

Chlorbernsteinsäuredimethylester, der aus der Rechtsäpfelsäure entstanden ist, Linksdrehung: $l = 100 \cdot \alpha_D = -25^\circ$. Also auch hier ist eine Umkehr der Drehungsrichtung eingetreten. Da nun, wie oben nachgewiesen, der *l*-Chlorbernsteinsäure die *l*-Aepfelsäure entspricht, so hat sich auch hier die Umwandlung der *d*-Aepfelsäure in die *l*-Aepfelsäure vollzogen.

Wir haben daher den folgenden Kreisprocess vor uns: ausgehend von der Linksäpfelsäure stellen wir (durch PCl_5) eine Chlorbernsteinsäure dar, die rechtsdrehend ist; ersetzen wir in dieser Rechts-Säure das Chlor durch Hydroxyl, so gelangen wir zu einer Aepfelsäure, die ebenfalls rechtsdrehend ist und den optischen Antipoden zu unserem Ausgangsmaterial darstellt: behandeln wir nun diese Rechtsäpfelsäure wiederum mit Phosphorpentachlorid, so resultirt eine Linkschlorbernsteinsäure, die der optische Antipode der erst erwähnten Säure ist, — ihrerseits liefert diese Linkshalogenbernsteinsäure (beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl) eine linksdrehende Aepfelsäure, d. h. verwandelt sich zurück in das ursprünglich angewandte Material.

Dieser Kreisprocess liefert uns nun die eingangs erwähnte Methode für die directe Umwandlung (ohne vorausgegangene Racemisirung) des einen optischen Isomeren in seinen Antipoden, wenn das active asymmetrische Kohlenstoffatom direct mit einer Amido- oder Hydroxylgruppe oder mit Halogen verbunden ist; als umwandelndes Agens dient uns hierbei das Phosphorpentachlorid (und -Pentabromid); es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass auch andere Agentien einen ähnlichen eigenthümlichen Einfluss ausüben.

Riga, Polytechnicum, 10. Januar 1896.

26. J. Herzig und H. Meyer: Nachtrag zu der Abhandlung: Zur Kenntniss der Phtaleine¹⁾.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Bei einer wiederholten Durchsicht der einschlägigen Literatur finden wir soeben, dass bedauerlicherweise eine im letzten Jahre gemachte interessante Arbeit von Haller und Guyot²⁾ von uns übersehen wurde, von welcher bis jetzt in den Berichten kein Referat erschien und in welcher besagte Forscher durch Einwirkung von Jodäthyl in alkalischer Lösung den lactonartigen Diäthyläther des Phenolphtaleins dargestellt haben. Sie halten trotzdem an der chinoïden

¹⁾ Diese Berichte 28, 3258.

²⁾ Comptes rendus 120, 296 — 299.

Structur des Natriumsalzes fest und versuchen die Bildung des Lacton-äthers aus dem chinoïden Salz durch eine Reihe intermediärer Phasen dieser Reaction zu erklären. So lange die chinoïde Natur der Salze nicht besser bewiesen ist als bisher, liegt nach unserer Ansicht keine Nöthigung für eine wie immer geartete complicirte Erklärungsweise dieses Vorganges vor, und man kann bis auf Weiteres den Salzen dieselbe Structur zuschreiben wie den Aethern. Wir beziehen uns in diesem Punkte auf das bereits Gesagte und bemerken nur noch, dass ausser den bereits angeführten noch andere, theilweise in der Arbeit von Friedländer publicirte Beobachtungen gegen die aufgestellte Constitutionsformel des Oxims zu sprechen scheinen. So z. B. ist das Reductionsproduct des Oxims in Salzsäure unlöslich, während das Oxim selbst ein salzsaures Salz liefert.

27. E. Wörner: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Baumann und Fromm¹⁾, welche das Verhalten von Benzaldehyd, Anisaldehyd, Methyl- und Isobutylsalicylaldehyd, Zimmtaldehyd und Furfurol gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure untersuchten, erhielten aus diesen Aldehyden, je nach Concentration der Säure und Temperatur der Aldehydlösung, immer je zwei stereoisomere Trithioderivate, eine niedriger schmelzende α -Form und eine höher schmelzende β -Form. Diese isomeren Trithioderivate aromatischer Aldehyde entsprechen durchaus den beiden längst bekannten Trithioacetaldehyden, deren Isomerie von Baumann und Fromm²⁾ als stereochemische nachgewiesen worden ist.

Kopp, welcher die Versuche von Baumann und Fromm fortsetzte, fand, dass die drei isomeren Oxybenzaldehyde auffälligerweise immer nur je ein Trithioderivat liefern, welches durch Jod nicht verändert und deshalb als β -Modification bezeichnet wurde³⁾. Da Baumann und Fromm vom Methyl-Isobutylsalicylaldehyd und Anisaldehyd sowohl die α - wie die β -Trithioderivate erhalten hatten, so konnte das Ausbleiben der Isomerie-Erscheinungen — Fehlen der α -Form — nicht wohl anders als durch den Einfluss der nicht substituirten Hydroxylgruppe bedingt sein. Einige Versuche schienen ferner dafür zu sprechen, dass auch bei den benzoylirten Oxyaldehyden in jedem Falle nur je ein Trithioderivat erzielt werden kann, in-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1035, 2605; 23, 1869; 24, 1439.

²⁾ Diese Berichte 23, 2696; 24, 1463.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 342.