

Das Ausbleiben heftiger chemischer Actionen bei niederen Temperaturen, auf das wohl zuerst Pictet hingewiesen hat, muss natürlich auch demonstrirt werden und dazu eignet sich gut die Einwirkung des Kaliums auf rauchende Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung, aber ohne jede Explosion verläuft. Wird die Salzsäure vorher in flüssiger Luft gekühlt, so ist sie vollständig krystallisirt und beim Hineinwerfen von Kalium entsteht keinerlei Einwirkung, falls die Salzsäure einige Minuten in der flüssigen Luft gehalten wurde. Lässt man dann das Rohr bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hört man bald eine schwache Detonation, das Kalium wirkt ein, wobei das Rohr gesprengt wird.

Sehr anschaulich gestaltet sich der Leidenfrost'sche Versuch, wenn man flüssige Luft auf Wasser giesst. Die hellblauen Luftblasen sinken unter, werden aber immer wieder durch die Gasentwicklung nach oben getrieben, was einen sehr hübschen Anblick gewährt. Bisweilen geschieht es, dass beim Aufgiessen der Luft die ganze Wasseroberfläche gefriert und dadurch das Spiel der Luftblasen verhindert. Es genügt dann die Eisdecke durchzustossen, um den Versuch in Gang zu setzen.

332. A. Ladenburg und G. Doctor: Ueber partielle Racemie.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, ein halbracemisches Salz der Traubensäure aufzufinden.

Da die Traubensäure nach Pasteur und Bremer¹⁾ durch Chinin, Chinicin, Cinchonin, Cinchonidin und Brucin in *d*- und *l*-Weinsäure gespalten wird, so kamen diese Alkaloide für unsere Zwecke nicht in Betracht. Wir stellten deshalb zunächst das saure traubensaure Strychnin dar, welches Salz gut krystallisirt. Als wir aber die Säure daraus abschieden, zeigte sie eine schwache Rechtsdrehung (0.13° in 10-procentiger Lösung), welche nach mehrfacher Krystallisation noch stärker wurde (0.23° in 10-procentiger Lösung).

Es wurde deshalb das neutrale traubensaure Strychnin aus 2 Mol. Strychnin und 1 Mol. Traubensäure dargestellt. Die Base wurde in die heisse Lösung der Traubensäure eingetragen und löste sich darin ziemlich leicht. Bei 60° begann die Krystallisation eines schönen, in weissen Nadeln krystallisirenden Salzes, die beträchtliche Grösse erreichen können.

¹⁾ Pasteur, Ann. Chim. Phys. (3), 38, 437 und Compt. rend. 37, 162. Bremer, diese Berichte 13, 351.

Das Salz wurde durch Ammoniak zerlegt, die Säure in das Bleisalz verwandelt und durch H_2S abgeschieden. Sie erwies sich als völlig inactiv.

Es handelte sich jetzt noch um den Nachweis, dass das erhaltene Salz ein chemisches Individuum, neutrales traubensaures Strychnin und nicht ein Gemisch von links- und rechts-weinsaurem Strychnin in äquimolekularen Mengen sei.

Es wurden deshalb auch das neutrale *d*- und *l*-weinsaure Strychnin dargestellt. Beide Salze sehen dem traubensauren ähnlich aus. Die Schmelzpunkte der drei Salze sind die folgenden:

Das *r*-weinsaure Salz schmilzt bei 222° ,
 » *d*-weinsaure Salz » » 228° ,
 » *l*-weinsaure Salz » » 242° .

Alle drei Salze erwiesen sich als krystallwasserhaltig. Die Krystallwasserbestimmung ergab:

für das *r*-weinsaure Salz $6\frac{1}{2}$ Mol.,
 » » *d*-weinsaure Salz 7 »
 » » *l*-weinsaure Salz $3\frac{1}{2}$ »

Und zwar ergab sich dies aus folgenden Bestimmungen, bei denen das Salz auf $100\text{--}110^\circ$ erhitzt wurde, nachdem es sich gezeigt hatte, dass bei höherer Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar ist bis 160° , wo Zersetzung eintritt.

Traubensaures Strychnin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, $6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. H_2O 12.51. Gef. H_2O 12.58, 12.09, 12.21.

d-Weinsaures Strychnin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, $7\text{H}_2\text{O}$.

Ber. H_2O 13.3. Gef. H_2O 13.48, 13.46.

l-Weinsaures Strychnin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, $2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. H_2O 7.16 Gef. H_2O 7.26, 7.12.

Es wurden ferner die Löslichkeiten der drei Salze bestimmt, und zwar sowohl bei 40° als auch bei 20° . Dabei ergab sich, dass 100 Th. Wasser bei 40° lösen:

	I.	II.
<i>r</i> -weinsaures Salz . .	3.66	3.72 Th.
<i>d</i> -weinsaures Salz . .	3.07	3.14 »
<i>l</i> -weinsaures Salz . .	2.11	1.98 »

Bei 20° wurde gefunden:

für das <i>r</i> -weinsaure Salz . .	2.45 Th.
» » <i>d</i> -weinsaure Salz . .	2.03 »
» » <i>l</i> -weinsaure Salz . .	1.7 »

Schon diese Thatsachen sprechen für die halbracemische Natur des traubensauren Strychnins. Wäre es ein Gemenge, so müsste es

aus gleichen Mengen *d*- und *l*-weinsaurem Strychnin bestehen. Das aber könnte nur der Fall sein, wenn beide Salze eine gleiche Löslichkeit hätten, was durch die gefundenen Thatsachen widerlegt wird.

Es wurden ferner die spezifischen Gewichte der drei Salze bestimmt, und zwar wurden sie in Benzol von genau ermittelter Dichte gewogen, nachdem vorher festgestellt war, dass sie in Benzol ganz unlöslich sind.

Die spezifischen Gewichte bei 20° ergaben sich:

bei *r*-weinsaurem Strychnin zu 1.4696,

» *d*-weinsaurem Strychnin » 1.5429,

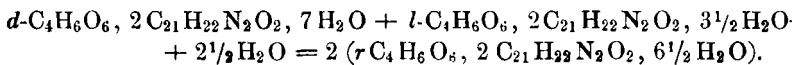
» *l*-weinsaurem Strychnin » 1.6080.

Auch diese Zahlen sprechen zu Gunsten einer racemischen Verbindung, da sonst für das Gemenge eine zwischen den Componenten liegende Zahl hätte erwartet werden müssen.

Noch zwei Versuche müssen hier erwähnt werden, die ganz entscheidend für die racemische Natur des traubensauren Strychnins ausgefallen sind.

1. Mengt man molekulare Mengen von *d*- und *l*-weinsaurem Strychnin durch inniges und sorgfältiges Verreiben und bestimmt dann den Schmelzpunkt, so liegt er bei 234°. Löst man nun das Gemenge in heissem Wasser und lässt wieder auskrystallisiren, so erhält man die schönen Nadeln des traubensauren Strychnins vom Schmelzpunkt 222°.

2. Mischt man sorgfältig feingeriebene, molekulare Mengen von *d*-weinsaurem Strychnin und *l*-weinsaurem Strychnin und setzt dann noch eine abgewogene Menge Wasser hinzu, die etwa 2 Molekülen entspricht, so wird nach kurzer Zeit das Gemenge staubtrocken, indem offenbar folgende Reaction vor sich geht¹⁾:



Der Schmelzpunkt, der Anfangs wieder bei 234° gefunden worden war, geht nach der Aufnahme des Wassers auf 225° herab, entspricht also nahezu dem Schmelzpunkt des traubensauren Strychnins.

Eine Umwandlungs-Temperatur aufzufinden gelang nicht. Dieselbe liegt entweder sehr tief oder sehr hoch. Zwischen den Temperaturen — 15° bis + 50° zeigte das Dilatometer keine abnormen Volumveränderungen.

Den Nachweis, dass das neutrale traubensaure Strychnin eine halbracemische Verbindung ist, glauben wir in bestimmter Weise geliefert zu haben.

¹⁾ Vergl. van 't Hoff und Deventer, diese Berichte 19, 2145.