

97. Rudolf Wegscheider: Über Umlagerungen bei der Spaltung von Racemstoffen.

(Eingegangen am 9. Februar 1922)

Pope und Peachey¹⁾ haben beobachtet, daß bei der Spaltung der inaktiven Methyl-äthyl-*n*-propyl-zinnbase als *d*-Camphersulfonat durch fortgesetztes Eindampfen immer nur das Salz der *d*-Base auskristallisiert, also die *l*-Base vollständig in die *d*-Base umgelagert wird. Ähnliches ist seither auch in anderen Fällen beobachtet worden. Sie erklären dies dadurch, daß in der Lösung, die nach dem teilweisen Auskristallisieren einen Überschuß von *l*-Salz enthält, beim Eindampfen Racemisierung des Überschusses des *l*-Salzes eintritt. Diese Erklärung hebt die wesentliche Ursache der Erscheinung, die Umlagerung eines asymmetrischen Bestandteiles der Molekel in die entgegengesetzte Konfiguration, hervor, bedarf aber immerhin einer genaueren Fassung, da es sich keineswegs immer um eine Racemisierung im strengen Sinn handeln muß.

Die Umlagerung kann auf zwei Arten erfolgen: Entweder tritt die Umlagerung bei den Verbindungen der optischen Antipoden mit dem aktiven Reagens ein. Oder diese Verbindungen sind in Lösung teilweise dissoziiert, und die Umlagerung tritt nicht bei den Verbindungen, sondern bei den infolge der Dissoziation vorhandenen freien optischen Antipoden ein. Natürlich können auch beide Vorgänge neben einander eintreten. Nur wenn die freien Antipoden sich umlagern, handelt es sich immer um eine eigentliche Racemisierung. Wenn dagegen die Umlagerung bei den Verbindungen eintritt, müssen beim Gleichgewicht nicht gleiche Mengen da sein.

Es seien A und B die beiden Antipoden, die Konzentrationen ihrer im freien Zustand vorhandenen Anteile a und b. Ferner seien AC und BC die Formeln der Verbindungen des aktiven Reagens C mit den beiden Antipoden; die Konzentrationen dieser Verbindungen seien d und e, die Konzentration des unverbundenen Anteils von C sei c.

Tritt bei den freien Antipoden keine Umlagerung ein, dagegen die Umlagerung $AC \rightleftharpoons BC$ mit so großer Geschwindigkeit, daß man praktisch immer Gleichgewicht hat, so gilt $K_3 = e/d$. Die Gleichgewichtskonstante K_3 wird in der Regel von eins verschieden sein. Denn die Geschwindigkeiten der Umwandlung im einen und im anderen Sinn werden verschieden sein, da die Verbindungen nicht Spiegelbild-Isomere sind, ebenso wie z. B. die Geschwindigkeit des Zerfalls der spiegelbild-isomeren Camphocarbonsäuren in Nicotin verschieden ist²⁾. Nun seien die Konzentrationen der gesättigten Lösungen von AC und BC bezüglich der undissoziierten Anteile D und E.

¹⁾ C. 1900, I 655, II 34 (nach P. Ch. S. 16, 42, 116 [1900]).

²⁾ Bredig und Fajans, B. 41, 752 [1908].

Beim Einengen werde die Lösung zuerst für BC gesättigt. Dann ist $e = E$, $d < D$, also $e/d > E/D$ oder auch $K_2 > E/D$. Das ist die Bedingung dafür, daß nur BC auskristallisiert. Da nun bei den gemachten Voraussetzungen das Einengen keine Veränderung des Wertes von e/d bewirkt, kann immer nur BC auskristallisieren. Es tritt also infolge der Krystallisation vollständige Umwandlung des Racemstoffs in den einen Antipoden ein, obwohl die Umlagerung der Verbindungen nicht zur Bildung gleicher Mengen der Antipoden führen muß, und unabhängig davon, ob die Verbindungen teilweise dissoziiert sind oder nicht. Nur wenn $K_2 = e/d$ ist, können sich beide Verbindungen ausscheiden, und es tritt keine vollständige Umlagerung ein. In Worten heißt dies:

Wenn die Umlagerung bei den Verbindungen der Antipoden mit dem aktiven Reagens genügend rasch eintritt, so krystallisiert nur die Verbindung des einen Antipoden aus. Die auskristallisierende Verbindung ist dadurch bestimmt, daß das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der undissoziierten Anteile der auskristallisierenden und der nicht auskristallisierenden Verbindung größer sein muß als das Verhältnis der Löslichkeiten. Diese Bedingung kann in verschiedener Weise erfüllt werden. Es kann z. B. die auskristallisierende Form beim Gleichgewicht überwiegen und die Löslichkeiten gleich sein oder selbst die auskristallisierende Form die löslichere sein, wenn nur das Verhältnis der Löslichkeiten kleiner ist als das der Gleichgewichtskonzentrationen. Es kann aber auch die auskristallisierende Form beim Gleichgewicht in kleinerer Menge da sein, wenn ihre Löslichkeit wesentlich kleiner ist, als die der anderen Form.

Tritt die Umlagerung bei den Verbindungen nicht ein, dagegen bei den infolge der Dissoziation vorhandenen freien Antipoden sehr rasch, so ist $a = b$. Wenn die Dissoziations-Gleichgewichte sich sehr rasch einstellen, so gelten außerdem die Bedingungen $K_1 = ac/d$ und $K_2 = bc'e$, daher auch $e/d = K_1/K_2$. K_1 und K_2 sind voneinander verschieden, da die Verbindungen nicht optische Antipoden sind. Auch jetzt hat das Verhältnis e/d einen konstanten Wert, und es wird daher nur BC oder nur AC auskristallisieren, je nachdem $K_1/K_2 \gtrless E/D$ ist. Das heißt:

Wenn die Umlagerung nur bei den freien Antipoden eintritt, muß das Verhältnis zwischen Löslichkeit der auskristallisierenden und der nicht auskristallisierenden Verbindung kleiner sein als der reziproke Wert des Verhältnisses ihrer Dissoziations-Konstanten. Die schwerer lösliche Verbindung krystallisiert beispielsweise aus, wenn sie weniger dissoziiert ist als die andere, oder wenn die Dissoziations-Konstanten beider Verbindungen ungefähr gleich sind. Die leichter lösliche kann auskristallisieren, wenn sie wesentlich weniger dissoziiert ist als die andere.

Prinzipiell von dieser zweiten Möglichkeit nicht verschieden ist die Annahme, welche Gadamer¹⁾ zur Erklärung der Erscheinung macht, daß $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2) \cdot \text{CO}$ inaktive Cantharolsäure bei der Spaltung durch das Brucin-Salz nur *l*-Säure gibt. Er nimmt an, daß in wäßriger Lösung der Lacton-Ring teilweise unter Bildung einer symmetrischen zweibasischen Säure geöffnet wird. Die zweibasische Säure, welche bei der Wasser-Abspaltung die beiden Antipoden in gleicher Menge liefern muß, ist also nach Gadamer das Zwischenprodukt, welches die Autoracemisierung der Cantharolsäure vermittelt. Gadamer²⁾ benutzt seine Annahme auch zu einem Schluß auf die Konfiguration der Cantharolsäure. Diese Annahme ist aber nicht notwendig und daher der darauf fußende Schluß nicht zwingend. Überdies zeigen die Beobachtungen Gadamers³⁾, daß bei Zimmertemperatur die Autoracemisierung der Cantharolsäure langsam geht. Die Umlagerung, welche den einen Antipoden beseitigt, tritt daher vielleicht beim Brucin-Salz ein

Wien, I. Chem. Laborat. d. Universität.

98. Ernst Beckmann: Natriumpresse fürs Laboratorium.

[Mitgeteilt aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. Februar 1922.)

Bereits im Jahre 1895⁴⁾ habe ich in Erlangen mit der dortigen Fabrik elektromedizinischer Apparate Reiniger, Gebbert & Schall eine Natriumpresse konstruiert, welche aus einem von Emil Fischer in das chemische Laboratorium eingeführten Modell hervorgegangen ist.

Bei Einrichtung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Dahlem habe ich die Presse dem Laboratoriumsbedürfnis noch mehr angepaßt. Auf mehrfache Anfragen von Besuchern des Instituts will ich die jetzige Form kurz beschreiben.

Schon früher hatte es sich herausgestellt, daß es zweckmäßig ist, die Preß-Hülse (Fig. 2) aus zwei Teilen zu fertigen, unter Abtrennung des abschraubbar gemachten Endes mit Preßöffnung. Dadurch wird es möglich, bei Festsetzen von Natrium in der Öffnung für Draht oder Band eine bequemere Reinigung, mechanisch oder mit Alkohol, vorzunehmen.

Sodann erschien es angezeigt, die Preß-Stange nicht mit der Preß-Spindel aus einem Stück zu fertigen, sondern die Spindel auszubohren und die Verlängerung der Stange von unten nach oben hin-

¹⁾ Ar. 258, 171 [1919]. ²⁾ ebenda, S. 181. ³⁾ ebenda, S. 179, 180.

⁴⁾ B. 28, 322 [1895].