

**176. A. Ladenburg: Bemerkungen zu meiner Abhandlung:  
Beiträge zur Chemie des Siliciums.**

(Eingegangen am 12. März 1908.)

Hr. Kipping hat mich brieflich darauf aufmerksam gemacht, daß die von mir für das trisulfonsaure Bariumsalz des Triphenylsilicols mitgeteilten Analysen nicht für die Existenz desselben beweisend seien, da keine Siliciumbestimmungen vorlägen, und die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen annähernd auch auf benzolsulfonsaures Barium stimmten<sup>1)</sup>.

Ich habe deshalb den Gegenstand wieder aufgenommen, und die Darstellung der Säure in der Kälte ausgeführt, um die Zersetzung des Triphenylsilicols möglichst zu vermeiden, doch habe ich mich überzeugen müssen, daß stets Benzol-sulfonsäure gebildet wird, von der die Sulfosäure des Silicols nur schwer zu trennen ist. Immerhin ist es mir gelungen, ein Bariumsalz zu erhalten, welches 3.3 % Si ergab, während 3.9 % Si von der Formel verlangt werden. Das Salz war also annähernd rein<sup>2)</sup>, doch gelingt es nicht immer, so reine Säure zu erhalten.

Weiter habe ich zu bemerken, daß auch Hr. Dilthey<sup>3)</sup> eine gute Methode zur Darstellung des Triphenylsilicols beschrieben hat, auf die er mich brieflich aufmerksam machte.

**177. A. Ladenburg und W. Herrmann: Über partielle  
Racemie.**

(7. Abhandlung.)

[Mitgeteilt von A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 12. März 1908.)

Schon vor längerer Zeit, 1894<sup>4)</sup>, habe ich das Tetrahydrochinaldin mittelst Weinsäure gespalten, und die *d*-Base isoliert. Dieser Versuch sollte jetzt wiederholt werden. Dabei wollte es aber durchaus nicht gelingen, eine ebenso stark drehende Base wie damals zu gewinnen, es blieb immer eine Differenz von einigen Graden, und dies brachte

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **40**, 2274 [1907].

<sup>2)</sup> Die Kieselsäure wurde nach der Fällung des Bariums durch Ammoniumcarbonat, Eindampfen und Glühen, durch Abrauchen mit Salzsäure bestimmt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 1139 [1904].

<sup>4)</sup> Ladenburg, diese Berichte **27**, 78 [1894].

mich auf den Gedanken, daß hier ein Fall von partieller Racemie vorliegen könne.

Es wurden deshalb Versuche bei höherer Temperatur gemacht, und in der Tat zeigte sich, daß man durch Krystallisation auf dem schwach erwärmten Wasserbad Salze abscheiden konnte, die bei der Zerlegung eine Base lieferten mit dem Drehungswinkel  $3.5^\circ$ , während früher für die reine *d*-Base  $58^\circ 35'$  angegeben worden war.

Dies schien die oben ausgesprochene Vermutung zu bestätigen. Deshalb wurden jetzt die Bemühungen darauf gerichtet, ein Salz zu erhalten, dessen Base ganz inaktiv ist. Dies ist erst nach wochenlangen Versuchen möglich geworden, und zwar durch Anwendung sehr konzentrierter, auf  $60\text{--}63^\circ$  erhitzter Weinsäurelösungen und Vermischen derselben mit auf die gleiche Temperatur erhitztem Hydrochinaldin. So wurde schließlich ein krystallinischer Brei erhalten, der rasch erhärtete und bei der Zerlegung eine ganz inaktive (racemische) Base enthielt.

Es mußte nun der Nachweis versucht werden, daß dieses Salz partiell racemisch und nicht etwa ein Gemenge gleicher Mengen von *d*- und *l*-Hydrochinaldinbitartrat sei.

Zu diesem Zweck handelte es sich zunächst um die Gewinnung von möglichst reinem *l*-Tetrahydro-chinaldin. Dasselbe wurde aus den Mutterlauge des *d*-Hydrochinaldinbitartrats mittelst *l*-Weinsäure dargestellt. Das zunächst erhaltene Salz wurde umkrystallisiert, bis es den schon früher (l. c.) und auch jetzt für *d*-Hydrochinaldinbitartrat gefundenen Schmelzpunkt von  $90\text{--}91^\circ$  erreicht hatte. Die daraus dargestellte Base zeigte im Dezimeterrohr den Drehungswinkel

$$\alpha_D = -50.38^\circ.$$

Ein nahezu gleicher Drehungswinkel wurde auch für die *d*-Base gefunden, nämlich

$$\alpha_D = +50.58^\circ.$$

Nun wurden zunächst aus den 3 Basen die *d*-Bitartrate hergestellt und deren Schmelzpunkte, spezifische Gewichte und Krystallwassergehalt resp. Zusammensetzung bestimmt.

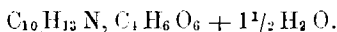
Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben folgende Werte:

Für <i>r</i> -Hydrochinaldinbitartrat		$72\text{--}73^\circ$
» <i>d</i> -	»	$90\text{--}91^\circ$
» <i>l</i> -	»	$62\text{--}63^\circ$ .

Die spezifischen Gewichte bei  $18.5^\circ$  sind die folgenden:

Für <i>r</i> -Hydrochinaldinbitartrat		1.310
» <i>d</i> -	»	1.344
» <i>l</i> -	»	1.314.

Die Analyse des *r*-Tetrahydrochinaldinbitartrats führt zur Formel:



0.1188 g Subst.: 0.2265 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 51.81, H 6.88.

Gef. » 52.00, » 6.72.

Das Salz der  $\alpha$ -Base hat die Formel C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O.

Ber. C 53.29, H 6.7.

Gef. » 53.61, » 6.7.

Das Salz der *l*-Base hat die Formel C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 1 $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O.

0.1178 g Subst.: 0.2234 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 51.81, H 6.88.

Gef. » 52.2, » 7.23.

Schon diese Daten sprechen für ein partiell racemisches Salz. Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur wurde die tensimetrische Methode gewählt, da Löslichkeitsbestimmungen wegen der leichten hydrolytischen Spaltung, die elektrische Methode wegen der Trägheit der Umwandlung nicht zu Resultaten führte, und die dilatometrische Methode versagte.

Zur Ausführung der tensimetrischen Methode wurde wie meist das Bremer-Frowein'sche Differentialtensimeter benutzt. Die Füllung geschah in der üblichen Weise. In die eine Kugel wurden 3 g partiell racemisches Salz gebracht, dem etwas Krystallwasser entzogen worden war, in die andere Kugel wurde ein genau äquimolekulares Gemisch der beiden Komponenten gebracht, dem wenig Wasser zugesetzt war. Das Erhitzen geschah in einem gläsernen Thermostaten. Zunächst wurde rasch erwärmt, von 53° an sehr langsam. Dabei wurden die in der untenstehenden Tabelle verzeichneten Beobachtungen gemacht:

Temperatur	Tensionsdifferenz	Temperatur	Tensionsdifferenz
55°	8.9 Einheiten	57.5	5.5 Einheiten
55.5°	8.5 »	58°	4.8 »
56°	8 »	58.5°	2.9 »
56.5°	7.6 »	59°	0 »
57°	7.1 »	59.5	0 »

Da bei 59° Tensionsgleichheit eingetreten ist, so ist dies die Umwandlungstemperatur.

Zur Kontrolle wurde ein von van 't Hoff angegebener Versuch ausgeführt. Da bei der Verwandlung in das Racemat eine Wasseraufnahme von  $\frac{1}{2}$  Mol. stattfindet, so muß beim Vermischen äquimolekularer Mengen der Tartrate der *d*- und *l*-Base mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser und Erwärmen auf 60° Umwandlung eintreten und das vorher feuchte Salz staubtrocken werden.

Ein äquimolekulares Gemenge der Einzelsalze, etwa 6 g, wurde mit 0.1 g Wasser sorgfältig verrieben, in ein gut verschlossenes Fläschchen gefüllt und etwa 36 Stunden auf 59—60° erwärmt. Es war alsdann völlig staubtrocken und zeigte den Schmp. 70—72°, der sehr gut mit dem oben angegebenen Schmelzpunkt des  $\gamma$ -Hydrochinaldinbitartrats übereinstimmt.

Wenn nun auch, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, der im Eingang dieser Abhandlung mitgeteilte Gedankengang zu richtigen Schlußfolgerungen geführt hat, so erscheint er mir dadurch doch noch nicht erwiesen. Man kann allerdings annehmen, daß beim Zusammenbringen von  $d$ -Weinsäure mit  $\alpha$ -Hydrochinaldin zunächst das partiell racemische Salz entsteht, welches sich aber, da es sich jenseits der Umwandlungstemperatur befindet, alsbald in die Einzelsalze zerlegt. Diese Zerlegung wird um so langsamer vor sich gehen, je mehr man sich der Umwandlungstemperatur nähert, und es wäre daher immerhin möglich, daß das geringere Drehungsvermögen der bei höherer Temperatur auskrystallisierenden Salze in dieser Weise erklärt werden könnte. Wahrscheinlich finde ich es aber nicht.

Plausibler ist die Annahme, daß die Löslichkeiten der beiden Einzelsalze bei höherer Temperatur einander näher kommen, so daß das auskrystallisierende Salz bei höherer Temperatur mehr von der leichter löslichen Komponente enthält und dadurch weniger aktiv ist. Leider haben die Eigenschaften der Salze nicht gestattet, Löslichkeitsbestimmungen zu machen und eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten zu treffen.

---

**178. Ludwig Knorr und Heinrich Hörlein:**  
**Über die Produkte der Hydrolyse des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorokodids.**  
**XVIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von**  
**Ludwig Knorr.**

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. Februar 1908.)

Das Alkoholhydroxyl im Kodein läßt sich nach älteren Erfahrungen leicht durch Halogen ersetzen. Matthiessen und Wright<sup>1)</sup> erhielten ein amorphes, nicht näher untersuchtes Chlorokodid durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kodein bei 100°; Vongerichten<sup>2)</sup> bediente sich des Phosphorpentachlorids zur Darstellung

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. 7, 371 [1870].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 210, 105 [1881].