thatsächlich ein wahres Racemat ist. Ein zweiter Beweis wurde noch dadurch erbracht, dass die Lösung des Gemisches von inactivem und Rechts-Tartrat die Ebene des polarisirten Lichtstrahles deutlich nach rechts drehte.

Traubensaures Kaliumlithium, $\text{KLi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$.

Von diesem Salz, das schon von Scacchi¹⁾ dargestellt worden ist und klinorhombische Krystalle bildet, enthielt die bei 20° gesättigte Lösung in je 100 g Lösung:

$$\left. \begin{array}{l} 35.163 \text{ g} \\ 35.183 \text{ »} \\ 35.214 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 35.186 \text{ g Salz.}$$

Nach Zusatz des mit einem Molekül Krystallwasser in rhombischer Form krystallisirenden rechtswinsäuren Kaliumlithiums²⁾ zur Lösung des inactiven Salzes ergab sich, dass in 100 g der gesättigten Lösung enthalten waren:

$$\left. \begin{array}{l} 37.829 \text{ g} \\ 37.840 \text{ »} \\ 37.794 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 37.821 \text{ g des Salzgemisches.}$$

Auch hier zeigte sich zwischen der Löslichkeit des inactiven Salzes und des Salzgemisches eine Differenz von

$$37.821 - 35.186 = 2.635.$$

Es lag also in dem inactiven Kaliumlithiumtartrat eine racemische Verbindung vor. Dieser Beweis fand noch seine Bestätigung darin, dass die gesättigte Lösung des Salzgemisches im Polarimeter bei einer Rohrlänge von 1 dm einen Ablenkungswinkel von 0.5° zeigte.

Traubensaures Ammoniumlithium, $(\text{NH}_4)\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wurde ebenfalls zuerst von Scacchi dargestellt. Es krystallisirt wie das inactive Kaliumlithiumtartrat klinorhombisch.

¹⁾ Memorie d. Acc. di Napoli, t. VII, 1867.

²⁾ Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, Bd. XIII, 167.

100 g gesättigte Lösung enthalten bei 20°:

13.078 g }
 13.109 » } im Mittel 13.104 g Salz.
 13.125 » }

Rechtsweinsaures Ammoniumlithium,



wurde in kleinen, säulenförmigen Krystallen, die sich als krystallwasserhaltig erwiesen, erhalten.

1.6474 g Salz: 0.0859 g H_2O = 0.51 Moleküle Krystallwasser. — 1.1643 g Salz: 0.0621 g H_2O = 0.53 Moleküle Krystallwasser.

Nach Zugabe dieses Salzes zur gesättigten inactiven Lösung erhielt ich folgende Resultate.

In 100 g Lösung bei 20° waren enthalten:

14.163 g }
 14.214 » } im Mittel 14.186 g des Salzgemisches.
 14.192 » }

Auch hier zeigte sich im Verhältniss zur ersten Versuchsreihe eine Zunahme der Löslichkeit um

$$14.186 - 13.104 = 1.082.$$

Ferner wurde constatirt, dass die Lösung nach Zugabe des activen Salzes optisch activ war und zwar rechtsdrehend.

Traubensaures Kaliumnatrium, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 3\text{H}_2\text{O}$.

§ Dieses Salz, das 3 Moleküle Krystallwasser enthält und triklin krystallisirt, wurde zuerst von Wyruboff¹⁾ eingehend untersucht. Er zeigte, dass das traubensaure Kaliumnatrium ein vollkommenes Analogon des inactiven Natriumammoniumtartrats sei, welches unterhalb 27° als Gemisch, oberhalb als Racemat existirt. Die Existenz des inactiven Kaliumnatriumtartrats ist ebenfalls durch zwei Umwandlungstemperaturen bedingt; nur liegen diese weiter von einander. So spaltet sich das inactive Kaliumnatriumtartrat erst ungefähr bei — 6° in die activen Tartrate und bei 33° in die einzelnen Racemate. Ich liess das Salz bei Zimmertemperatur (15—20°) krystallisiren.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und ergaben folgende Werthe.

In 100 g Lösung waren enthalten:

62.880 g }
 62.775 » } im Mittel 62.839 g Salz.
 62.863 » }

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 232.

Nach Zugabe von Rechts-Kaliumnatriumtartrat zu der gesättigten Lösung stieg die Löslichkeit und zwar befanden sich in 100 g Lösung:

$$\left. \begin{array}{l} 63.521 \text{ g} \\ 63.484 \text{ »} \\ 63.493 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 63.499 \text{ g des Salzgemisches.}$$

Es ergab sich eine Differenz der beiden Versuchsreihen von
 $63.499 - 62.839 = 0.660$.

Die Lösung des Gemisches war optisch activ.

Das inactive Kaliumnatriumtartrat ist also bei 20° eine racemische Verbindung, was mit den Untersuchungen von Wyruboff in Einklang steht.

Mir lag ferner daran, bei einigen Salzen der Pyroweinsäure deren Natur nachzuweisen.

Neutrales inactives pyroweinsaures Kalium,
 $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$,

krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

Die Löslichkeit in 100 Theilen Wasser bei 20° beträgt:

$$\left. \begin{array}{l} 56.382 \text{ Theile} \\ 56.331 \text{ »} \\ 56.270 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 56.327 \text{ Theile.}$$

Nach Zusatz von neutralem rechtspyroweinsaurem Kalium zur gesättigten Lösung des inactiven Salzes ergab sich in 100 Theilen Lösung bei derselben Temperatur:

$$\left. \begin{array}{l} 57.670 \text{ Theile} \\ 57.592 \text{ »} \\ 57.574 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 57.616 \text{ Theile des Salzgemisches.}$$

Es war somit gegen die vorhergegangenen Bestimmungen die Löslichkeit um

$$57.616 - 56.327 = 1.289$$

gestiegen. Die Lösung des Gemisches war rechtsdrehend.

Neutrales inactives pyroweinsaures Natrium,
 $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$,

krystallisirt in weissen Nadelchen und enthält 6 Moleküle Krystallwasser. Von diesem Salze wurden in 100 g Lösung nachgewiesen:

$$\left. \begin{array}{l} 39.754 \text{ g} \\ 39.701 \text{ »} \\ 39.725 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 39.726 \text{ g Salz.}$$

Zu der inactiven Lösung wurde neutrales rechtspyroweinsaures Natrium gegeben; es befanden sich dann in 100 g Lösung:

$$\left. \begin{array}{l} 41.061 \text{ g} \\ 41.133 \text{ »} \\ 41.102 \text{ »} \end{array} \right\} \text{ im Mittel } 41.098 \text{ g des Salzgemisches,}$$

es hatte also eine Erhöhung der Löslichkeit um

$$41.098 - 39.726 = 1.372$$

stattgefunden. Die Lösung erwies sich im Polarimeter rechtsdrehend.

Mit Hilfe derselben Methode gelang es mir ferner, bei folgenden Säuren, deren racemische Natur noch nicht sicher festgestellt war, diese zu erweisen.

Tropasäure, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2.OH).CO_2H$.

Die aus dem Atropin entstehende Säure ist optisch inactiv und ist kein Gemenge der beiden activen Componenten, wie es bisher angenommen worden ist, sondern eine racemische Verbindung. Die Löslichkeitsbestimmungen, sowie die optische Analyse haben mir diese Ueberzeugung verschafft.

Es lösen sich von der inactiven Tropasäure bei 20° in 100 Theilen Wasser:

$$\begin{array}{l} 1.978 \text{ Theile} \\ 1.983 \text{ »} \\ 1.964 \text{ »} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1.978 \\ 1.983 \\ 1.964 \end{array}} \right\} \text{ im Mittel } 1.975 \text{ Theile Säure.}$$

Hier kam es mir zu Gute, dass der untersuchte Körper eine Säure war, sodass es mir möglich war, durch Titration Controllbestimmungen anzustellen.

Durch Zusatz von *l*-Tropasäure vom Schmp. 123°, welche ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrath Ladenburg verdanke, zur gesättigten Lösung der inactiven Säure, veränderte sich die Löslichkeit derartig, dass in 100 Theilen Lösung

$$\begin{array}{l} 2.406 \text{ Theile} \\ 2.410 \text{ »} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2.406 \\ 2.410 \end{array}} \right\} \text{ im Mittel } 2.408 \text{ Theile Säure}$$

enthalten waren. Die Lösung drehte im 1 dm-Rohre die Polarisations-ebene um 0.2° nach links. Diese Beobachtung, sowie die Thatsache, dass bei Gegenwart der einen Componente sich in 100 g Lösung

$$2.408 - 1.975 = 0.433 \text{ g Säure}$$

mehr befanden, beweisen, dass die Tropasäure eine racemische Säure ist.

Mandelsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OH).CO_2H$.

Die synthetische Mandelsäure, die aus Benzaldehyd und Blausäure durch Verseifen des gebildeten Nitrils entsteht, ist optisch inactiv und ist von Lewkowitsch¹⁾ in die beiden Componenten gespalten worden.

Von der inactiven Säure lösen sich in 100 Theilen Wasser bei 20°:

$$\begin{array}{l} 15.945 \text{ Theile} \\ 15.983 \text{ »} \\ 15.894 \text{ »} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 15.945 \\ 15.983 \\ 15.894 \end{array}} \right\} \text{ im Mittel } 15.949 \text{ Theile Säure,}$$

nahezu übereinstimmend mit den Angaben von Lewkowitsch²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1565, 2721.

²⁾ loc. cit.

Nach Zusatz der *d*-Mandelsäure zur gesättigten inactiven Lösung stieg die Löslichkeit bei derselben Temperatur; in 100 g Lösung wurden

19.152 g	}	im Mittel 19.166 g Säure
19.193 »		
19.164 »		

bestimmt. Die beiden Versuchsreihen zeigen also eine Differenz von
 $19.166 - 15.949 = 3.217$.

Die Werthe wurden wie bei der Tropasäure durch Titration kontrollirt. Die Lösung war optisch activ und zwar rechtsdrehend.

Es ist aus diesem zu ersehen, dass die inactive Mandelsäure eine racemische Säure ist¹⁾.

177. Otto Engels: Ueber Anlagerung von Formaldehyd an α - γ -Lutidin und Spaltung des α - γ -Lupetidins in seine optischen Isomeren.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 31. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Mit Hülfe der Reaction, nach welcher man durch Einwirkung von Aldehyden auf substituirte Pyridine Alkine erhält, versuchte ich, durch Einwirkung von Formaldehyd auf α - γ -Lutidin ein solches Alkin darzustellen. Zu diesem Zweck ging ich von einem Lutidin aus, welches aus der von Erkner bezogenen Robbase durch sehr oft wiederholte Fractionirung erhalten wurde. Ich benutzte die Fraction 155—159^o. Je 10 g derselben wurden mit der entsprechenden molekularen Menge Formaldehyd (in 40-procentiger Lösung) in Röhren eingeschmolzen und 10—12 Stunden auf 135—140^o erhitzt. Nach dem Erkalten war ein ziemlich starker Druck vorhanden. Der Inhalt, der noch stark nach Lutidin roch, wurde in einen Kolben gespült und nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis der überschüssige Formaldehyd gänzlich übergetrieben war. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit wurde dann mit Natron stark alkalisch gemacht, wobei sich an der Oberfläche ein gelblich gefärbtes Oel abschied. Zwecks Isolirung und Reinigung desselben wurde der ganze Kolbeninhalt wiederholt tüchtig mit Chloroform ausgeschüttelt, und dieses, nachdem die Lösung über Kaliumcarbonat gut getrocknet war, abdestillirt. Die zurückbleibende Base wurde im luftverdünnten

¹⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien in diesen Berichten 32, 2385 eine ausführliche Abhandlung von Rimbach über die Mandelsäure, in welcher mit meinen Versuchen übereinstimmende Resultate angegeben sind.