

einheitliche Valenz darin nicht feststellen. Es konnte aber der Nachweis geliefert werden, daß die blaue Lösung kolloiden Charakter hat.

Sie wurde im Vakuum (mit Capillare und ausgeschaltetem Kohlen-säure-Apparat) vorsichtig eingedampft, wobei eine feuchte blaue Masse im Kolben zurückblieb, die durch ein Asbestfilter filtriert werden konnte. Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure wurde sie wiederum in Lösung gebracht, daraus jedoch durch Ammoniumchlorid vollständig ausgeflockt. Das erhaltene Niobblau hat äußerlich Ähnlichkeit mit dem bekannten Molybdänblau.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die niederen Oxydationsstufen des Niobs hinsichtlich ihrer Salzbildung weniger dem Vanadin und Titan, als den Elementen der sechsten Gruppe folgen, wenn sie auch in den Reduktionswirkungen denen des dreiwertigen Titans und Vanadins auffallend ähneln. Diese Ähnlichkeit tritt besonders gegenüber Kupfer- und Gold-Lösungen zutage. Im letzteren Falle kommt noch hinzu, daß Niobsäure anscheinend Formen annehmen kann, die wie Titan- und Zinnsäure kolloides Gold adsorbieren.

Durch das Erscheinen der Arbeit von Ott wurde ich der Mühe enthoben, die genannten Versuche zur Valenzbestimmung fortzusetzen. Dagegen sollen demnächst Versuche zur Reduktion des Niobpentachlorids durch Wasserstoff ausgeführt werden. Bei obiger Arbeit hatte ich mich zuletzt auch der Mithilfe des Hrn. Dr. Schulze zu erfreuen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

123. Otto Rothe: Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Racemisation.

[Aus dem Laborat. f. Organ. Chemie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 14. Februar 1914.)

Viele optisch-aktive Verbindungen erleiden in der Hitze eine Racemisierung oder allgemeiner Inaktivierung (*d*-Weinsäure → Traubensäure und Mesoweinsäure).

Van't Hoffs Lehre erklärt zwar Anfangs- und Endzustand, sagt jedoch nichts über den Mechanismus des Vorgangs aus.

Die also offene Frage nach dem Wesen der Racemisation erfuhr dadurch eine neue Beleuchtung, daß Emil Fischer¹⁾ und Alfred Werner²⁾ den von Walden³⁾ entdeckten Konfigurations-

¹⁾ A. 381, 123 [1911].

²⁾ B. 44, 873 [1911].

³⁾ B. 28, 2772 [1895].

Andrerseits beschleunigen nach den Angaben der Literatur¹⁾ Alkalien die Racemisation von Carbonsäuren mit einem dem Carboxyl benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatom, z. B. die der Mandelsäure:



Diese beiden Tatsachen führen auch bei solchen Carbonsäuren zur Annahme einer Enolbildung:



zur Erklärung der Racemisation. Für diese Folgerung sehe ich eine besondere Stütze darin, daß sich die Umlagerungen der Monocarbonsäuren der Zuckerreihe unter Einfluß von Pyridin und Chinolin auf das α -Kohlenstoffatom beschränken.

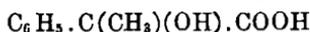
Die Berechtigung dieses Analogieschlusses läßt sich experimentell prüfen.

Eine am α -Kohlenstoff dreimal substituierte Säure dürfte sich nicht mehr unter dem Einfluß von Alkalien racemisieren²⁾, da ihr das zur Enolbildung erforderliche bewegliche Wasserstoffatom fehlt.

Für meine Untersuchung habe ich als Vertreter der racemisierbaren Carbonsäuren Mandelsäure, als Vertreter der nicht mehr racemisierbaren α -Methyl-mandelsäure (Atrolactinsäure) gewählt³⁾.



Mandelsäure



α -Methyl-mandelsäure (Atrolactinsäure).

Das Experiment hat gezeigt:

1. daß sich Mandelsäure bei 100° in wäßriger Lösung während 12 Stunden selbst in Gegenwart einer zur Neutralisation nicht oder nur knapp ausreichenden Menge Alkali nicht merklich racemisiert⁴⁾;
2. daß die Racemisation bei einem Überschuß sofort beginnt und durch einen größeren beschleunigt wird;
3. daß α -Methyl-mandelsäure unter denselben Bedingungen selbst bei Alkaliüberschuß beständig ist.

¹⁾ Z. B. Jungfleisch, C. r. 139, 56 [1904]; Herzog, H. 73, 240 und James und Jones, Soc. 101, 1158 [1912].

²⁾ Wie ja Dialkyl-acetessigester keine Enole mehr geben.

³⁾ Diese möglichst einfachen Beispiele wurden gewählt, um Komplikationen zu vermeiden. Auch gibt ihre nahe Verwandtschaft eine Gewähr für die aus dem Experiment gezogenen Schlüsse.

⁴⁾ Das beweist auch, daß die unter 2. angeführte Drehungsänderung nicht auf Anhydridbildung beruhen kann, wie bei Milch- und Glycerinsäure, deren Anhydride in der entgegengesetzten Richtung wie die Säuren drehen.

Somit glaube ich dem Vorgang folgende Formulierung geben zu sollen:



Bei der Umlagerung in das Enol verliert das α -Kohlenstoffatom seine Asymmetrie und damit seine Aktivität. Aus dem Enol bilden sich beide Antipoden zurück. Die Formel der Methyl-mandelsäure läßt erkennen, daß bei ihr eine solche Umlagerung nicht mehr möglich ist.

Für die in Pflanze und Tier sich abspielenden Vorgänge ist es wesentlich, daß Carbonsäuren nur schwer eine Enolisierung erleiden, sonst würden die zahlreichen Vertreter der optisch aktiven α -Oxy- und α -Aminosäuren in der für Lebensvorgänge so wesentlichen Aktivität¹⁾ nur vorübergehend beständig sein.

Experimentelles.

Die zu meinen Versuchen verwendete Mandelsäure habe ich nach dem Verfahren des D. R.-P. 85230, Kl. 12 dargestellt. Die Trennung in optische Antipoden erfolgte nach der Vorschrift von Mc Kenzie²⁾.

Zur Aufbewahrung der Säurelösungen habe ich Kölbchen aus Jenaer Glas benutzt, die durch Lauge nicht merklich angegriffen wurden.

Die Racemisierung der Säure wurde bei 100° verfolgt (Thermostat mit Vaseline-Füllung, Temperaturschwankung etwa 1/4 Grad). Die Ablesungen wurden im 2-dm-Rohr bei 20° gemacht.

Je 10 ccm einer ⁿ/₂-Säurelösung wurden mit wechselnden Mengen einer ⁶ⁿ/₂-Natronlauge versetzt und mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt.

<i>d</i> -Säure	Drehwinkel α		<i>l</i> -Säure	Drehwinkel α	
+ ccm Lauge	sofort	nach 12 Stdn.	+ ccm Lauge	sofort	nach 12 Stdn.
0.46	8.14°	8.10°	0.46	5.65°	5.65°
0.91	7.42°	7.42°	0.91	4.82°	4.82°
1.66 (1 Mol.)	6.66°	6.47°	1.66 (1 Mol.)	4.51°	4.42°
1.82	6.52°	6.02°	1.82	4.48°	4.07°
2.71	6.68°	4.02°	3.00	4.47°	2.82°

Diese Zahlen zeigen, daß unter dem Einfluß der Lauge eine Racemisierung erst dann bemerkbar wird, wenn die Säure neutralisiert ist, eine erhebliche Beschleunigung aber durch einen Überschuß an Lauge verursacht wird.

α -Methyl-mandelsäure (Atrolactinsäure) wurde hergestellt nach der Vorschrift von A. Spiegel³⁾ aus Acetophenon und nascie-

¹⁾ Fischer, H. 26, 85 [1898/99]. ²⁾ Soc. 75, 966 [1899].

³⁾ B. 14, 1352 [1881] und Tiemann und Köhler, B. 14, 1980 [1881].

render Blausäure. Auffallend ist, daß das einmal verwendete Acetophenon bessere Ausbeuten ergibt als frisches¹⁾.

Die Zerlegung der racemischen Säure bereitete Schwierigkeiten und gelang mit Hilfe des Chinidin-Salzes, wohl infolge seiner Schwerlöslichkeit, nur unvollkommen. Doch ist anzunehmen, daß bei Verwendung größerer Materialmengen wenigstens die eine der beiden Säuren rein zu erhalten sein wird.

30 g Säure wurden auf dem Wasserbade in 10 l Wasser gelöst und in diese Lösung 60 g Chinidin eingetragen. Nach mehrtägigem Stehen schied die heiß filtrierte Lösung eine reichliche Menge, 33 g, schöner, strahlig angeordneter Krystallnadeln ab.

Das Salz wurde zerlegt durch Eintragen in die berechnete Menge äther-überschichteter Schwefelsäure und ergab nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum 9 g einer wenig aktiven Säure. Beim Umkrystallisieren aus Benzol blieben die stärker drehenden Anteile in der Mutterlauge und konnten daraus mit Ligroin gefüllt werden. Ausbeute 3 g.

Da die Säure in Wasser ziemlich schwer löslich ist, wurden einmal 1.214 g in 18 ccm $n/5$ -Natronlauge gelöst, mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt, davon 10 ccm entnommen, mit 6 ccm Lauge versetzt und beide Teile wieder auf 20 ccm gebracht. Das andere Mal wurden 1.214 g Säure in 10 ccm n -Natronlauge gelöst, auf 40 ccm aufgefüllt und geteilt.

Die Lösungen waren also betreffs der Säure etwa $n/5$ wie die entsprechenden der Mandelsäure. Die ccm Lauge in der folgenden Tabelle sind umgerechnet auf eine $6n/2.5$ -Lauge, wie sie oben verwendet wurde.

<i>l</i> -Säure + ccm Lauge	Drehwinkel α	
	sofort	nach 30 Stdn.
0.75	0.58	0.55
1.25	0.66	0.63
		nach 11 Stdn.
2.08	0.63	0.63
		nach 24 Stdn.
2.08	0.69	0.67

¹⁾ Schmp. 93°.

0.1891 g Sbst.: 0.4248 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.5039 g Sbst. verloren im Vakuum über P₂O₅ bei 80° 0.0254 g H₂O.

C₉H₁₀O₃ + 1/2 H₂O. Ber. C 61.71, H 6.29, H₂O 5.14.
Gef. » 61.3, » 6.4, » 5.04.