

126. A. Ladenburg: Zur Erkennung von Racemkörpern.

[Eingeg. am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

Die Frage, ob eine inactive spaltbare Substanz ein Gemenge der activen Componenten (*dl*-Mischung) oder eine racemische Verbindung (*r*) sei, steht seit längerer Zeit zur Discussion. Ich war jedenfalls einer der Ersten, der sich mit derselben beschäftigte, und habe seit 10 Jahren mehrfach Gelegenheit genommen, auf dieselbe zurückzukommen¹⁾. Aber auch von anderer Seite ist diese Frage sehr eingehend untersucht und behandelt worden, ohne dass man bisher zu einer vollständigen Klärung der Ansichten gelangt wäre²⁾.

Jetzt glaube ich eine einfache und vollständige Lösung der Frage gefunden zu haben und bringe sie in folgende Form: Zur Entscheidung, ob eine inactive spaltbare Substanz eine racemische Verbindung *r* oder ein Gemenge der inactiven Componenten (*dl*) ist, bestimmt man die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten (bei derselben Temperatur und in denselben Lösungsmitteln). Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung, sind sie gleich, ein enantiomorphes Gemenge vor.

Die principielle Richtigkeit des Satzes scheint mir zweifellos, die Brauchbarkeit desselben habe ich vorläufig durch einige Beispiele erwiesen, die ich in der Folge wesentlich vermehren werde.

I. Löslichkeit der Traubensäure bei 18° in 100 Theilen Wasser allein (*a* und *b*) und unter Zusatz von *d*-Weinsäure (*c*);

(*c*) *a*: 16.590 Th., *b*: 16.591 Th., *c*: 18.95 Th.

II. Löslichkeit der Pyroweinsäure bei 13° in 100 Theilen Wasser ohne (*a* und *b*) und mit (*c*) Zusatz von *d*-Pyroweinsäure;

a: 34.83 Th., *b*: 34.88 Th., *c*: 38.27 Th.

Die Bestimmung der Pyroweinsäure geschah durch Titration, da beim Trocknen kein constantes Gewicht zu erhalten war.

III. Löslichkeit eines inactiven Gemenges von *d*- und *l*-weinsäurem Natronammoniak bei 12.3°, in 100 Th. Wasser ohne (*a*) und mit (*b*) Zusatz von *d*-weinsäurem Natronammoniak.

a: 43.53, *b*: 43.41.

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 66 (1888); diese Berichte 27, 3065; 28, 163 und 1991, 30, 485.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 1525 und 3224; diese Berichte 29, 2927; Wallach-Liebisch, Ann. d. Chem. 286, 140; Marchlewski, diese Berichte 25, 1561, 28, 1611; Winther, diese Berichte 28, 3000; I. Traube, diese Berichte 29, 1394; St. Kipping und Pope, Chem. Soc. Trans. 1897, 989 und 1899, 36; Landolt, Optisches Drehungsvermögen; Walden, diese Berichte 29, 1692; van 't Hoff, diese Berichte 31, 533; Küster, diese Berichte 31, 1847.

Die Bestimmung der gelösten Menge Substanz geschah durch vorsichtiges Trocknen auf dem Wasserbad, wobei alles Krystallwasser entweicht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Traubensäure und die Pyroweinsäure racemische Verbindungen sind, während bei 12° *d*- und *l*-weinsaures Natronammoniak als Gemenge vorhanden sind, was mit früheren Erfahrungen übereinstimmt¹⁾.

127. Louis Henry: Beobachtungen über das Nitroaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.

(Eingegangen am 29. März)

Das Heft No. 4 der diesjährigen Berichte enthält auf S. 600 eine Mittheilung von A. Lucas »Ueber das Nitroacetophenon und das Nitroaceton«, welche mir zu einigen Bemerkungen Anlass giebt, doch will ich mich auf das beschränken, was die letztere der beiden Substanzen und ihre Beziehungen zum Nitroisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, betrifft.

Im Laufe meiner Studien über die Condensation der Aldehyde mit den Nitroparaffinen habe ich verschiedene secundäre Nitroalkohole dargestellt; derartige Körper schienen mir besonders befähigt, durch Oxydation die bis dahin noch unbekannten Nitroacetone zu liefern.

Von diesem Gesichtspunkt aus, habe ich auch einen meiner Schüler, Hrn. O. de Battice, veranlasst, den einfachsten dieser Nitroalkohole, den Nitroisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, welcher durch Condensation von Acetaldehyd mit Nitromethan entsteht, einer Untersuchung zu unterziehen. Hr. de Battice hat sich daraufhin mit diesem Gegenstand während des academischen Jahres 1897—1898 beschäftigt.

Bei der Oxydation des Nitroisopropylalkohols mit Chromsäuregemisch ist die Ausbeute an Nitroaceton nur sehr wenig ergiebig: ein Theil des Nitroalkohols wird in Essigsäure übergeführt, ein anderer bleibt unangegriffen. Nach sehr zahlreichen Versuchen und der Verarbeitung einer beträchtlichen Quantität Nitroalkohol gemäss der von Erlenbach²⁾ für die Oxydation des symmetrischen Dichlor-

¹⁾ Diese Mittheilung ist am 12. März nach London gesandt worden und wurde dort am 16. März der Chemie. Society vorgelegt. Sie ist also ganz unabhängig von der kürzlich erschienenen Abhandlung von Roozeboom (diese Berichte 537).

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 46.