

### 93. C. N. Riiber: Die Spaltung der Phenyl-glycerinsäure vom Schmp. 141° in ihre optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 7. April 1915.)

Es sind bekanntlich zwei isomere Phenyl-glycerinsäuren dargestellt worden. Die eine, bei 141° schmelzende Säure entsteht bei der Oxydation der gewöhnlichen Zimtsäure<sup>1)</sup>, die andere, bei 121° schmelzende Säure durch Oxydation der Allo-zimtsäure<sup>2)</sup>.

Die letztgenannte Säure haben Plöchl und Mayer<sup>3)</sup> in ihre optisch-aktiven Komponenten gespalten; dagegen gelang es ihnen durch kein Mittel, die bei 141° schmelzende Säure in ähnlicher Weise zu zerlegen.

Sie deuteten diese Ergebnisse so, daß die Säure 141° intramolekular (fast vollständig) kompensiert sei, also der Mesoweinsäure entspreche, während die Säure 121° der Traubensäure ähnlich räumlich angeordnet sei.

Gegen diese Auffassung ist eingewandt worden<sup>4)</sup>, daß die Konfiguration der beiden Säuren wegen ihrer Beziehung zu den beiden isomeren Zimtsäuren die umgekehrte sein muß, und daß übrigens eine Kompensation bei diesen Säuren überhaupt ausgeschlossen sei, weil die beiden ganz analog zusammengesetzten Zimtsäure-dibromide in ihre Komponenten gespalten worden sind<sup>5)</sup>.

Daß es ihnen nicht gelungen ist, die Säure 141° zu spalten, beweist nicht entscheidend, daß eine intramolekulare Kompensation vorliegt, da dies durch experimentelle Schwierigkeiten verursacht sein kann.

In der verflorenen Zeit habe ich mit einer ganzen Reihe von Verfahren diese Spaltung vergebens versucht, bis es endlich gelang, mittels Morphins in reinem Aceton die gewünschte Zerlegung zu erzielen.

Das maximale Drehungsvermögen betrug bei 20° für D-Licht 39.63°, während Plöchl und Mayer für die aus der racemischen Säure 121° dargestellten Komponente 31.08° angeben.

Da für die Allo-zimtsäure die *cis*-Anordnung, somit für die gewöhnliche Zimtsäure die *trans*-Anordnung bewiesen ist<sup>6)</sup>, so müssen

<sup>1)</sup> Fittig und Ruer, A. **268**, 27 [1892].

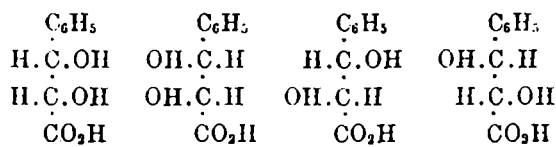
<sup>2)</sup> Riiber, B. **41**, 2411 [1908].    <sup>3)</sup> B. **30**, 1608 [1897].

<sup>4)</sup> B. **84**, 3643 [1901]; **41**, 2414 [1908].

<sup>5)</sup> A. **271**, 160 [1892]; B. **25**, 3122 [1892]; **26**, 829, 1663, 1664 [1893]; **27**, 2041 [1894].

<sup>6)</sup> B. **31**, 2095 [1898]; **45**, 3099 [1912]; **46**, 214, 1249 [1913].

den beiden racemischen Phenyl-glycerinsäuren nach ihrer Bildung durch Oxydation der Zimtsäuren folgende Konfiguration zukommen:



*rac.* Phenyl-glycerinsäure 121°    *rac.* Phenyl-glycerinsäure 141°

Während also, wie man aus den Formeln sieht, eine vollständige intramolekulare Kompensation bei den Komponenten der Phenyl-glycerinsäure 121° theoretisch ausgeschlossen ist, macht sich tatsächlich eine teilweise Kompensation geltend, wie aus ihrem kleineren Drehungsvermögen hervorgeht<sup>1)</sup>.

Das molekulare Drehungsvermögen der Komponenten der Phenyl-glycerinsäure 141° beträgt (für D-Licht 20° und 3.5-proz. wäßrige Lösung) 72.16°, während es für die Weinsäure unter denselben Verhältnissen 21.91° ausmacht. Der Unterschied beträgt also 50.3°, während er bei Phenyl-glycerinsäure 121° — Mesoweinsäure 56.6° ausmacht. Der Umtausch der Carboxylgruppe mit einer Phenylgruppe hat also in diesen Fällen eine große Steigerung des molekularen Drehungsvermögens zur Folge.

Eine Mitteilung wie die vorliegende über die Spaltung einer racemischen Substanz würde lückenhaft sein, wenn nicht gleichzeitig eine eingehende krystallographische Untersuchung der inaktiven Substanz sowie ihrer aktiven Komponenten vorläge.

Es hat mich daher sehr gefreut, daß Hr. Prof. Dr. V. M. Goldschmidt in Christiania auf meine Bitte diese Untersuchung übernommen hat, und ich erlaube mir, auch hier meinen verbindlichsten Dank für sein großes Entgegenkommen auszusprechen.

<sup>1)</sup> Ähnliche Betrachtungen würden bei den zwei isomeren Zimtsäuredibromiden zu dem Schluß führen, daß Halogen sich bei den Zimtsäuren hauptsächlich in die *cis-trans*-Stellung anlagert, denn für das aus der stabilen Zimtsäure als Hauptprodukt erhaltene Dibromid ist der kleinste Drehungswinkel gefunden worden. Die Zimtsäuren sollten sich also ähnlich verhalten wie die Maleinsäure und Fumarsäure bei der Halogen-Anlagerung, da nach den Spaltungsversuchen von Mc Kenzie (Proc. chem. Soc. 1911, 150; C. 1912, II, 1102) und Bror Holmberg (Svensk kemisk Tidskrift 23, 128 [1911]; 24, 105 [1912]; C. 1911, II, 1432; 1912, II, 1618) die aus Maleinsäure (als Hauptprodukt) erhaltenen Dibromide und Dichloride spaltbar sind, während die aus Fumarsäure (hauptsächlich) gebildeten isomeren Halogenverbindungen sich nicht spalten lassen.

Von seiner ausführlichen, höchst interessanten Mitteilung, die er an einer anderen Stelle veröffentlicht wird, hat er die Liebenswürdigkeit gehabt, mir folgendes Resumé zu übersenden:

Die krystallographische Untersuchung der inaktiven Phenylglycerinsäure (Schmp. 141°) und ihrer aktiven Komponenten (Schmp. 164°) ergab folgendes Resultat<sup>1)</sup>:

Die beiden aktiven Säuren krystallisieren in der monoklin-sphenoidischen Symmetrieklasse mit übereinstimmenden Winkeln, aber enantiomorpher Ausbildung. Das Achsenverhältnis ist  $a : b : c = 2.1875 : 1 : 2.0794$ ;  $\beta = 93^{\circ}53'$ . Die beobachteten Formen, bezogen auf die Rechtskrystalle, sind: Häufig  $a \{100\}$ ,  $m \{110\}$ ,  $m' \{\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $d \{101\}$ ,  $q' \{\bar{1}\bar{1}2\}$ ,  $r \{102\}$ ,  $e \{\bar{1}02\}$ , davon die sechs ersten vorherrschend, selten sind  $q \{112\}$ ,  $x \{2\bar{1}2\}$ ,  $y \{3\bar{1}2\}$ , unsicher  $M \{1\bar{2}0\}$ . Spaltbarkeit gut parallel  $a$ , wenig vollkommen parallel  $c$ , undeutlich parallel  $m$ . Die Krystalle sind tafelig nach  $a$ ; die Krystalle entgegengesetzter Drehung werden leicht an der Lage von  $q' \{\bar{1}\bar{1}2\}$  unterschieden. Ätzfiguren auf  $a$  zeigen die Enantiomorphie der beiden Krystallarten ebenfalls aufs deutlichste. Ebene der optischen Achse ist (010),  $2E$  ca. 19°. Zwillinge nach  $a \{100\}$  wurden mehrfach beobachtet. Das spezifische Gewicht, bestimmt von Frl. M. Johnson nach der Schwebemethode, beträgt für rechte und linke Krystalle 1.451.

Die Krystalle der inaktiven Säure zeigen in ihrem Habitus größte Ähnlichkeit mit den oben beschriebenen der aktiven Säuren, die Winkel stimmen auf das Genaueste mit diesen überein. Die Symmetrie ist scheinbar der monoklin-prismatischen Klasse entsprechend, da die Flächen  $q \{112\}$  fast immer fehlen. Auch die Spaltbarkeit ist dieselbe wie bei den aktiven Krystallen. Zwillingsbildung nach  $a (100)$  ist sehr häufig. Auch die optische Orientierung und der optische Achsenwinkel stimmt völlig mit den aktiven Komponenten, ebenso die Dichte, die zu 1.451 bestimmt wurde. Diese Übereinstimmung der aktiven und der inaktiven Krystalle machte es wahrscheinlich, daß die inaktive Säure nur scheinbar racemisch sei. Demnach sollten die inaktiven Krystalle aus aktiven Teilen aufgebaut sein, entweder in isomorpher Mischung, also submikroskopisch, oder in größer als molekularen, eventl. meßbaren Teilen. Die Untersuchung der Ätzfiguren, die mittels Äthylalkohols erhalten wurden, entschied für letztere Möglichkeit. Die Ätzfiguren auf der Fläche  $a (100)$  stimmen völlig überein mit Ätzfiguren an aktiven Krystallen; auf einer  $a$ -Fläche finden sich entweder nur rechte oder nur linke Ätzfiguren, dagegen wechselt die Art der Ätzfiguren in verschiedenen Schichten desselben Krystalls. Jeder scheinbar inaktive Krystall der bei 141° schmelzenden Phenylglycerinsäure besteht somit aus Lamellen parallel  $a$ , abwechselnd aus rechter und linker aktiver Säure. Die scheinbar homogenen Krystalle können etwa mit den sogenannten »Brasibanzwillingen« rechter und linker Quarzkrystalle verglichen werden. Der Unterschied im Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Die ausführliche krystallographische Beschreibung wird von mir in Z. Kr. (1915) veröffentlicht.

zwischen aktiven und inaktiven Krystallen beruht auf gegenseitiger Schmelzpunktniedrigung der beiden Komponenten in letzteren.

Zahlreiche Versuche, Krystalle einer wirklich racemischen, entsprechenden Phenyl-glycerinsäure darzustellen, schlugen fehl. Im Heizmikroskop tritt bis zum Schmelzpunkt keine neue Krystallart auf, ebenso scheidet sich nur die bekannte Krystallart aus der eigenen Schmelze aus. Auch durch Änderung des Lösungsmittels konnte keine neue Krystallart erzielt werden. Die oben beschriebenen Krystalle waren von Hrn. Prof. C. N. Riiber aus wäßriger Lösung dargestellt (bei 15—17°). Ferner übersandte er mir Krystalle, die bei derselben Temperatur aus Äther, aus Methylal, aus Methylal + Benzol dargestellt waren, auch Krystalle aus wäßriger Lösung von 60°; alle Krystallisationen zeigten nur die oben beschriebene Krystallart, teils als aktive Einzelkrystalle, teils als scheinbar inaktive Komplexkrystalle. Es ist bemerkenswert, daß die inaktive Säure aus einer Mischung von Methylal und Benzol teilweise in Form isolierter rechter und linker Krystalle ausgeschieden wird; dies zeugt ebenfalls dafür, daß hier keine racemische Verbindung vorliegt.

Bezüglich der Klassifikation inaktiver Krystallisationen sei hier noch eine allgemeine Bemerkung zugefügt. Man unterscheidet:

1. Echte racemische Verbindungen.
2. Pseudo-racemische Krystalle.
3. Mechanisch trennbare Konglomerate.

Der Fall 2., die pseudo-racemischen Krystalle, wird von verschiedenen Verfassern (Bakhuis Roozeboom<sup>1)</sup>, Groth<sup>2)</sup>) in verschiedener Weise definiert. Bakhuis Roozeboom betrachtet sie als isomorphe Mischungen beider Komponenten, die aktiven Einzelteile sollen von molekularen Dimensionen sein. Groth hält sie für lamellare Verwachsungen rechter und linker Teile, deren Größe als submikroskopisch bezeichnet wird.

In kristallographischer Beziehung würden sich beide Arten pseudo-racemischer Körper nicht unterscheiden lassen, dagegen leicht in thermodynamischer, indem isomorphe Mischungen eine kontinuierliche Schmelzkurve zwischen beiden Antipoden zeigen; lamellare Verwachsungen, selbst wenn sie submikroskopisch sind, müssen die charakteristische Schmelzkurve der Konglomerate aufweisen.

Da es bei lamellaren Verwachsungen von einer zufälligen Grenze der optischen Hilfsmittel abhängt, ob die Lamellen mikroskopisch oder submikroskopisch genannt werden können, erscheint mir folgende Einteilung scheinbar racemischer Krystalle zweckmäßig.

A. Pseudo-racemische Mischkrystalle = isomorphe Mischungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz; die Schmelzkurve verläuft kontinuierlich (Pseudo-racemie — Bakhuis Roozeboom).

B. Pseudo-racemische Konglomerate = lamellare Verwachsungen gleicher Mengen rechter und linker Substanz zu einem scheinbar einheitlichen Krystall,

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 28, 494 [1899].

<sup>2)</sup> Einleitung in die chemische Kristallographie, S. 72—78, Leipzig 1904.

gleichgültig, ob die Lamellen makroskopisch, mikroskopisch oder submikroskopisch sind; sie können an der Schmelzpunktkurve vom Konglomerattypus erkannt werden und sind thermodynamisch identisch mit den Konglomeraten.

In diesem Sinne sind die Krystalle der inaktiven Phenyl-glycerinsäure (Schmp. 141°) den pseudoracemischen Konglomeraten zuzuzählen.

Die bei den Versuchen angewandte Phenyl-glycerinsäure 141° wurde durch Oxydation der Zimtsäure mittels Kaliumpermanganats dargestellt.

Während Fittig und Ruer (l. c.) das Natriumsalz der Zimtsäure in wäßriger, stark verdünnter Lösung bei 0° oxydierten, habe ich den Methylester in alkoholischer Lösung angewandt. Dadurch war es möglich, durch eine viel niedrigere Temperatur (—40°) die Reaktionstemperatur stark zurückzudrängen; infolgedessen ist die Ausbeute im Gegensatz zu derjenigen des Fittigschen Verfahrens eine sehr befriedigende; auch entstehen in diesem Falle fast keine Spaltungsprodukte (Benzoesäure und Oxalsäure), weshalb das Isolieren der gebildeten Phenyl-glycerinsäure sehr vereinfacht werden konnte.

Dieses Verfahren empfiehlt sich daher als die zurzeit einfachste und ausgiebigste Darstellungsweise der Phenyl-glycerinsäure 141°.

Es soll hier aus theoretischen Gründen noch bemerkt werden, daß ich bei der genannten Oxydation der stabilen Zimtsäure keine Spur von der isomeren, bei 121° schmelzenden Phenyl-glycerinsäure habe entdecken können. »Storax-Zimtsäure« und »synthetische« Zimtsäure geben dieselbe, bei 141° schmelzende Phenyl-glycerinsäure (vgl. B. 43, 453 [1910]).

#### Experimentelles.

Zimtsäure-methylester. 20 g Zimtsäure werden in 130 ccm Wasser verteilt und unter Erwärmen durch Zusatz von festem Kalihydrat neutralisiert. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit 40 ccm Dimethylsulfat<sup>1)</sup> 2 Stunden geschüttelt. Die wäßrige Lösung wird vom Ester abgegossen, mit Wasser versetzt und das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Ausbeute 97% der Theorie. Die noch fehlenden Prozente können als unveränderte Zimtsäure zurückgewonnen werden.

Der erhaltene feste, krystallinische Ester kann aus Petroleumäther umkrystallisiert werden, ist jedoch für die unten beschriebene Oxydation genügend rein.

<sup>1)</sup> Da das käufliche Dimethylsulfat oft freie Schwefelsäure enthält, muß diese vor der Verwendung durch Schütteln mit Wasser (in nicht verschlossenen Gefäßen) entfernt werden. Bekanntlich wirken sowohl das flüssige Dimethylsulfat wie seine bei gewöhnlicher Temperatur abgegebenen Dämpfe sehr giftig und entzündend, weshalb die größte Vorsicht zu empfehlen ist.

Die Oxydation des Zimtsäureesters. 20 g Zimtsäure-methylester in 1500 ccm Alkohol gelöst, werden bei  $-40^{\circ}$  unter energischem Rühren während 4 Stunden 24 g in 800 ccm Wasser gelöstem Kaliumpermanganat zugesetzt. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Mangansuperoxydes wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis 200 ccm eingeengt, 20 g festes Kalihydrat zugesetzt und einige Stunden stehen gelassen (um etwa vorhandenen Phenyl-glycerinsäuremethylester zu verseifen). Sodann wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit 3 l Äther portionsweise und energisch ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers bleiben ca. 15 g unreine Phenyl-glycerinsäure als eine weiße, krystallinische Masse zurück.

Sie wird am besten durch Lösen in möglichst wenig Methylal und Zusatz von Benzol gereinigt. Durch Lösen in Wasser und Verdunsten im Vakuumexsiccator kann man leicht die Säure in großen, dünnen Tafeln erhalten, die bei  $141^{\circ}$  schmelzen. Die Säure läßt sich im absoluten Vakuum sublimieren.

Spaltung der Phenyl-glycerinsäure  $141^{\circ}$  in ihre optisch-aktiven Komponenten. 6.0 g Morphin werden in 700 ccm siedendem, chemisch reinem Aceton gelöst und 7.3 g in 200 ccm Aceton gelöste Phenyl-glycerinsäure zugesetzt. Die Lösung wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Hälfte eingedunstet, wobei sich allmählich krystallinische Warzen ausscheiden, sodann wird die Mutterlauge abgossen.

In dieser Weise hat man die Phenyl-glycerinsäure in zwei Hälften geteilt; die eine, linksdrehende, befindet sich als Morphinsalz in den krystallinischen Warzen, die andere ist in der Mutterlauge gelöst.

Um die linksdrehende Säure zu isolieren, löst man die genannten Warzen (8.8 g) in verdünnter Schwefelsäure auf und schüttelt die Lösung mit ihrem 25-fachen Volumen Äther aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers erhält man 3.4 g freie Säure, die ein Drehungsvermögen von etwa  $-19^{\circ}$  besitzt und aus einem Gemisch von ungefähr gleichen Teilen inaktiver und linksdrehender Säure besteht. Um diese von einander zu scheiden, setzt man zu dem trocknen, feingeriebenen Gemisch genau soviel Wasser, daß auf 9 Teile aktiver Säure 100 Teile Wasser kommen; beim Schütteln bei  $20^{\circ}$  löst sich die inaktive Säure in einigen Stunden auf, während reine aktive Säure ungelöst bleibt. Die letztere wird in Wasser gelöst und durch Verdunsten im Vakuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Auf diese Weise erhält man große, schön ausgebildete Tafeln, deren Drehungsvermögen nach erneuter Umkrystallisation um  $0.07^{\circ}$  zunimmt und nach weiteren Umkrystallisationen konstant bleibt. Die Säure schmilzt bei  $164^{\circ}$  und läßt sich im absoluten Vakuum sublimieren, ohne ihre optische Aktivität einzubüßen. Um die rechtsdrehende Säure zu erhalten, verdunstet man das Aceton der oben genannten Mutterlauge und verfährt weiter genau wie bei dem Isolieren der linksdrehenden Säure. Erhalten wurden 3.3 g freie Säure vom Drehungsvermögen  $21^{\circ}$ . Nach der weiteren Reinigung, wie sie bei der *l*-Säure beschrieben ist, erhält man ähnliche Tafeln vom Schmp.  $164^{\circ}$ .

Physikalische Untersuchungen der synthetischen inaktiven Säure und ihrer Komponenten.

Drehungsvermögen der *l*-Säure in Wasser.

0.0888 g Säure in 2.8108 g Wasser zeigten bei 20° eine Drehung von  $-2.523^\circ$  im 20-cm-Rohr mit D-Licht ( $\lambda = 589 \mu\mu$ ),  $p = 3.16 \%$ ,  $d_{4 \text{ vac.}}^{20} = 1.0075$ .

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-1.2615 \times 2.8108}{0.0888 \times 1.0075} = -39.63^\circ$$

Für die C-Linie ( $\lambda = 656 \mu\mu$ ) wurde gefunden

$$[\alpha]_{\text{C}}^{20} = -31.42.$$

Für die E-Linie ( $\lambda = 527 \mu\mu$ ):

$$[\alpha]_{\text{E}}^{20} = -50.90.$$

Diese Beobachtungen lassen sich durch die Boltzmannsche Dispersionsformel

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

ausdrücken.

Setzt man nämlich  $A = 12.391 \cdot 10^6$  und  $B = 0.479 \cdot 10^{12}$ , so hat man:

$$[\alpha]_{\text{C}}^{20} \text{ Ber. } -31.39^\circ. \quad \text{Gef. } -31.42^\circ.$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} \quad \gg \quad -39.70^\circ. \quad \gg \quad -39.63^\circ.$$

$$[\alpha]_{\text{E}}^{20} \quad \times \quad -50.83^\circ. \quad \gg \quad -50.90^\circ.$$

Mit steigender Verdünnung nimmt das Drehungsvermögen ein wenig zu; für  $p = 1.26 \%$  wurde gefunden  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -40.10^\circ$ . Die Drehung nimmt mit steigender Temperatur ab.

In Alkohol von 97.7 % Stärke war das Drehungsvermögen ( $p = 6.28 \%$ )

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30.48^\circ.$$

In reinem Aceton fand ich für  $p = 7.36 \%$ :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -36.43^\circ.$$

Die *d*-Säure gab in Wasser als höchste konstante Drehung für  $p = 3.39 \%$ :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{1.350 \times 2.8986}{0.0981 \times 1.0081} = +39.57^\circ.$$

Löslichkeit der Säuren in Wasser:

100 g Wasser lösen bei 20° 9.00 g synthetische, inaktive Säure,

100 » » » » » 4.10 » *d*-Säure,

100 » » » » » 4.10 » *l*-Säure.

### Beziehung von Stärke und spezifischem Gewicht:

eine wäßrige Lösung mit 3.00 % synthetischer, inaktiver Säure

hat das spez. Gew. . . . .  $d_{20}^{20} = 1.00874$ ,

eine wäßrige Lösung mit 3.00 % *d*-Säure hat das spez. Gew. » = 1.00873,

» » » » 3.00 % *l*-Säure » » » » » = 1.00874.

### Bestätigung der pseudo-racemischen Natur der synthetischen inaktiven Säure.

Wie aus dem vorstehenden Resumé des Hrn. Prof. Goldschmidt hervorgeht, ist er aus den krystallographischen Verhältnissen zu dem Ergebnis gekommen, daß die synthetische inaktive Säure keine echte, selbständige racemische Verbindung ist, sondern daß ihre Krystalle aus Lamellen von abwechselnd *d*- und *l*-Säure aufgebaut sind. Auch die Schmelzpunktskurve der Mischungen von *d*- und *l*-Säure führt zu demselben Resultat.

Da nur sehr kleine Mengen der Säuren zur Verfügung des Prof. Goldschmidt standen, habe ich auf seinen Wunsch die Schmelzpunktversuche mit größeren Mengen wiederholt und kann seine Resultate vollkommen bestätigen.

Unten geben die Zahlen die Temperaturen an, bei welchen die letzten Krystalle der Mischungen schmelzen:

100 % synthetische, inaktive Säure,	0 % <i>d</i> -Säure . . .	141°
95 » » » » »	5 » » . . .	141 $\frac{3}{4}$ °
90 » » » » »	10 » » . . .	142 $\frac{1}{2}$ °
75 » » » » »	25 » » . . .	145°
50 » » » » »	50 » » . . .	150°
25 » » » » »	75 » » . . .	156°
0 » » » » »	100 » » . . .	164°

Wäre die synthetische Säure ein selbständiges Individuum gewesen, dann würde ein geringer Zusatz von *d*-Säure eine Erniedrigung des Schmelzpunktes hervorgerufen haben. Mit steigendem Zusatz würde man ein Minimum beobachten, nach welchem die Kurve bis 164° steigen würde.

Wegen des Interesses des vorliegenden Falles habe ich noch folgende physikalische Versuche ausgeführt und weitere Bestätigungen gefunden.

Die synthetische, inaktive Säure gibt mit Wasser bei 20° eine gesättigte Lösung, in welcher 100 g Wasser 9.00 g Säure gelöst haben. Besteht nun die genannte Säure aus einem mechanischen Gemisch von *d*- und *l*-Säure, so ist die Lösung mit den beiden Komponenten gesättigt; folglich wird ein Zusatz von aktiver Säure weder den Ge-



halt, noch die übrigen Eigenschaften der gesättigten Lösung ändern können<sup>1)</sup>.

Dieses ist in der Tat der Fall. Zu 5 ccm mit synthetischer Säure gesättigter Lösung wurden 70 mg *d*-Säure zugesetzt und 12 Stunden bei 20° geschüttelt. Die Lösung war nach wie vor inaktiv und enthielt 9.01 g Säure auf 100 g Wasser<sup>2)</sup>.

Wäre die synthetische Säure ein selbständiges Individuum gewesen, würde etwas *d*-Säure in Lösung gehen; sie würde also einen größeren Gehalt besitzen und Rechtsdrehung zeigen.

Stellt man einerseits eine wäßrige Lösung dar, die sowohl mit *d*- wie *l*-Säure gesättigt ist, und andererseits eine mit synthetischer, inaktiver Säure gesättigte Lösung, so besitzen die beiden Lösungen denselben Gehalt an Säuren, nämlich (bei 20°) 9.01 g auf 100 g Wasser und dasselbe spezifische Gewicht, nämlich  $d_{20\text{vac.}}^{20} = 1.02391$ .

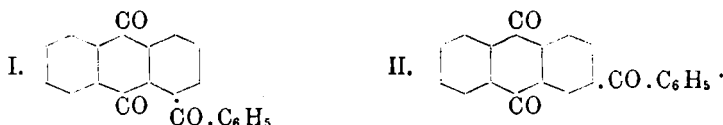
Alle diese Tatsachen bestätigen das Ergebnis des Prof. Goldschmidt, daß die synthetische Säure ein pseudo-racemisches Konglomerat ist.

#### 94. Alfred Schaarschmidt: Über Benzoyl-anthrachinone.

[I. Chemisches Institut der Universität und Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1915.)

Kondensiert man die Chloride der 1- bzw. 2-Anthrachinon-carbonsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorids unter den üblichen Bedingungen, so erhält man in bequemer Weise 1- bzw. 2-Benzoyl-anthrachinone (vergl. Formel I und II).



Die Absicht, diese Körper auf dem umgekehrten Wege, d. h. durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthrachinon, darzustellen, ist naturgemäß nicht durchführbar, da es unmöglich ist, in der Friedel-Craftsschen Synthese den zu kondensierenden Kohlenwasser-

<sup>1)</sup> Roozeboom, Ph. Ch. 28, 494 [1899].

<sup>2)</sup> Dieses Verhalten, daß die aktive Säure in der gesättigten Lösung der inaktiven Säure unlöslich ist, habe ich, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, bei der Reindarstellung der aktiven Komponenten benutzt.