

wird; von der Temperatur scheint diese Mehrbildung, wie die Gleichheit von $\frac{d}{C \cdot HCl}$ bei C_{Brb} 0.05 für 75° und 100° zeigt, jedenfalls nicht in erheblichem Maasse abzuhängen. Dagegen ist die Mehrbildung von Fumarsäure von der Concentration der Brombernsteinsäure abhängig, und zwar ist sie dieser annähernd (nicht genau) umgekehrt proportional: $\frac{80}{50}$ statt $\frac{0.100}{0.050}$.

Ausser diesen Versuchen haben wir noch die Mengen Aepfelsäure und Fumarsäure bestimmt, die sich während des Reactionsverlaufes bilden; diese Zahlen bieten aber in diesem Zusammenhange kein Interesse und sollen an anderem Orte mitgetheilt werden.

Fassen wir unsere Resultate zusammen, so hat sich gezeigt: 1. bei Zersetzung der Monobrombernsteinsäure in wässriger Lösung entsteht: Aepfelsäure und Fumarsäure, und zwar ist die Fumarsäurebildung proportional der Concentration der Brombernsteinsäure hoch $\frac{2}{3}$; steigende Temperatur begünstigt ebenfalls die Fumarsäurebildung. Brombernsteinsäure Salze bilden nur Aepfelsäure, Zusatz von starken Säuren (HCl) vermehrt die Fumarsäurebildung unabhängig von der Temperatur; die Vermehrung der Fumarsäurebildung ist in concentrirten Brombernsteinsäurelösungen geringer als in verdünnten.

385. W. Meyerhoffer: Stereochemische Notizen.

(Die Pasteur'sche Spaltungsmethode mittels activer Verbindungen. — Die Löslichkeit eines Tartrats, verglichen mit der des Racemats.)

(Eingegangen am 15. Juni 1904.)

Ueber die Pasteur'sche Spaltungsmethode mit Hülfe activer Verbindungen haben die Arbeiten Ladenburg's und seiner Schüler¹⁾ werthvolle Aufklärungen erbracht. Die vorliegende Mittheilung bezweckt, die Anschauungen von Hrn. Ladenburg in einigen Punkten zu ergänzen und auf die Analogie, ja Identität dieser Erscheinungen mit solchen aus dem Gebiete der Doppelsalze hinzuweisen.

Salze mit 2 activen asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie das *d*-weinsäure *d*-Cinchonin und das *l*-weinsäure *d*-Cinchonin, wollen wir als biactive Salze bezeichnen. Solche biactive Salze sind bekanntlich in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallwassergehalt, Krystallform etc. gänzlich verschieden. Speciell für die Löslichkeit

¹⁾ Ladenburg und Doctor, diese Berichte 32, 50 [1899]; Ladenburg und Bobertag, diese Berichte 36, 1649 [1903].

hat dies Pasteur in der berühmten Abhandlung aus dem Jahre 1853¹⁾ an einer ganzen Reihe von Beispielen mit grosser Sorgfalt nachgewiesen. Zwei biactive Salze²⁾ treten nun manchmal zu einem sogenannten partiell-racemischen Doppelsalz zusammen. Die Pasteur'sche Methode besteht darin; dass man eine äquimolekulare Lösung dieser beiden biactiven Salze einengt. Scheidet sich hierbei als erste Krystallisation ein biactives Salz, etwa das *d*-weinsaure *d*-Cinchonin, aus, dann ist die Spaltung gelungen. Sie ist dagegen misslungen, wenn bei der ersten Krystallisation sofort das partiell-racemische Salz — hier also das traubensaure *d*-Cinchonin — erscheint.

Wir haben mithin den Fall vor uns, dass zwei verschiedene Salze zu einem Doppelsalz zusammentreten, also eine völlige Analogie mit der Bildung eines gewöhnlichen Doppelsalzes, etwa des K_2Cu -Sulfats, das ebenfalls aus zwei verschiedenen Componenten besteht. Fragen wir uns nun nach den Methoden, um ein gewöhnliches Doppelsalz durch fractionirte Krystallisation in seine Componenten zu zerlegen, so liefern die bekannten Gesetze über die Doppelsalze hierauf die ausgiebigste Antwort.

Das Existenzgebiet eines Doppelsalzes zerfällt im allgemeinen³⁾ in drei Temperatur-Intervalle,

$$\frac{\text{Einzelsalz-Intervall}}{\text{Intervall}} : \frac{\text{Umwandlungs-Intervall}}{\text{Intervall}} + \frac{\text{Doppelsalz-Intervall}}{\text{Intervall}}$$

Dieselben unterscheiden sich in folgender Hinsicht. Beim Einengen wird bei einer Temperatur

a) des Einzelsalz-Intervalls, die erste Krystallisation das schwerer lösliche Einzelsalz liefern, während bei fortgesetzter Einengung beide Einzelsalze neben einander erscheinen;

b) das Umwandlungs-Intervall liefert bei der ersten Krystallisation wieder das schwerlöslichere Einzelsalz, beim weiteren Einengen erscheint jedoch daneben das Doppelsalz;

c) das Doppelsalz-Intervall liefert schon bei der ersten Krystallisation und hernach bei weiterem Einengen ausschliesslich Doppelsalz.

Die Temperaturen, zwischen denen wir gewöhnlich zu arbeiten pflegen, werden einerseits durch die kryohydratische, andererseits durch

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 38, 469 [1853].

²⁾ Es existiren bekanntlich noch 2 — also zusammen 4 biactive — Salze, die wir hier ausser Acht lassen.

³⁾ Ausnahmen sind bekannt z. B. beim Carnallit. In anderen Fällen liegt das Doppelsalz-Intervall bei tiefen Temperaturen, das Einzelsalz-Intervall bei hohen.

die Siedetemperatur der Lösungen begrenzt. Diese Temperaturstrecke umfasst nun bei gewissen Doppelsalzen wie bei den MgNa_2 -Sulfaten alle 3 Intervalle, bei den MgK_2 -Sulfaten nur zwei, nämlich das Umwandlungs- und das Doppelsalz-Intervall, bei den Alaunen bloss ein Intervall, das der Doppelsalze. Bei anderen Salzen, wie beim $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ kennt man bloss das Einzelsalz-Intervall, es ist hier noch immer möglich, dass bei höheren oder tieferen Temperaturen ein Doppelsalz entsteht.

Bei einem Doppelsalz — gewöhnlichen oder partiell-racemischen — wird also die Spaltung nur dann gelingen, wenn die Versuchstemperatur innerhalb des Einzelsalz- oder Umwandlungs-Intervalls fällt. Die misslungenen Spaltungen sind darauf zurückzuführen, dass a) entweder die Versuchstemperatur innerhalb des Doppelsalz-Intervalls lag¹⁾, b) oder darauf, dass überhaupt keine biactiven Salze existiren und Säure und Base unverbunden bleiben²⁾, c) oder endlich darauf, dass die Versuchstemperatur zwar innerhalb des Einzelsalz- resp. Umwandlungs-Intervalls lag, dass aber der Ueberschuss des einen Salzes über das andere in der gesättigten Lösung ein kleiner ist. Dann nämlich gelingt die Spaltung nur, wenn man eine ganz geringe erste Krystallisation erzeugt, bei einer grösseren hat man wieder beide Salze — getrennt in fast gleichen Mengen, oder als Doppelsalz — am Boden.

Hieraus ergibt sich, dass im Falle einer misslungenen Spaltung häufig schon ein Wechsel der Versuchstemperatur ein besseres Resultat wird ergeben können.

Die ausführliche Untersuchung eines hierhergehörigen Falles erscheint sehr wünschenswerth. Es werden sich hierbei mannichfache, aber von der Theorie vorausgesehene Fälle ergeben. So die Spaltung der beiden Racemate $r_1 r_2$ in $(d_1 l_1 + d_2 l_2)$ und in $(d_1 l_2 + d_2 l_1)$. Der mögliche Zerfall in Bitartrat + Base würde klargelegt werden. Es tritt hinzu, dass auch ein biactives Salz unter Umständen eine Componente abscheidet, wie dies Rimbach³⁾ beim *d*-mandelsauren Cinchonin festgestellt hat.

¹⁾ Es sei betont, dass dieser Satz im Wesentlichen schon von Ladenburg (diese Berichte 32, 57 [1899]) ausgesprochen wurde. Immerhin erschien es mir nicht überflüssig, ihn in dieser Form nochmals mitzuthellen, zumal Ladenburg von der Existenz des Umwandlungs-Intervalls abgesehen hatte, worauf auch schon Bakhuis Roozeboom hingewiesen hat.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 32, 2452 [1899], über die Spaltungsversuche bei den einfachen Amidosäuren.

³⁾ Diese Berichte 32, 2386 [1899].

Die Löslichkeit eines Tartrats¹⁾, verglichen mit der
des Racemats.

Aus der Literatur²⁾ ergibt sich, dass bisweilen das Racemat weniger löslich ist als das Einzel-Tartrat, während in anderen Fällen das Umgekehrte stattfindet. So lösen sich vom racemischen, galactonsauren Calcium 2.2 bis 2.5, vom activen jedoch 50 Theile Salz in 100 Theile Wasser bei 100°³⁾. Andererseits sind die Dimethylester der activen Diacetylweinsäuren in Benzol schwerer löslich als die entsprechende Racemverbindung⁴⁾ etc.

Eine Vorstellung von diesem verschiedenen Verhalten gewinnt man bei Betrachtung der Tensionen der festen Stereoisomeren.

Sei AB (Fig. 1 und 2) die Tensionscurve eines anhydri-schen flüchtigen Tartrats, z. B. des d -Camphers, dann wird das Tartratgemisch (dl) eine doppelt so grosse Tension haben, die Lage der Tartratgemisch-tensionscurve wird also durch HJ (Fig. 1 und 2) gegeben sein. Bei einer

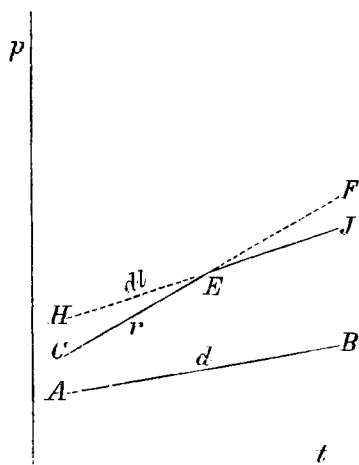


Fig. 1.

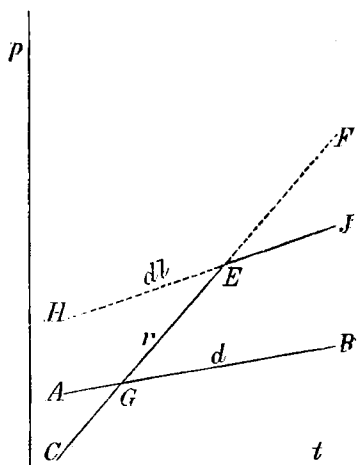


Fig. 2.

gewissen Temperatur geht das Racemat in das Tartratgemisch über, wobei entweder das Racemat bei tieferen oder bei höheren Temperaturen stabil

¹⁾ Unter »Tartrat« sei allgemein eine active Verbindung verstanden.

²⁾ Man sehe die Zusammenstellung bei Landolt: Das optische Drehungsvermögen, 1898, S. 71.

³⁾ E. Fischer und Hertz, diese Berichte 25, 1253 [1892].

⁴⁾ Anschütz bei Landolt, loc. cit.

sein kann¹⁾. Wählen wir den ersteren Fall, und sei *E* der Umwandlungspunkt, so kann die Tensionscurve des Racemats entweder wie *CEF* verlaufen (Fig. 1), oder wie *CGEF* (Fig. 2). Der Theil *EF* ist in beiden Figuren labil. Aus dem Verlauf der Curve für das Racemat ersieht man, dass sie entweder durchweg höher liegen kann als die des Tartrats (Fig. 1), oder auch, dass sie von einem gewissen Punkte *G* (Fig. 2) unter die Tensionscurve des Tartrats sinken kann. Das labile Racemat auf *EF* (Fig. 1 und 2 gestrichelt) hat dagegen eine Tension, die mehr als doppelt so gross ist als die des Tartrats.

Nun ist die Tension eines Gases (bei const. Temp.) dessen Concentration (in vacuo) proportional. Die Verhältnisse werden sich mithin nicht wesentlich ändern, wenn wir von der Concentration im leeren Raum zu einer solchen in einem indifferenten Lösungsmittel übergehen würden. Tragen wir also anstatt der Tensionen die Löslichkeiten auf, so werden die Curven wohl ihre relativen Lagen zu einander ändern und dies um so mehr, je concentrirter die Lösungen sein werden, aber im Grossen und Ganzen wird das Tensionsbild auch die Darstellung der Löslichkeiten sein. Dann aber ersieht man, dass die Löslichkeit eines stabilen Racemats unter diejenige des Tartrats sinken, und andererseits diese bis zum Doppelten ihres Betrages übertreffen kann.

Diese Verhältnisse ändern sich jedoch völlig sobald das Lösungsmittel Aenderungen des Molekülzustandes (Dissociationen oder Associationen) der gelösten Stereoisomeren bewirkt. Bei wässrigen Lösungen elektrolytisch gespaltener Stereoisomeren ist die Löslichkeit des Tartratgemisches dann nicht mehr das Doppelte der Löslichkeit des Einzeltartrats sondern eine geringere, beispielsweise ist die Löslichkeit des *d*-valeriansauren Silbers bei 20° 0.73, die des (*d*l) Gemisches 0.94 g Salz in 100 cc Lösung²⁾.

Eine racemische Association im Schosse des Lösungsmittels erhöht dagegen die Löslichkeit und erklärt die Thatsache, dass bisweilen die Löslichkeit des Racemats diejenige des Einzeltartrats um ein Vielfaches übersteigt. Ein Beispiel für eine solche grosse Löslichkeit bietet die Mandelsäure, deren Racemat nach einer Untersuchung von Rimbach³⁾ bei 42.4°

¹⁾ Solche Umwandlungen müssten im allgemeinen bei jedem anhydriischen Racemat bestehen. Thatsächlich ist nur ein einziger solcher Umwandlungspunkt bekannt, nämlich die Bildung des *r*-Methylmannosids aus den beiden Tartraten zwischen 8° und 15° (cf. E. Fischer und Beensch, diese Berichte 29, 2927 [1896]).

²⁾ Marckwald diese Berichte 32, 1089, 1899.

³⁾ Diese Berichte 32, 2388 [1899]; vergl. auch Schlossberg ibid. 33, 1082 [1900]. Eine ergänzende Untersuchung des Molekularzustandes dieser Lösungen wäre von grossem Interesse und würde wahrscheinlich eine beträchtliche Racemisation ergeben. Ueber den Racemisationsgrad in der ge-

etwa 4 Mal löslicher ist als das Tartrat. Und dass hier das Racemat nicht etwa labil war, hat Rimbach nach bekannten Methoden eigens nachgewiesen. In solchen Fällen verschwinden also die einfachen Beziehungen des Tensionsbildes¹⁾).

In anderen Fällen wird die hohe Löslichkeit des Racemats darauf zurückzuführen sein, dass das Racemat labil war (Punkte auf *E F*, Fig. 1 und 2). So fand Sedlitzky²⁾ die Löslichkeit des inactiven valeriansauren Silbers bei 20° zu 1.18 g Salz in 100 g Wasser. Als Mittelwerth einer Reihe von wenig übereinstimmenden Bestimmungen waren früher Conrad und Bischoff³⁾ zur Zahl 1.13 g Salz auf 100 g Wasser bei derselben Temperatur gelangt. Marckwald⁴⁾ hingegen fand bloss 0.94 g Salz in 100 ccm Lösung bei 20°. Gleichzeitig bestimmte er die Natur des Inactivums und erkannte dasselbe als ein Tartratgemisch. Die Abweichung von den älteren Versuchen schreibt er Versuchsfehlern bei letzteren zu. Nun hat aber Sedlitzky nach der sehr genauen Raupenstrauch'schen Methode gearbeitet, die darin besteht, dass man sich dem Sättigungspunkte von beiden Seiten nähert. Ein so grosser Fehler ist hierbei wohl ausgeschlossen, und viel plausibler ist die Annahme, dass Sedlitzky das labile Racemat unter Händen hatte und mithin eine höhere Löslichkeit fand. Dass bei Marckwald die Uebersättigung aufgehoben wurde, ist wohl am ehesten darauf zurückzuführen, dass dieser Autor um die gleiche Zeit sich auch mit dem activen valeriansauren Silber beschäftigte. Keime vom activen Salz aber rufen beim labilen Racemat sofort die Ausscheidung des Tartratgemisches hervor.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Ein partiell racemisches Salz hat — wie jedes andere Doppelsalz — 3 Temperaturintervalle: Das Einzelsalz-, das Umwandlungs- und das Doppelsalz-Intervall. Nur in den ersten beiden ist eine Spaltung durch fractionirte Krystallisation nach der Pasteur'schen Methode möglich.

Die Tension des stabilen oder labilen Tartratgemisches ist doppelt so gross als die des Einzeltartrats. Die Tension des stabilen Racemats kann kleiner oder höchstens doppelt so gross, die des labilen

sättigten Lösung vom *r*-Ag-Valerat vergl. man noch Küster (diese Berichte 31, 1847; 1899), Marckwald (l. c), Adriani (Zeitschr. phys. Chem. 33, 460; 1900) und Pomeranz (Wiener Monatshefte 23, 748; 1902).

¹⁾ Man beachte, dass beispielsweise das Tartratgemisch der Mandelsäure als labiles System eine noch grössere Löslichkeit haben muss als das Racemat.

²⁾ Wiener Monatshefte 8, 572 [1888]. ³⁾ Ann. d. Chem. 284, 153 [1880].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1091 [1899].

Racemats ist mehr als doppelt so gross als die des Tartrats. Geht man von den Tensionen auf die Löslichkeiten über, so repräsentirt namentlich bei einem indifferenten Lösungsmittel das Tensionsbild auch das Löslichkeitsbild; letzteres erscheint jedoch insbesondere dort stark verschoben, wo im Schosse des Lösungsmittels eine Aenderung des Molekularzustandes der gelösten Stereoisomeren eintrat.

Berlin-Wilmersdorf, 14. Juni 1904.

386. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger: Ueber das 3-Aminophtalanil.

(Eingegangen am 13. Juni 1904.)

Die interessanten Thatsachen und Eigenschaften, die wir beim 3-Aminophtalimid¹⁾ auffanden, legten uns nahe, auch das 3-Aminophtalanil herzustellen. Zu diesem Zwecke führten wir zunächst 3-Nitrophtalsäure in ihr Anilid, dieses in das Anil und schliesslich Letzteres durch Reduction in die gewünschte Verbindung über.

3-Nitrophtalanilid. Dieses Anilid wurde schon von Chambers²⁾ durch Einwirkung von 3-Nitrophtalylchlorid auf Anilin gewonnen. Wir erhielten es durch vierstündiges Erhitzen der 3-Nitrophtalsäure mit der vierfachen Gewichtsmenge Anilin. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure in der Kälte ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung schmolz unter Zersetzung bei 209—210°. Chambers giebt den Schmp. 211—212° (unter Zersetzung) an.

Die Reaction ist keine glatte und die Ausbeute keine befriedigende. Wie auch bei der Herstellung des 3-Nitrophtalimids³⁾ beobachteten wir, dass die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. In welchem Sinne die Nitrogruppe reagirt, haben wir nicht weiter verfolgt, doch konnten wir die Bildung von Aminoazobenzol leicht nachweisen. Concentrirt man nämlich den stark roth gefärbten, salzsäuren Auszug des Reactionsproductes, so krystallisirt nach dem Erkalten das Chlorhydrat des Aminoazobenzols mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften aus.

3-Nitrophtalanil. Das Anil wurde nach Angabe von Chambers⁴⁾ durch zweistündiges Kochen des Anilides mit der 15-fachen

¹⁾ Diese Berichte 36, 2494 [1903].

²⁾ Chem. Centralbl. 1903, II, 430.

³⁾ Diese Berichte 36, 2496 [1903].

⁴⁾ loc. cit.