

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den Isatosäuremonomethylester, gleichviel ob derselbe aus Isatosäure und Methylalkohol oder aus Anthranilsäure und Chlorkohlensäuremethylester dargestellt ist, mit der 5-fachen Menge Methylalkohol übergiesst, Salzsäure einleitet und einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Der unveränderte saure Ester ist durch Sodalösung leicht zu entfernen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt die neue Verbindung bei langsamem Verdunsten in langen, glänzendweissen Nadeln, welche bei 61° schmelzen.

0.1716 g Subst. (bei 80° getrocknet): 0.3626 g CO₂, 0.0821 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₄ (M = 207.66). Ber. C 57.40, H 5.30.

Gef. • 57.67, » 5.35.

Der Isatosäuredimethylester ist leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Benzol. In heissem Wasser ist er viel schwerer löslich, als der Monomethylester und als der Anthranilsäuremethylester. 1 g Isatosäuredimethylester löst sich noch nicht vollständig in 1 L siedendem Wasser. Die klar filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten und beim Stehen scheiden sich feine weisse Nadelchen ab, welche ebenfalls bei 61° schmelzen. In kaltem Wasser sind dieselben fast unlöslich, zum Unterschiede von Anthranilsäuremethylester, welcher sich in der 500-fachen Menge kalten Wassers klar löst.

Mit Wasserdämpfen ist der Isatosäuredimethylester reichlich flüchtig, pro Liter Destillat werden 1.27 g des krystallisirten Esters erhalten.

Ueberschüssige alkoholische Kalilauge verseift ihn zu Anthranilsäure.

333. H. W. Bakhuis Roozeboom: Erkennung von Racemkörpern in festem und flüssigem Zustande.

(Eingegangen am 1. August.)

Die beiden jüngsten Abhandlungen¹⁾ des Hrn. Ladenburg geben mir Veranlassung, noch einmal auf obiges Thema zurück zu kommen.

Ich hatte im Hefte vom 13. März²⁾ eine Abhandlung gegeben, worin die Frage behandelt wurde, wie man mittels Löslichkeitsbestimmungen feste Racemkörper von inactiven Gemischen unterscheiden kann.

Hr. Ladenburg publicirte nachher (S. 864) eine Mittheilung über diesen Gegenstand, welche — wie er in einer Note bemerkt — un-

¹⁾ Diese Berichte 32, 864 und 1822.

²⁾ Diese Berichte 32, 537.

abhängig war von der meinigen, und er meinte, er habe die Frage einfach und vollständig gelöst.

Ich kann diese Meinung nicht theilen. Erstens ist seine Behandlung der Frage weniger vollständig, als die meinige, weil er weder die pseudoracemischen Mischkrystalle, noch die partiell-racemischen Verbindungen in Vergleich gezogen hat, und zweitens ist seine Formulierung ungenau.

Er sagt: »Man bestimmt die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten. Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung, sind sie gleich, ein Gemenge vor.«

In der zweiten Mittheilung (S. 1822) wird die Ungenauigkeit dieser Formulierung zugegeben, nachdem Prof. Heydweiller darauf aufmerksam gemacht hatte, dass eventuell eine racemische Verbindung durch Zusatz eines Componenten eine Löslichkeits-Verminderung erfahren könnte, die zufällig gerade durch die Menge des gelösten Componenten compensirt wird.

Dass die erste Formulierung ungenau war, liegt in der Unbestimmtheit des Begriffs Löslichkeit, wenn in der Lösung mehr als ein Stoff neben dem Lösungsmittel anwesend ist. Ich hatte darum statt dessen Nachdruck gelegt auf die Lösungscurven bei constanter Temperatur, welche den Gehalt der Lösung sowohl an *d*- als an *l*-Körper zum Ausdruck bringen. Dadurch hatte ich bereits in meiner ausführlichen Abhandlung¹⁾, welche noch etwas früher, als die erste des Hrn. Ladenburg erschien, das Kriterium in einer Form ausgesprochen, zu welcher jetzt Hr. Ladenburg, ohne mich zu nennen, auch gelangt ist. Es steht darin wörtlich (l. c. S. 500):

»Ist die inactive Substanz ein Conglomerat von *D*- und *L*-Körpern, so sind alle drei Lösungen [es sind damit gemeint die Lösungen gesättigt an inactiver Substanz und an inactiver mit rechts- oder links-drehender Substanz] identisch und inactiv; ist die Substanz ein Racemkörper, so ist die erste Lösung inactiv, die zweite rechtsdrehend, die dritte linksdrehend.

Hr. Ladenburg scheint hierauf wenig geachtet zu haben.

Meine zweite Bemerkung richtet sich gegen die Note S. 1825 dieser Berichte. Ich hatte die Ansicht von Hrn. Ladenburg (diese Ber. 32, 52) beanstandet, dass bei der Umwandlungstemperatur partiell racemischer Verbindungen die gleiche Löslichkeit der Componenten stattfinden muss. Er erklärt sich jetzt mit mir einverstanden, dass dies stattfinden kann, aber nicht muss, schreibt aber die Unrichtigkeit einer unglücklichen Wendung des betreffenden Satzes zu.

¹⁾ Zeitsch. physikal. Chem. 28, 494.

Demgegenüber muss ich aber bemerken, dass der unrichtige Satz so klar wie möglich von Hrn. Ladenburg ausgesprochen war. Meiner Ansicht nach war er nur eine Folge der Unklarheit, die über die Umwandlungserscheinungen herrschen bleibt, so lange nicht die allgemeine Lage der Lösungsisothermen dabei in Betracht gezogen wird. Erst dadurch konnte ich¹⁾ sichere Merkmale für die Charakterisirung auch der partiell racemischen Verbindungen angeben.

Wie nöthig dergleichen Betrachtungen sind, die im Allgemeinen auf der Phasenregel fussen, geht am deutlichsten hervor bei Betrachtung des dritten Punktes, über welchen ich eine Bemerkung zu machen habe.

Nachdem Hr. Ladenburg jetzt das wahre Kriterium zur Unterscheidung zwischen inactiven Gemengen und racemischen Verbindungen gefunden zu haben meint, will er es anwenden, um zu sehen, ob flüssige Körper, wie *i*-Limonen, *i*-Coniin, *i*-Pipicolin, inactive Gemenge oder racemische Verbindungen sind. Unglücklicherweise wird hierbei übersehen, dass obiges Kriterium vollkommen einwandfrei ist, wenn es sich um feste Körper handelt, aber völlig unzulässig für flüssige Körper. Für Jeden, der die allgemeinen Sätze der Phasenlehre versteht, ist das selbstverständlich. Aus meiner Abhandlung hätte es, nach Analogie mit dem dort über die pseudoracemischen Mischkrystalle Angeführten, auch ersehen werden können. Ebenso wie für den Fall, dass eine continuirliche Reihe Mischkrystalle besteht, wird auch für den Fall, dass die flüssigen *d*- und *l*-Körper sich in allen Verhältnissen mischen können, nur eine continuirliche Lösungscurve bestehen. Diese Mischbarkeit ist eben die Ursache, dass bei jedem Mischungsverhältniss von *i*- mit *d*- oder *l*-Körpern nur eine flüssige Phase sich in Gleichgewicht stellt mit dem zugefügten Lösungsmittel. Daher ist der Unterschied in der Phasenzahl, welcher bei festen Körpern bestand, zwischen einem inactiven Gemenge (zwei Phasen) und einer racemischen Verbindung (eine Phase) weggefallen bei flüssigen Gemischen.

abhängig davon, ob ein inactiver flüssiger Körper viel, wenig oder gar keine racemischen Moleküle enthält, wird bei Zusatz von *d*- (oder *l*-) Körpern eine sich stetig ändernde Mischungsreihe erhalten, und damit wird correspondiren eine sich stetig ändernde Zusammensetzung ihrer Lösung in einem oder anderem Lösungsmittel.

Wenn daher Hr. Ladenburg bei Coniin und Pipicolin nach Zusatz der *d*-Base zur inactiven auch in der Lösung einen Ueberschuss an rechtsdrehender Base gefunden hat, beweist dies nichts für und nichts wider die racemische Natur der inactiven Basen. Sein Kriterium war hier ungültig, und praktisch wird sich

¹⁾ l. c. Seite 503.

das hierin zeigen, dass er bei geändertem Ueberschuss von *d*- (oder *l*-) Base auch eine andere Lösung finden wird.

Es bleibt nur noch die Frage, ob im Verlauf der Lösungscurve vielleicht noch ein charakteristisches Merkmal gelegen sein kann zur Erkennung racemischer Verbindung in der flüssigen Mischung. Die Besprechung dieser Frage kann zu gleicher Zeit zum besseren Verständniss von Ladenburg's Versuchen mit Limonen dienen.

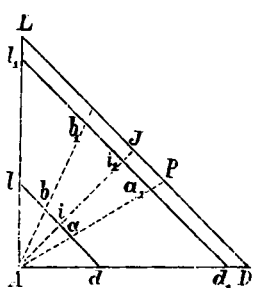


Fig. 1.

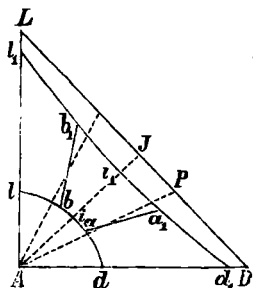


Fig. 2.

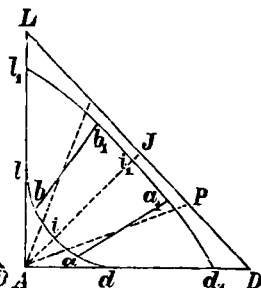


Fig. 3.

Wenden wir uns zuerst zur flüssigen Mischung selber. Man konnte die Mischungsreihe aus *d*- und *l*-Körper in allen Verhältnissen untersuchen auf die eine oder andere physikalische Eigenschaft wie Densität, Brechungsvermögen, Viscosität u. s. w. Im idealen Fall, dass jegliche Beeinflussung der *d*- und *l*-Moleküle ausgeschlossen ist, würde die untersuchte Eigenschaft sich nicht ändern mit dem Mischungsverhältniss. In solchem Fall wäre die Reihe der gesättigten Lösungen wohl darstellbar durch die gerade Linie *ld*, Fig. 1. In dieser Figur wird der Gehalt der an *D*- oder *L*-Körper gesättigten Lösung durch die Punkte *d* und *l* dargestellt. Wenn dies geschieht auf 100 g Lösung und $AD = AL = 100$ genommen wird, stellen *D* und *L* die reinen activen Körper dar, und Punkte der Linie *LD* ihre Mischungen, Punkt *J* die inactive. Hierzu ist weiter zu bemerken, dass die flüssigen Mischungen ebenso Lösungsmittel aufnehmen wie umgekehrt, sodass nach erreichtem Gleichgewicht die Reihe der Mischungen nicht mehr durch *LD*, sondern etwa durch $l_1 i_1 d_1$ dargestellt wird.

In diesem, theoretisch meist einfachen Fall werden die coëxistirenden Lösungen und Mischungen *a* und *a*₁, *b* und *b*₁, *i* und *i*₁ auf Linien liegen die durch *A* gehen, also jedesmal dasselbe Verhältniss $\frac{D}{L}$ aufweisen.

Der genannte, theoretisch meist einfache Fall wird nun voraussichtlich sehr selten vorkommen. Meistens wird die Molekularattraction der *D*- und *L*-Moleküle gegenseitig eine andere sein, als die der

gleichartigen. Dann wird jede physikalische Eigenschaft nicht mehr unabhängig sein vom Gehalt der Mischung. So lange noch keine racemischen Moleküle gebildet werden, wird jede Eigenschaft, graphisch dargestellt als Function der Zusammensetzung, eine continuirliche Curve bilden mit zwei symmetrischen Hälften. So wird es nun auch sein mit der Lösungscurve. Diese wird aber jetzt abweichen von der geraden Linie und also die Gestalt wie *lid* in Fig. 2 oder 3 zeigen können.

Nach dem, was früher von mir bei Lösungen, gesättigt mit Mischkrystallen, abgeleitet ist¹⁾, ist es sehr wahrscheinlich, dass in Fig. 2 und 3 wohl mit der inactiven Mischung i_1 auch eine inactive Lösung i besteht, dass aber jetzt nicht mehr das Verhältniss $\frac{D}{L}$ in den übrigen correspondirenden Lösungen und Mischungen gleich sein wird. In Fig. 2 werden voraussichtlich die Lösungen einen kleineren, in Fig. 3 einen grösseren Gehalt des Ueberschusses an D - und L -Körper enthalten, als in der flüssigen Mischung der D - und L -Körper anwesend ist. Daher entstehen aus Lösungsmittel und Mischung P die zwei coexistirenden Flüssigkeiten a und a_1 wie angedeutet.

Vielleicht ist so das Resultat der Untersuchung des Hrn. Ladenburg mit Limonen zu verstehen. Er fand²⁾ in der Lösung in wässrigem Alkohol keinen Ueberschuss an d -Limonen, wenn dieser in der Limonenmischung wohl im Ueberschuss war. Vielleicht ist in diesem Fall die Abweichung der Linie $a_1 a$ von AP (Fig. 2) so gross, dass a beinahe bei i liegt, jedenfalls wenn P nicht weit von J entfernt war. Ganz inactiv kann die Lösung dennoch nicht gewesen sein, und Zufügung eines grösseren Ueberschusses an d -Limonen müsste die Lösung successiv von i nach d verschieben.

Die Mischung und die Lösung werden nun complicirter, wenn noch Bildung racemischer Moleküle stattfindet. So lange diese aber nicht vollständig ist, bleibt die Continuität aller Eigenschaften und also auch der Curve *lid* bestehen. Da weiter die racemischen Moleküle in ihrer Löslichkeit auf allerlei Weise von derjenigen der activen Moleküle abweichen können, kann ihre Bildung nichts anderes zur Folge haben, als eine Verstärkung oder Abschwächung der Abweichungen von Fig. 1, welche in Fig. 2 und 3 verzeichnet sind, und es ist bis jetzt unmöglich, daraus abzuleiten, ob und in welchem Maasse die Bildung racemischer Moleküle stattgefunden hat.

Nur in dem sehr besonderen Fall, dass die inactive Mischung ganz aus racemischen Molekülen besteht, würde natürlich die Mischungsreihe von L bis D nicht eine continuirliche Reihe

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 8, 522 u. s. w. und 28, 505.

²⁾ Diese Berichte 32. 1823.

Mischungen, sondern deren zwei, $L + R$ und $R + D$, darstellen. Damit würden correspondiren zwei Lösungscurven li und id , welche sich im Punkte i , der jetzt besser mit r zu bezeichnen wäre, unter einem Knick begegnen müssten.

Bei noch so geringer Dissociation der racemischen Moleküle verschwindet dagegen dieser Knick; desshalb ist auch dieses Kriterium wenig geeignet, Sicherheit zu geben.

Ich komme also zum Ergebniss, dass die Versuche mit Limonen, Coniin und Pipecolin die Frage nach der Existenz flüssiger Racemkörper keinen Schritt weiter gebracht haben und dass die Löslichkeitsversuche kein geeignetes Mittel zur Entscheidung dieser Frage sind.

Amsterdam, 30. Juli 1899.

334. J. W. Brühl: Ueber Alkyldiazourethane (sogen. Nitrosoalkylurethane).

(Eingegangen am 17. Juli.)

Hr. Hantzsch sucht in einer neulichen Abhandlung¹⁾ nachzuweisen, dass J. Thiele's sogen. Nitrosourethan in Wirklichkeit kein $C_2H_5O.CO.NH(NO)$ sei, sondern ein Diazourethan, $C_2H_5O.CO.N:N.OH$. Die Auffassung des genannten Körpers als einer Diazoverbindung halte auch ich für die richtige und habe dies bereits vor zwei Jahren ausgesprochen²⁾. Hantzsch stellte einen Aether dieser Verbindung dar, welchem er die Constitution $C_2H_5O.CO.N:N.OCH_3$ zuschreibt. Dem isomeren, aus Methylurethan durch Nitrosirung erhältlichen Körper ertheilt er, ohne ein Wort der Begründung, die längst widerlegte Structur $C_2H_5O.CO.N(CH_3).NO$. Dass die sogen. Nitrosoalkylurethane aus Alkylurethan und Salpetrigsäure keinesfalls Nitrosoverbindungen sind, sondern Diazoverbindungen, habe ich am angegebenen Orte, wie mir scheint, zum mindesten ebenso überzeugend nachgewiesen, wie dies jetzt Seitens Hantzsch's für Thiele's sogen. Nitrosourethan geschehen ist. Der oben erwähnte, von Hantzsch dargestellte Aether ist ein Sauerstoffäther, das durch Nitrosirung von Methylurethan gewonnene Product ist dagegen ebenso sicher ein Stickstoffäther. Daraus folgt aber noch keineswegs, dass der letztere eine Nitrosoverbindung sein müsste. Es scheint mir vielmehr alles dafür zu sprechen, dass hier

¹⁾ Diese Berichte 32, 1706 (1899).

²⁾ loc. cit. 30, 816 (1897).