

0.1460 g Sbst.: 0.3478 g CO<sub>2</sub>, 0.098 g H<sub>2</sub>O. — 0.0658 g Sbst.: 0.1572 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O. — 0.1976 g Sbst.: 10.8 ccm N (13°, 758 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 65.1, H 7.70, N 6.3.  
Gef. » 64.9, 65.1, » 7.45, 7.80, » 6.4.

Phenylacetsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.NH.CH<sub>2</sub>.COOH, entsteht beim gelinden Erwärmen des Esters mit 10-proc. Natronlauge. Längeres Kochen mit concentrirtem Alkali bewirkt Spaltung in Phenyl-essigsäure (Schmp. 76°) und Glykocoll. Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser in glänzenden Blättchen, die bei 136° schmelzen und in Ligroin fast unlöslich sind.

0.0966 g Sbst.: 5.5 ccm N (8°, 766 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 7.25. Gef. N 6.94.

Phenacetursäure findet sich in geringer Menge im Pferdeharn<sup>1)</sup>, von Hotter<sup>2)</sup> ist sie synthetisch dargestellt worden. Ihr Aethylester schmilzt nach Hotter etwas niedriger, bei 79°.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

## 298. A. Ladenburg und O. Bobertag: Ueber partielle Racemie.

(Eingegangen am 6. Mai 1903.)

Schon in mehreren Abhandlungen ist die Existenz partiell racemischer Verbindungen von dem Einen von uns zu beweisen versucht worden<sup>3)</sup>, und wenn auch die Gegner dieser Ansicht neuerdings nicht weiter ihren Standpunkt öffentlich vertheidigt haben, so erschien es doch angezeigt, durch Versuche neue positive Beweise für die Bildung partiell racemischer Körper beizubringen.

Nun ist die Behauptung einer partiellen Racemie zuerst bei dem  $\beta$ -Pipicolinbitartrat aufgestellt worden<sup>4)</sup>, und deshalb erschien es doppelt wichtig und interessant, gerade bei diesem Körper die Richtigkeit jener Ansicht zu prüfen und event. zu bestätigen.

Damals war bei der Krystallisation auf dem Wasserbade ein Salz erhalten worden, welches bei der Zerlegung eine inactive Base gab, während durch Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur ein Bitartrat gewonnen wurde, aus dem optisch actives  $\beta$ -Pipicolin dargestellt werden konnte. Deshalb wurde das erstere Salz als ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 3010 [1884].    <sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 38, 98.

<sup>3)</sup> Ladenburg und Herz, diese Berichte 31, 524 und 937 [1898].  
Ladenburg und Doctor, diese Berichte 31, 1969 [1898] und 32, 50 [1899].

<sup>4)</sup> Ladenburg, ibid. 27, 75 [1894].

partiell racemisches betrachtet, wenn auch diese Bezeichnung damals noch nicht gebraucht wurde.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche von Bobertag ausgeführt wurden, bezwecken erstens eine genaue Untersuchung der drei in Betracht kommenden Salze — des partiell racemischen und der beiden gespaltenen Einzelsalze —, zweitens den Nachweis einer Umwandlungstemperatur.

Es wurde zunächst eine Probe des  $\beta$ -Pipicolins zur Herstellung einer Bitartratlösung verwendet, die bei  $50^{\circ}$  langsam eingedampft wurde. Das ausgeschiedene Salz lieferte, durch Kali wieder zerlegt, eine Base, die, im Polarisationsapparate geprüft, vollkommen inactiv war. Nunmehr wurde eine zweite Lösung von Bitartrat bei  $35^{\circ}$  zur Krystallisation stehen gelassen: es schieden sich nach einigen Tagen Krystalle ab, aus denen eine Base freigemacht wurde, die sich als schwach linksdrehend erwies.

Um den Nachweis führen zu können, dass das bei höherer Temperatur erhaltene Salz partiell racemisch ist, stellten wir zunächst das  $d$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat her, das bei der eben erwähnten Spaltung nicht zur Abscheidung gelangt. Und zwar erreichten wir dies auf dem Wege, dass zuerst das saure linksweinsaure  $d$ - $\beta$ -Pipicolin dargestellt, aus diesem die Base isolirt und diese wiederum mit Rechtsweinsäure zusammengebracht wurde.

Die drei Salze, das bei  $50^{\circ}$  und die zwei bei niedrigerer Temperatur erhaltenen, unterscheiden sich nun zunächst schon durch ihr Aeusseres von einander: das Erste bildet eine zusammenhängende Masse von winzigen Kryställchen; das  $l$ -Pipicolinsalz scheidet sich in schönen, derben Nadeln, das  $d$ -Pipicolinsalz in flacheren Krystallen ab.

Die Schmelzpunkte der Salze sind folgende:

$r$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat:  $144-146^{\circ}$ ,

$l$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat:  $170-172^{\circ}$ ,

$d$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat:  $76-78^{\circ}$ .

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurden das  $r$ - und das  $l$ -Pipicolinsalz auf etwa  $110^{\circ}$ , das  $d$ -Pipicolinsalz auf etwa  $70^{\circ}$  im Trockenschrank bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Bei höheren Temperaturen fand keine Gewichtsabnahme mehr statt, es trat lediglich Zersetzung unter Braunfärbung ein. — Es krystallisiren:

I.  $r$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat ohne  $H_2O$ ,

II.  $l$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat mit 1 Mol.  $H_2O$ ,

III.  $d$ - $\beta$ -Pipicolinbitartrat mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ ,

wie die folgenden Analysen zeigen:

Ber.  $H_2O$  I. 0.0, II. 6.7, III. 3.4.

Gef. » I. 0.0, II. 6.6, 6.7, III. 3.6, 3.5.

Ferner wurden die spezifischen Gewichte der krystallwasserhaltigen sowohl wie der krystallwasserfreien Salze bestimmt, und zwar mittels Benzol im Pyknometer, nachdem festgestellt war, dass die Salze in Benzol völlig unlöslich sind. Es ergab sich für die krystallwasserfreien Salze:

*r*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 1.285,  
*l*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 1.219,  
*d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 1.318;

für die krystallwasserhaltigen Salze:

*r*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: — ,  
*l*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 1.271,  
*d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 1.420.

Weiterhin wurde die Löslichkeit der beiden gespaltenen Salze in Alkohol bei mehreren Temperaturen bestimmt. Hierbei ergab sich Folgendes:

100 Theile Alkohol lösen bei 27°:

*l*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 5.21,  
*d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 10.30 Theile;

bei 48°:

*l*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 11.86,  
*d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 24.01 Theile.

Endlich sei noch erwähnt, dass auch aus einer Lösung eines genau äquimolekularen Gemenges der beiden Einzelsalze auf dem erwärmten Wasserbade wieder die partiell racemische Verbindung auskrystallisirt.

Aus allen diesen Untersuchungen geht nun mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit hervor, dass das bei höherer Temperatur erhaltene Salz nicht ein Gemisch äquimolekularer Mengen von *l*- und von *d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat sein kann, wie es wegen der Inaktivität der daraus regenerirten Base der Fall sein müsste, wenn kein chemisch einheitliches Individuum, eine partiell racemische Verbindung, vorliegen sollte. Vielmehr erscheint es richtiger, anzunehmen, dass hier eine solche vorliegt, die also bei einer Temperatur oberhalb 35° unter Wasseraufnahme eine Spaltung erfährt.

Zum Beweise dieser Auffassung erschien eine genaue Ermittlung der Umwandlungstemperatur geeignet, und diese geschah durch die tensimetrische Bestimmungsmethode mittelst des Bremer-Fro wein- schen Differentialtensimeters. Da im vorliegenden Falle die racemische Verbindung ohne Wasser, die gespaltenen Einzelsalze beide mit Wasser krystallisiren, so kam es hier darauf an, Tensionsgleichheit herzustellen zwischen der gesättigten Lösung des partiell racemischen Salzes

einerseits und dem bei der Umwandlung frei werdenden Krystallwasser des äquimolekularen Gemenges der beiden Einzelsalze andererseits. Im Umwandlungspunkt wird dann nur die Tension des freien Wassers gemessen.

Nachdem das Tensimeter genau der von van't Hoff gegebenen Vorschrift gemäss gefüllt worden war, wurde die Erwärmung in einem gläsernen Thermostaten vorgenommen, wobei folgende Tensionsdifferenzen beobachtet wurden:

35 <sup>0</sup>	16 mm	37 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>	5 mm
35 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>	14 $\frac{1}{2}$ »	38 <sup>0</sup>	3 »
36 <sup>0</sup>	11 »	38 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>	1 »
36 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>	9 »	39 <sup>0</sup>	0 »
37 <sup>0</sup>	6 $\frac{1}{2}$ »	39 $\frac{1}{2}$ <sup>0</sup>	0 »

Tensionsgleichheit war bei 39<sup>0</sup> eingetreten; in diesem Punkte liegt also die Umwandlungstemperatur<sup>1)</sup>.

Zur Controlle des so erhaltenen Resultates führten wir noch einige Löslichkeitsbestimmungen bei 39<sup>0</sup> aus, wobei von der Erwägung ausgegangen wurde, dass bei der Umwandlungstemperatur gleiche Löslichkeit vorhanden sein muss: 1. für das racemische Salz; 2. für das Gemisch der beiden gespaltenen Einzelsalze; 3. für das racemische Salz unter Zusatz des einen; 4. des anderen Einzelsalzes. — Die demgemäss von uns angestellten Versuche hatten folgendes Ergebniss:

100 Theile Alkohol lösen bei 39<sup>0</sup>:

1. *r*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 20.02 Theile,
2. Gemisch von *l*- und von *d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 19.90 Theile,
3. *r*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat unter Zusatz von *l*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 20.07 Theile,
4. *r*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat unter Zusatz von *d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat: 20.09 Theile.

Hierdurch wird das obige Resultat bestätigt, dass bei 39<sup>0</sup> Zerfall des *r*- $\beta$ -Pipicolinbitartrates in das *l*- und das *d*- $\beta$ -Pipicolinbitartrat eintritt.

Leider wurde versäumt, die Bestimmung weiter zu führen, um die Umkehr des Zeichens zu constatiren. Doch ist die Umwandlungstemperatur durch die Löslichkeitsversuche sichergestellt. L.