

### 302. P. Walden: Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Auf Grund seiner denkwürdigen Untersuchungen in der Weinsäuregruppe kam Pasteur zu der Schlussfolgerung, dass alle circularpolarisirenden Substanzen hemiëdrisch seien<sup>1)</sup>; in den 1860 gehaltenen Vorträgen fasst er seine Anschauungen in die folgenden Sätze zusammen: 1) »Wenn die Elementaratome organischer Producte asymmetrisch gruppirt sind, so zeigt die Krystallform der Körper jene molekulare Asymmetrie durch eine sich nicht deckende Hemiëdrie«; 2) »die Existenz dieser Molekularasymmetrie zeigt sich ferner durch ein optisches Drehungsvermögen«<sup>2)</sup>. Seit jener Zeit gelten diese Pasteur'schen Anschauungen über die ständigen Merkmale optischer Stereoisomeren in den Kreisen der Chemiker fast ausnahmslos<sup>3)</sup>. — An den Repräsentanten derselben Weinsäuregruppe stellte Pasteur auch die charakteristischen Merkmale der inactiven racemischen, spaltbaren Paraform fest; sie ist durch einen höheren Schmelzpunkt und meistens eine geringere Löslichkeit gegenüber den optisch activen Componenten gekennzeichnet, — dieses Verhalten der racemischen Trauben- und Aepfelsäure wird auch heute, und zwar als ein ganz allgemeines, von jeder wahren racemischen Verbindung gefordert.

Es kann nicht geleugnet werden, dass diese beiden charakteristischen Merkmale für die wahren optisch activen und racemischen Formen — falls sie wirklich allgemein gültig wären — dem Forscher im Reiche der optischen Isomerie ungemein wichtige Werkzeuge darbieten würden. Da nun heutzutage die Zahl der optischen Individuen eine sehr grosse geworden und in Folge der eifrigen Bearbeitung gerade der Stereochemie noch erheblich zunehmen dürfte, so ist sowohl die Möglichkeit, als auch die Pflicht geboten, das vorliegende Thatsachenmaterial auf jene Pasteur'schen Grundanschauungen hin zu prüfen.

Zu allererst wollen wir der Frage nahetreten: Sind alle in Lösung optisch activen Verbindungen hemiëdrisch krystallisirt?

Schon Pasteur selbst constatirte, dass weder das active amylschwefelsaure Baryum, noch die *L*-Asparaginsäure und Aepfelsäure Hemiëdrie aufweisen. Des weiteren ist bekannt, dass die Meistzahl der mit starker optischer Drehung ausgestatteten Alkaloïde und

<sup>1)</sup> Compt. rend. 26, 535; 27, 401; 35, 180; Jahresb. 1847, 32; 1852, 178.

<sup>2)</sup> Ueber die Asymmetrie etc.; Ostwald's Klassiker No. 28, S. 17.

<sup>3)</sup> Vergl. die chemischen Lehrbücher, sowie n. a. van't Hoff, Lagerung der Atome (1894), S. 8.

ihrer Salze ohne Hemiëdrie krystallisiren<sup>1)</sup>: z. B. rhombisch das Chinin, Chinidin, Cinchen. Chinen, Cinchonin und Cinchonidin<sup>2)</sup>; Cinchonamin<sup>3)</sup>; Strychnin<sup>4)</sup>; *l*-Hyoscyamin<sup>5)</sup>; *d*-Coniinverbindungen<sup>6)</sup> und *d*-Isoconiinverbindungen<sup>7)</sup>, *l*-Cocain<sup>8)</sup>, *d*-Ecgoninderivate<sup>9)</sup>, Papaverin<sup>10)</sup>, Hydrastin<sup>11)</sup>, Aconitin<sup>12)</sup>, Tropinsäuresalze<sup>13)</sup>, Atropasäure<sup>14)</sup>.

Ebenfalls ohne Hemiëdrie treten die folgenden Santoninderivate<sup>15)</sup> auf, Körper, die ja die höchsten bisher bekannten Drehungsgrößen besitzen: Santonin, Parasantonid, Santonid, Santonsäure und ihr Aethyl-, Methyl- und Benzylester, Santoninsäure, Parasantonsäuremethyl- und -äthyläther, Hydrosantonsäure — sämtlich rhombisch; ferner Metasantonsäuremethylester, Santonylchlorid (rhombisch) und -bromid (asymmetrisch); desgleichen<sup>16)</sup> Santoninaminchlorhydrat, Hyposantonin, Isohyposantonin und Hyposantoninsäure.

In der Zuckergruppe treten die folgenden Körper ohne Hemiëdrie auf: Traubenzucker<sup>17)</sup>, Fruchtzucker<sup>18)</sup>, Hexacetylmannit<sup>19)</sup>, *l*- $\alpha$ -Glucoseptose<sup>20)</sup>, Inosit<sup>21)</sup>, *d*-Saccharin und saccharinsaures Kali<sup>22)</sup>, *l*-Metasaccharin<sup>23)</sup>, *l*-Saccharon und Salze<sup>24)</sup>, *l*-Rhamnonsäurelacton<sup>25)</sup>, *d*-Glucuronsäurelacton<sup>26)</sup>, bromwasserstoffsäures Glucosamin<sup>27)</sup>, Mellecitose<sup>28)</sup>. Ferner: Chinasäure<sup>29)</sup>, verschiedene Salze der *d*-Weinsäure<sup>30)</sup> und Ester<sup>31)</sup>, *l*-Pyroglutaminsäure<sup>32)</sup>, salzsaure *d*-Glutaminsäure<sup>33)</sup>, die beiden activen Urimidobernsteinsäuren<sup>34)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7], 1, 11, 39 ff.

<sup>2)</sup> Z. Kryst. 3, 302; 5, 570; 6, 489, 591; 7, 50 ff.; 12, 165; 13, 36.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 105, 985.

<sup>4)</sup> Z. Kryst. 13, 78; Ann. chim. phys. [7], 1, 49.

<sup>5)</sup> Z. Kryst. 6, 268; 18, 601.

<sup>6)</sup> Z. Kryst. 18, 641; 6, 81; Ann. d. Chem. 247, 21.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 27, 859. <sup>8)</sup> Z. Kryst. 17, 370 ff.

<sup>9)</sup> Z. Kryst. 17, 369; 19, 232, 375. <sup>10)</sup> Z. Kryst. 19, 615.

<sup>11)</sup> l. c. 14, 99. <sup>12)</sup> l. c. 19, 178.

<sup>13)</sup> l. c. 19, 462; diese Berichte 23, 2521.

<sup>14)</sup> Z. Kryst. 19, 462; diese Berichte 23, 148.

<sup>15)</sup> Z. Kryst. 2, 589 ff. und 624. <sup>16)</sup> Gazz. chim. 22, I, 1.

<sup>17)</sup> Z. Kryst. 5, 284; 9, 393. <sup>18)</sup> Monatsh. Chem. 8, 555.

<sup>19)</sup> Compt. rend. 84, 34. <sup>20)</sup> Ann. d. Chem. 270, 74.

<sup>21)</sup> Ann. chim. phys. [5], 23, 391.

<sup>22)</sup> Compt. rend. 89, 922; diese Berichte 15, 2953.

<sup>23)</sup> Diese Berichte 16, 2627. <sup>24)</sup> Diese Berichte 15, 2957.

<sup>25)</sup> Diese Berichte 22, 1704. <sup>26)</sup> Z. Kryst. 7, 586.

<sup>27)</sup> Z. Kryst. 14, 57. <sup>28)</sup> Compt. rend. 84, 35.

<sup>29)</sup> Z. Kryst. 4, 235.

<sup>30)</sup> Z. Kryst. 10, 623; 12, 156; 13, 648 und 19, 455.

<sup>31)</sup> Z. Kryst. 11, 432. <sup>32)</sup> Gazz. chim. 22, II, 105.

<sup>33)</sup> Z. Kryst. 5, 366. <sup>34)</sup> Z. Kryst. 20, 621.

In der Gruppe der Terpene und Campher nennen wir die folgenden nicht hemiëdrisch krystallisirenden Substanzen: der gewöhnliche und der Patschouli-Campher <sup>1)</sup>, Borneol <sup>2)</sup>, Camphen <sup>1)</sup>, Camphersäure <sup>3)</sup>, Anhydride der Camphersäure <sup>4)</sup>, Camphoronsäure und ihr Monoäthylester <sup>5)</sup>, Camphocarbonsäure <sup>6)</sup>, Bromcamphersäureanhydride <sup>7)</sup>, Allo-Camphersäuremethylester <sup>8)</sup>, Isocamphersäure <sup>9)</sup>, Camphersulfosäureamid, Bromcamphersulfosäurechlorid und Chlorcamphersulfosäurechlorid <sup>10)</sup>, Campholsäure und Anhydrocamphoronsäure <sup>11)</sup>, Chlor-, Jod-, Cyan-, Nitro-Campher und andere Derivate <sup>12)</sup>; — Sylvestrenhydrochlorid, -hydrobromid, -tetrabromid und Sylvestrennitrolbenzylamin <sup>13)</sup>; Menthol <sup>1)</sup> und Mentholäther der Kohlensäure, Benzoësäure und Phtalsäure <sup>14)</sup>; salzsaures Pulegonoxim <sup>15)</sup>; *d*- und *l*-Carvoxim <sup>16)</sup>, Nitrosopinen aus *d*- und *l*-Pinen <sup>16)</sup>, *d*- und *l*-Limonen- $\alpha$ - (auch  $\beta$ -)Nitrol-Piperidid <sup>16)</sup>, *d*- und *l*-Limonen- $\alpha$ -Nitrolanilid <sup>16)</sup> und Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid <sup>16)</sup>. Anfügen wollen wir noch die Ester des Cholesterins <sup>17)</sup>.

Die Beispiele liessen sich noch vermehren, indessen glaube ich voraussetzen zu dürfen, dass die angeführte Schaar schon genügen wird, um darzuthun, dass von einer Allgemeingültigkeit der eingangs von Pasteur formulirten Thesen über die »Wechselbeziehung zwischen molekularem Drehungsvermögen und Hemiëdrie« keine Rede sein kann, — die Zahl der »Ausnahmen« dürfte vielleicht grösser sein als die Anzahl der zu jenen Thesen stimmenden Körper; man hat sich bisher nie Rechenschaft gegeben, ob thatsächlich allgemein die Krystallgestalt jener Forderung sich anpasst, oder ob möglicher Weise das in einzelnen Fällen constatirte Zusammengehen zwischen Drehungsvermögen in Lösung und Hemiëdrie in fester Form nicht zu den selteneren oder Ausnahmefällen gehört. Man wird vielleicht einwenden, dass der Nachweis der Hemiëdrie mit Schwierigkeiten verknüpft ist und dass man sie in den citirten Fällen nicht ermittelt hat, weil man nicht speciell nach ihr geforscht hat. Mir ist wohl bekannt, dass in manchen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 84, 88; Annal. des mines [5] 14, 18 (1858).

<sup>2)</sup> ibid., sowie Z. Kryst. 5, 571.

<sup>3)</sup> Z. Kryst. 1, 220.

<sup>4)</sup> ibid. p. 220, sowie Aschan, Studien in der Camphergruppe (1895).

<sup>5)</sup> Z. Kryst. 1, 221; 23, 211.

<sup>6)</sup> ibid. 3, 304; 6, 89.

<sup>7)</sup> Aschan, p. 204.

<sup>8)</sup> Journ. Chem. Soc. 61, 1090; diese Berichte 26, 289.

<sup>9)</sup> Compt. rend. 108, 978.

<sup>10)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 569, 579, 596.

<sup>11)</sup> Z. Kryst. 11, 42, 46.

<sup>12)</sup> Compt. rend. 101, 438; Bull. soc. chim. [2], 44, 119, 461; Z. Kryst. 11, 43 ff., sowie 5, 571; 6, 85; 7, 587.

<sup>13)</sup> Z. Kryst. 13, 325; 18, 305.

<sup>14)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 433.

<sup>15)</sup> Z. Kryst. 19, 231.

<sup>16)</sup> Z. Kryst. 18, 298 ff.

<sup>17)</sup> Z. Kryst. 12, 65; 15, 223 ff.

Fällen, wo frühere Forscher keine Hemiëdrie ermittelt, neuerdings unter Zuhülfenahme von Aetzmethodeu Hemiëdrie und Hemimorphie als vorhanden nachgewiesen worden ist <sup>1)</sup>, — mancher der oben angeführten Körper wird daher gewiss bei weiterer Forschung als dem hemiëdrischen oder hemimorphen Typus angehörig sich herausstellen; es ist aber nicht zu übersehen, dass bei sehr zahlreichen Fällen, trotz sorgfältigster Messung und absichtlicher Fahndung nach der Hemiëdrie, Forscher wie Strüver, Hintze, Beyer, Pope, Haushofer u. A. zu Resultaten gekommen sind, die ihre Abwesenheit unzweifelhaft darthun. Ist es da nicht natürlicher anzunehmen, dass jener causale Zusammenhang zwischen optischer Drehung und Hemiëdrie, wie er für Krystalle nothwendig erscheint, nicht gilt für solche Substanzen, die nur in Lösung optisch activ sind? Bedenken wir, dass das Drehungsvermögen in Lösung oder in Dampfform und in geschmolzenem Zustande von der Asymmetrie der Atome in der chemischen Molekel abhängt, dass die Hemiëdrie des Krystalls und sein Drehungsvermögen durch eine asymmetrische Gruppierung der Krystall- oder physikalischen Molekeln erzeugt wird, wobei eine solche physikalische Molekel höchst wahrscheinlich aus einer grösseren Zahl chemischer Molekeln besteht <sup>2)</sup>; erwägen wir ferner, dass eine Rückwirkung der räumlichen Anordnung der Atome in einer chemischen Molekel auf die Krystallform schon bei den einfachsten Typen nicht verfolgt oder prognosticirt werden kann, wie z. B. die Verbindung  $\text{CBr}_4$  regulär krystallisiren müsste <sup>3)</sup>, solches jedoch nicht thut <sup>4)</sup>; das Gleiche trifft für  $\text{SnBr}_4$  zu, das statt regulär rhombisch krystallisirt; setzen wir voraus, dass je grösser der Drehungswerth, um so grösser die Asymmetrie der Molekel, um so krasser sollten dann auch jene discreten Eigenschaften sich nach aussen auf die Gestalt des Krystalls projiciren — trotz alledem sind gerade die zahlreichen Santonin-, Campher- und Alkaloidverbindungen ohne jegliche Anzeichen der Hemiëdrie; erinnern wir uns noch, dass ja auch die Umkehrung des Pasteur'schen Satzes nicht gilt — alle hemiëdrischen Substanzen sind in Lösung circularpolarisirend, — so wird man, wenn auch nicht als bewiesen, so doch — in Hinblick auf die oben citirte Schaar von »Ausnahmen« — als sehr wahrscheinlich die Annahme hinstellen dürfen, dass das optische Drehungsvermögen der Stoffe in gelöster, geschmolzener oder Dampfform und die Hemiëdrie oder Hemimorphie in Krystallform Phänomene ver-

<sup>1)</sup> vergl. auch Becke, Z. Kryst. 20, 296; Traube, ebenda 24, 178.

<sup>2)</sup> Groth, Physik. Krystallographie S. 242, 1895; Muthmann, Zeitschr. f. Krystallogr. 23, 527.

<sup>3)</sup> Wislicenus, Räuml. Anordnung der Atome (1889) 78; s. auch Fock, Zeitschr. f. Kryst., 20, 76, dazu Becke, ebenda 253.

<sup>4)</sup> Le Bel, Bull. soc. chim. (3) 3, 790.

schiedener Art und ohne causalen Zusammenhang sind, die unbeschadet dessen häufig einander parallel gehen. Die Asymmetrie der chemischen Molekel, bezw. das optische Drehungsvermögen derselben in Lösung wird nicht bedingt durch die äussere Gestalt der Krystallmolekel und braucht ihrerseits auch nicht diese zu bedingen, wohl aber vielleicht zu modificiren. Auch der Satz: »Die Krystallformen zweier entgegengesetzt optisch activen Substanzen sind enantiomorph«, gilt nicht ständig und bedingungslos — ich verweise nur auf die oben citirten Beispiele, z. B. die beiden activen Camphersäureanhydride, Bromcamphersäureanhydride, Nitrosopinene, Limonen- $\alpha$ -Nitrolanilide, Limonen- $\alpha$ -Nitropiperidide, Urimidobernsteinsäuren u. s. w., — bekanntlich ist ja auch hier die Umkehrung des Satzes nicht zulässig<sup>1</sup>). Man wird daher wohl Wyrouboff beipflichten können, wenn er sagt<sup>2</sup>): »Die Gesamtheit der bisher bekannten Thatsachen steht in formellem Gegensatz zu dem Glauben an die Nothwendigkeit der krystallographischen Dissymmetrie in den mit Drehungsvermögen begabten Körpern.«

Nunmehr wollen wir an die Discussion des zweiten oben angeregten Problems treten, d. h. an die Frage nach den Merkmalen für die racemische Form: Ist der Schmelzpunkt derselben thatsächlich immer höher, als der der activen Componenten, und ist dieser Umstand ein unerlässliches Kriterium wahrer Racemie?

Auch hier wollen wir zuerst die Thatsachen reden lassen. Bei den nachstehenden Körpern haben sowohl die inactive racemische Form, wie die beiden activen Componenten den gleichen Schmelzpunkt<sup>3</sup>): Tropinsäure, Tyrosin, Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -dibrompropionsäure; Galosephenylhydrazon, Mannosephenylhydrazon, Galactonsäurephenylhydrazid; Camphen, gewöhnlicher Campher, Camphansäure — Anhydride der gewöhnlichen Camphersäuren, Bromcamphersäureanhydride, Chlorcamphersäureanhydride, Phellandrennitrit, — trotzdem sind diese Verbindungen unzweifelhaft wahre racemische Körper<sup>4</sup>).

Die optisch inactive, aus den Rechts- und Linksisomeren bestehende Form schmilzt niedriger, als ihre Componenten:

Mandelsäure, Tropasäure, Phenylalanin, Glutaminsäure, Chlorbernsteinsäure, Brombernsteinsäure, Diacetyltraubensäuredimethylester; Galactose, Glucosediäphenylhydrazon, Zuckersäuredoppelhydrazid, Man-

<sup>1</sup>) Groth, Physik. Krystallographie 324.

<sup>2</sup>) Ann. chim. phys. (7) 1, 10; cf. auch ebenda (6), 8, 416, sowie Des Cloiseaux, Annales des mines (5), 14, 18.

<sup>3</sup>) Ich unterlasse hier die Angabe der Quellen, weil dieselben von mir in dem »Handbuch der Stereochemie« von Bischoff und Walden gegeben worden sind.

<sup>4</sup>) Aschan, l. c. 190, 206, 220; Wallach, Ann. d. Chem. 246, 235.

noheptosehydrazon, Gulonsäurelacton, Mannoheptonsäurelacton, Tribenzalmanit, Hexabenzoylinosit, sämtlich in der Zuckergruppe<sup>1)</sup>; besonders zahlreiche Beispiele hat Wallach<sup>2)</sup> bei seinen Studien über die Terpene und Campher beigesteuert, z. B. in der Fenchongruppe: Fenchylalkohol, Fenchonoxim,  $\alpha$ -Isoxim, Benzyliden- u. Oxybenzylidenfenchylamin; in der Carvonreihe: das Carvontetrabromid, -tribromid und - $\alpha$ -Pentabromid; in der Limonenreihe: Dipenten- $\beta$ -Nitrolanilid, Hydrochlorcarvoxim. Ferner erinnere ich an das inactive Bornylacetat und -benzoat, an das Camphersulfosäureamid, sowie an das  $\epsilon$ -Sobrerol. Wegen Platzmangel beschränke ich mich nur auf diese Substanzen. Zu betonen ist noch, dass die citirten inactiven Körper meist eine deutlich ausgeprägte Krystallform haben und in einem andern System, wie die activen Isomeren, krystallisiren; zum Belege verweise ich nur auf die Beispiele aus der Carvongruppe<sup>3)</sup> und auf das Camphersulfosäureamid<sup>4)</sup>.

Angesichts dieser zahlreichen Repräsentanten, die als racemische Typen entweder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Componenten besitzen, dürfte man kaum von Ausnahmen reden, oder, mit anderen Worten, dürfte man schwerlich an der Allgemeingiltigkeit der Pasteur'schen Charakteristik für die Racemie fernerhin festhalten. Geben wir diese althergebrachte und bequeme Erkennungsmethode auf, so muss man sich die Frage stellen, wie denn überhaupt die racemischen Verbindungen von den inactiven Gemischen zu unterscheiden sind?

Nach E. Fischer kann als sicheres Zeichen von wahrer Racemie — in Analogie mit der Traubensäure — nur die Erhöhung des Schmelzpunktes betrachtet werden, ferner kann sie auch durch verschiedenen Krystallwassergehalt und u. a. durch veränderte, verminderte Löslichkeit erkannt werden<sup>5)</sup>. Ladenburg stellt das folgende Kriterium auf<sup>6)</sup>: »Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschuss der einen drehenden Modification enthalten muss, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, liegt stets eine Verbindung (und kein blosses Gemenge) vor«. Wallach hat wiederholt unzweifelhaft racemische Verbindungen

<sup>1)</sup> Vergl. auch Fischer, diese Berichte 27, 3225.

<sup>2)</sup> Vergl. Zusammenstellungen: Ann. d. Chem. 272, 108; 286, 135; diese Berichte 24, 1559.

<sup>3)</sup> Liebisch, Ann. d. Chem. 286, 141; Wallach, ebendas. 137.

<sup>4)</sup> Kipping und Pope, Journ. Chem. Soc. 63, 571.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1525, 3225.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 3065; dagegen Fischer, l. c. 3224, dazu Ladenburg, 28, 164.

kennen gelehrt, die niedriger schmelzen als die Componenten; er sagt: »Racemische Verbindungen zeigen gern höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als ihre Componenten; es kann aber auch das Umgekehrte stattfinden«<sup>1)</sup>. An der Hand der Wallach'schen Verbindungen hat Liebisch<sup>2)</sup> die specifischen Volumina der activen und inactiven Modificationen ermittelt und hierbei die folgende Regelmässigkeit constatirt: »die Vereinigung der optisch isomeren Körper zu einer krystallisirten racemischen Verbindung findet unter Contraction statt«<sup>3)</sup>.

Die herangezogenen Anschauungen<sup>4)</sup> dürften genügen, um zu illustriren, dass keine Gleichheit derselben vorliegt; von allgemeiner diagnostischer Bedeutung scheint dagegen die Liebisch'sche Ansicht zu sein.

Im Nachfolgenden möchte ich an einigen einfachen festen Körpern, die in activer und inactiver Form hergestellt wurden, die Giltigkeit sämmtlicher angeregten Erkennungszeichen prüfen; zu diesem Behuf wurden ermittelt: die Schmelzpunkte, die Löslichkeit, die Dichte, (bezw. das Molekularvolumen), die elektrische Leitfähigkeit und krystallographische Charakteristik; die letztere verdanke ich dem lebenswürdigen Entgegenkommen meines Collegen Doss. Die Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode<sup>5)</sup> ermittelt; als Flüssigkeiten habe ich Bromoform ( $d = 2.88$ ) und Ligoïn ( $d = 0.89$ ) benutzt, indem die Krystalle erst mit Ligoïn überschichtet und durch Evacuiren von der anhaftenden Luft befreit wurden. Die Löslichkeitsbestimmung wurde in langen schmalen Probirgläsern durchgeführt, welche im Thermostaten unter einander luftdicht verbunden und mit einer bis nahe an den Boden reichenden und einer zweiten nur durch den Kork gehenden Röhre versehen waren; der Zweck der Röhren und dieser Anordnung war, gleichzeitig und unter denselben Bedingungen sämmtliche Löslichkeitsbestimmungen zu machen und durch Durchleiten von Luft ein ständiges Mischen und vollkommene Sättigung während 2—3 Stunden zu ermöglichen.

I. Inactive Aepfelsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ . Von Skraup aus Fumarsäure dargestellt und mir lebenswürdigst übersandt.

Schmelzpunkt (Fp.) =  $130-131^\circ$ . Molekulargewicht (M) = 134. Spec. Gewicht, bei  $20^\circ \text{C}$ . bestimmt und auf

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 286, 137.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 140.

<sup>3)</sup> Dieselbe Anschauung vertritt auch Marchlewski, diese Berichte 28, 1611, sowie Winther, ebend. S. 3001.

<sup>4)</sup> Vergl. a. den Vorschlag van 't Hoff's: Lagerung der Atome (1894) S. 28.

<sup>5)</sup> Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 289.

Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirt:  $d = 1.601$ . Molekularvolumen  $= \frac{M}{d} = V_m = 83.70$ . Affinitäts-  
 constante (K)  $= 0.040$ . Löslichkeit: ist nach den vor-  
 liegenden Angaben schwerer löslich als die natürliche  
 Aepfelsäure.

[. *l*- oder natürliche Aepfelsäure.

Fp.  $= 100^\circ$ .  $M = 134$ .  $d = 1.595^1)$  demnach  $V_m = 84.01$ .  
 $K = 0.040$ . Löslichkeit: grösser als bei I.

II. *i*-Chlorbernsteinsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$ . Matte  
 weisse Krystallaggregate; auch kreuzförmige Zwillinge von  
 Individuen vom Habitus der activen Chlorbernsteinsäuren (Com-  
 bination zweier Domen), daher ebenfalls sehr wahrscheinlich  
 rhombisch; Neigung zur Zwillingsbildung gross.

Fp.  $= 153 - 154^\circ$ .  $M = 152.5$ .  $d = 1.679$ , demnach  
 $V_m = 90.83$ .  $K = 0.294$ . Löslichkeit bei  $20^\circ \text{C.}$ : 2.3 ccm  
 Lösung enthalten 1 g Säure.

V. *d*-Chlorbernsteinsäure. Krystalle trüb, dem Ansehen nach  
 rhombisch und zwar holoëdrisch; Combination von Ortho-  
 und Brachydoma, untergeordnet Prisma und ein Pinakoïd. Ha-  
 bitus domatisch.

Fp.  $176^\circ$ .  $M = 152.5$ .  $d = 1.687$ , demnach  $V_m = 90.40$ .  
 $K = 0.294$ . Lösl. 1 g Säure in 4.5 ccm Lösung.

*l*-Chlorbernsteinsäure. Aggregate sehr wahrscheinlich auch  
 rhombischer Individuen. An freien Enden Habitus, wie bei  
 der *d*-Säure.

Fp.  $176^\circ$ .  $M = 152.5$ .  $d = 1.687$ . Demnach  $V_m = 90.40$ .  
 $K = 0.294$ . Lösl.: 1 g Säure in 4.6 ccm Lösung.

III. *i*-Brombernsteinsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ . Trübe  
 Krystalle (anfangs klar) und Krystallaggregate ohne scharfe  
 Umrisse.

Fp.  $160 - 161^\circ$ .  $M = 197$ .  $d = 2.073$ , demnach  $V_m =$   
 $95.03$ .  $K = 0.268$ . Lösl.: bei  $15.5^\circ$  (nach älteren An-  
 gaben) 1 g Säure in 5.2 ccm Wasser.

IV. *l*-Brombernsteinsäure. Sehr kleine Kryställchen, doppelt-  
 brechend mit gerader Auslöschung in verschiedenen Lagen.  
 Rhombisch, Combination von Prisma mit einem Makro- u.  
 Brachydoma.

Fp.  $172^\circ$ .  $M = 197$ .  $d = 2.093$ , demnach  $V_m = 94.12$ .  
 $K = 0.268$ . Lösl.: 1 g Säure in 6.3 ccm Lösung.

<sup>1)</sup> Nach Schröder (Diese Berichte 12, 1611) ist  $d = 1.559$ .



- VIII. *i*-Mandelsäure,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ . Tafeln von anscheinend rechtwinkligem Umriss mit P-Abstumpfung. Optisch zweiaxig, optisches Axenbild undeutlich: Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch<sup>1)</sup>.  
 Fp. 118—119°.  $M = 152$ .  $d = 1.300^2)$ , demnach  $V_m = 116.9$ .  $K = 0.043$ . Lösl.: (nach Lewkowitsch) bei 20° in 100 Th. Wasser 15.97 Th. Säure.
- IX. *l*-Mandelsäure. Dünne Tafeln, optisch zweiaxig, Umgrenzung der Tafeln von derjenigen der *i*-Säure verschieden. Monoklin, anscheinend  $OP \propto P \propto \infty P$ .  
 Fp. 130°.  $M = 152$ .  $d = 1.341$ , demnach  $V_m = 113.3$ .  $K = 0.043$ . Lösl.: nach Lewkowitsch bei 20° in 100 Th. Wasser 8.64 Th. Säure.
- XI. *i*-Glutaminsäure,  $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ . Rhombisch, gänzlich verschieden von der *d*-Säure<sup>3)</sup>.  
 Fp. 198° (Wolff).  $M = 147$ .  $d = 1.511$ , demnach  $V_m = 97.29$ .  $K$ : Walden, Zeitschr. phys. Chem. 8, 489. Löslichkeit: nach Schulze, 1 Th. Säure in 59.1 Th. Wasser.
- XII. *d*-Glutaminsäure. Rhombisch, sphenöidisch-hemiödrisch<sup>3)</sup>.  
 Fp. 202—202.5° (Schulze).  $M = 147$ .  $d = 1.538$ , demnach  $V_m = 95.58$ .  $K$ : wie bei XI. Löslichkeit: nach Schulze, 1 Th. Säure in 100 Th. Wasser.
- XIII. *i*-Camphersäure<sup>4)</sup>,  $C_8H_{14}(COOH)_2$ . Kleine nach einer Richtung gestreckte doppelbrechende optisch zweiaxige Tafeln. Monokline Combination von  $\infty P \propto \infty P \cdot P \propto$ .  
 Fp. 202—203°.  $M = 200$ .  $d = 1.228$ , demnach  $V_m = 162.9$ .  $K = 0.00229$ . Löslichkeit: nach Aschan (l. c.) in 100 g Wasser 0.239 g Säure.
- XIV. *d*-Camphersäure. Kleine stark doppelbrechende Krystalskelette, optisch zweiaxig, durch manche der tafelförmigen Skelette der Austritt einer optischen Axe sichtbar; einige winzige Kryställchen von scheinbar rhomboödrischem Habitus, also etwa eine monokline Combination von  $\infty P \cdot OP$ <sup>5)</sup>.  
 Fp. 187°.  $M = 200$ .  $d = 1.186$ <sup>6)</sup>, demnach  $V_m = 168.6$ .  $K = 0.00229$ . Löslichkeit: nach Jungfleisch in 100 Th. Wasser 6.96 Th. Säure.

<sup>1)</sup> Nach Lehmann (Zeitschr. f. Krystallogr. 12, 386) krystallisiert sie dimorph, aus Wasser rhombisch.

<sup>2)</sup> Nach Schröder (Diese Berichte 12, 1612) ist  $d = 1.361$ .

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Krystallographie 21, 403; 10, 265; 23, 172.

<sup>4)</sup> Sämtliche Campher- und Isocamphersäuren verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Aschan.

<sup>5)</sup> Nach v. Zepharovich (Jahresb. 1877, 640) monoklin.

<sup>6)</sup> Schröder (l. c.) giebt  $d = 1.193$  an.

- XV. *l*-Camphersäure. Kleine, stark doppelbrechende, optisch zweiaxige Krystalskelette; an einigen sehr kleinen Kryställchen gerade Auslöschung feststellbar, rhombisch oder monoklin, nähere Feststellung unmöglich, dazu schlechte Krystallbegrenzung.  
Fp. 187°.  $d = 1.190$ , demnach  $V_m = 168.1$ .  $K = 0.00228$ .  
Löslichkeit: (nach Jungfleisch) in 100 Th. Wasser (20°) 6.95 Th. Säure.
- XVI. *i*-Isocamphersäure. Weisse undurchsichtige Aggregate winziger säulen- bis tafelförmiger Kryställchen, an denen noch Doppelbrechung nachweisbar ist.  
Fp. 190 — 191°.  $d = 1.249$ , demnach  $V_m = 160.1$ .  
 $K = 0.00174$ . Löslichkeit: nach Aschan bei 20° in 100 Th. Wasser 0.203 g Säure.
- XVII. *d*-Isocamphersäure. Kleine stark doppelbrechende, säulenförmige Krystalskelette mit gerader Auslöschung. Krystallsystem rhombisch, Combination  $\infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty P$ . Optische Zweiaxigkeit nachweisbar durch die zuweilen sichtbare Interferenzfigur <sup>1)</sup>.  
Fp. 171 — 172°.  $d = 1.243$ , demnach  $V_m = 160.9$ .  
 $K = 0.00174$ . Löslichkeit: nach Aschan bei 20° in 100 g Wasser 0.357 g Säure.
- XVIII. *l*-Isocamphersäure. Rhombische Krystalskelette von pyramidalem Habitus; an einem sehr kleinen Kryställchen war feststellbar:  $\check{P} \infty . m . \bar{P} \infty . m_1 P . OP$ . Interferenzfigur zuweilen sichtbar.  
Fp. 171 — 172°.  $d = 1.243$ . demnach  $V_m = 160.9$ .  
 $K = 0.00174$ . Löslichkeit: nach Aschan bei 20° in 100 g Wasser 0.337 g Säure.
- XIX. Traubensäure,  $COOH . CH(OH) . CH(OH) . COOH + H_2O$ .  
Fp. 204°.  $M = 168$ .  $d = 1.697$  <sup>2)</sup>, demnach  $V_m = 99.00$ .  
 $K = 0.097$ . Löslichkeit: nach den vorliegenden Angaben geringer als für XX und XXI.
- XX. *d*-Weinsäure,  $COOH . CH(OH) . CH(OH) . COOH$ .  
Fp. 170°.  $M = 150$ .  $d = 1.755$  <sup>3)</sup>, demnach  $V_m = 85.47$ .  
 $K = 0.097$ . Löslichkeit: s. XIX.

<sup>1)</sup> Nach Friedel (Compt. rend. 108, 980) dimorph, quadratisch und rhombisch.

<sup>2)</sup> Nach Perkin (Journ. chem. Soc. 51, 366) ist  $d = 1.687$ , nach Liebisch (Ann. d. Chem. 286, 140)  $d = 1.699$ .

<sup>3)</sup> Nach Schiff (Ann. d. Chem. 113, 189) ist  $d = 1.764$ , nach Perkin (Journ. Chem. Soc. 51, 366)  $d = 1.759$ , nach Liebisch (Ann. d. Chem. 286, 140), sowie nach Kohlrausch und Hallwachs (Ann. d. Phys. N. F. 53, 38) ebenfalls  $d = 1.759$ .

XXI. *l*-Weinsäure.

Fp. 170°.  $M = 150$ .  $d = 1.754$ , demnach  $V_m = 85.52$ .  
 $K = 0.097$ . Löslichkeit: wie bei XX.

Für die wasserfreie Traubensäure giebt Liebisch  $d = 1.788$ ,  
 während nach Perkin (l. c.)  $d = 1.778$ ; demnach  $V_m = \frac{150}{1.783} = 84.13$ .

XXII. Mesoweinsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Fp. 140°.  $M = 168$ .  $d = 1.666$ , demnach  $V_m = 100.8$ .  
 $K = 0.060$ . Löslichkeit: löslicher als XIX.

Wollen wir nunmehr die aufgeführten Beispiele auf die eingangs dargestellten Kriterien hinsichtlich der Racemie durchmustern. Wie verhält sich der Schmelzpunkt? Wir finden unschwer, dass während bei der inactiven Aepfelsäure die Forderung des höheren Schmelzpunktes noch zutrifft, bei den aus der *l*-Aepfelsäure gewonnenen Halogenverbindungen, d. h. bei der Chlor- und Brombernsteinsäure das Verhältniss sich gerade umgekehrt: Hier schmelzen die activen Formen bedeutend höher; in gleicher Weise abweichend verhalten sich: die Mandelsäure und die Glutaminsäure, bei welchen ebenfalls die inactive Form den niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Dagegen entsprechen die Camphersäure, sowie die Isocamphersäure der bei der Traubensäure constatirten Regelmässigkeit. Die gleichen Abweichungen von der Traubensäureracemie beziehen sich auf die Löslichkeit: bald ist es die active, bald wiederum die inactive Form, welcher die geringere Löslichkeit zukommt. Dagegen besteht zwischen der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt eine bemerkenswerthe Beziehung: in jeder Säuregruppe finden wir stets für die Form mit dem höheren Schmelzpunkt auch die geringere Löslichkeit, wobei es irrelevant ist, ob diese Form die active oder inactive ist. Letztere Beziehung, dass in der Gruppe der optischen Isomerie dem höher schmelzenden Isomeren stets die geringere Löslichkeit zukommt, scheint ganz allgemein zu gelten. Ich möchte noch an einige bekanntere Beispiele dieser Art erinnern:

Isopropylphenylglycol- säure . . . . .	Active Formen Fp. 153—154° 100 Th. Alkohol enthalten 47.3 Th. Säure	Inactive Form Fp. 156—157° 100 Th. Alkohol enthalten 21.6 Th. Säure
Leucin . . . . .	Fp. 170°; 1 Th. in 41 Th. $\text{H}_2\text{O}$	Fp. 270°; 1 Th. in 102 Th. $\text{H}_2\text{O}$
Diacetylwein-(Trauben)- säuredimethylester . (auch der Diäthylester u. a.)	Fp. 103°	Fp. 86° (leichter lös- lich als d. active Form)
Inosit . . . . .	Fp. 247° 1 Th. in ca. 2 Th. $\text{H}_2\text{O}$	Fp. 253°; 1 Th. in 22 Th. $\text{H}_2\text{O}$

Ich will nicht unterlassen, zu bemerken, dass die soeben für die optische Isomerie gekennzeichnete Beziehung ja durchweg auch für die geometrisch-isomeren Säurepaare der Malein-Fumarsäuregruppe und der ihr analog interpretirten Säuren gilt, sowie dass auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen die Regelmässigkeit sich ableiten und praktisch bestätigen lässt, dass bei gleicher Temperatur die Löslichkeit chemisch nahestehender Substanzen um so grösser ist, je niedriger der Schmelzpunkt liegt<sup>1)</sup>.

Nach den Eingangs herangezogenen Anschauungen, die unter Zugrundelegung des Verhaltens der Traubensäure-Weinsäure den racemischen Typus präcisiren, sollte der letztere durch einen höheren Schmelzpunkt und auch durch eine geringere Löslichkeit den activen Componenten gegenüber gekennzeichnet sein.

In directem Gegensatz hierzu fanden wir in der Literatur eine sehr umfangreiche Schaar von inactiven (racemischen) Verbindungen, die entweder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die activen Componenten, diese Beispiele könnten wir noch durch neue oder genauer gemessene Körper vermehren, — dass in all diesen Fällen nur Gemenge vorliegen sollten, erscheint im Hinblick auf die Anzahl weder glaubwürdig noch wahrscheinlich. Die Annahme, dass alle jene Verbindungen nicht wahre racemische Individuen, sondern inactive Gemenge seien, wird gewöhnlich begründet durch den Hinweis, dass nachgewiesenermaassen gerade bei Gemengen der Schmelzpunkt herabgedrückt wird. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Schmelzpunktsangaben derartiger organischer Gemenge meist grössere Intervalle umfassen, während ja die angeführten inactiven Körper glatte Schmelzpunkte besitzen. Tritt im ersteren Fall, z. B. bei Zusatz der *l*-Brombernsteinsäure zur *i*-Brombernsteinsäure, zuerst ein allmähliches Erweichen, dann ein trübes Herunterschmelzen und schliesslich bei höherer Temperatur, als dem Schmelzpunkt der *i*-Säure entspricht, ein Klarschmelzen auf, so beobachtet man im Fall der reinen *i*-Säure ein möglichst enges, nahezu plötzliches Erweichen und Schmelzen. Wenn man die *i*-Säuren als isomorphe Gemische betrachtet, so ist ihr Verhalten nicht ohne Weiteres damit in Einklang zu bringen. Im vorliegenden Fall hätten beide Bestandtheile des Gemenges, d. h. die *d*- und *l*-Säure, denselben Schmelzpunkt, und der Minimalschmelzpunkt desselben würde ungefähr bei einer Mischung aus gleichen Theilen beider Antipoden anzutreffen sein, was mit den Thatsachen übereinstimmt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Schröder, Zeitschr. phys. Chem. 11, 449; Nernst-Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, S. 107; Carnelley and Thomson, Journ. chem. Soc. 63, 782.

<sup>2)</sup> Ueber Schmelzpunkt isomorpher Gemenge vergl. Küster, Zeitschr. phys. Chem. 6, 601; 8, 576; Miolati, ebend. 9, 649.

In Betreff der Löslichkeit solcher Gemenge gilt der Satz, dass für das Sättigungsgleichgewicht das Verhältniss zwischen festem Stoff und Lösung ohne Belang ist und die Lösung einfach in Bezug auf jeden der Bestandtheile sich sättigt<sup>1)</sup>. Da die Löslichkeit der optischen Antipoden gleich gross ist, so ist zu erwarten, dass alsdann das inactive Gemenge die doppelte Löslichkeit besitzen wird. Diese Forderung trifft zu: für die *i*-Chlorbernsteinsäure, deren Löslichkeitsverhältniss gegenüber den activen Formen 2:1 ist, für die *i*-Mandelsäure mit 1.9:1, für die *i*-Glutaminsäure mit 1.7:1. Für die nachstehenden Camphersäurederivate<sup>2)</sup> ergeben sich folgende Verhältnisse: für das *i*-Camphersäureanhydrid beträgt das Verhältniss 1.6:1, für das *i*-Chlorcamphersäureanhydrid 1.2:1, während beim *i*-Bromcamphersäureanhydrid das Verhältniss auf 0.7:1 sinkt; trotzdem besitzen alle drei inactiven Anhydride nahezu denselben Schmelzpunkt, wie die zugehörigen activen Componenten, weisen von diesen abweichende Krystallformen auf und repräsentiren wahre racemische Verbindungen<sup>3)</sup>.

Hiernach scheint es doch geboten, auf die Schlüsse, die aus den Schmelzpunkts- und Löslichkeitsphänomenen über die racemische Natur sich ziehen lassen, nicht dasjenige ausschlaggebende Gewicht zu legen, welches bisher von vielen Seiten thatsächlich darauf gelegt wurde, andernfalls man sofort in directe Widersprüche mit den Thatsachen geräth.

Wie verhält es sich mit dem andern Kriterium, der Volumverminderung oder Dichtezunahme bei den wahren racemischen Körpern?

Unter den von mir erörterten Säuren zeigen eine Volumcontraction  $\Delta$ : die *i*-Aepfelsäure ( $\Delta = -0.31$ ), *i*-Camphersäure ( $\Delta = -5.7$ ), *i*-Isocamphersäure ( $\Delta = -0.8$ ), Traubensäure ( $\Delta = -1.34$ ).

Dagegen tritt eine Volumvergrösserung auf bei den folgenden Säuren:

*i*-Chlorbernsteinsäure ( $\Delta = +0.43$ ), *i*-Brombernsteinsäure ( $\Delta = +0.91$ ), *i*-Mandelsäure ( $\Delta = +3.6$ ), *i*-Glutaminsäure ( $\Delta = +1.71$ ).

Hierbei fällt wiederum eine beachtenswerthe Beziehung zwischen dem Molekularvolumen und dem Schmelzpunkt auf, nämlich je kleiner das Molekularvolumen oder je grösser das specifische Gewicht dieser optischen Isomeren, umso höher liegt ihr Schmelzpunkt; es sind stets dieselben Substanzen, welche bei der Bildung der racemischen Form eine Dilatation und parallel mit ihr eine Schmelzpunktabnahme und Löslichkeitszunahme erkennen lassen. Wenn wir in allen diesen festen Stoffen einfache Gemische vor uns

<sup>1)</sup> Ostwald, Stöchiometrie, 1076.

<sup>2)</sup> Aschan, l. c. 186, 188.

<sup>3)</sup> Aschan, l. c. S. 190, 206, 220.

hätten, was thatsächlich für die racemischen Stoffe in Lösung zu-  
trifft<sup>1)</sup>, so wäre zu erwarten, dass analog den gelösten, auch die speci-  
fischen Gewichte dieser mechanisch festen Gemenge gleich den-  
jenigen der festen Componenten wären; ist dieses nicht der Fall, so  
müssen wir annehmen, dass den veränderten Dichten auch neu ge-  
wordene Verbindungen entsprechen, d. h. dass im Fall einer Volum-  
änderung, sei es eine Contraction oder Dilatation, die krystallinische  
inactive Form eine wahre racemische Verbindung und kein Gemenge  
repräsentirt. Dieses Postulat erscheint noch berechtigter, wenn wir  
die Dichten isomorpher Gemische ins Auge fassen; stellen sich doch  
bei diesen die Dichten als additive Eigenschaften dar; da nun nach  
den obigen Messungen die *d*- und *l*-Stereomeren die gleichen speci-  
fischen Gewichte besitzen, so sollten einfachen Gemengen derselben  
auch dieselben Dichten zukommen, — wir haben aber gesehen, dass  
bei allen untersuchten inactiven Formen Abweichungen zu notiren  
sind.

Am einfachsten gestalten sich die Beziehungen und Ergebnisse  
der elektrischen Leitfähigkeit: in jeder Säuregruppe hat sowohl  
die inactive (racemische) Form, als auch die activen Componenten die-  
selbe Affinitätsconstante *K*; hieraus darf gefolgert werden, dass sämt-  
liche inactiven Elektrolyte in wässriger Lösung in die optischen  
Antipoden zerfallen sind, eine Folgerung, die mit den eben citirten  
kryoskopischen und volumchemischen Ergebnissen im Einklang steht  
und die an der *i*-Aepfelsäure und Traubensäure schon von Ostwald<sup>2)</sup>  
elektrolytisch nachgewiesen worden ist. Behufs Entscheidung der Ra-  
cemie lässt sich daher diese Methode nicht utilisiren, wohl aber ist sie  
überaus zweckdienlich zur Constatirung der vollkommenen Reinheit  
des optischen und inactiven Materials; so z. B. habe ich mich wieder-  
holt überzeugt, dass *d*-Camphersäure mit dem Schmelzpunkt 184 bis  
185°, *i*-Aepfelsäure u. a., die nach chemischer Methode als »rein« zu  
bezeichnen waren, erst nach wiederholter weiterer Fractionirung die  
constanten *K*-Werthe ergaben.

Zum Schluss wollen wir noch die Krystallform als etwaiges  
Kriterium der Racemie discutiren. Auch hier wollen wir die sogenannten  
»Ausnahmen« speciell ins Auge fassen, also inactive Stoffe mit dem  
gleichen oder niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Stereomeren.  
Ich lenke die Aufmerksamkeit auf folgende Körper:

1) Vergl. Marchlewski, diese Ber. 25, 1561 f.; Perkin, Journ. Chem.  
Soc. 51, 364; Frankland, ebend. 69, 128; Wallach, Ann. d. Chemie, 286,  
139; Raoult, Z. physik. Chem. 1, 186. Nach meinen Messungen haben auch  
die *i*-Brom- und *i*-Chlorbernsteinsäureester dieselbe Dichte wie die activen  
Componenten.

2) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 552, Küster, ebend. 8, 600.

*i*-Sobrerol, Fp. 130.5 bis 131°, rhombisch; active Sobrerole: Fp. 150°, monoklin-hemimorph<sup>1)</sup>;

*i*-Carvontribromid: Fp. 74 bis 76°, monoklin; active: Fp. 88 bis 89°, rhombisch-hemiëdrisch<sup>2)</sup>;

*i*-Carvontetrabromid: Fp. 107 bis 109°, monoklin; active: Fp. 120 bis 122°, rhombisch-hemiëdrisch<sup>2)</sup>;

*i*-Camphersulfosäureamid: Fp. 122° resp. 132°, monoklin; active: Fp. 137.5°, tetragonal<sup>3)</sup>;

*i*-Camphersäureanhydrid: Fp. 221°, monoklin; active: Fp. 220 bis 221°, rhombisch<sup>4)</sup>;

*i*-Bromcamphersäureanhydrid: Fp. 216°, rhombisch; active: Fp. 216° rhombisch, deutlich verschieden von der *i*-Säure<sup>4)</sup>).

Desgleichen verweise ich auf die oben von mir studirten Säuren: *i*-Mandelsäure, *i*-Glutaminsäure, *i*-Chlor- und Brombernsteinsäure.

Hiernach erkennen wir unschwer, dass alle diese Stoffe in krystallographisch verschiedenen Formen auftreten, krystallographisch neue und selbstständige Individuen darstellen, trotzdem sie nicht den Schmelzpunktgesetzen der Racemie gehorchen und demnach oft für Gemenge angesehen werden. Nach meinem Dafürhalten ist die verschiedene Krystallform der inactiven Körper ein sicheres Kriterium wahrer Racemie, unbekümmert um den Schmelzpunkt und die Löslichkeit.

Ich halte jedoch für geboten, darauf hinzuweisen, dass unter Umständen auch dieses Merkmal versagen kann. Das Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid, Fp. 135 bis 136°, krystallisiert asymmetrisch, das Hydrochlor-Dipenten-Nitrolanilid, Fp. 140 bis 141°, jedoch ebenfalls, und zwar stimmen beide Krystalle im Habitus und in den Winkeln nahezu überein<sup>5)</sup>; die *i*-Pyroglutaminsäure (Fp. 182 bis 183°) krystallisiert monoklin-hemimorph<sup>6)</sup>, während die *l*-Pyroglutaminsäure (Fp. 160 bis 161°) rhombische Krystalle bildet<sup>7)</sup>; an der rechtsdrehenden, linksdrehenden und inactiven Urimidobernsteinsäure konnte krystallographisch kein Unterschied nachgewiesen werden<sup>8)</sup>; die *l*-Asparaginsäure krystallisiert schlechter als *d*-Asparaginsäure<sup>8)</sup>; nicht identisch, sondern isomorph sind die Krystalle des *d*- und *l*- $\beta$ -Asparagins<sup>9)</sup>. —

Die Folgerungen, welche sich aus obigen Darlegungen ableiten lassen, sollen nun folgenderart präcisirt werden:

1. Die Hemiëdrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung aber keine nothwendige und ständige Aeusserung der optischen Activität gelöster Substanzen.

<sup>1)</sup> Z. f. Kryst. 20, 321.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 286, 141 f.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 63, 569, 572.

<sup>4)</sup> Aschan, l. c. S. 184, 189, 204 ff.

<sup>5)</sup> Z. f. Kryst. 18, 307.

<sup>6)</sup> Gazz. chim. 19, 101.

<sup>7)</sup> Gazz. chim. 22, II, 107.

<sup>8)</sup> Z. f. Kryst. 20, 621, 619.

<sup>9)</sup> Z. Kryst. 20, 618; s. auch 13, 305; auch der Geschmack und die Dichte beider Asparagine sind verschieden: Gazz. chim. 18, 477.

2. Die Affinitätsconstanten  $K$ , sowohl der Rechts- und Linksform, als auch der aus diesen zusammengesetzten inactiven sind gleich gross.

3. Die Rechts- u. Linksform haben dieselbe Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt,

4. dagegen hat die inactive, racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt als die activen Componenten; hierbei entspricht

5. der höher schmelzenden (activen oder inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen.

6. Als wahre racemische Verbindung kann jede inactive (aus der *d*- und *l*-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt, parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu<sup>1)</sup>.

Riga, Polytechnicum, 6. Juni 1896.

### 303. W. P. Jorissen: Ueber den Vorgang bei Sauerstoffaufnahme durch Triäthylphosphin.

[Mitgetheilt in der Sitzung von J. H. van't Hoff.]

Im Anschluss an die Untersuchungen von Ewan<sup>2)</sup> und van't Hoff<sup>3)</sup> über den Vorgang bei langsamer Oxydation habe ich mich, auf Anregung des letztgenannten Forschers, bemüht die Frage zu erledigen nach dem Verhältniss zwischen aufgenommenem und angeregtem Sauerstoff bei Oxydation von Triäthylphosphin.

Bekanntlich wurde neulich<sup>3)</sup> die entsprechende Frage beim Phosphor in Angriff genommen, aber die Verwicklung, welche sich da bei der Sauerstoffaufnahme durch Bildung verschiedenartiger Oxydationsproducte zeigt, macht das genannte Element in dieser Hinsicht als Versuchsobject weniger geeignet.

Um diesbezüglich jedoch beim Triäthylphosphin zunächst auf vollkommen sicherer Basis zu stehen, wurde zunächst der Vorgang bei einfacher Oxydation einer Controlle unterzogen.

<sup>1)</sup> Das mir soeben zugekommene 9. Heft der Berichte enthält eine bemerkenswerthe Mittheilung von Traube über die Racemie, welche ich leider nicht mehr berücksichtigen konnte.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 315.

<sup>3)</sup> l. c. 16, 411.