

Ber. C 83.16, H 7.00, Si 9.84.

Gef. C I. 82.24, II. 82.08, III. 82.13, IV. —, V. —.

» H » 6.91, » 6.96, » 7.04, » —, » —.

» Si » — » — » — » 9.91, » 9.71.

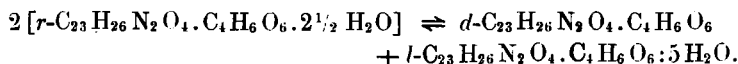
Schließlich spreche ich meinem Assistenten Dr. Plöcker, der mich bei dieser Untersuchung sehr tatkräftig unterstützte, meinen besten Dank aus.

309. Albert Ladenburg und Leo Fischl: Über partielle Racemie. (VI. Mitteilung¹⁾).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. April 1907.)

Einen neuen Fall von partieller Racemie liefert das saure traubensaure Brucin. Wenn man auf 1 Mol. Traubensäure 1 Mol. Brucin nimmt und das Alkaloid in eine heiße, wäßrige Lösung der Säure einträgt, so krystallisiert beim Erkalten ein Salz aus, dessen Säure sich bei der Untersuchung als optisch inaktiv erweist. Sobald jedoch die Temperatur, bei welcher das Auskrystallisieren vor sich gehen soll, über 50° gesteigert wird, erhält man ein Salz von anderem Habitus als das frühere, dessen Säure die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach links dreht. Man muß also annehmen, daß unterhalb 50° der Racemkörper, d. h. saures traubensaures Brucin, oberhalb 50° die beiden optisch-aktiven Komponenten, also saures *d*-weinsaures Brucin und saures *l*-weinsaures Brucin beständig sind. Das neue Salz (saures traubensaures Brucin) haben wir nunmehr näher untersucht, um seine Eigenschaften mit denen des sauren *d*-weinsauren Brucins und des sauren *l*-weinsauren Brucins zu vergleichen. Die Krystallwasserbestimmung ergab 2½ H₂O. Demnach ist dem Salz die Formel C₂₃H₂₆N₂O₄·C₄H₆O₆ + 2½ H₂O zuzuschreiben, was auch die Elementaranalyse bestätigt hat. Nach Pasteur²⁾ krystallisiert das saure *l*-weinsaure Brucin mit 5 H₂O, das saure *d*-weinsaure Brucin ohne H₂O. Demnach zerfällt das Racemat bei der Umwandlungstemperatur nach folgender Gleichung in seine Komponenten:



¹⁾ Die ersten 5 Mitteilungen finden sich in diesen Berichten **31**, 524, 937, 1969 [1898]; **32**, 50 [1899] und **36**, 1649 [1903].

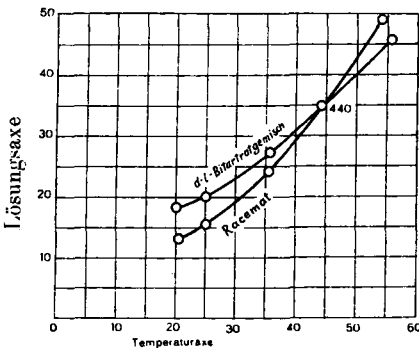
²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] **38**, 470.

Daß kein äquimolekulares Gemenge der beiden Bitartrate vorliegt, zu welcher Ansicht vielleicht der Krystallwassergehalt des Racemats führen kann, ist durch verschiedene Versuche festgestellt worden. So durch das spezifische Gewicht der drei Salze, ferner auch durch ihre Löslichkeit in Wasser bei 20°, 25°, 35°, 44°, 56°, die in allen diesen Fällen ungleich war, was der Annahme eines äquimolekularen Gemenges widerspricht.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur, bei welcher der oben erwähnte Zerfall stattfindet, konnte nur die Löslichkeitsmethode angewendet werden. Die dilatometrische Methode versagte infolge der Trägheit der Umwandlung. Die übrigen Methoden waren zum Teil infolge des Fehlens des Freiwerdens von Krystallwasser bei der Umwandlung unbrauchbar. Mit Hilfe der Löslichkeitsmethode konnte die Umwandlungstemperatur bei 44° liegend gefunden worden, denn es wurden folgende Resultate erhalten:

100 Teile Wasser lösen:

bei 20°	<i>d</i> L-Bitartratgemisch	1.986 Teile,
	Racemat	1.411 »
bei 25°	<i>d</i> L-Bitartratgemisch	2.177 »
	Racemat	1.638 »
bei 35°	<i>d</i> L-Bitartratgemisch	2.860 »
	Racemat	2.539 »
bei 44°	<i>d</i> L-Bitartratgemisch	3.628 »
	Racemat	3.629 »
bei 56°	<i>d</i> L-Bitartratgemisch	4.638 »
	Racemat	4.983 »



Es schneiden sich also bei 44° die Löslichkeitskurven des Bitartratgemisches und des Racemats¹⁾. Die zweite Bedingung für Umwandlungstemperatur, daß das Racemat unter Zusatz des *d*- oder *l*-Bitartrats in seiner Löslichkeit gleichbleibt, ist ebenfalls erfüllt worden.

¹⁾ Wenn hier von der Löslichkeit des Racemats die Rede ist, so ist dabei von der geringen Zersetzung, die dasselbe unterhalb der Umwandlungstemperatur (im Umwandlungsintervall) erleidet, abgesehen.

100 Teile Wasser lösen bei 44°

<i>d</i> -l-Bitartratgemisch	3.626 Teile
Racemat	3.628 »
Racemat + <i>d</i> -Bitartrat	3.622 »
Racemat + <i>l</i> -Bitartrat	3.630 »

Auch in neutraler Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur die Traubensäure durch Brucin nicht in ihre Komponenten gespalten. Vielmehr erhält man ein schön krystallisiertes Salz, dessen Säure vollkommen inaktiv ist. In diesem Falle ließ sich die Umwandlungstemperatur nicht finden, da sowohl bei Temperaturen bis 100° und auch bei tiefen Temperaturen eine Spaltung der Traubensäure nicht erhalten wurde, wahrscheinlich liegt aber hier auch ein partiell racemisches Salz vor. Die Krystallwasserbestimmung ergab 9 H₂O. Somit lautet die Formel des Salzes: (C₂₃H₁₆N₂O₄)₂C₄H₆O₆ + 9H₂O.

Die beiden Tartrate zeigen folgenden Krystallwassergehalt¹⁾:

<i>d</i> -Brucintartrat + 5½ H ₂ O (auch 8 H ₂ O)
<i>l</i> -Brucintartrat + 14 H ₂ O.

Gleichzeitig dürfte wohl ein Irrtum berichtigt werden, der sich in die Literatur eingeschlichen hat. Landolt²⁾ schreibt nämlich, daß Pasteur bereits die Traubensäure sowohl in saurer wie in neutraler Lösung mit Brucin gespalten habe und verweist auf Ann. Chim. Phys. [3] 38, 472. Beim Nachschlagen dieser Stelle ergab sich jedoch, daß Pasteur nur die Salze dargestellt hatte, die die beiden Weinsäuren mit Brucin bilden, von einer Spaltung der Traubensäure ist keine Rede. Es ist höchstwahrscheinlich anzunehmen, daß es Pasteur nicht gelungen ist, die Traubensäure mit Brucin zu spalten. Die Ursache liegt eben in dem partiell-racemischen Charakter des Salzes³⁾.

1) Ann. Chim. Phys. [3] 38, 472.

2) Über das optische Drehungsvermögen.

3) Die in diesen Berichten 40, 943 [1907] sich findende Anmerkung, die offenbar eine Berichtigung ist für den nicht haltbaren Satz (diese Berichte 39, 572 [1906]), wo Hr. E. Fischer alle partiell racemischen Körper als Mischkrystalle auffaßt, bedarf insofern einer Ergänzung, als den von mir entdeckten partiell racemischen »Salzen« eine Bedeutung für die allgemeine Chemie zukommt, denn erst durch sie ist eine Erklärung für die wichtigste Spaltmethode von Racemkörpern möglich geworden. Ladenburg.