

zwar in Chloroformlösung nach der Siedemethode mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_6$: M 440

Gef. • 433,

aber bei Anwendung von Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel wurden vollkommen unbrauchbare Werte erhalten.

Zum Schluss möge hier eine Vergleichstabelle der Eigenschaften des Hydrodicotarnins mit den in der Zusammensetzung ihm sehr nahestehenden Cotarnin und Hydrocotarnin Platz finden.

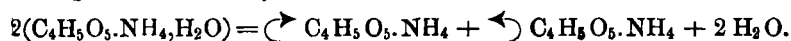
	Cotarnin	Hydrocotarnin	Hydrodicotarnin
Aussehen:	Farblose Nadeln	Lange weisse Prismen	Kleine, hellgelbe, verfilzte Nadeln
Schmelzpunkt:	132°	50 — 55°	211°
Löslich in:	Benzol, Alkohol, Aether	Benzol, Alkohol, Ligroin, Aether	Benzol und Alkohol (nicht löslich in: Ligroin und Aether).
Verhalten gegen Alkalien:	löslich in: Ammoniak u. Soda, nicht in Kalilauge	löslich in: Ammoniak, nicht in Soda und Kalilauge	unlöslich in: Ammoniak, Soda und Kalilauge.
Schmelzpunkt des HBr-Salzes:	206°	230°	218 — 220°
Schmelzpunkt des HJ-Salzes:	193°	196°	227 — 229°

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

309. Frank B. Kenrick: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Erhitzt man die monosymmetrischen Krystalle des sauren äpfelsauren Ammoniaks¹⁾, so beobachtet man zwischen 70—75° eine theilweise Schmelzerscheinung, die, unter dem Mikroskop betrachtet, auf die Bildung von rhombischen, dem activen Salz ähnelnden Krystallen hindeutet²⁾. Es konnte hier eine Umwandlung des racemischen monohydratischen Salzes in das Gemisch der beiden activen Componenten vorliegen, nach dem Symbol:



¹⁾ Pasteur, Ann. Chim. [3], 38, 441 (1853); 49, 8 (1856).

²⁾ Beobachtung von Prof. van 't Hoff.

Doch war es auch nicht ausgeschlossen, dass es sich hier um einen Uebergang des inactiven Monohydrats in eine anhydrische inactive Form handelt.

Im Folgenden wird die erstere Vermuthung durch einige Versuche bestätigt, welche gleichzeitig dem Zweck dienen, die Verwendbarkeit der betreffenden Methoden zur Erkennung derartiger Umwandlungen zu prüfen.

Sämmtliche Versuche wurden an dem inactiven und an dem linksdrehenden Salze, welche durch Krystallisation der durch Ammoniak halb neutralisirten, inactiven resp. gewöhnlichen Aepfelsäure dargestellt wurden, ausgeführt.

I. Dilatometrische Versuche. Zunächst stellte man Versuche an, um das Verhalten zweier Dilatometer zu untersuchen, von welchen das eine mit inactivem Salz, das andere mit einem Gemisch von dem inactiven und einem Ueberschuss des linksdrehenden Salzes beschickt war. Besteht nämlich die betreffende Umwandlung in einer Spaltung in die *r*- und *l*-Componenten, so könnte die Umwandlungstemperatur durch Zusatz des einen Salzes nicht beeinflusst werden, während, falls der Erscheinung eine anderweitige Deutung zukommt, dadurch wahrscheinlich eine Erniedrigung der Temperatur hervorgerufen werden würde. In der That zeigte sich die Umwandlung in beiden Fällen zwischen 71.8 und 72.8, wonach die obige Vermuthung zwar an Wahrscheinlichkeit gewinnt, aber nicht bewiesen wird.

II. Löslichkeitsversuche. Stellt man Curven dar, die die Löslichkeit der inactiven Substanz allein und die der inactiven Substanz neben einem Ueberschuss des einen activen Salzes angeben, so müssen diese beiden Curven in dem Umwandlungspunkt zusammentreffen, falls die Umwandlung in einer Zerlegung in die activen Componenten besteht, denn die Bodenkörper werden dann in beiden Fällen identisch; oder was auf dasselbe hinauskommt, die Löslichkeit des inactiven Salzes wird oberhalb der Umwandlungstemperatur durch Zusatz von activem Salz nicht beeinflusst, während unterhalb derselben eine Erhöhung der Concentration zu erwarten wäre.

Die Analysen der Gesamtsalzmenge führten jedoch zu keinem endgültigen Resultat. Zwar ist, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, die Löslichkeit des inactiven Salzes oberhalb der Umwandlungstemperatur gleich der des Gemisches, aber auch um ca. 7° unterhalb derselben ist der Unterschied kaum merklich, und sogar bei 57.8° beträgt er nur einige Procente.

	79.3°	65.4°	64.3°	57.8°
Inactives Salz	32.07	19.7	18.07	13.12
Inactives + actives Salz	31.90	19.9	18.61	15.11

Die Zahlen drücken die Anzahl Moleküle $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ pro 10 Moleküle H_2O aus.

Da die Kleinheit der Aenderung der Gesamtconcentration unterhalb der Umwandlungstemperatur vermuthlich auf eine Verdrängung des inactiven Salzes durch das active zurückzuführen ist, so handelt es sich nun um eine Prüfung auf die Activität resp. Inactivität der Lösung des Gemisches unterhalb resp. oberhalb der Umwandlungstemperatur. Diese geschah auf zweierlei Weise und zwar durch:

1) Krystallisationsversuche. Es wurde folgendermaassen verfahren: Ungefähr 0.7 g des Filtrats von einer Löslichkeitsbestimmung des Gemisches wurde in einem kleinen Wägeröhrchen auf dem Wasserbad eingeeengt, ein Krystall inactiven Salzes hineingebracht, das Röhrchen verschlossen und nun einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Waren mehr, als einige Hundertstel Cubiccentimeter flüssig geblieben, so wurde dieser Rest von den Krystallen getrennt, wieder in einem Röhrchen eingedampft usw., bis eine möglichst kleine, trennbare Quantität Mutterlauge übrig blieb. Diese brachte man auf den Objectträger des Mikroskops und liess unter Rühren mit einer Glasspitze krystallisiren. Die eventuelle Gegenwart von activem Salz war leicht durch die rechtwinklige Form der Krystalle zu erkennen. Nach Vorversuchen ergab sich, dass actives Salz in Quantitäten von 0.025 g an in Gegenwart von 0.5 g inactiven Salzes sich mit Sicherheit erkennen liess. Das Filtrat von einer bei 63° an dem Gemisch von activem und inactivem Salz ausgeführten Löslichkeitsbestimmung zeigte nach obiger Methode auf's Deutlichste die Gegenwart von activen Krystallen, während bei einer Bestimmung bei 82.5° kein actives Salz bemerkbar war. Dieses qualitative Ergebniss liess sich durch polarimetrische Bestimmung der Activität der betreffenden Lösungen quantitativ bestätigen.

2) Polarimetrische Versuche. Da das spezifische Drehvermögen der wässrigen Lösungen von Ammoniumbimalat allein ein sehr schwaches ist ($[\alpha]_D = -3.955 - 0.02879 q$, q = Anzahl g inactiver Substanz in 100 g Lösung), so eignet es sich schlecht zur quantitativen Bestimmung von kleinen Quantitäten des Salzes. Dagegen lässt sich nach Gernez¹⁾ das Drehvermögen der Aepfelsäure — vermuthlich also auch des Ammonsalzes — durch Zusatz von Ammoniummolybdat ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) in ausserordentlich hohem Maasse erhöhen. Versuche ergaben folgende Werthe, in Graden ausgedrückt. Es wurde in jedem Fall 1 g Molybdat, welches 0.245 g Malat äquivalent ist, mit der betreffenden Menge activen Malats bis zu 20 ccm verdünnt und durch ein 20 cm langes Rohr beobachtet.

¹⁾ Comp. rend. 109, 151.

Actives Salz	Drehung \curvearrowright
0.005 g	0.22°
0.025 g	0.95°
0.100 g	4.27°
0.250 g	9.92°

Zusatz von inactivem Salz änderte die Drehung nicht:

0.025 actives Salz	0.95°
0.025 » »	} 0.95°
+ 0.50 inactives Salz	

Löslichkeitsbestimmungen an dem Gemisch von activem und inactivem Salz wurden dann bei 57.8°, 64.3°, 70.0°, 74.0° und 82.5° ausgeführt und die Menge activer Substanz in den Filtraten durch Bestimmung des Drehvermögens und Interpolation aus der obigen Tabelle festgestellt.

Es ergab sich

Temp.	Angewandte Menge des Filtrats in g	Beobachtete Drehung \curvearrowright	Entsprechende Menge activen Salzes pro 100 g Lösung	Moleküle activen Salzes pro 100 Mol. H ₂ O
57.8°	0.790	6.74°	21.0	5.68
64.3°	0.650	4.28°	15.5	4.73
70.0°	0.744	2.24°	7.1	2.52
74.0°	0.469	0.22°	1.06	0.39
[74.6°				0.0 ¹⁾
82.5°	0.557	0.03°	—	—

Hier sieht man, dass gegen 74.6° die Menge activen Salzes auf Null sinkt und von dort an die Lösung inactiv bleibt. Die Zahlen in der letzten Colonne sind mit Hülfe der auf Seite 1750 mitgetheilten Analysen und einer ergänzenden Bestimmung bei 74.0° berechnet worden.

Es möge hier eine kurze Beschreibung des angewandten Löslichkeitsapparates eingeschaltet sein, da derselbe sich als äusserst practisch erwies und sich besonders zu Löslichkeitsbestimmungen von sehr löslichen Substanzen eignet, die nur in kleinen Quantitäten zur Verfügung stehen. Der Apparat besteht aus einem Glasgefäss *a* von 1.4 cm Weite und 8 cm Länge von der aus Fig. 1 ersichtlichen Form. Dasselbe wird in einem federnden Drahtgerüst festgehalten, welches um

¹⁾ Extrapolirt aus den drei vorhergehenden Zahlen. Der so festgestellte Umwandlungspunkt liegt etwas höher, als der aus den dilatometrischen Versuchen sich ergebende. Dies ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass kleine Mengen Verunreinigungen grossen Einfluss bei dilatometrischen Bestimmungen ausüben.

die Achse *b* drehbar ist und durch die Kurbel *c* des Gattermannschen Rührers in oscillirende Bewegung gesetzt wird. Mit dem verengten Theil *d*, welcher Baumwolle enthält, ist das zweite zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäß *f* durch das Capillarrohr *e* verbunden. Die Verschlussröhre *g* ist unten mit einem Stück Gummischlauch versehen und trägt in der Mitte ein einfaches Ventil, welches aus einem über eine kleine Oeffnung geschobenen Kautschukschlauch besteht. Die Handhabung des Apparates ist folgende. Nachdem man die Verschlussröhre fest eingedrückt hat, werden die geeigneten Mengen Salz und Lösungsmittel in das Gefäß gebracht, der Gummipfropfen heruntergeschoben und mit Draht festgebunden. Das obere Ende der Verschlussröhre wird mit einem Stück Schlauch und Glasstab geschlossen und der Apparat in das Bad gestellt. Nach vier- oder fünf-stündigem Schütteln entfernt man die Verbindungsstange *j* und giebt dem Apparat die durch punktirte Linien gezeichnete Stellung.

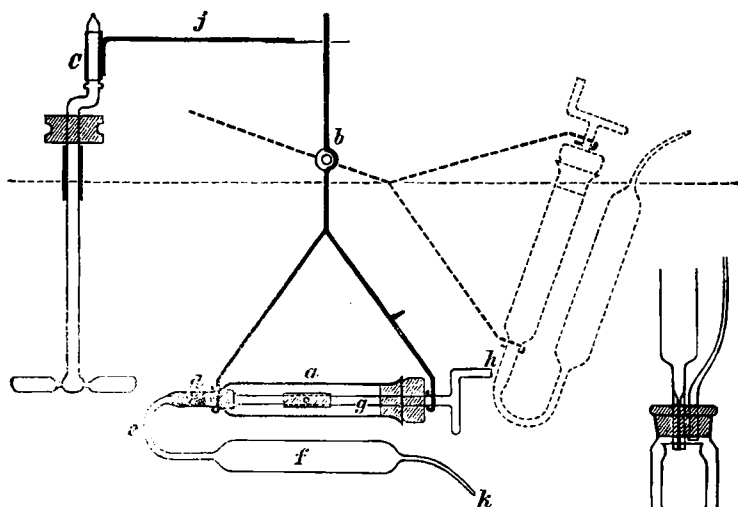


Fig. 1.

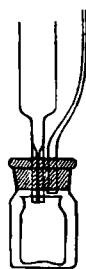


Fig. 1'.

Der Verschluss wird dann gelockert und die Spitze *k* abgebrochen, wobei der Ueberdruck in *a* meistens genügt, um das ganze Filtrat in *f* hineinzutreiben. Is dies aber nicht der Fall, so bläst man Luft bei *h* hinein durch Quetschen eines damit verbundenen kurzen Kautschukschlauches. Das Ventil verhindert das Zurücktretten der Flüssigkeit. Nach Entfernung des Apparates von dem Bade bricht man das Capillarrohr bei *e* ab und lässt das Filtrat in ein gewogenes Wägorhrchen fließen. Um der Umständlichkeit des wiederholten Anschmelzens der Capillarröhre vorzubeugen, kann man sich der in Fig. 1' gezeichneten Anordnung bedienen, wo das Filtrat direct in ein

gewogenes, von einer etwas grösseren Flasche umgebenes Wägeröhrchen fliesst. Hauptvorthail des Apparates ist der, dass man mit vollständig verschlossenem Gefäss arbeitet, wodurch Verdampfung und damit verbundene Concentrations- und Temperatur-Aenderungen vermieden werden. Das Drahtgerüst wird zweckmässig mit zwei nebeneinanderliegenden A-Theilen angefertigt, wodurch das gleichzeitige Ausführen von zwei Versuchen ermöglicht wird.

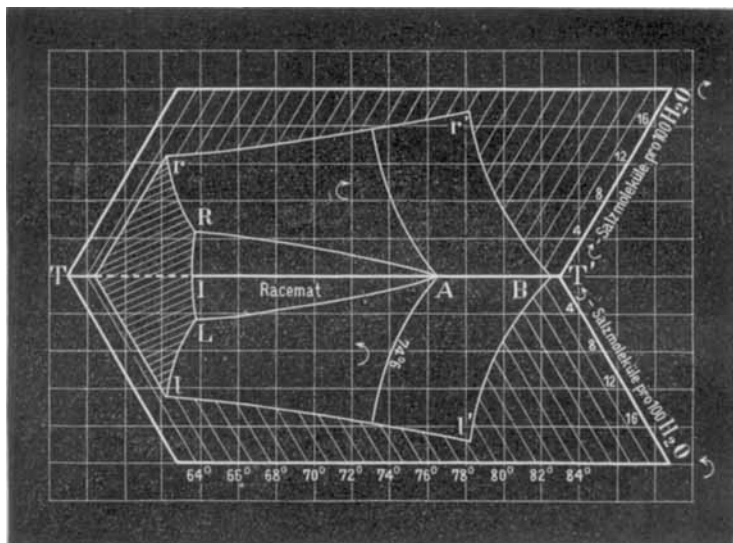


Fig. 2.

III) Krystallisationsversuch oberhalb der Umwandlungstemperatur. Als Controlle für die bisherigen indirecten Versuche wurde schliesslich ein ganz directer Beweis für den Zerfall in die activen Bestandtheile erzielt, und zwar durch einen mittels des eben beschriebenen Apparates oberhalb der Umwandlungstemperatur ausgeführten Krystallisationsversuch. 2 g inactives Malat wurden mit 0.2 ccm Wasser in das Gefäss gebracht und einige Stunden bei ca. 82° geschüttelt. Dann liess man die Temperatur zwischen 90° und 80° einige Tage langsam schwanken (ohne die feste Substanz ganz verschwinden zu lassen), bis sich gute Krystalle gebildet hatten. Die Lösung wurde dann abgetrennt, die Krystalle mit Alkohol abgespült und getrocknet. Dieselben zeigten deutlich die Form des activen Salzes. Ferner wurden einige Krystalle ausgelesen und den folgenden Proben unterworfen. Ein Krystall, in einem Tropfen Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Mikroskop umkrystallisiert, zeigte fast ausschliesslich Krystalle von der activen Form, wodurch die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass es sich oberhalb der

festgestellten Umwandlungstemperatur um eine zweite krystallinische Form des inactiven Salzes handelt, die dem activen Körper ähnelt. Ferner zeigte ein zweiter Krystall denselben Schmelzpunkt wie das active Malat, nämlich $160-161^{\circ}$ (uncorr). Schliesslich wurde die optische Activität eines Krystalls mittels des Polarimeters bewiesen. Der 7 mg wiegende Krystall, welcher wie oben mit Molybdat gelöst wurde, verursachte eine Drehung von $+0.10^{\circ}$, welche 4 mg linksdrehendem Salz entspricht.

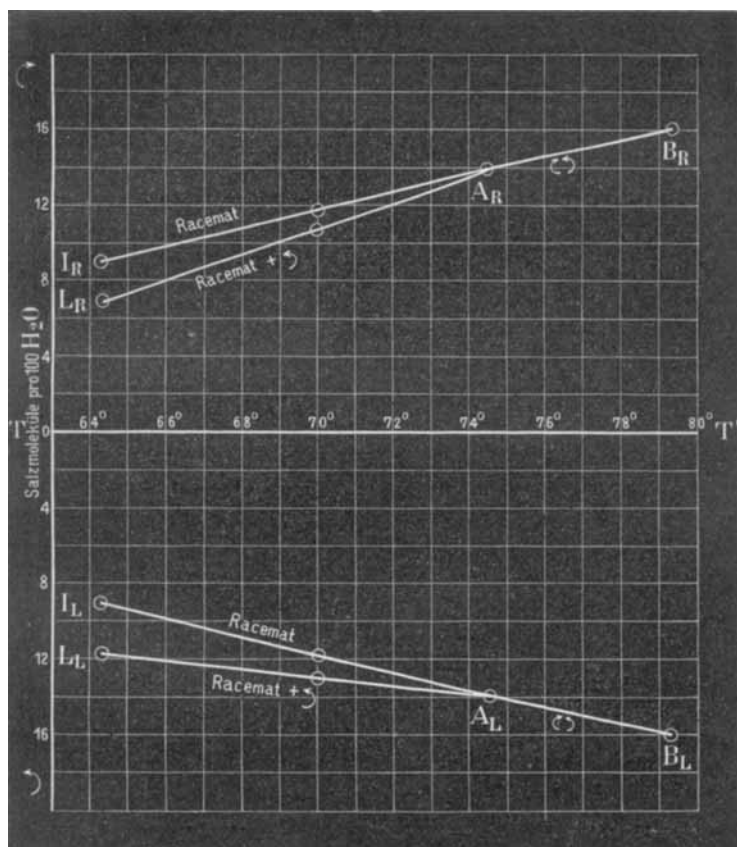


Fig. 3.

Nachdem die Natur der betreffenden Umwandlung einmal festgestellt worden ist, kann man nunmehr einen Einblick in die quantitativen Verhältnisse der Erscheinung gewinnen, indem man die erhaltenen Löslichkeitsergebnisse in graphischer Form darlegt. Trägt man die Temperatur auf eine horizontale Achse $T T'$ auf und [die

Anzahl rechts- resp. linksdrehender Moleküle pro 100 H_2O auf die anderen beiden rechtwinkligen Koordinatenachsen $T'(\curvearrowright)$, $T'(\curvearrowleft)$, so erhält man Raumcurven, die die wirklichen Verhältnisse darstellen. Die Daten dafür erhält man aus den Bestimmungen der activen Salzmenge mit Hülfe der Analysen, die die Gesamtconcentration angeben, indem man ferner darauf Bezug nimmt, dass die linksdrehende Substanz betreffenden Daten aus Symmetriegründen auch für die rechtsdrehende gelten. Fig. 2 giebt eine Projection der Curven auf eine Ebene, die senkrecht zu einer Linie ist, welche die drei Achsen TT' , $T'(\curvearrowright)$, $T'(\curvearrowleft)$ unter gleichem Winkel schneidet.¹⁾ Oberhalb der Umwandlungstemperatur befindet sich eine Curve AB , die der Sättigung an den beiden activen Componenten entspricht und daher symmetrisch in Bezug auf die beiden Achsen $T'(\curvearrowright)$ und $T'(\curvearrowleft)$ liegt. Unterhalb des Umwandlungspunktes stellen die einander symmetrischen Curven AR und AL Sättigung an dem inactiven Salz mit Ueberschuss von rechts- resp. linksdrehender Substanz dar. Um das Bild zu vervollständigen, sind ferner die Löslichkeitscurven rr' , ll' von den einzelnen activen Substanzen auf die Ebenen $TT'(\curvearrowright)$ und $TT'(\curvearrowleft)$ eingetragen worden und die betreffenden Linien durch Flächen verbunden. Die Flächen $RABr'r$ und $LABl'l$ entsprechen dann der Sättigung an den einzelnen activen Salzen, während die Fläche RAL Sättigung an dem racemischen Salz angiebt. Mitten in Letzterer liegt noch eine Curve AI , welche die Sättigung an dem inactiven Malat ohne Ueberschuss an activer Substanz darstellt. Betreffend die Fläche RAL kann man sagen, dass sie wenigstens in der Nähe der Umwandlungstemperatur fast eine Ebene ist, denn die Gesamtconcentration der Lösung des inactiven Salzes wird, wie schon betont, durch Zusatz von activer Substanz kaum geändert. Davon hängt die Verwendbarkeit der gewöhnlichen analytischen Methode bei der Löslichkeitsbestimmung ab. Dieselbe kann mit Erfolg angewendet werden, wenn die Fläche gekrümmt ist; ist dagegen die Fläche eine Ebene, so muss man Zuflucht zu der Bestimmung der Activität nehmen.

Bezüglich der Löslichkeit des activen Salzes allein sei hinzugefügt, dass sie oberhalb der Umwandlungstemperatur nie grösser sein kann, als die des inactiven Gemisches. Findet man also an irgend einem analogen, nicht untersuchten Körper, dass dies in hohem Maasse der Fall ist, so kann man sicher sein, dass der Versuch ziemlich weit unterhalb der Umwandlungstemperatur durchgeführt wurde.

¹⁾ Die Figur ist ferner so gezeichnet, als ob man ein Modell, welches die betreffenden Linien etc. darstellt, von einem Punkt aus ansieht, welcher in unendlicher Entfernung in der oben genannten Projectionslinie liegt.

Schliesslich sind in Fig. 3 die Projectionen der experimentell erhaltenen Curven auf den $T'T \curvearrowright$ und $T'T \curvearrowleft$ Ebenen angegeben. Hier sind die Curven $A_R B_R$ und $A_L B_L$ die beiden Projectionen der Curve AB der Fig. 2, während $I_R A_R$ und $I_L A_L$ resp. $L_R A_R$ und $L_L A_L$ den Curven IA resp. LA von Fig. 2 entsprechen.

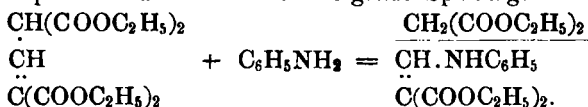
Hrn. Prof. van 't Hoff, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Versuche ausgeführt wurden, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Wilmsdorf, Juli 1897. Laboratorium von Prof. van 't Hoff.

310. Max Guthzeit: Ueber ein Additionsproduct von Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Nach Versuchen von Band ¹⁾, die durch Ruhemann ²⁾ und Morrell bestätigt wurden, erleidet der obengenannte Ester schon bei Zimmertemperatur durch Anilin die folgende Spaltung:



Mit Studien beschäftigt, welche die Aufklärung dieses und ähnlicher Zersetzungs Vorgänge bezwecken, ist es mir nun gelungen, durch Milderung der Einwirkungsverhältnisse den



als Zwischenproduct der erwähnten Spaltung zu gewinnen.

Setzt man zu einer eisgekühlten, etwa 14-procentigen Aethermischung des Dicarboxylglutaconsäureesters allmählich unter Umschütteln eisgekültes Anilin hinzu (auf 1 Mol. Ester etwa 3—5 Mol. Anilin) und schüttelt nach 24-stündigem Stehen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so hinterbleibt aus der verdunsteten Aetherschicht ein gelbes Oel, welches sehr bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Rohproduct entspricht nahezu theoretisch der bei Addition von 1 Mol. Anilin an 1 Mol. Ester zu erwartenden Menge. Zur weiteren Reinigung wurde die Masse auf einen Thonscherben gestrichen und dann in warmem Petroläther (Sp. 25—50°) gelöst. Das sich beim Erkalten abscheidende Oel krystallisiert sehr bald in zu Wäzchen vereinigten, spitzen Prismen, die nun bei 46—47° schmelzen und folgende Analysenwerthe ergaben:

¹⁾ Ann. d. Chem. 285, 144.

²⁾ Diese Berichte 27, 2744.