

säure nicht scharf austitrieren. Wir konnten nur so verfahren, dass 50 ccm reines, destillirtes Wasser, mit 3 Tropfen Phenolphthalein und 3 Tröpfchen $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt, als Vergleichsobject dienten und nun die in 50 ccm Wasser suspendirte Substanz plus 3 Tropfen Phenolphthalein bei 1° mit soviel $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge versetzt wurde, bis die Rosafärbung fast vollkommen dieselbe Farbstärke angenommen hatte, wie die Vergleichsflüssigkeit.

A) 0.1419 g Subst. erforderten 14 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge, entsprechend 0.0784 g KOH. Berechnet 0.0873 g KOH.

B) 0.1220 g wasserfreie Tetracarbonsäure erforderten 12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge, entsprechend 0.06776 g KOH. Berechnet 0.0750 g KOH.

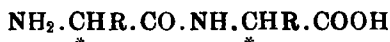
Da also in beiden Fällen mit Sicherheit immerhin etwa $\frac{7}{8}$ der von der Theorie geforderten Kalimenge verbraucht worden sind, so folgt, in völliger Uebereinstimmung mit den Verbrennungsergebnissen, dass die beschriebenen Verbindungen Derivate des seither noch nicht bekannt gewordenen *N-Bis-Pyrrols* sind.

405. E. Mohr: Spaltbarkeitsbeweis ohne directe Spaltung und ohne Zuhülfenahme optischactiver Substanzen.

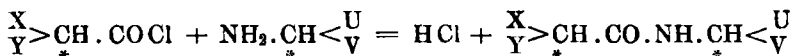
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte zeigt E. Fischer¹⁾, dass bei der Darstellung des Dipeptids:



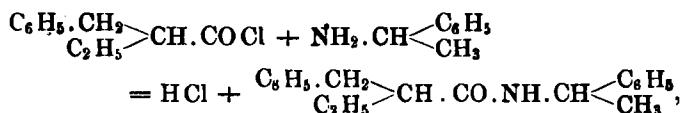
aus inactivem Material zwei structuridentische aber stereoisomere, racemische Reactionsproducte in verschiedenen Mengen entstehen können. Schon seit längerer Zeit bin ich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und zwar auf Grund folgender Ueberlegung: die Theorie fordert, dass bei der Reaction



ein Gemisch zweier structuridentischer, stereoisomerer, racemischer Säureamide entsteht; wenn dieses theoretische Postulat durch das Experiment bestätigt wird, dann wird man derartige Reactionen unter Umständen zur Entscheidung der Frage benutzen können, ob ein Säurechlorid oder ein Amin racemisch ist oder nicht. Nach E. Fischer's

¹⁾ Diese Berichte 37, 2486 [1904].

Beobachtungen entspricht der experimentelle Befund häufig zwar nicht dem von der Theorie geforderten, in einzelnen Fällen konnte jedoch die Theorie bestätigt werden. Ich habe bisher nur einen einzigen Fall genauer untersucht und hierbei die Theorie bestätigt gefunden: bei der Reaction



entsteht ein meist zwischen 60° und 80° sehr unscharf schmelzendes Rohproduct, welches durch systematisches Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther sehr leicht in zwei Bestandtheile zerlegt werden kann. Der in Petroleumäther schwerer lösliche Bestandtheil scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in Form eines Gewirrs äusserst dünner, sehr langer, weisser Nadeln aus, die die Flüssigkeit breiähnlich erfüllen ähnlich wie Watte. Die Substanz beginnt bei etwa 109° sich etwas zusammenzuziehen und schmilzt scharf bei 112° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1239 g Subst.: 5.8 ccm N (20.4°, 746 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$. Ber. N 5.0. Gef. N 5.2.

Molekulargewicht in erstarrendem Benzol: gefunden 262 und 257; berechnet 281.

1 g dieser hochschmelzenden, schwerer löslichen Substanz löst sich in etwa 450 ccm siedendem Petroleumäther; beim Erkalten krystallisiert etwa 0.75 g Substanz wieder aus.

Der andere, in siedendem Petroleumäther bedeutend leichter lösliche Bestandtheil scheidet sich besonders schön aus verdunstendem Petroleumäther bei Zimmertemperatur in halbkugeligen, warzenähnlichen Aggregaten feiner, weisser Nadelchen von sehr schönem Seidenglanz ab. Diese Substanz beginnt bei etwa 75° weich zu werden und schmilzt bei 85–87° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1620 g Subst.: 7.20 ccm N (12.2°, 747.6 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$. Ber. N 5.0. Gef. N 5.2.

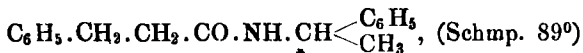
Molekulargewicht in erstarrendem Benzol: gefunden 288 und 314; berechnet 281.

1 g der niedrighschmelzenden, leichter löslichen Substanz erfordert zur Lösung nur 50–100 ccm siedenden Petroleumäther; beim Erkalten scheidet sich etwa 0.88 g Substanz (zunächst ölig) aus.

Aus dem Rohproduct (Schmp. 60–80°) konnte die niedriger schmelzende Substanz in etwa 2–4 mal grösserer Menge abgeschieden werden, als die höher schmelzende.

Mit Rücksicht auf die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmungen und mit Rücksicht darauf, dass die Ausgangsmaterialien

mit besonderer Sorgfalt (aus Benzylmalonsäureester und aus Acetophenonoxim) dargestellt und gereinigt worden waren, scheint mir die Structuridentität und Stereoisomerie der beiden beschriebenen Substanzen vorläufig hinreichend sicher erwiesen; weitere Versuche hierüber (Verseifungen) sind bereits vorbereitet. Ferner ist zu erwähnen, dass bei ganz analoger Darstellungsmethode die Säureamide .



in Uebereinstimmung mit der Theorie immer nur in je einer Modification aufgefunden wurden.

Hiedurch wird also bewiesen, dass mittels der oben erwähnten Reaction (oder einer ähnlichen anderen¹⁾) experimentell die Frage unter Umständen entschieden werden kann, ob eine Substanz eine racemische Verbindung (bezw. ein inactives Gemenge) ist oder nicht. Diese Methode gestattet also unter Umständen für eine Substanz den Nachweis der Spaltbarkeit zu führen, ohne die Substanz wirklich in ihre beiden optisch activen Componenten zu zerlegen (oder einen derselben zu isoliren) und ohne Zuhülfenahme optisch activer Substanzen. Van't Hoff führt einen »Spaltbarkeitsnachweis ohne directe Spaltung« an, doch erfordert dieser Nachweis die Beschaffung optisch activen Materials²⁾.

Ich habe bereits eine Anwendung der hier besprochenen Methode in Angriff genommen. Wenn die räumlichen Benzolmodelle richtig wären, müssten *o*- und *m*-Substitutionsproducte des Benzols vom Typus A.C₆H₄.B spaltbar sein. Die directen Spaltungsversuche³⁾ haben bekanntlich bisher fast immer zu bestimmt negativen Ergebnissen geführt; meines Wissens liegt nur eine einzige (vorläufige) Angabe vor, die die Möglichkeit einer Spaltung in Aussicht zu stellen scheint⁴⁾. Meine Versuche über diesen Gegenstand sollen später an anderer Stelle besprochen werden; ich bitte, mir dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Salzbildung ist unter den gewöhnlichen Bedingungen wohl immer ungeeignet; s. Marckwald, diese Berichte 29, 47 [1896].

²⁾ Lagerung der Atome im Raume (2. Aufl.) S. 28, [1894].

³⁾ Le Bel, Bull 38, 98 [1882]; Lewkowitsch, Journ. Chem. Soc. 53, 781 [1888]; V. Meyer, diese Berichte 28, 2795 [1895].

⁴⁾ Rügheimer, diese Berichte 29, 1967 [1896].