

436. P. Walden: Ueber die optische Drehung der Aepfelsäure im freien und gelösten Zustande.

(Eingeg. am 16. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Im Jahre 1851 entdeckte Pasteur ¹⁾ die optische Activität der natürlichen Vogelbeerenäpfelsäure, indem er constatirte, dass wässrige Lösungen derselben linksdrehend sind; gleichzeitig konnte er jedoch nachweisen, dass 1. die Grösse der Linksdrehung durch Verdünnung der Lösung, sowie durch Temperaturerhöhung gesteigert, und 2. der Sinn der Drehung durch Zusatz von Fremdkörpern zu der wässrigen Säurelösung oft geändert werde, indem rechtsdrehende Gemische entstehen. Zu dieser, lange Zeit einzigen, »optisch-activen Aepfelsäure« gesellte sich im Jahre 1875 eine zweite, ebenfalls optisch-active Aepfelsäure, welche Bremer ²⁾ aus der rechtsdrehenden Weinsäure durch partielle Reduction mittels Jodwasserstoffs erhielt; diese neue Säure drehte jedoch genau ebensoviel nach rechts, wie — unter gleichen Bedingungen — die Pasteur'sche Säure nach links; in Folge dieses, der natürlichen Aepfelsäure entgegengesetzten Verhaltens schlug Bremer für seine Säure den Namen Antiäpfelsäure vor. Es sei noch bemerkt, dass Bremer seine neue Aepfelsäure auch durch die optische Spaltung der inactiven Aepfelsäure gewann, dass ferner Piutti ³⁾ dieselbe Rechtssäure aus dem *d*-Asparagin durch salpetrige Säure isolirte, sowie schliesslich, dass ich ⁴⁾ sie aus der rechts- und links-drehenden Halogenbernsteinsäure herzustellen gelehrt habe. Diese beiden activen Aepfelsäuren sind von der stereochemischen Theorie vorausgesehen und eindeutig bestimmt worden; sie stellen optische Antipoden desselben Grundtypus dar, deren Wechselbeziehung dadurch noch mehr documentirt erscheint, dass sie in einander übergeführt werden können ⁴⁾. Dagegen nimmt die dritte optisch-active Aepfelsäure, welche erst unlängst von Aberson ⁵⁾ in den Crassulaceen entdeckt worden ist, eine Ausnahmestellung ein, sie stellt uns vor die Nothwendigkeit, die bisherige Anschauung — wonach »die gegenseitige Wirkung der am Kohlenstoff gebundenen Gruppen eine einzige, bestimmte, (bevorzugte), relative Lage herbeiführt« ⁶⁾ — zu erweitern bzw. aufzugeben, wie solches Aberson (l. c.) als wahrscheinlich hinstellt. Hierdurch würde sich nun eine grosse Zahl neuer Isomerer ergeben, indem z. B. drei optisch-active, verschiedene Modificationen der Aepfelsäure mit den dazu gehörigen

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 31, 81; 34, 30; 38, 437.

²⁾ Diese Berichte 8, 1594; 13, 352. ³⁾ Diese Berichte 19, 1693.

⁴⁾ Walden, diese Berichte 29, 137; s. a. 32, 1833, 1855.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1432.

⁶⁾ van't Hoff, Vorlesungen II, 108 (1899).

3 racemischen Formen anzunehmen sein würden; für die Weinsäure wären ebenfalls (mindestens) drei stereochemisch verschiedene, active Formen (3 rechtsdrehende, 3 linksdrehende), sowie drei racemische und drei intramolekular compensirte Modificationen zu erwarten, — kurz, schon die einfachen Typen asymmetrischer Verbindungen würden eine sehr bunte Mannichfaltigkeit ergeben, deren praktische Bewältigung bei dem gegenwärtigen Stande der Charakterisierungsverfahren für chemische Individuen auf sehr grosse Schwierigkeiten stossen dürfte. Diese Schwierigkeiten haben sich bereits gezeigt bei dem Vergleich des chemischen Verhaltens der gewöhnlichen und der Crassulaceen-Aepfelsäure, wobei eine auffallende Aehnlichkeit beider Säuren zu Tage getreten ist (vergl. meine Mittheilung in diesen Berichten, 32, 2706). Ein eigentlicher Unterschied liess sich nur hinsichtlich einer Eigenschaft, der Grösse und dem Sinn der optischen Drehung, constatiren. — Aus diesem Grunde, sowie zwecks Ermittlung der rationellen Bezeichnung der gewöhnlichen Aepfelsäure erschien es mir geboten, die optische Activität der Vogelbeerenäpfelsäure unter neuen Bedingungen zu prüfen.

Die von Pasteur signalisirte Veränderlichkeit des Drehvermögens der Vogelbeerenäpfelsäure blieb lange unbeachtet, bis erst 1880 Schneider¹⁾ auf Landolt's Veranlassung das Problem in eine umfangreiche Untersuchung nahm; hierbei ergab sich das interessante Resultat, dass die wässrigen Lösungen der reinen Aepfelsäure sowohl Linksdrehung als auch Inactivität und Rechtsdrehung aufweisen können; bei $t = 20^0$ besitzen die verdünnten Lösungen eine Linksdrehung, welche mit steigender Concentration abnimmt, um bei $p = 34.24$ pCt. Aepfelsäure Inactivität der Lösung zu geben; wird die Concentration noch weiter gesteigert, so tritt Rechtsdrehung auf, die in dem Maasse zunimmt, als die Concentration wächst, sodass schliesslich für die wasserfreie (linksdrehende) Aepfelsäure eine Rechtsdrehung von $[\alpha]_D^{20} = + 5.89^0$ errechnet werden kann. Da nun die Benennungen rechts und links naturgemäss von dem Verhalten der freien optisch-activen Körper und nicht von dem ihrer Lösungen abzuleiten sind, »so wäre hiernach die gewöhnliche Aepfelsäure als rechtsdrehend, die Bremer'sche Säure als linksdrehend zu bezeichnen« (Landolt)²⁾. Dass die natürliche, nach Pasteur linksdrehende Aepfelsäure in freiem Zustande rechtsdrehend sein muss, hat auch Bremer³⁾ angenommen, indem er die in wässriger Lösung beobachtete Linksdrehung auf die Existenz von Aepfelsäurehydraten

¹⁾ Diese Berichte 13, 620; Ann. d. Chem. 207, 257.

²⁾ Diese Berichte 13, 2333.

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas III, 162, 336.

zurückführt; während nun Nasini und Gennari¹⁾ die letzte Hypothese verwarfen, halten sie andererseits an der Ansicht fest, dass die Aepfelsäure für sich bei gewöhnlicher Temperatur eine rechtsdrehende Substanz sei, dass aber die Aepfelsäure in verdünnter Lösung oder ihr Ion linksdrehend sind. Nach Landolt²⁾ findet das Verhalten der Aepfelsäure seine Erklärung, wenn man annimmt, dass die linksdrehenden Einzelmolekeln dieser Säure bei wachsender Concentration der Lösung sich immer mehr zu rechts-activen Aggregaten zusammenlagern, — demnach müsste schliesslich im freien Zustande die *l*-Aepfelsäure \pm -Drehung besitzen; eine indirecte Bestätigung findet diese Ansicht in dem optischen Verhalten der *d*-Weinsäure, die in verdünnter wässriger Lösung rechtsdrehend ist, mit zunehmender Concentration jedoch durch die Null- in eine Links-Drehung übergeht, demnach wasserfrei ebenfalls linksdrehend sein müsste, was thatsächlich nach Biot's³⁾ Versuchen zutrifft.

Neben dem allgemeinen Interesse für die wahre Drehung der Aepfelsäure hatte diese Frage für mich noch ein specielles Interesse, weil ich⁴⁾ — unter Zugrundelegung des Drehungssinns der Aepfelsäure in freiem Zustande — darauf die optische Charakterisirung ihrer Umwandlungsproducte vorzunehmen, mich genöthigt sah. Das Problem schien daher der experimentellen Prüfung bedürftig, sowie leicht zugänglich zu sein, da erstens die active Aepfelsäure einen verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt (100°) besitzt, wodurch die Gefahr einer Zersetzung der Säure nicht vorlag und besondere Vorkehrungen nicht geboten schienen; zweitens schien noch die Möglichkeit gegeben zu sein, die polarimetrische Messung auch bei niedrigen Temperaturen durchzuführen, da die Säure leicht unterschmolzen und haltbar gemacht werden kann⁵⁾.

Zu den Versuchen diente aus Wasser krystallisirte und im Exsiccator getrocknete Aepfelsäure; durch Schmelzen im Probirglas (bei 100—110°) während 10 Minuten wurde sie in eine nahezu farblose, klare, zähe Flüssigkeit verwandelt, die schnell in einen Glastrog mit parallelen Wänden umgegossen und entweder heiss, oder nach dem Abkühlen im Vacuumexsiccator polarisirt wurde. Die Messungen wurden mit einem Landolt-Lippich'schen Polarisationsapparat bei Natriumlicht und dem durch die Landolt'schen Lichtfilter erhältlichen rothen, grünen und hellblauen Licht durchgeführt.

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 19, 127.

²⁾ Optisches Drehungsvermögen 206 (1898); v. a. L. Kann, Sitzungsberichte der Wien. Akad. CVII, 2 (1898).

³⁾ Ann. chim. phys. (3) 59, 206.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1857.

⁵⁾ Tammann, Zeitschr. phys. Chem. 25, 472.

Hierbei ergab sich folgendes Zahlenresultat als Mittel aus mehreren Versuchsreihen:

Die freie *l*-Aepfelsäure dreht in geschmolzenem Zustand und auf eine Rohrlänge von 100 mm berechnet

$$\begin{aligned} \text{I. bei ca. } 90-95^{\circ}: \alpha_{\text{roth}} &= -4.4^{\circ}, & \alpha_{\text{grün}} &= -6.1^{\circ}, \\ & \alpha_{\text{bl}} &= -5.5^{\circ}, & \alpha_{\text{hellblau}} &= -7.0^{\circ}. \end{aligned}$$

Die Rotationsdispersion ist also

$$\frac{\alpha_r}{\alpha_r} = 1; \frac{\alpha_D}{\alpha_r} = \frac{5.5}{4.4} = 1.2; \frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r} = \frac{6.1}{4.4} = 1.4; \frac{\alpha_{\text{hellbl}}}{\alpha_r} = \frac{7.0}{4.4} = 1.6.$$

II. Bei $t = 17^{\circ}$ (nach langsamem Abkühlenlassen)

$$\begin{aligned} \alpha_r &= +3.5^{\circ}, & \alpha_{gr} &= +6.8^{\circ}, \\ \alpha_D &= +5.2^{\circ}, & \alpha_{\text{hellbl}} &= +7.7^{\circ}, \end{aligned}$$

wonach die Rotationsdispersion sich berechnet für

$$\frac{\alpha_r}{\alpha_r} = 1; \frac{\alpha_D}{\alpha_r} = \frac{5.2}{3.5} = 1.5; \frac{\alpha_{gr}}{\alpha_r} = \frac{6.8}{3.5} = 1.9; \frac{\alpha_{\text{hellbl}}}{\alpha_r} = \frac{7.7}{3.5} = 2.2.$$

Die Schmelze erstarrte bald, bzw. wurde schon nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde zu einer festen weissen Krystallmasse. Hierbei sei jedoch besonders bemerkt, dass die obigen Resultate nur unter Einhaltung bestimmter Cautelen gewonnen werden, d. h. wenn das Schmelzen der Säure schnell und bei 100° vollzogen wird; wird die Schmelze längere Zeit bei 100° erhalten, so resultiren Säuren, die auch bei 17° linksdrehend sind, langsam krystallisiren und in Aceton eine $2\frac{1}{2}$ —3-mal so starke Linksdrehung aufweisen, wie die gewöhnliche Aepfelsäure. Da diese Umwandlung sich ohne Wasserverlust (in geschlossenen Gefässen) vollzieht, so lag es nahe, 1. an eine neue isomere Aepfelsäure zu denken, die durch Umlagerung der gewöhnlichen Vogelbeerenäpfelsäure entstanden sein konnte, — eine solche Möglichkeit war durch die Aberson'sche Säure nahegerückt worden; 2. konnte eine partielle Anhydrisirung eingetreten sein, ein Phänomen, das nach meinen Beobachtungen ¹⁾ bei der gewöhnlichen Aepfelsäure thatsächlich schon bei 100° nachweisbar wird. Die nachstehenden Daten sollen die erwähnte Erscheinung illustriren.

A. Aus Wasser umkrystallisirte Aepfelsäure wurde im Vacuum-exsiccator andauernd getrocknet, alsdann pulverisirt und im Probeglas und Oelbad auf $100-108^{\circ}$ erhitzt: Dauer des Erhitzens = 30 Minuten, — die Masse war klar geschmolzen (nur Bläschen trübten schwach die Schmelze) und während des Erhitzens war kein Gewichtsverlust eingetreten. In einen parallelepipedischen Trog gegossen und polarisirt, ergab die Masse folgende Werthe:

$$\begin{aligned} \text{Temperatur} &= \text{ca. } 50^{\circ}, & \alpha_D &= -5.0^{\circ} \text{ (auf } l = 100 \text{ mm berechnet),} \\ t &= 43^{\circ}, & \alpha_D &= -1.0^{\circ}, \\ t &= 36^{\circ}, & \alpha_D &= +0.5^{\circ}, \\ t &= 28^{\circ}, & \alpha_D &= +3.0^{\circ}. \end{aligned}$$

¹⁾ Diese Berichte 32, 2706.

Inaktivität tritt demnach etwa bei 40° ein, während bei Temperaturen über 40° Linksdrehung, unter 40° Rechtsdrehung beobachtet wird.

B. Eine andere Probe der getrockneten Aepfelsäure wurde in gleicher Weise und ohne Gewichtsverlust (in einem mit Schwefelsäurerohr abgeschlossenen Probirglas) während $6\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbad geschmolzen. In heissem Zustande ($t = \text{etwa } 70^{\circ}$) betrug $\alpha_D = -12^{\circ}$, während nach dem Abkühlenlassen auf $t = 20^{\circ}$ die Drehung nur $\alpha_D = -5.1^{\circ}$ aufwies. Die Schmelze ist also linksdrehend, sowohl in heissem, als auch kaltem Zustande.

C. Eine dritte Versuchsreihe bezweckte, die Rolle der Erhitzungsdauer noch speciell zu prüfen; das verkorkte Probirglas wurde $14\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbad gehalten. Bei der Polarisation wurden folgende Daten erhalten:

$t = > 60^{\circ}$, $\alpha_D = -13^{\circ}$; nach zweistündigem Abkühlenlassen der Schmelze im Exsiccator wurde erhalten: bei $t = 20^{\circ}$, $\alpha_D = +43^{\circ}$, wobei die Masse schwach opalescent war; während der Beobachtung nahm die schwache Trübung zu und α_D stieg auf $+182^{\circ}$.

Es zeigte sich demnach eine ungemein grosse Empfindlichkeit der Aepfelsäure beim Erwärmen, welche sehr scharf in der optischen Drehung der Schmelze zu Tage tritt. Aeusserlich unterscheiden sich die drei Producte dadurch, dass beim Stehenlassen die Probe A innerhalb einer bis drei Stunden trübe bis fest wurde, die Probe B erforderte mehr als zwölf Stunden, während die Probe C erst in mehreren Tagen krystallinisch-amorph wurde.

Alle drei Producte wurden auch in Acetonlösung polarisirt.

Probe A besass für $c = 4$, $l = 200$, $\alpha_D = -0.65^{\circ}$, $[\alpha]_D = -8.1^{\circ}$.

Probe B dagegen hatte für $c = 9.8$, $l = 200$ mm,

$$\alpha_r = -2.13^{\circ}, [\alpha]_r = -10.9^{\circ},$$

$$\alpha_D = -2.70^{\circ}, [\alpha]_D = -13.8^{\circ},$$

$$\alpha_{gr} = -3.25^{\circ}, [\alpha]_{gr} = -16.6^{\circ},$$

$$\alpha_{hbl} = -3.60^{\circ}, [\alpha]_{hbl} = -18.4^{\circ}.$$

Probe C wies folgende spezifische Drehung auf:

$$c = 8.8, l = 200, \alpha_r = -2.50^{\circ}, [\alpha]_r = -14.2^{\circ};$$

$$\alpha_D = -2.85^{\circ}, [\alpha]_D = -16.2^{\circ};$$

$$\alpha_{gr} = -3.40^{\circ}, [\alpha]_{gr} = -19.3^{\circ}.$$

Die getrocknete (nicht geschmolzene) Aepfelsäure selbst hatte ergeben in Aceton: $c = 5$, $l = 200$ mm, $\alpha_D = -0.70^{\circ}$, $[\alpha]_D = -7.0^{\circ}$.

Es ist daher folgende Thatsache zu vermerken: in dem Maasse, als die Dauer des Schmelzens der Aepfelsäure verlängert worden ist, nimmt die in Acetonlösung bestimmte Linksdrehung des geschmolzenen Products zu, sie steigt von $[\alpha]_D = -7.0^{\circ}$ auf -8.1° , -13.8° bis -16.2° .

Bei der Elementaranalyse lieferten die 3 Proben Zahlen, welche auf die Formel der Aepfelsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, stimmten, und zwar

Gef. 1. für A:	2. für B:	3. für C:
C 36.08 pCt.	35.91 pCt.	35.0 pCt.
H 4.8	4.8	4.8
Ber. C 35.82	H 4.48	

Es lagen nunmehr zweierlei Möglichkeiten zur Deutung der eben mitgetheilten Versuchsergebnisse vor: a) entweder war eine intramolekulare stereochemische Umgruppierung der Aepfelsäure eingetreten und ein neues, stark linksdrehendes Isomeres hatte sich gebildet, — in diesem Falle musste das Molekulargewicht und der Titer der neuen Aepfelsäure mit denen der gewöhnlichen Aepfelsäure übereinstimmen; es konnte aber auch ein viel näher liegender Vorgang Platz gegriffen haben, indem b) die *l*-Aepfelsäure, gemäss meinen früheren Untersuchungen, beim Schmelzen sich mehr oder weniger anhydrisirt, d. h. nach der Gleichung: $2 \text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3(\text{COOH})_2$ sich umgewandelt hatte, — alsdann musste das Product ein höheres Molekulargewicht und einen geringeren Titer besitzen. — Die erste Annahme erhält eine Berechtigung durch die Ansicht von Aberson¹⁾, welcher die Entstehung des dritten Isomeren der Aepfelsäure bei Erhitzung der Vogelbeerensäure vermuthet; die zweite Annahme erschien wahrscheinlicher auf Grund meiner²⁾ Studien über die Umwandlungen der Aepfelsäure beim Erhitzen.

Das Molekulargewicht wurde in Acetonlösung nach der Siedepunktmethode ermittelt; für die unveränderte Aepfelsäure ergab sich das Molekulargewicht zu $M = 150 - 151$; die Probe A führte zu $M = 158 - 164$, die Probe B lieferte für $M = 190 - 196$, während die Probe C ein Molekulargewicht $M = 190 - 198$ aufwies.

Beim Titriren zwecks Ermittlung der Acidität wurden für die drei Producte die folgenden Mengen Barytwasser verbraucht, wobei in allen drei Fällen $\frac{n}{20}$ -Lösungen ($c = 0.672$ in Wasser) zur Anwendung gelangten:

Die Probe A	verbrauchte auf je 20 ccm obiger Lösung	34.4 ccm Barytwasser (statt 35.6 ccm).
Die Probe B	„ auf je 20 ccm obiger Lösung	31.3 ccm Barytwasser (statt 35.6 ccm).
Die Probe C	„ auf je 20 ccm obiger Lösung	30.4 ccm Barytwasser (statt 35.6 ccm).

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1449.

²⁾ Diese Berichte **32**, 1706.

Es ergibt sich daher, dass unter Zugrundelegung des Molekulargewichts der Aepfelsäure ($= 134$) die kurz geschmolzene Säureprobe A sowohl im Molekulargewicht, als auch in der spezifischen Drehung und der Acidität der unveränderten *l*-Aepfelsäure sehr nahe steht, wogegen die am längsten geschmolzene Probe C am weitesten sich von derselben entfernt: in ihrem Titer zeigt sie deutlich eine Abnahme der Acidität, bezw. eine Abnahme wirksamer Carboxylgruppen (was der Annahme a), Bildung einer neuen Aepfelsäuremodifikation, strict widerspricht) und in ihrer Drehungsgrösse zeigte sie ein enormes Ansteigen der Linksdrehung. Beide Eigenschaften können wir ungezwungen mit der Anhydrisirung nach der obigen Gleichung in Einklang bringen, um so mehr, als jene dreibasische Anhydrosäure thatsächlich einen ähnlichen Titer und eine ähnliche hohe Linksdrehung besitzt. Die Probe B nimmt eine Mittelstellung zwischen A und C ein. — Es scheint mir daher vor der Hand kein zwingender Grund vorzuliegen, die oben aufgestellte Möglichkeit a) zur Erklärung der beschriebenen Eigenschaften geschmolzener Aepfelsäure beizubehalten, während durch die zweite Annahme b) diese Verhältnisse eine vollkommen befriedigende Deutung erhalten, ohne dass wir zu neuen Hypothesen unsere Zuflucht nehmen müssen.

Aus dem Dargelegten ergibt sich nun, dass die wasserfreie Aepfelsäure, gemäss den Eingangs angeführten Extrapolationen und Analogien, thatsächlich als rechtsdrehend auftritt, wobei indessen die Einschränkung zu machen ist, dass diese Rechtsdrehung nur für bestimmte Temperaturen und nicht allgemein gilt, da andererseits für passend gewählte (höhere) Temperaturen auch Inactivität, sowie Linksdrehung erzielt werden können. Es kommt daher der Rechtsdrehung nicht die Bedeutung einer besonders charakteristischen Eigenschaft der Aepfelsäure zu; wollte man daher die erzielten Drehungen der freien Aepfelsäure verwenden, um eindeutig den optischen Charakter, bezw. die optische Bezeichnung der gewöhnlichen Aepfelsäure festzulegen, so müsste man — willkürlich und ohne Begründung — einer bestimmten Temperaturgrenze und der dabei auftretenden Drehung den Vorzug vor den anderen einräumen. Keinesfalls dürfen wir aus der constatirten Rechtsdrehung der freien Aepfelsäure die Nothwendigkeit oder Berechtigung zu einer Zeichenänderung dieser seit Pasteur als *l*-Aepfelsäure bezeichneten Verbindung ableiten, da dann gleichzeitig drei Bezeichnungen als gleichberechtigt in Frage kommen: als *l*-, als *i*- und als *d*-Aepfelsäure.

Das oben aufgestellte, an sich richtige Princip — die Ermittlung des optischen Charakters einer Verbindung nur auf Grund des optischen Verhaltens der freien Verbindung zu bewerkstelligen — versagt daher bei der gewöhnlichen Aepfelsäure. Nunmehr erschien es als nicht

unwahrscheinlich, dass wir zu einfacheren optischen Verhältnissen gelangen würden, wenn wir die Aepfelsäure in sogen. indifferenten organischen Lösungsmitteln polarimetrisch untersuchten. Bisher lagen nur vereinzelte Angaben über die Beeinflussung der Rotation der Aepfelsäure durch organische Lösungsmittel vor; so haben Guye und ich¹⁾ Aceton und Methylalkohol, Nasini und Gennari²⁾ Aceton und mehrere Alkohole in ihrer Rolle auf die Drehungsrichtung und Drehungsgrösse der Aepfelsäure untersucht; hierbei ergab sich, dass verdünnte bis mässig concentrirte Lösungen durchweg linksdrehend sind. Um nun nachzusehen, wieweit diese Linksdrehung von der Natur der Lösungsmittel abhängig, d. h. ob sie für alle Lösungsmittel gültig ist, wurden die nachfolgenden Lösungen untersucht.

I. In Benzylalkohol.

$t = 18^{\circ}$, $c = 12$, $l = 2$ dm.

$$\alpha_r = +0.65^{\circ}; \quad \alpha_D = +0.96^{\circ}; \quad \alpha_{gr} = +1.32^{\circ}; \quad \alpha_{hlbl} = +1.85^{\circ}; \\ [\alpha]_r = +2.7^{\circ}; \quad [\alpha]_D = +4.0^{\circ}; \quad [\alpha]_{gr} = +5.5^{\circ}; \quad [\alpha]_{hlbl} = +7.7^{\circ}; \\ \alpha_{dbl} = +2.63^{\circ}; \quad [\alpha]_{dbl} = +11.0^{\circ}.$$

Dispersionscoefficienten:

$$[\alpha]_r = 1; \quad [\alpha]_D = 1.5; \quad [\alpha]_{gr} = 2.0; \quad [\alpha]_{hlbl} = 2.85; \quad [\alpha]_{dbl} = 4.1.$$

Wir erkennen, dass im Gegensatz zu den Fettalkoholen der Benzylalkohol der *l*-Aepfelsäure eine erhebliche Rechtsdrehung ertheilt, wobei ganz abnorme Dispersionscoefficienten auftreten.

II. In Benzylalkohol + Benzol (1 Vol. auf 1 Vol.).

$t = 18^{\circ}$, $c = 6$, $l = 2$ dm.

$$\alpha_r = +0.16^{\circ}; \quad \alpha_D = +0.39^{\circ}; \quad \alpha_{gr} = +0.57^{\circ}; \quad \alpha_{hlbl} = +0.81^{\circ}; \\ [\alpha]_r = +1.3^{\circ}; \quad [\alpha]_D = +3.25^{\circ}; \quad [\alpha]_{gr} = +4.75^{\circ}; \quad [\alpha]_{hlbl} = +6.75^{\circ}; \\ \alpha_{dbl} = +1.16^{\circ}; \quad [\alpha]_{dbl} = +9.7^{\circ}.$$

Dispersionscoefficienten:

$$[\alpha]_r = 1; \quad [\alpha]_D = 2.5; \quad [\alpha]_{gr} = 3.7; \quad [\alpha]_{hlbl} = 5.2; \quad [\alpha]_{dbl} = 7.5.$$

Auch in dem Gemisch von Benzylalkohol und Benzol tritt, trotz Verminderung der Concentration, die Aepfelsäure als eine rechtsdrehende Substanz mit ganz ungewöhnlicher Rotationsdispersion auf.

III. In Benzylalkohol + Schwefelkohlenstoff (60 Vol. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ + 40 Vol. CS_2).

$t = 18^{\circ}$, $c = 4.8$, $l = 200$ mm.

$$\alpha_r = +0.17^{\circ}; \quad \alpha_D = +0.33^{\circ}; \quad \alpha_{gr} = +0.42^{\circ}; \quad \alpha_{hlbl} = +0.62^{\circ}; \\ [\alpha]_r = +1.8^{\circ}; \quad [\alpha]_D = +3.4^{\circ}; \quad [\alpha]_{gr} = +4.4^{\circ}; \quad [\alpha]_{hlbl} = +6.5^{\circ}; \\ \alpha_{dbl} = +0.82^{\circ}; \quad [\alpha]_{dbl} = +8.5^{\circ}.$$

¹⁾ Walden, diese Berichte 29, 137 u. a.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 19, 117.

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.9; \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 2.5; \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 3.6; \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 4.8.$$

Wiederum nahmen wir eine Rechtsdrehung wahr, trotzdem die Concentration noch weiter herabgegangen ist, und auch dieses Gemisch besitzt eine abnorme Rotationsdispersion.

IV. In Ameisensäure (krystall.).

$$1. t = 18^\circ, c = 7.66, l = 100 \text{ mm.}$$

$$\alpha_r = -0.28^\circ; \alpha_D = -0.35^\circ; \alpha_{gr} = -0.40^\circ; \alpha_{hbl} = -0.45^\circ. \\ [\alpha]_r = -3.70^\circ; [\alpha]_D = -4.6^\circ; [\alpha]_{gr} = -5.2^\circ; [\alpha]_{hbl} = -5.9^\circ.$$

$$2. t = 18^\circ, c = 38.3, l = 100 \text{ mm.}$$

$$\alpha_r = -0.30^\circ; \alpha_D = -0.29^\circ; \alpha_{gr} = -0.15^\circ; \alpha_{hbl} = +0.25^\circ. \\ [\alpha]_r = -0.8^\circ; [\alpha]_D = -0.75^\circ; [\alpha]_{gr} = -0.4^\circ; [\alpha]_{hbl} = +0.6^\circ.$$

$$t = 0^\circ, c = 38.3, l = 100.$$

$$\alpha_D = +0.42^\circ; [\alpha]_D = +1.1^\circ.$$

Während in verdünnter Ameisensäurelösung die Aepfelsäure Linksdrehung für alle Strahlen aufweist, zeigt die concentrirte Lösung ein abweichendes Verhalten: bei Zimmertemperatur hat sie z. B. für das Natriumlicht eine schwache Linksdrehung, welche bei 0° jedoch sich in eine geringe Rechtsdrehung umkehrt.

V. In Aceton.

$$a) t = 18^\circ, c = 23.7, l = 100 \text{ mm.}$$

$$\alpha_r = -1.18^\circ; \alpha_D = -1.43^\circ; \alpha_{gr} = -1.68^\circ; \alpha_{hbl} = -1.77^\circ. \\ [\alpha]_r = -5.0^\circ; [\alpha]_D = -6.0^\circ; [\alpha]_{gr} = -7.1^\circ; [\alpha]_{hbl} = -7.5^\circ.$$

Rotationsdispersion:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.2; \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.42; \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 1.50.$$

$$b) t = 0^\circ, c = 23.7, l = 100 \text{ mm.}$$

$$\alpha_r = -1.09^\circ; \alpha_D = -1.30^\circ; \alpha_{gr} = -1.60^\circ; \alpha_{hbl} = -1.65^\circ. \\ [\alpha]_r = -4.60^\circ; [\alpha]_D = -5.5^\circ; [\alpha]_{gr} = -6.7^\circ; [\alpha]_{hbl} = -7.0^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.2; \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.45; \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 1.52.$$

VI. In Aceton + Benzol (60 Volumtheile Aceton + 40 Volumtheile Benzol).

$$t = 18^\circ, c = 9.44, l = 100 \text{ mm.}$$

$$\alpha_r = -0.38^\circ; \alpha_D = -0.39^\circ; \alpha_{gr} = -0.39^\circ; \alpha_{hbl} = -0.40^\circ. \\ [\alpha]_r = -4.0^\circ; [\alpha]_D = -4.1^\circ; [\alpha]_{gr} = -4.1^\circ; [\alpha]_{hbl} = -4.2^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1 = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = \frac{[\alpha]_{hbl}}{[\alpha]_r} = 1.$$

Der Zusatz von Benzol zu der Acetonlösung bewirkt sowohl Abnahme in der Drehungsgrösse, als auch gleiche Drehung für alle Strahlen, also vollkommenen Achromatismus, eine Erscheinung, die zuerst Nasini und Gennari (l. c.) für $c = 8.48$ in wässriger Lösung der Aepfelsäure beobachteten.

Das gleiche Phänomen zeigen die nachstehenden Lösungen:

VII. In Phenylmethylnketon (Hypnon-Merck).

$t = 18^\circ$, $c = 5$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -0.18^\circ; \quad \alpha_D = -0.20^\circ; \quad \alpha_{gr} = -0.20^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -0.23^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -3.6^\circ; \quad [\alpha]_D = -4.0^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -4.0^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -4.6^\circ.$$

VIII. In Phenylmethylnketon (50 ccm) + Paraldehyd (50 ccm).

$c = 5$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -0.15^\circ; \quad \alpha_D = -0.15^\circ; \quad \alpha_{gr} = -0.15^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -0.15^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -3.0^\circ; \quad [\alpha]_D = -3.0^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -3.0^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -3.0^\circ.$$

Anders sind die Verhältnisse in den folgenden Solventien.

IX. In Aceton (1 Vol.) + Isobutylalkohol (1 Vol.).

a) $t = 18^\circ$, $c = 11.8$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -0.68^\circ; \quad \alpha_D = -0.78^\circ; \quad \alpha_{gr} = -0.87^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -1.05^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -5.8^\circ; \quad [\alpha]_D = -6.6^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -7.4^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -8.9^\circ.$$

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.14; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.28; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.5.$$

b) $t = 18^\circ$, $c = 5$, $l = 200$ mm.

$$\alpha_r = -0.62^\circ; \quad \alpha_D = -0.63^\circ; \quad \alpha_{gr} = -0.84^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -0.85^\circ;$$

$$[\alpha]_r = -6.2^\circ; \quad [\alpha]_D = -6.3^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -8.4^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -8.5^\circ;$$

$$\alpha_{dbl} = -0.86^\circ; \quad [\alpha]_{dbl} = -8.6^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.35; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.37; \quad \frac{[\alpha]_{dbl}}{[\alpha]_r} = 1.38.$$

Auffallend gestalten sich für diese Lösungsgemische die Dispersionscoefficienten; aus dem nachstehenden Beispiel erkennen wir, dass die Ursache dieser Anomalien in der Anwesenheit des Isobutylalkohols zu suchen ist. Diese Lösungen sind noch andererseits bemerkenswerth durch den Umstand, dass in den Gemischen zweier Lösungsmittel die Activität grösser sein kann, als bei gleicher Concentration in jedem Lösungsmittel getrennt.

X. In Isobutylalkohol.

$t = 18^\circ$, $c = 10$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -0.32^\circ; \quad \alpha_D = -0.37^\circ; \quad \alpha_{gr} = -0.41^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -0.44^\circ;$$

$$[\alpha]_r = -3.2^\circ; \quad [\alpha]_D = -3.7^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -4.1^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -4.4^\circ;$$

$$\alpha_{dbl} = -0.50^\circ; \quad [\alpha]_{dbl} = -5.0^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.16; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.30; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.37; \quad \frac{[\alpha]_{dbl}}{[\alpha]_r} = 1.56.$$

XI. In Ameisensäure + Essigsäureäthylester (1:1).

$t = 18^\circ$, $c = 9.58$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -0.72^\circ; \quad \alpha_D = -0.85^\circ; \quad \alpha_{gr} = -1.00^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -1.15^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -7.5^\circ; \quad [\alpha]_D = -8.9^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -10.4^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -12.0^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.19; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.39; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.6.$$

Der Zusatz von Essigester zu der Ameisensäurelösung (vgl. IV) hat die Drehungsgrösse um das Doppelte erhöht.

XII. In Aceton + Acetaldehyd (käufl.) (1 Vol. + 1 Vol.).

$t = 18^\circ$, $c = 11.8$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -1.55^\circ; \quad \alpha_D = -2.08^\circ; \quad \alpha_{gr} = -2.70^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -3.25^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -13.1^\circ; \quad [\alpha]_D = -17.62^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -22.9^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -27.5^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.35; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.75; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 2.1.$$

Die Drehungsgrösse in Acetonlösungen hat durch Zusatz von Acetaldehyd eine sehr starke Steigerung erfahren und die Dispersionscoefficienten erscheinen weitgehend verändert (vergl. Tab. V).

XIII. In Acetaldehyd.

$t = 18^\circ$, $c = 4$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -0.95^\circ; \quad \alpha_D = -1.15^\circ; \quad \alpha_{gr} = -1.30^\circ; \quad \alpha_{hlbl} = -1.55^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -23.7^\circ; \quad [\alpha]_D = -28.7^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -32.5^\circ; \quad [\alpha]_{hlbl} = -38.7^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\frac{[\alpha]_r}{[\alpha]_r} = 1; \quad \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_r} = 1.21; \quad \frac{[\alpha]_{gr}}{[\alpha]_r} = 1.33; \quad \frac{[\alpha]_{hlbl}}{[\alpha]_r} = 1.63.$$

In Acetaldehydlösung erreichen die Werthe für die Linksdrehung ihren höchsten Werth; dass dieses dem specifischen Charakter des Acetaldehyds und nicht den Aldehyden überhaupt zukommt, erwiesen Parallelversuche mit Benzaldehyd, in welchen für $c=5$, $l=100$ mm

$$\alpha_D = -0.25^\circ, \quad [\alpha]_D = -5.0^\circ$$

erhalten wurde.

Diese enorme Steigerung der Drehungsgrösse wird noch übertroffen durch das Pyridin als Lösungsmittel.

XIV. In Pyridin.

$t = 18^\circ$, $c = 5$, $l = 100$ mm.

$$\alpha_r = -1.15^\circ; \quad \alpha_D = -1.50^\circ; \quad \alpha_{gr} = -1.80^\circ.$$

$$[\alpha]_r = -23.0^\circ; \quad [\alpha]_D = -38.0^\circ; \quad [\alpha]_{gr} = -36.0^\circ.$$

Dispersionscoefficienten:

$$\begin{matrix} [\alpha]_r \\ [\alpha]_r \end{matrix} = 1; \quad \begin{matrix} [\alpha]_D \\ [\alpha]_r \end{matrix} = 1.3; \quad \begin{matrix} [\alpha]_{er} \\ [\alpha]_r \end{matrix} = 1.57.$$

Es sei noch bemerkt, dass bei mehrwöchentlichem Stehenlassen der Lösung die Drehung keinerlei Aenderung aufwies, demnach allmählich verlaufende, chemische Wechselwirkungen zwischen dem activen Körper und dem Lösungsmittel ausgeschlossen sind; trotzdem können (im Fall XIII und XIV) gleich zu Beginn chemische Processe stattgefunden haben, wodurch die hohen Werthe bewirkt sein könnten.

Wenn wir nunmehr die obigen experimentellen Daten in I bis XIV auf ihre Bedeutung für die Ableitung der wahren Drehungsrichtung der gewöhnlichen Aepfelsäure hin prüfen, so muss ohne Weiteres eingestanden werden, dass hieraus ein eindeutiger Schluss nicht möglich ist; ein flüchtiger Blick auf die verschiedenen Werthe für die spezifische Drehung in den mannigfachen Lösungsmitteln belehrt uns, dass wir mit überaus complicirten Erscheinungen zu rechnen haben, indem die spezifische Rotation z. B. für die D-Linie von $[\alpha]_D = 4.0^0$ bis -0.75^0 bis -30.0^0 schwankt. Wir finden also auch für die Lösungen der Aepfelsäure in organischen Solventien dieselben Mannigfaltigkeiten, dieselben stetigen Uebergänge von der Rechtsdrehung durch Inactivität zur Linksdrehung, wie wir sie für die freie Säure oben constatirt hatten. Trotz alledem glaube ich aber, dass wir den wahren optischen Charakter der gewöhnlichen Aepfelsäure mit genügender Sicherheit ermitteln können, wenn wir statt des eben discutirten directen Weges den indirecten Weg einschlagen. Vergegenwärtigen wir uns, dass 1. das Aepfelsäureion, $\begin{matrix} \text{CH(OH).COO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \end{matrix} \text{ (—)},$ eine erhebliche Linksdrehung besitzt ($[\alpha]_D = -14$ bis -11^0 ¹⁾), dass 2. die Aepfelsäureester, $\begin{matrix} \text{CH(OH).COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{matrix} \text{ (R = CH}_3 \text{ usw.)},$ ebenfalls eine starke und um die Werthe $[\alpha]_D = -7$ bis -12^0 schwankende Linksdrehung aufweisen²⁾, wobei 3) den Estern die monomolekulare Formel zukommt³⁾. — so werden wir wohl nicht fehlgehen, wenn wir a) der zwischen 1. und 2. sich einordnenden Aepfelsäuremolekel, $\begin{matrix} \text{CH(OH).COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, ebenfalls eine Linksdrehung zuschreiben, bezw. b) für die freie Aepfelsäuremolekel einen Werth fordern, der zwischen

¹⁾ Schneider, l. c., cf. auch van't Hoff, Lagerung im Raume, 103f.

²⁾ Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 17. 248.

³⁾ Guye u. Jordan, Compt. rend. 122, 883; cf. auch über Weinsäureester, Compt. rend. 118, 917, u. Frensdler, Thèse p. 95 (1874).

dem des Ions und dem der Ester liegen muss, also etwa $[\alpha]_D = -10^\circ$. — Wenn wir das soeben entwickelte Princip als berechtigt annehmen und auch auf andere Säuren übertragen, für welche durch ähnliche Umstände wie bei der Aepfelsäure eine directe Ermittlung des Rotationsinnes unmöglich gemacht wird, so wären z. B. für folgende Säuren Aenderungen in der optischen Charakterisirung nothwendig:

1. Die Fleischmilchsäure liefert a) linksdrehende Ester, und b) ihr Ion besitzt Linksdrehung, — demnach müsste die Säure als *l*-Milchsäure bezeichnet werden und ihr optischer, durch Spaltung der Gährungsmilchsäure erhaltlicher Antipode als *d*-Milchsäure figuriren; thatsächlich ist für die Fleischmilchsäure die Bezeichnung als *d*-Milchsäure üblich¹⁾;

2. Die gleiche Aenderung der Bezeichnung wäre für die verschiedenen, optisch-activen Glycerinsäuren erforderlich: Die mit *d*-Glycerinsäure bezeichnete Verbindung¹⁾ besitzt a) nur linksdrehende Ester und b) ein linksdrehendes Ion, demnach sollten wir sie als *l*-Glycerinsäure auffassen. Andererseits sei betont, dass das oben aufgestellte Princip für die optische Charakterisirung von Säuren gestützt wird, bezw. im Einklang steht mit zahlreichen Säuretypen, so z. B. *l*-Mandelsäure (Ion und Ester linksdrehend), *d*- und *l*-Methoxy- und Aethoxy-Bernsteinsäuren, die activen Chlorbernsteinsäuren, die Weinsäuren, *l*-Chinasäure, Camphersäuren, *d*-Valeriansäure (u. a.).

Was nun die Frage nach den Ursachen für die grossen Mannigfaltigkeiten in dem Sinn und der Grösse der Rotation der Aepfelsäure betrifft, so enthalte ich mich vor der Hand einer Darlegung meiner Anschauungen hierüber, indem ich in einer ausführlichen Arbeit über die optischen Eigenschaften der Aepfelsäureester auf diese Probleme zurückkommen werde. Unter Bezugnahme auf die Eingangs citirten Anschauungen früherer Forscher sei bemerkt, dass die Bremer'sche Annahme von Hydraten der Aepfelsäure, welche die Ursache der Linksdrehung sein sollten, wohl ohne Weiteres zu verlassen wäre, da im entgegengesetzten Fall wir dann auch für all' die anderen, zahlreichen, organischen Lösungsmittel, in denen die Vogelbeeren-Aepfelsäure linksdrehend ist, solche Alkohol-, Säure-, Ester- und andere Verbindungen — ähnlich den Hydraten — anzunehmen gezwungen sein würden, was jedoch wohl wenig Anklang finden dürfte, — mit demselben Recht könnte man das Umgekehrte voraussetzen, indem man eine Anhydrisirung der *l*-Aepfelsäure als Ursache für die Linksdrehung annimmt, da gerade die Anhydroäpfelsäuren ausgesprochen und stark linksdrehend sind. Die Ansichten von Nasini und

¹⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen 469, 475 (1898).

Gennari, sowie von Landolt müssen dahin eingeschränkt werden, dass die freie Aepfelsäure nicht unbedingt linksdrehend, bezw. nur in bestimmten Temperaturgrenzen linksdrehend ist, indem sie ebensowohl auch Rechtsdrehung, als Inactivität besitzt. Es hat sich ferner herausgestellt, dass die Vogelbeerensäure in einer grossen Zahl organischer Medien löslich ist, wobei diese Lösungen — neben Rechtsdrehung — in der Mehrzahl der Fälle Linksdrehung aufweisen, was mit der Drehungsrichtung der Ester, Salze, Amide übereinstimmt: auf Grund dieser Thatsachen und darauf basirender Ueberzeugungen haben wir die freie (monomolekulare) Vogelbeeren-Aepfelsäure als eine linksdrehende Substanz hinstellen können. Schliesslich sei noch erwähnt, dass diese *l*-Aepfelsäure beim Schmelzen je nach der Dauer des Schmelzens mehr oder weniger tiefgehende Veränderungen erleidet, die sich in dem optischen Drehungsvermögen deutlich widerspiegeln, — diese Vorgänge beruhen jedoch nicht in einer stereochemischen Umgruppierung und nicht auf der Bildung einer neuen Aepfelsäuremodification, sondern lassen sich auf eine beginnende Anhydrisirung der *l*-Aepfelsäure zurückführen.

Riga, September 1899.

437. P. Walden: Ueber ein neues, anorganisches, ionisirendes Lösungsmittel.

(Eingeg. am 16. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Die nachstehende Mittheilung stellt einen vorläufigen Bericht über eine umfassende experimentelle Untersuchung des flüssigen Schwefeldioxyds dar, welche in meinem Laboratorium unternommen worden ist. Als äussere Veranlassung zu dieser umfangreichen Serie von Studien diente das Bestreben, die alle Gebiete der Chemie befruchtende Lehre von der elektrolytischen Dissociation — ausser an wässrigen Lösungen — auch in anderen, einfach gebauten, leicht zugänglichen, anorganischen Lösungsmitteln zu verfolgen, um hierdurch weiteres Beweismaterial für diese Lehre zu erbringen, bezw. im umgekehrten Fall, die anders gearteten Regelmässigkeiten in dem neuen Lösungsmittel zu Einschränkungen oder Erweiterungen der in wässrigen Lösungen festgestellten Beziehungen zu verwenden. Die bisher bekannte Zahl solcher anorganischer Ionisierungsmittel ist eine überaus beschränkte, indem nur die von Bouty entdeckte Salpetersäure, HNO_3 , und das durch Cardy und durch J. Schroeder neuerdings entdeckte, flüssige Ammoniak, NH_3 , hierbei in Frage kommen. Praktisch dürfte jedoch nur das letztere neue Ionisierungsmittel von