

251. A. Hantzsch: Vorläufige Notiz über untersalpetrige Säure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zufolge einer im letzten Hefte dieser Berichte enthaltenen Angabe des Hrn. Tanatar wird die freie untersalpetrige Säure aus ihrem Silbersalz durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung als ein Oel erhalten. Hierdurch veranlasst, theile ich mit, dass Hr. Ludwig Kaufmann auf meine Anregung hin diese einfachste anorganische Diazoverbindung erfolgreich bereits seit längerer Zeit untersucht hat. Es ist ihm gelungen, die freie untersalpetrige Säure in festem Zustande zu gewinnen; ebenso einen Ester derselben; endlich das bisher noch kaum bekannte Ammonsalz, $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{N}_2\text{O}_2$. Säure, Ester und Salze haben wir einer ziemlich eingehenden Untersuchung, namentlich auch in physikalisch-chemischer Hinsicht, unterzogen. Die hierbei gewonnenen, z. Th. recht merkwürdigen Ergebnisse und die ihnen zu entnehmenden Schlussfolgerungen werden den Gegenstand einer demnächst in den »Annalen« zu veröffentlichenden grösseren Abhandlung bilden.

252. J. Traube: Ueber Racemie.

[XIV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

In letzterer Zeit sind eine Anzahl Abhandlungen¹⁾ über diesen Gegenstand veröffentlicht worden, ohne dass jedoch nach allen Richtungen eine Einigung der Ansichten erzielt worden wäre.

In vorliegender Mittheilung soll nun erörtert werden, welche Schlüsse in Bezug auf die Racemie aus dem spec. Gewicht bezw. dem Molekularvolumen gezogen werden können.

Anschütz²⁾ nimmt an, dass traubensaurer Aethylester eine Verbindung von *d*- und *l*-weinsäurem Diäthyl sei, welche (vergl. Dampf-dichte) im Gaszustande in die Componenten zerfällt.

Nun ist aber nach Perkin die Dichte der 3 Ester gleich gross = 1.2097 bei 14°. Dieser Werth entspricht bei Annahme der einfachen Formel einem Molekularvolumen von 170.4. Mit Hülfe der

¹⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 286, 134; E. Fischer, diese Berichte 27, 3224; Ladenburg, ibid. 27, 3065 und 28, 164; Marchlewski, ibid. 28, 1611 und Winter, ibid. 28, 3000.

²⁾ Anschütz, diese Berichte 18, 1399.

von mir angegebenen Atomconstanten¹⁾ und des mol. Covolumens berechnet sich der Werth $145.4 + 25.9 = 171.3$, während für die doppelte Molekularformel sich ein Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung von 25.9 Einheiten ergeben würde.

Der flüssige Traubensäureester ist daher ein Gemenge der beiden Weinsäureester. Das gefundene mol. Covolumen ist $170.4 - 145.4 = 25.0$. Die 3 Ester sind nicht associirt, die Molekeln sind, wie die fast aller anderen Ester, einfach.

d-Weinsäure hat nach Liebisch²⁾ das spec. Gewicht = 1.759, wasserfreie Traubensäure = 1.788. Diese Werthe entsprechen für die Formel $C_4H_6O_4$ einem Molekularvolumen von 85.3 für *d*-Weinsäure, 83.9 für Traubensäure. Die Summe der Atomconstanten ist = 70.8. Das Covolumen wäre demnach für *d*-Weinsäure = $85.3 - 70.8 = 14.5$, für wasserfreie Traubensäure = $83.9 - 70.8 = 13.1$.

Weinsäure und Traubensäure haben hiernach nahezu gleiches aber doppeltes Molekulargewicht. Das mol. Covolumen ist für die einfache Formel bei $15^\circ = 25.9$; für die doppelte Formel = 12.95. Der Associationsfactor ist somit für Traubensäure = 1.99, für *d*-Weinsäure = 1.88. Die *d*-Weinsäure enthält daher eine geringe Anzahl einfacher Moleküle. Der Vorgang bei der Bildung der Traubensäure ist aber im wesentlichen nicht $d + l = dl$, sondern $dd + ll = 2dl$. Die geringe Wärmeentwicklung (+ 4.41 Cal.) entspricht der geringen Contraction.

Wie die Ester der Traubensäure und Weinsäuren verhalten sich sehr wahrscheinlich alle diejenigen Stoffe, welche im flüssigen Zustande nicht associirt sind, wie beispielsweise die Säureester und Kohlenwasserstoffe.

So finden Frankland und Pickard³⁾ auf Grund kryoskopischer Bestimmungen, dass der inactive Methyläthylbenzylester der Glycerinsäure in Benzol, Aethylenbromid, Nitrobenzol und Essigsäure nicht als racemische Verbindung besteht.

Wallach⁴⁾ stellt fest, dass *d*- und *l*-Limonen gleiche Dichte haben, wie das Dipenten. Die Dichte für *l*-Limonen wird angegeben = 0.846 bei 20° . Das Molekularvolumen ist demnach für die Formel $C_{10}H_{16} = 160.9$. Mit Hilfe der Atomconstanten und des normalen mol. Covolumens 26.3 bei 20° berechnet sich der Werth 161.7. Das Dipenten ist daher ein Gemisch von monomolekularem *d*- und *l*-Limonen. Auch für die *d*-, *l*- und *i*-Form des Carvons sind nach Wallach die spec. Gewichte gleich gross; es gilt hier sicherlich dasselbe wie für die Limonene.

¹⁾ J. Traube, diese Berichte 28, 2724, 2728, 2924 und 29, 1023.

²⁾ Vergl. Wallach, Ann. d. Chem. 286, 134.

³⁾ Frankland und Pickard, Journ. Chem. Soc. 69, 128.

⁴⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 286, 134.

Für associirende Stoffe ist gleichfalls das spec. Gew. der activen und inactiven Formen entweder gleich gross oder wenig verschieden. Die inactive Form hat in letzterem Falle meist oder stets die grössere Dichte.

Hier entscheidet die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften, wie Contraction, Wärmetönung, Löslichkeit und Krystallform, ob eine racemische Verbindung oder ein Gemenge vorliegt; doch muss darauf hingewiesen werden, dass die in jedem Falle geringe Verschiedenheit von Dichte und Molekularvolumen nur verständlich ist, wenn man den activen und inactiven Formen annähernd gleiches Molekulargewicht zuertheilt.

Bei festen Stoffen ist der Associationsfactor meist = 2 oder grösser als 2. Sind in solchem Falle die genannten physikalischen Eigenschaften der activen und inactiven Formen verschieden, so ist eine racemische Verbindung anzunehmen, welche nach demselben Schema erfolgt, wie für die freien Weinsäuren und die Traubensäure. Hier wären die verschiedenen festen Terpenderivate zu nennen, deren von Liebisch bestimmte spec. Gewichte Wallach in der citirten Abhandlung zusammenstellt.

Flüssige associirende Verbindungen sind beispielsweise der Isoamylalkohol und das Coniin.

In beiden Fällen sind für active und inactive Formen die spec. Gewichte und folglich auch die Molekulargewichte gleich gross.

Nach den Angaben von Perkin sen. ist das Molekularvolumen des activen Isoamylalkohols bei 15° = 108.1 des inactiven = 108.2; die mol. Covolumina sind hiernach = 19.1 bezw. 19.2 und die Associationsfactoren demnach 1.53 bezw. 1.52. Ob eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, wäre vielleicht auf thermochemischen Wege zu entscheiden.

Reines Coniin hat nach Brühl das spec. Gewicht = 0.8501 bei 20°. Für die Formel $C_8H_{17}N$ ist demnach das Molekularvolumen = 149.6. Die Summe der Atomconstanten ist = 131.2, wenn der Werth des Piperidindeclements = 2.2 gesetzt wird. Das Covolumen ist demnach = 18.4, der Associationsfactor = 1.60. Die geringe Temperaturerniedrigung, welche Ladenburg beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin feststellt, macht die Bildung einer Verbindung nach dem Schema $dd + ll = 2dl$ wahrscheinlich. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, dass die spec. Gew. von activem und inactivem Coniin¹⁾ thatsächlich gleich gross sind, denn sonst könnte man die bei dem

¹⁾ Nach privaten Mittheilungen des Hrn. Dr. Wolfenstein sind auch die spec. Gewichte der 3 Copellidine annähernd gleich gross (*i*-Copellidin = 0.8362 bei 18°, *d*-Copellidin = 0.8375 bei 15° und *l*-Copellidin = 0.8347 bei 19°). Es gilt hier dasselbe wie für die Coniine.

Vermischen beobachtete Temperaturänderung auch auf eine Aenderung des Associationsfactors zurückführen, ohne dass die Annahme einer gegenseitigen Umsetzung der Doppelmolekeln erforderlich erschiene.

Ich möchte meine Anschauungen in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die activen Formen, sowie die entsprechende inactive Form der optischen Isomeren, haben, soweit Beobachtungen bis jetzt vorliegen, gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen, und demnach auch gleiches oder annähernd gleiches Molekulargewicht. Hierbei ist es gleichgültig, ob die inactive Form eine Verbindung oder ein Gemenge darstellt.

2. Es folgt hieraus, dass nichtassociirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether u. s. w., auch keine racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande bilden können.

3. Nur associirende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen, u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2dl$.

4. Ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften, wie namentlich Krystallform, Contraction, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit.

Berlin, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

253. Victor Meyer: Notizen zur Chemie der Esterbildung.

I. Ueber das Mesitylen aus Aceton¹⁾.

Im 6. Hefte dieser Berichte machte Hr. Lucas²⁾ die interessante und für jeden Bearbeiter des Mesitylens höchst wichtige Mittheilung, dass das »Mesitylen aus Aceton« eine Beimengung von benachbartem Trimethylbenzol (Hemellithol) enthalte. Die gleiche Beobachtung, wie Hr. Lucas, hat auch im hiesigen Laboratorium Hr. C. Sohn gemacht, welcher gemeinsam mit mir eine Untersuchung über Mesitylencarbonsäure ausführte. Schon oftmals war es uns aufgefallen, dass rohe Mesitylencarbonsäure bei der Esterificirung nach Emil

¹⁾ Die Publication dieser Notiz hat sich etwas verzögert, doch habe ich Hrn. Prof. Hantzsch, in dessen Laboratorium Hr. Lucas seine Untersuchung ausführte, von dem Ergebnisse des Hrn. Sohn schon im März d. J. Mittheilung gemacht, gleich nachdem er so freundlich gewesen war, mich von den Versuchen des Hrn. Lucas — die jedenfalls etwas älter sind, als diejenigen von Hrn. Sohn — in Kenntniss zu setzen.

²⁾ Diese Berichte 29, 952.