

Die nähere Untersuchung ergab nun zunächst, dass die Benzoylverbindung aus dem *l*-Phenyläthylamin nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 125.5°, zeigte, während derjenige der Racemverbindung unverändert blieb. Ferner aber zeigte sich, als verschiedene Lösungen des *l*-Benzoyl-phenyläthylamins im Polarisationsapparat untersucht wurden, dass diese Verbindung nur in äthylalkoholischer Lösung, besonders in verdünnter, ein äußerst geringes, in anderen Lösungsmitteln aber ein recht beträchtliches Drehungsvermögen besitzt. Die folgende Tabelle gibt über unsere Beobachtungen eine Uebersicht.

Lösungsmittel	c	$\alpha_D(1=2)$	$[\alpha]_D$
Benzol . . . . .	3.005 g	- 2.40°	- 39.9°
Chloroform . . . . .	10.025 »	- 2.97°	- 14.8°
Propylalkohol abs. . . . .	5.05 »	- 0.4°	- 4.0°
Aethylalkohol » . . . . .	4.78 »	+ 0.03°	+ 0.3°
» » . . . . .	10.25 »	+ 0.31°	+ 1.54°
Methylalkohol . . . . .	10.285 »	+ 1.49°	+ 7.24°
» . . . . .	5.142 »	+ 0.86°	+ 8.36°

### 131. W. Marckwald und David M. Paul:

#### Ueber die Umwandlung von Racemkörpern in die optisch-activen Verbindungen.

(Aus dem II. chem. Universitätslaborat. zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1904 von Hrn. W. Marckwald.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar 1905.)

Bekanntlich lassen sich viele optisch-active Verbindungen durch Erhitzen racemisiren. Pasteur<sup>1)</sup> hat diese Erscheinung zuerst beobachtet, als er *d*-weinsaures Cinchonin einige Stunden auf 165—175° erhitzte, dabei wandelt sich die *d*-Weinsäure in Traubensäure um. Später zeigte sich, dass auch beim Erhitzen der *d*-Weinsäure für sich Racemisirung erfolgt.

van 't Hoff hat dann in seinem klassischen Werke »Lagerung der Atome im Raum« gezeigt, dass die stereochemische Hypothese sich mit solchen Racemisirungen abzufinden weiss, indem sie die Vorstellung zulässt, dass Platzwechsel zwischen den am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Radicalen eintritt. Sie erfordert aber,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 37, 162 [1853].

dass der Gleichgewichtszustand stets dann eintritt, wenn von den Molekülen der Rechts- und Links-Form die gleiche Zahl entstanden ist, also die Racemisirung eine vollkommene ist.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass es bis zu einem gewissen Grade möglich ist, den Vorgang der Racemisirung umzukehren. Gerade unter solchen Umständen, unter denen Pasteur die überhaupt erste Racemisirung durchgeführt hat, gelingt es auch, eine racemische Säure zu activiren. Gleichwohl steht unsere Beobachtung mit der stereochemischen Hypothese keineswegs im Widerspruch, sondern liess sich im Gegentheile voraussehen.

Wenn wir eine optisch active Verbindung mit den Radicalen a, b, c, d am asymmetrischen Kohlenstoffatom auf die Racemisirungstemperatur erhitzen, so muss allerdings aus thermodynamischen Gründen Gleichgewicht bestehen, wenn von den beiden gleich begünstigten Formen:



gleiche Mengen gebildet sind. Anders liegen die Verhältnisse aber, wenn in einer Verbindung mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen beim Erhitzen Platzwechsel der Radicale nur an dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgt. Die entstehenden Moleküle von der Form:



sind nicht spiegelbildisomer, also auch nicht gleich begünstigt. Daher wird das Mengenverhältniss, in welchem die beiden Molekülarten beim Gleichgewicht stehen, von der Natur der Radicale abhängig sein. Diese Verhältnisse sind besonders durch zahlreiche Untersuchungen E. Fischer's in der Zuckergruppe klargelegt worden, welche zeigten, dass beim Erhitzen von Säuren der allgemeinen Form  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot[\text{CH}(\text{OH})]_n\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  nur diejenigen Radicale ihre Plätze wechseln, welche an dem mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom haften. Dabei entstehen dann zwei raumisomere Säuren in ungleichen Mengen.

Ganz analoge Verhältnisse walten nun ob, wenn das Alkaloëdsalz einer optisch-activen Säure auf die Racemisirungstemperaturen der Letzteren erhitzt wird. Diese liegt besonders niedrig bei allen  $\alpha$ -Oxysäuren; deshalb haben wir begonnen, an solchen die Erscheinungen zu studiren. Anstatt aber von dem Alkaloëdsalze einer optisch-activen Säure auszugehen, erschien es zunächst bequemer und theoretisch be-

deutsamer, eine racemische Säure mit der äquimolekularen Menge eines Alkaloïdes zu verschmelzen. Daher wurde *r*-Mandelsäure mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge wasserfreien Brucins im Oelbade 10 Stdn. lang auf 150–160° erhitzt. Die Schmelze wurde in heissem Wasser gelöst, die Mandelsäure durch Schwefelsäure freige-  
 macht und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Säure wurde in Wasser gelöst und die Lösung im Polarisationsapparate geprüft. Die Säure erwies sich als optisch-activ. Ihre spezifische Drehung betrug  $[\alpha]_D = + 0.6^\circ$ .

Wegen der Geringfügigkeit des beobachteten Drehungsvermögens erschien es wünschenswerth, die aus der *r*-Mandelsäure gebildete *d*-Säure rein abzuschneiden. Zu dem Zweck wurden 90 g der racemischen Säure in der geschilderten Weise verarbeitet und aus dem Umlagerungsproduct die *d*-Mandelsäure nach dem von Marckwald und Mc Kenzie<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren von der *r*-Säure getrennt. So liessen sich einige Decigramm völlig reiner Mandelsäure vom Schmp. 132–133° und dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{26} = + 149.1^\circ$  gewinnen.

Die Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgeführt werden. Es sollen insbesondere die Alkaloïde, die zur Salzbildung herangezogen werden, und die Säuren variirt werden. Ferner soll versucht werden, experimentell zu beweisen, was die oben gegebenen theoretischen Darlegungen offenbar erfordern, dass auch aus *l*-Mandelsäure durch Erhitzen mit Brucin bis zum Eintritt des Gleichgewichtes eine rechtsdrehende Säure erhalten wird.

### 132. Arthur Rosenheim und Paul Frank: Ueber Salze des Zirkoniums.

(Eingegangen am 13. Februar 1905.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Im Anschluss an frühere Versuche über die Salze des vierwerthigen Titans<sup>2)</sup> und Thoriums<sup>3)</sup> sind wir seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Verbindungen des Zirkoniums beschäftigt.

Eine Reihe neuerer Veröffentlichungen, so besonders die Arbeiten von Mandl<sup>4)</sup> über complexe Zirkonsalze und aus allerneuester Zeit die interessanten Beobachtungen von Ruer<sup>5)</sup> veranlassen uns haupt-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **32**, 2134 [1899].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **26**, 239.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 977 [1900]; Zeitschr. für anorgan. Chem. **35**, 425.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **37**, 252.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **42**, 86; **43**, 282.