Ueber partielle Racemie;

von *A. Ladenburg.*

(Eingelaufen am 9. December 1908.)

Jetzt, wo an der Existenz partiell racemischer Körper nicht mehr gezweifelt werden kann, lohnt es sich wohl, die in kleinen Mittheilungen zerstreuten Angaben zu einer grösseren Abhandlung zu vereinigen, um die Bedeutung dieser Erscheinung in's richtige Licht zu setzen.

Beobachtungen, die ich bei Versuchen, β -Pipicolin in seine optischen Isomeren zu spalten, machte, führten mich zu der Ueberzeugung, dass das Resultat wesentlich von der angewandten Temperatur abhängig ist. Ich fand nämlich, dass die Spaltung bei Benutzung von Weinsäure als Salzbildner misslingt, wenn man das Tartrat auf dem Wasserbade auskrystallisiren lässt, während bei gewöhnlicher Temperatur zwei Salze mit activen Basen gewonnen werden. Diese Auffassung erfuhr zunächst entschiedenen Widerspruch, so dass ich mich veranlasst sah, sie durch eine eingehende Untersuchung zu begründen. Bei derselben haben sich die Herren Herz, Doctor, Fischl und Hermann in erfolgreicher Weise betheiligt¹⁾, denen ich hier nochmals meinen besten Dank ausspreche.

¹⁾ Der Antheil, den jeder einzelne dieser Herren an den nachfolgenden Untersuchungen genommen hat, geht aus den Veröffentlichungen in den Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 524, 937 u. 1970; **32**, 50; **36**, 1649; **40**, 2279; **41**, 966 und den betr. Doctor Dissertationen hervor.

Vorbereitende Versuche.

Dieselben wurden mit Pyroweinsäure und mit Traubensäure ausgeführt.

Schon bei den Versuchen zur Spaltung von Pyroweinsäure²⁾ war es mir aufgefallen, dass aus dem Chininsalz derselben wieder inactive Säure gewonnen wird. Nach meiner Auffassung konnte dieses Salz als eine Verbindung von r³⁾-Pyroweinsäure mit dem activen l-Chinin betrachtet werden, wenn es nicht ein Gemenge einer gleichen Molekülzahl von d-Pyroweinsäure l-Chinin mit l-Pyroweinsäure l-Chinin war. Letzteres hielt ich aber für sehr unwahrscheinlich, da dann die Löslichkeit der beiden letztgenannten Salze als identisch hätte angenommen werden müssen, was doch, da es sich hier um nicht enantiomorphe Körper handelte, nicht zu erwarten war.

Um die Entscheidung zwischen den beiden eben hervorgehobenen Möglichkeiten zu treffen, war es nothwendig nachzuweisen, dass das ausgeschiedene Salz ein chemisches Individuum war und nicht aus einem Gemenge zweier Salze bestand. Im ersteren Fall konnte man dasselbe als ein halb- oder partiell-racemisches Salz bezeichnen. Dieser Name ist von E. Fischer eingeführt,⁴⁾ und es sollten dadurch Verbindungen, wie solche aus d-Manonsäure und d-Gluconsäure oder aus l-Manonsäure und d-Gluconsäure entstehen könnten, bezeichnet werden, d. h. Verbindungen, welche theilweise racemisch sind, aber ausserdem noch wirksame asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sodass sie also optisch activ sind.

Ganz ähnlich liegt nun der Fall bei den von mir vorhergesehenen Körpern: auch sie bestehen aus einem racemischen Theil, z. B. Traubensäure oder r-Pyrowein-

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1170 (1895).

³⁾ Das Zeichen r bedeutet racemisch.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3225 (1894).

säure und einem zweiten Theil, der optisch activ ist, z. B. Strychnin, Chinin u. s. w. Sie können also auch den Namen partiell-racemisch oder halbracemisch beanspruchen und sind schliesslich die einzig existirenden Verbindungen dieser Gruppe, da jene der Traubensäure analogen partiell-racemischen Körper, etwa aus Manonsäure und Gluconsäure entstehend, bisher nicht aufgefunden wurden.

Es muss nun aber noch besonders darauf hingewiesen werden, dass, wenn auch diese letzteren Körper durch ihre Existenz ein gewisses Interesse hätten beanspruchen können, dies doch keineswegs verglichen werden kann mit der grossen Bedeutung, welche die von mir hergestellten „partiell-racemischen Salze“ besitzen, da durch sie erst, wie weiter unten nachgewiesen wird, die *wichtigste* Pasteur'sche Spaltmethode eine Aufklärung findet.

Kehre ich jetzt wieder zu den Versuchen mit Pyroweinsäure zurück, so möge hier zunächst erwähnt werden, dass das Chininsalz derselben aus seiner Lösung in Alkohol von 99,8% bei 0°, bei 18° und bei 30° zur Krystallisation gebracht werden konnte und dass alle diese Salze bei der Zerlegung eine inactive Säure lieferten. Schon diese Beobachtungen sprechen gegen die Annahme eines Gemenges, dessen Bestandtheile nicht enantiomorph sind. Auch die weiteren Untersuchungen müssen in derselben Weise gedeutet werden.

Vor Allem schien es mir wichtig, sowohl d- als l-pyroweinsaures Chinin in reinem Zustand herzustellen. Das erstere war verhältnissmässig leicht zu beschaffen, bei Berücksichtigung der von mir früher bei der Spaltung der Pyroweinsäure gemachten Angaben.⁵⁾ Anders liegt es mit der l-Säure, die man meist nur mit $\frac{2}{5}$ des richtigen Drehungsvermögens aus den Mutterlaugen des d-pyroweinsauren Chinins abscheiden kann.

⁵⁾ Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1170 (1895) und 29, 1254 (1896).

Was das d-pyroweinsaure Chinin betrifft, so krystallisiert es aus Alkohol ziemlich schwierig und unschön, und scheidet sich zunächst nur als Syrup ab. Dasselbe ist der Fall bei dem unreinen Salz der l-Säure, während das Chininsalz der r-Säure sofort krystallisiert, ohne dass eine Spur eines Syrups weder zu Beginn noch zuletzt auftritt.

Die Schmelzpunkte der Salze der d- und der r-Säure wurden wiederholt und gleichzeitig bestimmt, sodass ein Irrthum ausgeschlossen ist. Darnach sintert das erstere bei 166° und schmilzt bei $169\text{--}171^{\circ}$, während das Salz der r-Säure erst bei 173° sintert und bei $174\text{--}175^{\circ}$ schmilzt. Jedenfalls liegt also der Schmelzpunkt des Salzes der r-Säure höher, was auch zu Gunsten einer partiell-racemischen Verbindung spricht.

Ferner wurden die Löslichkeiten der beiden Chininsalze in absolutem Alkohol bei 18° C. bestimmt. Dabei wurde gefunden, dass in 100 Th. Alkohol 3,2 des aus der r-Säure stammenden Salzes und 4,2 Th. des Salzes der d-Säure enthalten sind.

Diese Thatsache ist *ein entscheidender* Grund für die Annahme des partiell-racemischen Salzes, wie aus folgenden Ueberlegungen hervorgeht.

Entweder hat das l-pyroweinsaure Chinin dieselbe Löslichkeit wie das Salz der d-Säure. Dann müsste, wie aus den Versuchen von Rüdorf hervorgeht, die alkoholische Lösung des Gemenges beider Salze mehr Substanz enthalten, als die Lösung des *einen* Salzes, während bei dem obigen Versuch gerade das Gegentheil beobachtet wurde.

Oder das Salz der l-Säure hat eine von der des Salzes der d-Säure verschiedene Löslichkeit. Dann ist es ausgeschlossen, dass aus der alkoholischen Lösung selbst bei verschiedenen Temperaturen *stets gleiche Mengen* der verschieden löslichen Salze erhalten werden⁶⁾,

⁶⁾ Das ist nämlich deshalb nothwendig, weil die aus dem Salz abgeschiedene Säure stets inactiv gefunden wurde.

deren Verhältniss sich auch beim Umkrystallisiren nicht ändert.

Weitere Gründe für die Richtigkeit meiner Anschauung hoffte ich durch möglichste Reinigung der l-Säure zu erhalten. Wie schon oben erwähnt, enthält die aus der Mutterlauge des Chininsalzes der d-Säure erhaltene l-Säure nur etwa 40% dieser Säure, wie aus dem beobachteten Drehungswinkel berechnet werden konnte. Als nun diese Säure abermals in Chininsalz verwandelt, letzteres bis zu einer ersten Krystallabscheidung abgedampft und diese hinsichtlich der Drehung ihrer Säure untersucht wurde, fand sich dieselbe in 10% iger Säure zu $0,24^{\circ}$, wonach nur eine etwa 25% ige Lösung vorliegt; daraus folgt aber ohne Weiteres, dass das Chininsalz der l-Säure viel löslicher ist, als das der d-Säure, was zur weiteren Reinigung der l-Säure benutzt wurde. Grössere Mengen der aus den Mutterlaugen des d-pyroweinsauren Chinins gewonnenen l-Säure wurden wieder in Chininsalz verwandelt und diese Lösung so weit verdunstet, bis sich nichts mehr daraus abschied. Aus der dann noch bleibenden Lösung wurde die Säure hergestellt und diese in 10% iger Lösung auf ihren Drehungswinkel untersucht. Er fand sich zu $-0,75^{\circ}$, woraus auf eine etwa 75% ige Säure geschlossen werden kann, da ich früher⁷⁾ das Drehungsvermögen der reinen d-Säure zu $9,89^{\circ}$ fand und nachweisen konnte, dass dasselbe innerhalb weiter Grenzen von der Menge des Lösungsmittels unabhängig ist.

Diese etwa 75% ige l-Säure wurde nun abermals in Chininsalz verwandelt und die Löslichkeit desselben in 100 Th. Alkohol von 99,8% bestimmt. Es zeigte sich, dass bei 18° darin 15 Th. Salz gelöst sind, d. h. es ist 4—5 Mal löslicher als das Salz der d- und der r-Säure (s. oben).

Daraus geht, wie mir scheint, zweifellos hervor,

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, II, 1254 (1896).

dass das Chininsalz der r-Säure kein Gemenge zu gleichen Theilen der Salze der d- und l-Säure sein kann, sondern dass es als ein einheitliches Salz, und zwar als das Salz der r-Pyroweinsäure, d. h. als ein partiell-racemisches Salz aufzufassen ist.

Immerhin erschienen mir weitere Beweise für die Existenz derartiger Verbindungen nothwendig, und zwar schien es mir vor Allem wichtig, einen Fall durchzuarbeiten, bei dem alle drei Salze, das der r-, l- und d-Säure, im Zustand vollkommener Reinheit zu beschaffen waren.

Offenbar lag es dann am nächsten, Salze der Traubensäure, der d- und l-Weinsäure mit einer optisch activen Base heranzuziehen, da diese Säuren leicht in reinem Zustand erhalten werden können. Was das zu benutzende Alkaloid betrifft, so kamen Chinin, Chinicin, Cinchonin und Cinchonidin nicht in Betracht, da durch diese die Traubensäure leicht in ihre Componenten zerlegt wird.⁹⁾ Deshalb wurde zunächst Strychnin als basischer Bestandtheil gewählt, dessen Salze im Allgemeinen gut krystallisiren, und zwar wurde das Strychninbitartrat hergestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 3,976 g Strychnin (1 Mol.) in 200 g einer heissen Lösung von 2 g Traubensäure (1 Mol.) eingetragen, wobei sich die Base rasch löst. Beim Erkalten krystallisirten 5 g eines in schönen Nadeln anschliessenden Salzes aus, dessen Schmelzpunkt bei 3maligem Umkrystallisiren von 108° auf 111–112° stieg, ohne jedoch ganz scharf zu werden.

10 g dieses Salzes wurden in wässriger Lösung durch NH_3 gefällt, das ausgeschiedene Strychnin abgesaugt und die Lösung des Ammoniaksalzes nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks zunächst in Bleisalz verwandelt und daraus durch H_2S die freie Säure gewonnen. Diese wurde in 10% iger Lösung auf ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht untersucht, wobei sie eine schwache

⁹⁾ Pasteur, *Compt. rend.* **37**, 162 und *Ann. chim. phys.* (3) **38**, 437 (1853); Bremer, *Ber. d. d. chem. Ges.* **13**, 351 (1880).

Rechtsdrehung von $0,12^\circ$ pro Decimeter zeigte, eine Drehung, die durch Umkrystallisiren der Säure auf $0,35^\circ$ stieg.

Es war also offenbar eine Spaltung der Traubensäure eingetreten, die zwei erhaltenen Salze hatten aber ziemlich gleiche Löslichkeit, wenn auch das Salz der d-Weinsäure etwas schwerer als das der l-Säure löslich ist. Nun wurden ähnliche Versuche auch bei etwa 100° ausgeführt, aber auch das bei dieser Temperatur auskrystallisirte Salz enthielt eine optisch active Säure, so dass also die Absicht, in dieser Weise zu einem partiell-racemischen Salze zu gelangen, sich als nicht ausführbar erwies. Deshalb wurde zur Herstellung des neutralen traubensauren Strychninsalzes geschritten.⁹⁾

Dabei zeigten sich insofern Schwierigkeiten, als es nicht gelingen wollte, 2 Mol. Strychnin in 1 Mol. Traubensäure aufzulösen. Erst als das krystallisirte Strychnin in Säure aufgelöst und dann wieder durch NH_3 gefällt, filtrirt und getrocknet worden war, gelang es 7,952 g Strychnin in einer siedenden Lösung von 2 g Traubensäure in 300 ccm Wasser rasch und vollständig zu lösen. Aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten lange schöne weisse Nadeln ab, von denen so 4,5 g erhalten wurden. Aus diesem Salz wurde durch Ammoniak das Strychnin gefällt, das Filtrat zur Entfernung von überschüssigem NH_3 eingedampft, dann mit Bleiacetat gefällt und aus dem Bleisalz die Säure durch H_2S frei gemacht. Diese Säure erwies sich auch bei wiederholten Versuchen als vollständig inactiv.

Zum Nachweis, dass man es hier mit einem völlig einheitlichen Salz, eben dem traubensauren Strychnin zu thun hatte, schien es nothwendig die Eigenschaften des d- und l-weinsauren Salzes kennen zu lernen. Diese wurden deshalb dargestellt und zwar durch Auflösen

⁹⁾ Hier seien übrigens noch die Schmelzpunkte der reinen Bitartrate angegeben. Es fanden sich die Schmelzpunkte von

d-Strychninbitartrat zu 222°

l-Strychninbitartrat zu 218° .

von 8,907 g Strychnin in einer heissen Lösung von je 2 g d- oder l-Weinsäure in 250 ccm Wasser.

Das d-weinsaure Salz zeigt einen dem traubensauren Salz ähnlichen Habitus, indem es ebenso wie dieses in langen glänzenden weissen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, erhalten wird. Ganz anders dagegen krystallisirt das l-weinsaure Strychnin: es bildet kurze spröde Nadelchen, von denen sich keine zur Messung geeignete Individuen darstellen liessen, was bei den zwei anderen Salzen möglich war.

Ich lasse die Messungen hier folgen. Dieselben wurden von Herrn Oberlehrer Dr. Täuber im hiesigen mineralogischen Institut unter Leitung des Herrn Prof. Hintze ausgeführt.^{9a)}

1. *Neutrales Strychninracemat.*

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1,7174 : 1 : 0,7946$.

Axenwinkel: $\beta = 93^\circ 10'$.

Beobachtete Formen:

$a = (100)$	$c = (001)$
$t = (101)$	$x = (\bar{1}01)$
$m = (110)$	$l = (130)$
$o = (\bar{1}11) P$	$p = (\bar{3}32)$
$v = (\bar{3}21)$	

Gestreckt nach der Symmetrieaxe. Das o Doma stets nur schmal, $m(110)$ sehr stark ausgebildet. Spaltbarkeit vollkommen nach a , beinah ebenso vollkommen nach x . Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Die Interferenzfigur ist meist wie beim d-weinsauren Salz durch Zwillingsbildung gestört.

2. *Neutrales d-Strychnintartrat.*

Krystallsystem: monosymmetrisch

Axenverhältnis: $a : b : c = 2,7769 : 1 : 1,0897$.

Axenwinkel: $92^\circ 49'$.

^{9a)} Die vollständigen Angaben hierüber finden sich in dessen Inauguraldissertation Breslau 1898.

Beobachtete Formen:

$a = (100)$	$c = (001)$
$m = (110)$	$l = (230)$
$t = (101)$	$x = (\bar{1}01)$
	$p = (\bar{2}01)$

Taflig nach a , gestreckt nach der Symmetrieaxe: Basis und o Doma untergeordnet, m vorherrschend. Spaltbarkeit vollkommen nach a . Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Starke Doppelbrechung. Die Interferenzfigur ist durch Auftreten von Zwillinglamellen sehr gestört.

Die drei Salze sind krystallwasserhaltig und die Bestimmung dieses Krystallwassers erschien von Wichtigkeit. Zu diesem Zwecke wurden die lufttrocknen Salze 6—8 Stunden auf 105 — 110° bis zur Gewichtconstanz erwärmt.¹⁰⁾ Das Gewicht bleibt dann auch bei höherer Temperatur constant, doch tritt bei 150 — 160° Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich für das neutrale Strychninracemat $6\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser:

Ber. für Wasser	Gef.
12,51	12,59 12,24 12,65 12,4

Das neutrale Strychnin-d-tartrat enthält 7 Mol. H_2O :

Ber. für H_2O	Gef.
13,35	13,47 13,25 13,3 13,46

Das neutrale Strychnin-l-tartrat muss nach den Analysen $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten:

Ber. für H_2O	Gef.
7,16	7,26 7,13 7,2

Würde man nun annehmen, dass das aus Traubensäure und Strychnin auskrystallisirende Salz ein Gemenge sei von Strychnin-d- und l-tartrat, die sich doch beide mit dem für sie charakteristischen Krystallwassergehalt ausscheiden, so würde dieses Gemenge bestehen müssen aus:

¹⁰⁾ Verhältnissmässig am schwierigsten tritt die Constanz bei dem l-weinsäuren Salze ein.

85,89% d-weinsaurem Strychnin
und 14,11% l-weinsaurem Strychnin,

wie sich leicht aus der Gleichung:

$$\frac{13,35 x}{100} + \frac{7,16 (100 - x)}{100} = 12,51,$$

wo x die Procente des Salzes der d-Säure bedeutet, berechnen lässt. Die aus dem obigen Salzmenge hergestellte Säure müsste bestehen aus:

85,15% d-Weinsäure
und 14,85% l-Weinsäure.

Eine 10%ige Lösung derselben müsste noch 7,03% active d-Säure enthalten und daher im Decimeterrohr eine Drehung von $1,01^\circ$ zeigen, während schon oben erwähnt wurde, dass diese Säure sich als vollständig inactiv erwies.

Man sieht, dass die Annahme, das sogen. Strychnin-racemat sei ein Gemenge, auf grelle Widersprüche mit den Beobachtungen führt und dass schon aus den oben mitgetheilten Thatsachen auf die Existenz des partiell-racemischen Salzes, des traubensauren Strychnins geschlossen werden kann.

Um noch genauere Einsicht in diese Verhältnisse zu gewinnen, ward jetzt die Löslichkeit des d- und l-Tartrats für Temperaturen von $7-42^\circ$ bestimmt, wobei folgende Resultate erhalten wurden: 100 Theile Wasser lösen bei 7°

Strychnin-d-tartrat: 1,282, 1,287, 1,293,
Strychnin-l-tartrat: 0,997, 0,985, 0,988.

oder 100 Mol. H_2O lösen im Durchschnitt:

23,166 g d-Tartrat,
17,82 g l-Tartrat,

bei 19° :

Strychnin-d-tartrat: 1,760, 1,751,
Strychnin-l-tartrat: 1,120, 1,116.

Also lösen 100 Mol. H_2O im Durchschnitt:

31,590 g d-Tartrat,
20,124 g l-Tartrat,

bei 27° C.:

Strychnin-d-tartrat: 2,152, 2,164,
Strychnin-l-tartrat: 1,366, 1,374.

Also in 100 Mol. H₂O im Durchschnitt:

38,844 g d-Tartrat,
24,66 g l-Tartrat.

bei 30° C.:

Strychnin-d-tartrat: 2,330, 2,336,
Strychnin-l-tartrat: 1,375, 1,385.

Im Durchschnitt also auf 100 Mol. H₂O:

41,884 g d-Tartrat,
24,84 g l-Tartrat,

bei 35° C.:

Strychnin-d-tartrat: 2,732, 2,742,
Strychnin-l-tartrat: 1,662, 1,662.

Also auf 100 Mol. H₂O:

49,266 g d-Tartrat,
29,916 g l-Tartrat,

bei 42° C.:

Strychnin-d-tartrat: 3,281, 3,285,
Strychnin-l-tartrat: 2,060, 2,065.

Also auf 100 Mol. H₂O im Durchschnitt:

59,094 g d-Tartrat,
37,098 g l-Tartrat.

Nach diesen Bestimmungen erscheint es ausgeschlossen, dass in dem Temperaturintervall zwischen 0° und 42° ein Gemenge *aus gleichen Theilen* d- und l-Tartrat krystallisire.

Zur weiteren Charakterisirung der Salze wurden die Schmelzpunkte der drei Salze bestimmt. So wurde gefunden

für neutrales Strychninracemat: 222° C.,
„ „ Strychnin-d-tartrat: 228° C.,
„ „ Strychnin-l-tartrat: 242° C.,

ferner wurde der Schmelzpunkt eines äquimolekularen Gemenges von Strychnin-d- und l-Tartrat bestimmt, der sich bei vielfachen Versuchen stets zu 233—236°, also ganz verschieden von dem des Strychninracemats fand. Liess man aber ein solches Gemenge aus Wasser kry-

stallisiren, so wurden immer die schönen Nadeln des traubensauren Salzes mit dem Schmelzpt. 222° gewonnen. Es musste also hier nach der Gleichung:

eine Umwandlung des labilen Gemisches in das stabile Racemat erfolgt sein.

Ferner wurden die specifischen Gewichte der drei Salze bestimmt, und zwar sowohl die der wasserhaltigen, als der wasserfreien Salze. Diese Bestimmung geschah durch Wägungen der Salze in Benzol, nachdem vorher die vollständige Unlöslichkeit der Salze in Benzol nachgewiesen war.

Die Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und auf Wasser von 4° bezogen. So fanden sich für die krystallwasserfreien Salze bei 20°

von neutr. Strychninracemat		Mittelwerth
1,36649	1,36656	1,36653
von neutr. Strychnin-d-tartrat		
1,43215	1,43220	1,43218
von neutr. Strychnin-l-tartrat		
1,34041	1,34061	1,34050

Für die krystallwasserhaltigen Salze wurde gefunden

bei neutr. Strychninracemat		Mittelwerth
1,46970	1,46966	1,46968
bei neutr. Strychnin-d-tartrat		
1,54303	1,54298	1,543
bei neutr. Strychnin-l-tartrat		
1,6080	1,60805	1,60802

Wäre das Strychninracemat durch eine Mischung der beiden anderen Salze entstanden, so müsste erwartet werden, dass sein specifisches Gewicht das arithmetische Mittel der specifischen Gewichte der Tartrate wäre, was aber durchaus nicht der Fall ist.

Das specifische Drehvermögen der drei Salze.

Die Bestimmung des specifischen Drehvermögens der drei Salze war für die vorliegende Frage von besonderer

Wichtigkeit und geschah deshalb mit grosser Sorgfalt. Es wurden wässrige Lösungen angewendet und der angegebene Procentgehalt bezieht sich stets auf wasserfreies Salz. Das specifische Gewicht der Lösungen wurde bei 20° bestimmt, wo auch die Beobachtungen vorgenommen wurden. Diese konnten der Löslichkeitsverhältnisse wegen nur bei 0,5—2%igen Lösungen vorgenommen werden und deshalb gelten auch die für die Drehvermögen aufgestellten Gleichungen nur innerhalb dieser Grenzen. Bei allen drei Salzen nimmt das Drehvermögen mit der Menge des Lösungsmittels zu und am meisten beim traubensauren Strychnin. Es wurden zunächst zwei Versuche gemacht und daraus die zwei Constanten einer linearen Gleichung berechnet, welche das Drehvermögen als Function des Procentgehalts an wasserfreiem Salz darstellt. Die übrigen Beobachtungen fügten sich dann den aus der Gleichung berechneten Werthen wenigstens einigermaßen an (siehe die Differenzen in der Tabelle).

1. *Neutrales Strychninracemat.*

$$[\alpha_D]_{20^\circ} = -31,8792 + 3,7487 p.$$

Beobachtungen.

S bedeutet das specifische Gewicht der Lösung bei 20° bezogen auf Wasser von 4°.

p	S 20/4	Drehwinkel im 2 dm-Rohr bei 20°	Spec. Drehvermögen $[\alpha_D]_{20^\circ}$		Differenz
			Gef.	Ber.	
1,70588	1,0039	− 0,872°	− 25,48°	− 25,48°	0
1,62584	1,0036	− 0,839	− 25,71	− 25,78	0,07°
1,54494	1,0028	− 0,809	− 26,11	− 26,09	− 0,02
1,27310	1,0026	− 0,691	− 27,07	− 27,11	+ 0,04
0,99831	1,0017	− 0,560	− 27,99	− 28,14	0,15
0,86280	1,0014	− 0,496	− 28,70	− 28,64	− 0,06
0,67740	1,0004	− 0,399	− 29,45	− 29,34	− 0,11
0,63655	1,00005	− 0,376	− 29,54	− 29,49	− 0,05

2. *Neutrales d-weinsaures Strychnin.*

$$[\alpha_D]_{20^\circ} = -20,6072 + 0,9367 p.$$

<i>p</i>	<i>S</i> 20/4	Dreh- winkel im 2 dm-Rohr bei 20°	Spec. Drehvermögen [α_D] _{20°}		Differenz
			Gef	Ber.	
1,93794	1,0050	− 0,732°	− 18,792°	− 18,800°	0,008°
1,71105	1,0042	− 0,651	− 18,914	− 19,005	0,091
1,42260	1,0037	− 0,552	− 19,329	− 19,275	− 0,054
1,2731	1,0030	− 0,494	− 19,343	− 19,414	0,071
1,10706	1,0026	− 0,433	− 19,506	− 19,570	0,064
0,83537	1,0017	− 0,332	− 19,837	− 19,825	− 0,012
0,71031	1,0010	− 0,284	− 19,971	− 19,942	− 0,029
0,63655	1,0009	− 0,255	− 20,028	− 20,011	− 0,017

3. *Neutrales l-weinsaures Strychnin.*

$$[\alpha_D]_{20^\circ} = -31,3634 + 1,3564 p.$$

1,7203	1,0045	− 1,033°	− 29,02°	− 29,03°	0,01°
1,4931	1,0040	− 0,913	− 29,38	− 29,34	− 0,04
1,3611	1,0037	− 0,808	− 29,57	− 29,52	− 0,05
1,2731	1,0035	− 0,756	− 29,59	− 29,64	0,05
0,9992	1,0027	− 0,599	− 29,89	− 30,01	0,12
0,8101	1,0021	− 0,492	− 30,27	− 30,30	0,03
0,7004	1,0013	− 0,426	− 30,38	− 30,41	0,03
0,6365	1,0005	− 0,388	− 30,46	− 30,50	0,04

Auch diese Versuche zeigen deutlich, dass das Strychninracemat sich nicht wie ein Gemenge gleicher Theile von d- und l-Tartrat verhält, nur für $p = 1,82$ bis $p = 1,88$ ist (wie sich aus den Gleichungen ergibt) die Drehung des Racemats nahezu gleich dem arithmetischen Mittel aus den Drehungen der Einzelsalze.

Die Umwandlungstemperatur des neutralen Strychninracemats.

Dass eine solche Umwandlungstemperatur existirt, dafür fanden sich mehrere Andeutungen.

Zunächst wurde beobachtet, dass je nachdem die Krystallisation des aus Traubensäure erhaltenen Salzes

bei höherer Temperatur d. h. etwa bei 50—70° begann oder erst bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, zwei schon im äusseren Habitus verschiedene Salze erhalten wurden. Im ersten Fall schieden sich kurze spröde Nadelchen ab, die auf dem Boden des Gefässes dicht neben einander aufgewachsen waren. Beginnt die Krystallisation erst bei etwa 25°, so erhält man lange Nadeln, die aus einem engen Bezirk des Gefässes herauswachsen und zu Krystallbündeln verwachsen.

Auch die Schmelzpunkte der Krystalle sind verschieden. Die letzteren zeigen den schon oben erwähnten Schmelzpunkt des Strychninracemats 222°, während der Schmelzpunkt der anderen Krystalle inconstant ist und zwischen 225° und 234° schwankt, so dass die Ausscheidung als einem Gemenge von Strychnin-d- und l-tartrat zugehörig angesehen werden konnte. Demnach musste also eine Umwandlungstemperatur, die zwischen 25° und 50° liegt, angenommen werden.

Ferner spricht für das Vorhandensein einer Umwandlung ein Versuch, der schon oben (S. 237) erwähnt wurde, wonach das fein zerriebene äquimolekulare Gemenge der zwei Einzelsalze einen Schmelzpunkt von 228—236° zeigt, der nach dem Umkrystallisiren auf 222°, den Schmelzpunkt des Racemats, sinkt.

Andererseits wurden unter Berücksichtigung der Gleichung

4 g Strychnin-d-tartrat (1 Mol.) mit 3,733 g l-Tartrat (1 Mol.) mit 2½ Mol. Wasser rasch verrieben und dann in ein gut schliessendes Gefäss gebracht und darin 3 Tage stehen gelassen. Dann war das feuchte Gemisch staubtrocken geworden und zeigt den Schmelzpunkt des Racemats von 222°.

Daraus folgt, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Racemat stabil ist. Es wurden nun Versuche gemacht,

ob das Existenzgebiet desselben nach unten oder nach oben begrenzt ist.

Zunächst wurde eine gesättigte Lösung des Racemats hergestellt und mit $\frac{1}{8}$ ihres Volums Wasser verdünnt, so dass sie erst bei $+5^{\circ}$ krystallisirte. Die Krystalle wurden dann getrennt, zerlegt und die Säure auf ihr optisches Drehvermögen untersucht. Sie erwies sich als vollständig inactiv. Deshalb wurde jetzt eine conc. Racematlösung verwandt, deren Krystallisation erst bei 55° im Thermostaten eintrat. 6 g dieser Krystalle wurden in Ammoniaksalz verwandelt und dieses in 6,5%iger Lösung auf das polarimetrische Verhalten untersucht, wobei sich eine deutliche Linksdrehung ergab.

Daraus geht also mit Bestimmtheit hervor, dass die Umwandlungstemperatur zwischen 5° und 55° liegt und zwar derart, dass oberhalb des Umwandlungspunktes das Racemat sich in die beiden Einzelsalze zerlegt. Das entspricht durchaus allen bisher bekannten Fällen, bei denen das Racemat mehr Krystallwasser enthält als die Einzelsalze zusammen.¹²⁾

Zur genauen Feststellung der Umwandlungstemperatur wurde zunächst die dilatometrische Methode herangezogen. Allein die Versuche verliefen ganz resultatlos, obgleich sie sehr sorgfältig und unter Aufwendung von sehr viel Zeit ausgeführt wurden; es fand sich aber bei keiner Temperatur innerhalb 5° und 50° eine abnorme Volumveränderung, sodass diese Methode als für meinen Zweck unbrauchbar aufgegeben wurde.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur des neutralen Strychninracemats mit Hilfe der Löslichkeitsverhältnisse.

Wie man namentlich durch die Untersuchung von van't Hoff¹³⁾ weiss, lässt sich bei Racemverbindungen

¹²⁾ Vergl. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897, S. 42.

¹³⁾ Siehe die oben genannte Broschüre.

die Umwandlungstemperatur dadurch bestimmen, dass bei derselben die Löslichkeit des Racemats gleich wird der Löslichkeit des Gemenges der beiden Componenten, ja es muss sogar bei dieser Temperatur, da alle drei Salze hier existenzfähig sind, die Löslichkeit des Racemats nach Zusatz des einen oder des anderen Componenten gleich sein der Löslichkeit des Gemisches der Einzelsalze, vorausgesetzt, dass stets *gesättigte* Lösungen d. h. Bodenkörper vorhanden sind. Die wahren Racemkörper sind ausserdem dadurch charakterisirt, dass die Löslichkeit der beiden Componenten bei jeder Temperatur die gleiche ist, da es sich hier um enantiomorphe Verbindungen handelt.

Anders steht es bei den partiell-racemischen Körpern. Hier sind die Einzelsalze nicht enantiomorph und daher haben diese *verschiedene* Eigenschaften, und daher auch im Allgemeinen wenigstens verschiedene Löslichkeiten. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, denn darauf beruht eben die Möglichkeit, Racemkörper durch Zusatz von optisch activen Substanzen, mit denen sie Verbindungen eingehen, eventuell sehr bequem zu spalten, wenn nämlich das partiell-racemische Salz in seine Componenten zerfällt.

Ausserdem unterscheidet sich die Umwandlung bei partiell-racemischen Körpern von denen bei wahren Racemkörpern dadurch, dass bei den ersteren ein Umwandlungsintervall existirt. Darunter versteht man nach Meyerhoffer ein Temperaturintervall, das begrenzt wird, einerseits von der Umwandlungstemperatur, andererseits von derjenigen Temperatur, bei welcher das Wasser keine zersetzende Wirkung mehr auf das Doppelsalz ausübt.¹⁴⁾ Solche Umwandlungsintervalle sollen immer vorkommen, wenn die Componenten nicht die gleiche Löslichkeit haben, während sie im anderen Fall = 0 werden, sie sollten also nicht nur bei Doppelsalzen, sondern auch

¹⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 109 (1890).

bei partiell racemischen Körpern vorkommen.¹⁵⁾ Bei den folgenden Untersuchungen wurde darauf keine Rücksicht genommen. Gerade bei dem hier behandelten Fall, bei dem traubensauren Strychnin würde übrigens, da die Componenten bei der Umwandlungstemperatur fast gleiche Löslichkeit haben, ein solches Umwandlungstemperaturintervall schwerlich aufzufinden gewesen sein.

Ehe ich nun die Art der Bestimmung der Löslichkeit näher beschreibe, muss ich noch eines Umstands Erwähnung thun, der von wesentlicher Bedeutung ist, und gestattete, die Löslichkeit des Tartratgemisches auch unterhalb und die des Racemats auch oberhalb der Umwandlungstemperatur zu bestimmen. Es rührt dies von der ausserordentlichen Langsamkeit her, mit der sich auch in Berührung mit Wasser das Gemisch zum Racemat vereinigt bzw. dieses sich in die Einzelsalze spaltet und zwar ausserhalb der betr. Existenzfelder.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in demselben Thermostaten, der sich auf $0,5^{\circ}$ einstellen liess, sowohl für Racemat wie für das Gemenge gleichzeitig und doppelt in folgender Weise ausgeführt:

Das Salz *S* wurde in einem etwa 25 cm langen schmalen Glaszylinder *a* gebracht und hierauf bis über die halbe Höhe des Cylinders mit Wasser überschichtet (s. nebenstehende Figur). Durch den Kork des Cylinders wurde einerseits ein knapp unter letzterem endigendes, mit Kugel *r* versehenes und senkrecht gebogenes Glasrohr,

Fig. 1.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 28, 502 (1899); vergl. ferner Meyerhoffer, Gleichgewicht der Stereoisomeren S. 46 etc. Darnach dürfte die Löslichkeit des Racemats niemals gleich der des Gemenges der Einzelsalze werden, was bei meinen Versuchen stets gefunden wurde, vielleicht weil die Messungen nicht fein genug waren.

andererseits eine bis in das Salz hineinreichende, genau controlirte Pipette *p* eingeführt. Die einzelnen Gefässchen wurden hintereinander geschaltet; die Cylinder durch Schläuche mit einander verbunden und zwar derart, dass stets die Pipette des einen Cylinders mit dem Rohr des folgenden combinirt wurde. Dann wurden sie so tief in den Thermostaten gesenkt, dass die an den Pipetten befindlichen Marken sich sämmtlich noch im Wasser befanden. Nun wurde ein kräftiger Luftstrom, der vorher einen langen, ebenfalls im Thermostaten liegenden Schlauch passiren musste, um vorgewärmt zu werden, durch die Cylinder gesaugt. Wasser und Salz in den Cylindern war so in ununterbrochener kräftiger Bewegung, so dass binnen drei Stunden vollständige Sättigung der Lösung erreicht wurde.

Dann wurden die Schlauchverbindungen gelöst und die Pipetten so weit herausgezogen, bis sie oberhalb der am Boden liegenden Salzschrift standen, die Marken sich aber noch im Wasser befanden. Nach halbstündigem Stehen wurde abpipettirt, eingedampft und bis 110° zur Vertreibung des Krystallwassers getrocknet und gewogen. Die später folgenden Zahlen gaben also stets das Gewicht des wasserfreien Salzes auf 100 Th. Wasser, was dann noch auf 100 Mol. H_2O umgerechnet wurde.

Es schien nun aber von Wichtigkeit, aus der Löslichkeit des Gemisches der Componenten den Gehalt jedes einzelnen derselben zu berechnen. Dies geschah durch Bestimmung des Drehvermögens des gelöst gewesenen Gemenges, indem hieraus unter Benutzung der Gleichungen 2. und 3. (S. 240) für das Drehungsvermögen der *d*- und *l*-Tartrate der Procentgehalt von diesen Salzen berechnet werden kann.

Die Art, wie dies geschah, soll unten am ersten Beispiel demonstrirt werden. Doch will ich gleich hier bemerken, dass die Resultate auf strenge Genauigkeit keinen Anspruch erheben können, denn abgesehen von Versuchsfehlern, die möglichst vermieden wurden, muss

doch angenommen werden, dass innerhalb des Existenzgebiets des Racemats, die beiden Einzelsalze, wenn sie gemeinschaftlich sich in einer Lösung befinden, doch in einigen Stunden sich theilweise zum Racemat umsetzen, wodurch Fehler entstehen müssen.

Ich gehe jetzt zu den Resultaten der Bestimmungen über:

I. Bei 7° lösen 100 Th. Wasser von dem d-l-Tartratgemisch:

I	II	Mittelwerth
1,476	1,484 Th.	1,480 Th.

Racemat:

I	II	
1,385	1,390	1,387

also lösen 100 Grammmol. Wasser bei 7°

26,64 g d-l-Gemisch	24,966 g Racemat
Differenz 1,674 g.	

Das gelöst gewesene Tartratgemisch wurde wieder gelöst und zeigt in 1,851%iger Lösung und im dem-Rohr einen Drehungswinkel von 0,420 nach links.

Daraus lässt sich der Gehalt an d- und l-Salz in folgender Weise berechnen:

Es sei α der beobachtete Drehungswinkel für 1 dcm,
 α_d der Winkel, um welchen das d-Salz allein drehen würde,

α_l der entsprechende Winkel für das l-Tartrat,

(α_d) das spec. Drehvermögen für das vorhandene d-Tartrat,

(α_l) Drehvermögen für l-Tartrat,

p_d Procentgehalt an d-Tartrat,

p_l Procentgehalt an l-Tartrat,

p der bekannte Procentgehalt an Salzgemisch.

Bezüglich der Dichte kann man, ohne einen grösseren Fehler zu begehen, setzen: $d_d = d_l = d$, d. h. man kann annehmen, dass die Dichte einer p_d %igen d-Tartrat- und einer p_l %igen l-Tartratlösung sich nur um einen geringen zu vernachlässigenden Werth von einander

und von d , der Dichte einer $p/2\%$ igen Lösung des Gemischs, unterscheiden.

Man hat dann folgende Beziehungen:

$$\alpha = \alpha_d + \alpha_l$$

$$- 0,4205 = \frac{[\alpha_d] p_d \cdot d}{100} + \frac{[\alpha_l] (p - p_d) d}{100},$$

ferner nach S. 240

$$\alpha_d = - 20,6073 + 0,9367 p_d$$

$$\alpha_l = - 31,3634 + 1,3564 p_l.$$

Daraus folgt

$$p_d = 1,249$$

$$p_l = 0,602.$$

Oder auf 100 Th. festes Salz umgerechnet:

67,47 % d-Strychnintartrat

32,53 % l-Strychnintartrat.

Also enthalten die bei 7° von 100 Mol. H_2O gelösten 26,64 Strychnintartratgemische

17,975 g d-Tartrat

8,665 g l-Tartrat.

Bei $19^\circ C.$ werden von 100 g Wasser gelöst an Tartratgemisch:

I	II	Mittelwerth
1,9505	1,9512	1,951

An Racemat:

I	II	
1,903	1,895	1,898

Oder 100 g-Mol. Wasser lösen bei 19°

35,118 g Tartratgemisch	34,164 Racemat
Differenz: 0,954 g.	

Die Analyse des Tartratgemischs ergab

56,455 % d-Tartrat
auf 43,547 % l-Tartrat.

Die bei 19° von 100 Mol. Wasser gelösten 35,118 g
Tartratgemisch bestehen also aus

19,825 g d-Tartrat
und 15,293 g l-Tartrat.

Bei 27° C. lösen 100 Th. Wasser Strychnintartrat-
gemisch:

I	II	Mittelwerth
2,388	2,372	2,380
Racemat:		
2,340	2,330	2,335

100 g-Mol. Wasser lösen

42,84 g Gemisch 42,03 g Racemat
Differenz: 0,81 g.

Die Analyse des gelöst gewesenen Gemischs ergab

51,36 % d-Tartrat
48,64 % l-Tartrat.

Die bei 27° gelösten 42,84 g Gemisch bestehen
also aus

22,003 d-Tartrat
und 20,837 l-Tartrat.

Bei 34° C. lösen 100 g Wasser Tartratgemisch:

I	II	Mittelwerth
2,998	3,014	3,006
Racemat:		
3,047	3,053	3,05

Oder von 100 g-Mol. Wasser werden gelöst

54,10 g Gemisch 54,90 g Racemat
Differenz: - 0,8 g.

Das gelöst gewesene Gemenge enthielt

53,14 % d-Tartrat
46,86 % l-Tartrat.

Die 54,1 g gelöstes Gemenge bestehen aus

28,69 g d-Tartrat
25,38 g l-Tartrat.

Zwischen 27 und 34° muss die Umwandlungstemperatur liegen, da hier offenbar der Schnittpunkt der Löslichkeitscurve für Gemisch und Racemat liegt.

Bei 35° C. lösen 100 g H₂O Tartratgemisch:

	I	II	Mittelwerth
	3,014	3,022	3,018
Racemat:			
	3,176	3,170	3,173

100 g-Mol. H₂O lösen

54,324 g Gemenge	57,114 g Racemat
Differenz: — 2,79 g.	

Das gelöst gewesene Gemenge enthielt nach der Berechnung

51,75 % d-Tartrat
48,25 % l-Tartrat.

Und die in 100 g-Mol. H₂O gelösten 54,324 Gemisch enthalten

28,402 g d-Tartrat
25,922 g l-Tartrat.

Bei 42° lösen 100 g H₂O an Gemisch:

	I	II	Mittelwerth
	3,741	3,753	3,747
An Racemat:			
	3,920	3,912	3,916

Also lösen 100 g-Mol. Wasser

67,346 g Gemenge	70,488 g Racemat
Differenz: — 3,142.	

Das Gemenge ist zusammengesetzt aus

54,87 d-Tartrat
45,13 l-Tartrat.

Die 67,346 g Gemenge bestehen demnach aus

36,953 g d-Tartrat
und 30,393 g l-Tartrat.

Unter genauer Berücksichtigung dieser Verhältnisse wurden die Löslichkeitscurven construiert und der Schnittpunkt der des Tartratgemischs und des Racemats bei etwa 30° gefunden. Hier musste also die Umwandlung vor sich gehen. Deshalb wurden bei 30° die entscheidenden Löslichkeitsbestimmungen gemacht. Hier mussten:

I. Das d-l-Tartratgemenge und das Racemat nahe gleiche Löslichkeit haben.

II. Die Löslichkeit des Racemats durfte weder durch Zusatz von d- noch von l-Salz beeinflusst werden.

Es wurden daher jetzt bei 30° Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt:

a) 100 Th. Wasser lösen bei 30° d-l-Tartratgemisch:

I	II	Mittelwerth
2,576	2,574	2,575

Racemat:

2,573	2,578	2,576
-------	-------	-------

100 g-Mol. H_2O lösen also

46,350 g Gemisch und 46,368 g Racemat
Differenz: $-0,018$.

Das gelöst gewesene Gemenge entspricht einer Zusammensetzung von

51,002 % d-Tartrat
48,998 % l-Tartrat.

Oder die von 100 g-Mol. H_2O gelöste Menge von Tartratgemisch besteht aus

23,630 g d-Tartrat
22,72 g l-Tartrat.

b) 100 Th. Wasser lösen bei 30° von einem Gemenge von Racemat und d-Tartrat:

I	II	Mittelwerth
2,570	2,576	2,573

c) 100 Th. Wasser lösen bei 30° von einem Gemenge von Racemat und l-Tartrat:

I	II	Mittelwerth
2,571	2,578	2,574

Dadurch ist der Nachweis, dass die Umwandlungstemperatur bei 30° liegt, so genau geführt, als es diese Methode gestattet. Fehler von $0,5^{\circ}$ sind dabei nicht ausgeschlossen. Dagegen ist es *zweifelloos erwiesen*, dass

Fig. 2.

das traubensaure Strychnin eine Umwandlungstemperatur besitzt, dass diese nahe bei 30° liegt, dass es unterhalb dieser Temperatur beständig ist, bei höherer Temperatur in seine Componenten zerfällt. Die obenstehende Fig. 2 giebt ein deutliches Bild der Löslichkeiten, sie zeigt ferner, wie die Curven bei 30° einen Knick bilden.

Obwohl durch diese Löslichkeitsbestimmungen die Existenz und Lage der Umwandlungstemperatur mit ziemlicher Sicherheit bestimmt werden konnte, erschien es doch wichtig, dieses Resultat durch eine andere Methode zu controliren. Dazu wurde die tensimetrische Methode gewählt.

Bestimmung der Umwandlungstemperatur des neutralen Strychninracemats mit Hilfe des Differential-Tensimeters.

Aus den Untersuchungen van't Hoff's geht hervor¹⁵⁾, dass bei der Umwandlungstemperatur drei Lösungen gleiche Maximaltension haben müssen: nämlich die beiden gesättigten Lösungen des Racemats mit je einem der Tartrate und die an beiden Tartraten gesättigte Lösung. Ausserhalb der Umwandlungstemperatur divergiren die betr. Tensionscurven und demnach ist der Umwandlungspunkt als Schnittpunkt dieser Curven bestimmbar. Tritt nun, wie dies hier der Fall ist, bei der Umwandlung eine Krystallwasserabscheidung ein, so muss noch eine Bedingung erfüllt sein: bei der Umwandlungstemperatur muss die Tensionscurve des Krystallwassers durch den Schnittpunkt der drei erwähnten Curven hindurchgehen.

Zur Bestimmung dieses Schnittpunkts wurde ein Bremer-Frowein'sches Differentialtensimeter benutzt (s. Fig. 3 S. 253).

Da die Umwandlung nach folgender Gleichung

vor sich geht, also das Racemat Wasser abgibt bei der Umwandlung, so wurden in die eine Kugel *d* 3,6 g Racemat gefüllt, dem vorher durch Erhitzen im Trockenschranke etwa 1 Mol. H₂O entzogen worden war, damit nur die Tension des Krystallwassers und nicht bei

¹⁵⁾ Vergl. die schon citirte Broschüre S. 44 u. s. w.

Anwesenheit einer auch nur sehr geringen Feuchtigkeitsmenge statt ihrer die Tension der gesättigten Lösung gemessen würde. Das erhaltene inhomogene Product wurde vor dem Einfüllen sorgfältig und fein zerrieben.

In *c* wurden 3,7 g eines genau äquimolekularen Gemenges von *d*- und *l*-Tartrat, das mit 0,4 g Wasser innigst verrieben war, eingefüllt.

Die U-Röhre wurde dann mit Oel, welches zur Vertreibung von Wasser und Luft längere Zeit erhitzt worden war, bis zur Hälfte etwa gefüllt, und das Oel durch vorsichtiges Neigen des Gefäßes zu gleichen Theilen auf die beiden Röhren vertheilt und dann das Tensimeter bei *e* und *f* zugeschmolzen. Hierauf wurde sorgfältig evacuirt, wobei in Folge des von *c* und *d* ausgehenden Wasserdampfstroms die Luft fast vollständig verdrängt wird. Sobald das Tensimeter luftleer war, wurde es bei *g* zugeschmolzen und um den erfahrungsmässig noch bleibenden kleinen Luftrest auf beide Theile gleichmässig zu vertheilen, eine Stunde in horizontaler Lage liegen gelassen.

Fig. 3.

Das Tensimeter wurde dann in einem Thermostaten mit durchsichtiger Wand, der sich auf $\frac{1}{2}^{\circ}$ constant halten liess, gebracht und langsam erwärmt, und zwar so, dass bis 25° C. rascher, von hier ab aber die Temperatur so langsam gesteigert wurde, dass von $\frac{1}{2}^{\circ}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ jedes Mal gewartet wurde, bis sich das Oelniveau constant eingestellt hatte. Von 25° an wurden dabei folgende Tensionsdifferenzen beobachtet:

Temperatur	Zeit	Tensionsdifferenz
25°	2 ^h	34 mm Oel
25,5°	2,10 ^h	31 „ „
26°	2,20 ^h	29 „ „
26,5°	2,45 ^h	25 „ „
27°	2,55 ^h	22 „ „
27,5°	3,15 ^h	18 „ „
28°	4 ^h	14 „ „
28,5°	4,35 ^h	11 „ „
29°	4,45 ^h	6 „ „
29,5°	5,05 ^h	0 „ „
30°	5,45 ^h	0 „ „

Tensionsgleichgewicht tritt bei 29,5° ein, hier liegt also die Umwandlungstemperatur. Dieses Resultat stimmt mit dem aus den Löslichkeitsverhältnissen gezogenen Schluss innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Versuche mit weinsaurem und traubensaurem Brucin.

Nachdem constatirt worden war, dass die Traubensäure auch durch Brucin noch nicht in ihre Componenten gespalten worden war, wandte ich meine Aufmerksamkeit dem traubensauren Brucin zu, in der Erwartung, auch hier ein partiell-racemisches Salz zu finden.

Zunächst wurde das saure Salz aus gleichen Molekülen Traubensäure und Brucin gewonnen und dies bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren lassen. Ich erhielt schöne weissglänzende Krystalle, aus welchen nach zweimaligem Krystallisiren die Säure abgeschieden wurde, die sich in 10%iger Lösung als vollständig inactiv erwies. Nun wurde der Versuch wiederholt, das Salz aber in viel concentrirterer Lösung hergestellt, so dass schon bei 60—70° auf dem Wasserbad die Krystallisation begann; sie wurde auch bei dieser Temperatur zu Ende geführt und das abgeschiedene Salz abgesaugt. Dann wurde die freie Säure daraus dargestellt und in 10%iger Lösung polarimetrisch untersucht, wobei sie sich als deutlich rechtsdrehend erwies.

Aus diesen Vorversuchen zeigt sich bereits, dass bei niederer und gewöhnlicher Temperatur ein partiell-racemisches Salz, das saure traubensaure Brucin, existirt und dass dieses sich bei höherer Temperatur spaltet, und zwar musste, wie einige weitere Versuche zeigten, diese Umwandlungstemperatur etwa bei 50° und zwar unter 50° liegen.

Zur genaueren Feststellung dieser Verhältnisse war es nun vor Allem nöthig, das d- und l-Bitartrat des Brucins darzustellen. Die Salze waren schon von Pasteur erhalten worden.¹⁶⁾ Das erstere krystallisirt in körnigen Gebilden, während das l-weinsaure Salz seidenglänzende Nadeln bildet.

Nun wurden die Krystallwassermengen des traubensauren Salzes bestimmt, während die der beiden anderen anderen Salze schon Pasteur festgestellt hat.

Diese Bestimmungen führten zur Formel:

	$rC_6H_6O_6, C_{23}H_{26}N_2O_4, 2\frac{1}{2}H_2O.$	
	Gef. für	Ber.
H ₂ O	7,48, 7,50, 7,41	7,64
C	54,83	55
H	6,54	6,28

Somit enthalten die drei Salze folgende Krystallwassermengen:

Brucindiracemat:	$2\frac{1}{2}$ Mol. H ₂ O
Brucin-d-ditartrat:	ohne H ₂ O
Brucin-l-ditartrat:	5 Mol. H ₂ O.

Daraus ergibt sich die merkwürdige Thatsache, dass die Umwandlung ohne Krystallwasserabgabe erfolgt. Nun wurden die spec. Gewichte der drei Salze und zwar mit und ohne Krystallwasser bestimmt, und zwar geschah dies in Benzol, in welchem die Salze ganz unlöslich sind.

Für die krystallwasserfreien Salze ergaben sich folgende Zahlen:

¹⁶⁾ Ann. chim. phys. (3) 38, 472 (1853).

Saures Brucinracemat:

I	II	Mittel
1,2584	1,2622	1,2603
d-Brucinbitartrat:		
1,3086	1,3107	1,3097
l-Brucinbitartrat:		
1,1512	1,1483	1,1497

Für die krystallwasserhaltigen Salze:

Saures Brucinracemat:

1,6435	1,6357	1,6396
Brucin-d-Bitartrat:		
1,3086	1,3107	1,3097
Brucin-l-Bitartrat:		
1,7427	1,7500	1,7463

Nun wurden die Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, und zwar wurden zunächst die Löslichkeiten der zwei Componenten, des d- und l-Tartrat, mit einander verglichen. Die Methode war dieselbe, wie sie bei den Strychninsalzen beschrieben wurde. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

100 g Wasser lösen bei 20°

	I	II
Brucin-l-Bitartrat:	1,064	1,082
Brucin-d-Bitartrat:	0,724	0,726

100 g-Mol. Wasser lösen im Durchschnitt

19,314 g l-Bitartrat
13,050 g d-Bitartrat,

bei 25°

	I	II
Brucin-l-Bitartrat:	1,516	1,553
Brucin-d-Bitartrat:	0,800	0,809

100 g-Mol. H₂O im Durchschnitt

27,612 g l-Bitartrat
14,412 g d-Bitartrat,

bei 35°

Brucin-l-Bitartrat:	3,048	3,071
Brucin-d-Bitartrat:	1,140	1,152

100 g-Mol. H_2O lösen also im Durchschnitt:

55,062 g l-Bitartrat
20,628 g d-Bitartrat,

bei 44° sind in 100 g H_2O gelöst

l-Brucinbitartrat:	4,044	4,050
d-Brucinbitartrat:	1,620	1,635

100 g-Mol. Wasser lösen im Durchschnitt

72,846 g l-Bitartrat
29,286 g d-Bitartrat,

bei 56° lösen 100 g H_2O

l-Brucinbitartrat:	7,848	7,851
d-Brucinbitartrat:	2,100	2,103

100 g-Mol. lösen

142,282 g l-Bitartrat
37,818 g d-Bitartrat.

Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass eine Krystallisation eines äquimolekularen Gemenges von d- und l-Bitartrat bei Temperaturen zwischen 20° und 56° in Folge der sehr verschiedenen Löslichkeiten der beiden Salze, die sich sehr anschaulich aus der Fig. 4 S. 258 ergibt, ausgeschlossen ist, und dass also das Salz der inactiven Säure ein partiell-racemisches sein muss.

Die Schmelzpunkte der drei Salze sind die folgenden:

Saures l-weinsaures Brucin:	228°
„ traubensaures „	240°
„ d-weinsaures „	246°

Hier findet sich die vielfach beobachtete Regel bestätigt, dass das leichtest lösliche Salz den niedrigsten, das am schwersten lösliche den höchsten Schmelzpunkt hat.

Zur Feststellung der Umwandlungstemperatur wurden hier nur Löslichkeitsbestimmungen herangezogen, da die dilatometrische Methode versagte und die tensimetrische, weil kein Krystallwasser frei wird, bei der Umwandlung keine Resultate erwarten liess. Auch die elektrische und thermometrische Methode gaben keine bestimmten Resultate.

Zunächst wurde die Löslichkeit des Racemats mit der des Gemischs der beiden Tartrate verglichen, welche bei der Umwandlungstemperatur wenigstens nahe gleich werden müssen.

Fig. 4.

100 g Wasser lösen bei 20°

d-l-Bitartratgemisch:	1,984	1,936
Biracemat:	1,402	1,411

oder 100 g-Mol. H₂O lösen

35,730 g Gemisch	25,308 g Racemat
Differenz: 10,422 g	

bei 25° lösen 100 g H₂O

d-l-Bitartratgemisch:	2,172	2,177
Biracemat:	1,632	1,638

100 g-Mol. H₂O lösen

39,132 g Gemisch	29,430 g Racemat
Differenz: 9,702 g	

bei 35° lösen 100 g Wasser

d-l-Bitartratgemisch:	2,854	2,860
Biracemat:	2,526	2,539

100 g-Mol. H₂O lösen

51,416 g d-l-Gemisch	45,576 g Racemat
Differenz: 5,840 g	

bei 44° lösen 100 g Wasser

	I	II
d-l-Bitartratgemisch:	3,626	3,628
Biracemat:	3,628	3,629

oder 100 g-Mol. Wasser lösen

I	65,268 g d-l-Gemisch
	65,284 g Racemat
	Differenz: - 0,016 g
II	65,322 g d-l-Gemisch
	65,284 g Racemat
	Differenz: - 0,038 g

bei 56° lösen 100 g H₂O

d-l-Bitartratgemisch:	4,626	4,638
Biracemat:	4,950	4,983

100 g-Mol. Wasser lösen im Durchschnitt

83,376 g d-l-Gemisch	89,388 g Racemat
Differenz: - 6,012 g	

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Umwandlungstemperatur nahe bei 44° liegt, wie dies auch Fig. 5 S. 260 deutlich darthut. Bei dieser Temperatur muss nun auch die Löslichkeit des Racemats unter Zusatz von d- oder l-Brucinbitartrat die gleiche bleiben, was durch folgende Versuche als richtig bewiesen wird:

100 Th. Wasser lösen bei 44° (s. oben)

d-l-Bitartratgemisch:	3,626
Biracemat:	3,628
Racemat + d-Bitartrat	3,622
Racemat + l-Bitartrat	3,630

Fig. 5.

100 g-Mol. H₂O lösen bei 44°

65,284 g Racemat
65,268 g d-l-Gemisch
65,190 g Racemat + d-Bitartrat
65,340 g Racemat + l-Bitartrat.

Damit ist der Beweis geliefert, dass bei nahe 44° die Umwandlung des Racemats, das unter dieser Temperatur beständig ist, in das Gemisch der beiden Componenten vor sich geht.

Versuche mit neutralem Bruciracemat.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 2 g Traubensäure (1 Mol.) mit 11,095 g Brucin (2 Mol.) in 200 g heissem Wasser zu lösen versucht, was auch nach längerem Kochen gelang. Nach dem Erkalten erhielt ich ein in sehr schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz. Die daraus gewonnene Säure erwies sich als vollständig inactiv. Auch als man das Salz bei höheren Temperaturen bis fast 100° krystallisieren liess, zeigte die Säure keine Drehung für den polarisirten Lichtstrahl. Ebenso war es bei niederen Temperaturen. Da das Salz von durchaus einheitlichem Charakter war, so darf man es als partiell-racemisches Salz betrachten, das also zwischen 0 und 100° stabil ist, so dass die Traubensäure durch Brucin unter Anwendung des neutralen Salzes nicht gespalten werden kann.

Zum Vergleich wurden auch noch d- und l-Brucintartrat dargestellt, von denen das erstere in durchsichtigen Blättchen, das l-Tartrat in messbaren säulenförmigen Krystallen erhalten wurde. Die Krystallwassergehalte der drei Salze sind auch sehr verschieden. Das Racemsalz enthält nämlich $9\text{H}_2\text{O}$, das d-Tartrat $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ oder auch $8\text{H}_2\text{O}$, das l-Tartrat $14\text{H}_2\text{O}$.

Versuche mit d-weinsaurem β -Pipicolin.

Schon in der Einleitung wurde erwähnt, dass bei den Versuchen zur Spaltung des β -Pipicolins¹⁷⁾ mittelst d-Weinsäure bei Wasserbadtemperatur eine inactive Base erhalten wurde, während das bei gewöhnlicher Temperatur abgeschiedene Salz zu einer activen und zwar linksdrehenden Base führte.

¹⁷⁾ Da es sich in der Folge nur um β -Picolin und β -Pipicolin handelt, so kann ich, ohne Zweideutigkeiten zu befürchten, kurzweg von Picolin und Pipicolin sprechen.

Man durfte also die Annahme machen, dass bei höherer Temperatur ein partiell-racemisches Salz, saures d-weinsaures r-Pipecolin auskrystallisirt, das sich bei niederer Temperatur in die zwei Componenten, saures d-weinsaures d-Pipecolin und saures d-weinsaures l-Pipecolin, spaltet, von denen das letztere das schwerer lösliche ist und daher zuerst auskrystallisirt. Diese Annahme soll nun durch die folgenden Untersuchungen bewiesen werden.

Das zu den Versuchen nothwendige β -Picolin wurde nach der Methode von Zanoni-Ladenburg¹⁸⁾ gewonnen. Die so erhaltene fast reine Base (ca. 160 g) (sie enthielt noch etwa 2% α -Picolin, die aber bei den weiteren Versuchen entfernt wurden) wurden nach der Ladenburg'schen Methode in Pipecolin verwandelt, das bei 124–126° siedete.

Je 5 g dieses Pipecolins wurden nun durch d-Weinsäure in Salz verwandelt und zum Theil bei 50°, zum Theile bei 35° zur Krystallisation gebracht; aus jedem Theil wurden die Basen in Freiheit gesetzt. Die Base aus dem bei 50° gewonnenen Salze war vollständig inactiv, während die des anderen eine deutliche Linksdrehung zeigte. So durfte man also annehmen, eine Umwandlungstemperatur zwischen 35° und 50° zu finden.

Zum definitiven Nachweis einer solchen bedurfte man aller drei Salze; das saure d-weinsaure d-Pipecolin war noch unbekannt und ist etwas umständlich zu gewinnen. Es wurden grössere Mengen l-Pipecolin-d-bitartrat zur Krystallisation gebracht und aus den Mutterlaugen, die aus r- und d-Pipecolinsalz bestehen mussten, die Base in Freiheit gesetzt, getrocknet und destillirt. Diese wurde dann mit der berechneten Menge (1 Mol.) l-Weinsäure in das Bitartrat verwandelt und dies bei Zimmertemperatur zur Krystallisation gebracht. Das erhaltene Salz wurde

¹⁸⁾ s. Ber. d. d. chem. Ges. 15, 528 (1882) und *ibid.* 18, 3091 (1885).

dann so oft umkrystallisirt, bis es den Schmelzp. 170° des mit ihm enantiomorphen sauren d-weinsauren l-Pipecolins besass. Alsdann wurde die Base in Freiheit gesetzt und durch d-Weinsäure in das Bitartrat verwandelt.

Was nun die drei Salze betrifft, so zeigen sie im äusseren Habitus keine Aehnlichkeit. Es bildet nämlich das d-Bitartrat von r-Pipecolin eine zusammenhängende Masse von winzigen Kryställchen. Das entsprechende Salz von l-Pipecolin krystallisirt in derben schönen Nadeln, während das dem d-Pipecolin zugehörnde d-Bitartrat sich in flachen Krystallen abscheidet.

Die Schmelzpunkte der drei Salze sind die folgenden:

d-Bitartrat	von r-Pipecolin	$144-146^{\circ}$
„	„ l-Pipecolin	$170-172^{\circ}$
„	„ d-Pipecolin	$76-78^{\circ}$

Die Bestimmung des Krystallwassergehalts führte zu folgenden Resultaten (dabei durfte das d-Bitartrat von d-Pipecolin wegen Zersetzung nicht über 70° erwärmt werden):

I	d-Bitartrat von r-Pipecolin ohne Wasser
II	„ „ l- „ mit 1 Mol. H_2O
III	„ „ d- „ mit $\frac{1}{2} H_2O$

wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	Gef.	Ber.
I	0,0	0,0
II	6,6, 6,7	6,7
III	3,6, 3,5	3,4

Die Bestimmung der spec. Gewichte geschah wieder in Benzol, nachdem die Unlöslichkeit der Salze in Benzol festgestellt war.

So ergaben sich folgende Zahlen für die krystallwasserfreien Salze:

I	Bitartrat von r-Pipecolin:	1,285
II	„ „ l- „ :	1,219
III	„ „ d- „ :	1,318

für die krystallwasserhaltigen Salze

I	Bitartrat von r-Pipecolin:	1,285
II	„ „ l- „ :	1,271
III	„ „ d- „ :	1,420

Wenn nun auch diese Versuche für die Einheitlichkeit des Racemsalzes sprechen, so mussten doch die Löslichkeiten des l- und des d-Salzes herangezogen werden, um bestimmt nachzuweisen, dass das r-Salz kein äquimolekulares Gemenge der Componenten sein kann.

Deshalb wurde die Löslichkeit des d- und l-Salzes in Alkohol bei verschiedenen Temperaturen untersucht:
100 Th. Alkohol lösen bei 14°:

	l-Pipecolinbitartrat	3,42 Th.
	d- „	5,36 „
bei 27°	l- „	5,21 „
	d- „	10,30 „
bei 39°	l- „	8,29 „
	d- „	17,18 „
bei 48°	l- „	11,86 „
	d- „	24,01 „
bei 56°	l- „	13,32 „
	d- „	30,92 „

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass das bei 50° und höheren Temperaturen krystallisirende Salz ein einheitliches partiell-racemisches Salz sein muss, denn ein äquimolekulares Gemenge der beiden Salze kann bei der grossen Verschiedenheit in der Löslichkeit nicht auskrystallisiren, auch sei noch erwähnt, dass aus einer Lösung eines genau äquimolekularen Gemenges der beiden Salze wieder die partiell-racemische Verbindung auskrystallisirt.

Die Bildung derselben muss nach folgendem Schema vor sich gehen:

Da bei dieser Umwandlungstemperatur Wasser frei wird, so kann zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur die tensimetrische Methode herangezogen werden, und dies geschah auch.

Es wurden daher (vergl. Fig. 3 S. 253) 3 g des partiell-racemischen Salzes mit 0,4 g Wasser fein zerrieben in die eine Kugel des Tensimeters gebracht, während in die andere 3,2 g eines äquimolekularen Gemenges der beiden Einzelsalze gefüllt wurden, dem durch Erwärmen im Trockenschranke etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entzogen worden war. Die weitere Füllung und Aufstellung u. s. w. des Frowein-Bremer'schen Differentialtensimeters geschah wie oben (S. 253) beschrieben. Dann wurde der Apparat vorsichtig in einem gläsernen Thermostaten erwärmt und die Tensionsdifferenzen abgelesen:

Temperatur	Tensionsdifferenz
35°	16 mm
35,5°	14,5 „
36°	11 „
36,5°	9 „
37°	6,5 „
37,5°	5 „
38°	3 „
38,5°	1 „
39°	0 „
39,5°	0 „

Tensionsgleichheit trat bei 39° ein, hier muss also die Umwandlungstemperatur liegen.

Zur Controle wurden noch Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt.

Bei der Umwandlungstemperatur müssen sich folgende Löslichkeiten als einander nahe gleich ergeben:

- I. Die des racemischen Salzes.
- II. Die Löslichkeit des Gemischs der beiden Einzelsalze.
- III. Die des Racemsalzes unter Zusatz des einen Einzelsalzes.

IV. Die des Racemsalzes unter Zusatz des anderen Einzelsalzes.

Die Versuche hatten folgende Resultate. 100 g Alkohol lösen bei 39°:

I. r-Pipecolin-d-Bitartrat: 20,02 Th.

II. Gemisch von d-l-Pipecolin-d-Bitartrat: 19,90 Th.

III. r-Pipecolin-d-Bitartrat unter Zusatz von l-Pipecolin-d-Bitartrat: 20,07 Th.

IV. r-Pipecolin-d-Bitartrat unter Zusatz von d-Pipecolin-d-Bitartrat: 20,09 Th.

Damit ist die Sachlage vollständig geklärt.

Versuche mit Hydrochinaldinracemat.

Schon im Jahre 1894 ist es mir gelungen, das Tetrahydrochinaldin durch d-Weinsäure zu spalten¹⁹⁾ und so wenigstens das d-Hydrochinaldin in reinem Zustand zu erhalten. Als ich später diese Versuche wiederholte, konnte ich den zuerst erhaltenen Drehungswinkel nicht wieder erreichen, sondern fand ihn einige Grade niedriger. Den Grund dafür glaubte ich in veränderten Temperaturbedingungen suchen zu sollen, indem ich annahm, dass bei der zuletzt gewählten höheren Temperatur noch ein Racemat theilweise beständig sei, was bei den ersten Versuchen vollständig gespalten war.

Diese Annahme, dass bei höherer Temperatur ein partiell-racemisches Salz existirt, welches bei niedriger Temperatur in die Componenten zerfällt, soll durch die folgenden Versuche bewiesen werden.

Die Darstellung des Tetrahydrochinaldins geschah nach meinen früheren Angaben²⁰⁾, ebenso auch die Spaltung durch d-Weinsäure, welche eine rechtsdrehende Base lieferte, die unter 20 mm Druck bei 128° siedete und im Decimeterrohr einen Drehungswinkel von

$$\alpha_D = 50,58^\circ$$

¹⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 76. (1894).

²⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 76 (1894). Ausführlicher in der Dissertation von W. Herrmann, Breslau 1908.

zeigte. Zur Gewinnung der l-Base wurden die Mutterlaugen des d-Salzes benutzt, daraus die Base abgeschieden, die durch l-Weinsäure in ein l-Bitartrat verwandelt und durch Umkrystallisiren und Abscheidung im Eisschrank solange gereinigt wurde, bis der Schmelzp. 90° erreicht war. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch das damit enantiomorphe d-Bitartrat der d-Base. Das aus dem ersteren hergestellte Hydrochinaldin zeigte im Decimeterrohr den Drehungswinkel

$$\alpha_D = -50,38^\circ.$$

Es ergab sich nun bald, dass die oben aufgestellte Ansicht von dem Einfluss der Temperatur richtig ist, denn als das aus r-Hydrochinaldin (1 Mol.) und d-Weinsäure (1 Mol.) hergestellte Bitartrat bei gelinder Wasserbadtemperatur (40—45°) zum Krystallisiren gebracht wurde, entstand ein Salz, dessen Base einen Drehungswinkel von $\alpha_D = 3,5^\circ$ zeigte. Offenbar musste also das Salz schon viel partiell-racemische Verbindung enthalten haben. Diese aber ganz rein zu erhalten, sodass daraus eine *vollständig inactive* Base abgeschieden werden konnte, machte sehr grosse Schwierigkeiten. Man musste eine Wasserbadtemperatur von 60—63° benutzen, wobei es aber erst nach vieler Uebung gelang, ein krystallisiertes Salz zu erhalten.²¹⁾ Dies rührt offenbar daher, dass das Salz einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt und sich leicht hydrolytisch spaltet.

Die Gewinnung der beiden anderen Salze, der d-Bitartrate des d- und l-Hydrochinaldin gelang ohne jede Schwierigkeit, sodass die Eigenschaften der drei Salze miteinander verglichen werden konnten.

Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I.	r-Hydrochinaldinbitartrat:	72—73°
II.	d- „	90—91°
III.	l- „	62—63°.

²¹⁾ Ausführliches siehe in der Dissertation von Herrmann.

Es wurde wieder das Bremer-Frowein'sche Differentialtensimeter benutzt. In die eine Kugel wurden 3 g partiell-racemisches Salz gebracht, dem vorher etwas Wasser durch gelindes Erwärmen entzogen war, in die andere Kugel wurden 3,2 g eines genau äquimolekularen Gemischs der beiden Einzelsalze gefüllt, die vorher mit 0,2 g Wasser innig verrieben worden waren.

Die weitere Ausführung des Versuchs geschah wie oben mehrfach erwähnt. Bis 55° wurde rasch erwärmt. Von da an sehr langsam, dabei wurden folgende Tensionsdifferenzen festgestellt:

Temperatur	Tensionsdifferenz
55°	8,9 mm
55,5°	8,5 „
56°	8,0 „
56,5°	7,6 „
57°	7,1 „
57,5°	5,5 „
58°	4,8 „
58,5°	2,9 „
59°	0 „
59,5°	0 „

Bei 59° liegt also die Umwandlungstemperatur, bei der die beiden Einzelsalze zu dem dann stabilen partiell-racemischen Salz zusammentreten.

Zur Controle konnte ich noch folgenden Versuch ausführen²³⁾: Da bei der Umwandlung in das Racemat eine Wasseraufnahme von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser stattfinden muss, so wurden 5,96 g eines äquimolekularen Gemischs der Einzelsalze mit 0,1 g H₂O rasch und sorgfältig verrieben und in ein gut verschliessbares Fläschchen gefüllt, das dann im Thermostaten etwa 36 Stunden auf 60° erwärmt wurde. Das Gemisch war dann staubtrocken geworden und zeigte den Schmelzp. 70—72°, was mit dem des partiell-racemischen Salzes 72—73° fast übereinstimmt.

Aus diesen Versuchen, zu denen noch eine Reihe von Beobachtungen anderer Chemiker kommen, die nach

²³⁾ Vergl. van't Hoff l. c. S. 25.

den meinigen angestellt sind, folgt mit Sicherheit die Existenz partiell-racemischer Salze, die auch, soweit mir bekannt, von keiner Seite mehr geleugnet wird.

Aus diesen Untersuchungen geht ferner hervor, dass sich diese partiell-racemischen Salze ganz ähnlich verhalten wie die wahren Racemkörper und dass sich bei jenen ganz ähnlich wie bei diesen und nach denselben Methoden eine Umwandlungstemperatur feststellen lässt. Freilich nicht in allen Fällen, wie es bekanntlich auch bei den wahren Racemkörpern nicht der Fall ist. Jedenfalls aber darf man behaupten, dass die Bildung partiell-racemischer Salze eine *Erscheinung ganz allgemeiner Art* ist. Dies ist von grosser Bedeutung, denn dadurch gewinnen wir den Schlüssel für die Erklärung der wichtigsten Spaltmethode Pasteur's. Früher hat man geglaubt, dass, wenn man zu einem Racemkörper eine active Substanz hinzufüge, die mit jenem eine Verbindung bilden könne, vorher eine Spaltung des Racemkörpers stattfinde, wenigstens habe ich diese Auffassung aus dem Munde eines sehr tüchtigen Fachgenossen vertreten hören. Eine solche Annahme ist aber durch Nichts zu begründen, widerspricht im Gegentheil einer Reihe von bekannten analogen Thatsachen. So bildet die Traubensäure mit den Alkalien und vielen anderen Metallen wohl definirte Salze, aus denen man die Traubensäure auch wieder regeneriren kann. Warum sollte nun durch Zusatz von z. B. Cinchonin plötzlich d- und l-weinsaures Salz entstehen? Dazu müsste eine Einwirkung eines optisch-activen Körpers auf einem Racemkörper angenommen werden, die durchaus unverständlich und unphysikalisch wäre.²⁴⁾

²⁴⁾ Die Auffassung von Landolt (Optisches Drehvermögen 2. Auflage, S. 60, 86 u. s. w.) ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, dass Racemkörper in Lösung nicht existiren, was aber zweifellos irrthümlich ist.

Durch den Nachweis der Existenz partiell-racemischer Salze wird nun Alles klar. Es bildet sich zunächst stets die Verbindung des Racemkörpers mit der activen Substanz, welche eventuell, wenn innerhalb ihres Existenzgebiets gearbeitet wird, isolirt werden kann, im anderen Fall aber in die beiden Einzelsalze zerfällt, die, weil sie nur theilweise Spiegelbilder sind, ganz verschiedene Eigenschaften haben, zur Trennung und Isolirung der activen Componenten mit grossem Vortheil benutzt werden können.

Zum Schluss muss ich noch auf einen Punkt hinweisen, der mir recht wichtig zu sein scheint. Schon mehrfach ist versucht worden, die Existenz von Racemkörpern in gelöstem Zustand zu erweisen, doch erscheint mir keiner der Beweise so streng, wie der aus der Existenz partiell-racemischer Körper ableitbare. Betrachtet man z. B. die Löslichkeiten von d- und l-Brucinitartrat, wie sie auf Fig. 4 S. 258 durch Kurven dargestellt sind, so erkennt man, dass es bei den grossen Löslichkeitsunterschieden beider Salze ausgeschlossen ist, zwischen 20° und 40° aus einer an beiden Salzen gesättigten Lösung stets ein äquimolekulares Gemisch zu erhalten. Die Thatsache aber, dass die aus dem ausgeschiedenen Salz erhaltene Säure stets inactiv ist, wird begreiflich, wenn man die Existenz des Racemsalzes in Lösung zugiebt.