

Kohlensäureentwicklung sofort Monobrompurpurin (gef. 23.79 pCt. Br ber. 23.88 pCt.), welches in hübschen rothen bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auch diese, aus Pseudopurpurin nach der Gleichung:  $C_{15}H_8O_7 + Br_2 = C_{14}H_7BrO_5 + CO_2 + HBr$  sich bildende Verbindung lässt sich so leicht in grosser Menge gewinnen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

#### 406. J. H. van't Hoff: Ueber den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution.

(Eingegangen am 6. August; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Nachstehender Mittheilung, die als Fortsetzung derjenigen über Styrol<sup>1)</sup> und Bernsteinsäure<sup>2)</sup> betrachtet werden soll, möchte ich Folgendes voranschicken. Eine Theorie, der bis jetzt keine Thatsache entgegensteht, lässt sich zur weiteren Beurtheilung nur experimentell prüfen. Wenn nun jemand, sei er auch ein um die Chemie verdienter Mann wie Kolbe, meint, dass ein Chemiker sich mit Theorien nicht plagen soll, weil er noch unbekannt und an einer Thierarzneischule angestellt ist; wenn er es nicht für unwürdig hält, die Vertreter einer neuen (event. irrigen) Ansicht zu begrüßen, wie die Helden des Homer ihre Gagner vor dem Kampfe, so behaupte ich, dass ein derartiges Benehmen glücklicherweise nicht als Zeichen der Zeit, sondern als Beitrag zur Erkenntniss eines Einzelnen gedeutet werden soll.

Wo durch die nachgewiesene Inactivität des Styrols (l. c.) und des Trimethylaethylstibinjodids<sup>3)</sup> der Satz, dass sämtliche der Constitution nach bekannte active Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, allgemeine Gültigkeit erhielt, handelt es sich jetzt um eine zweite Folge der anderweitig entwickelten Ansichten über Atomlagerung im Raum: die Activität verschwindet in denjenigen Derivaten activer Körper, bei deren Entstehen das, was ich die Asymmetrie der Kohlenstoffatome genannt habe, aufhört.

Es handelt sich um eine Lücke, deren Ausfüllung Interesse gewährt bei Prüfung einer bestimmten Ansicht über den Zusammenhang zwischen Activität und Constitution, und deren Existenz wohl der bisherigen Abwesenheit einer derartigen Ansicht zugezählt werden muss.

Nicht jede Reaction, wobei active Körper die Asymmetrie ihrer Kohlenstoffatome einbüßen, ist zur Prüfung des obigen Satzes von

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 215.

<sup>3)</sup> Le Bel. Bull. de la Soc. chim. XXVII, 444.

gleicher Wichtigkeit; scharf getrennt stellen sich in dieser Hinsicht folgende einander gegenüber:

- 1) Diejenigen, welche in hoher Temperatur stattfinden.
- 2) Diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen.
- 3) Diejenigen, welche von Organismen herbeigeführt werden.

Diese Eintheilung findet ihren Grund darin, dass sämtliche active Körper bei steigender Hitze ihre Activität bleibend einbüßen, somit die Inactivität der unter diesen Umständen gebildeten Derivate nicht unbedingt dem Verschwinden der Asymmetrie zugezählt werden muss; die von Organismen herbeigeführten Vorgänge haben, wie folgendes erhellen wird, einen geradezu entgegengesetzten Charakter.

Die um das asymmetrische Kohlenstoffatom gelagerten Gruppen können in zwei einander vollkommen ähnlichen Gleichgewichtslagen geordnet sein. In der nämlichen Weise, wie (durch Wärme veranlasste) grössere Atomschwingung im Allgemeinen Zersetzung bewirkt, führt dieselbe bei activen Körpern zur gegenseitigen Umwandlung der oben bezeichneten Gleichgewichtslagen; die dadurch bedingte Reaction erreicht, da der Vorgang in beiden Richtungen mit der nämlichen Geschwindigkeit (Folge der Aehnlichkeit beider Gleichgewichtslagen) vorrückt, eine Grenze, wenn gerade die eine Hälfte der Moleküle ihre Atome in der einen, die andern in der zweiten Lage enthält, und somit eine inactive Mischung gleicher Theile von zwei entgegengesetzt activen Körpern entstanden ist. Nachstehende Formeln geben für diesen Vorgang einen bestimmten Ausdruck:

Man habe anfangs eine gewisse Zahl (1) rechts-activer Moleküle beisammen; sind davon durch oben angeführte Ursache etwa Y in linksactive Isomere umgewandelt, so findet eine Bildung und Umwandlung dieser links-activen Moleküle statt, die sich resp. durch:

$$\frac{d \cdot y_1}{d \cdot t} = c (1 - Y) \quad \text{und} \quad \frac{d \cdot y_2}{d \cdot t} = c Y$$

ausdrücken lässt, wodurch die Gesamtreaction eine Grenze erreicht für den Fall:

$$\frac{d \cdot y}{d \cdot t} = \frac{d \cdot y_1}{d \cdot t} - \frac{d \cdot y_2}{d \cdot t} = 0, \quad \text{somit} \quad Y = \frac{1}{2}$$

Eine Reaction, die in hoher Temperatur vor sich geht, hat also für meinen Zweck keinen Werth; denjenigen Vorgängen im Gegentheil, welche von Organismen herbeigeführt werden, lege ich die höchste Wichtigkeit bei, weil dabei sogar die einmal in obiger Weise anscheinend eingebüßte Activität wieder zu Tage gefördert wird: Pasteur erhielt die Linksweinsäure mit Hülfe von Pilzen und Gäh- rung aus Traubensäure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Comptes rendus. XLVI, 616; LI, 298.

Der Mittheilung der gewonnenen Thatsachen stelle ich die sich in der Literatur vorfindenden Ergebnisse voran:

1) Die aus Linksäpfelsäure erhaltene Maleïn- und Fumarsäure sind inactiv<sup>1)</sup>.

2) Das aus linksäpfelsaurem Ammon erhaltene Fumarimid ist inactiv<sup>2)</sup>.

3) Der aus activem Amylalkohol dargestellte Amylwasserstoff, das Amylen und Methylamyl sind inactiv<sup>3)</sup>.

4) Die aus Rechtswein- und -äpfelsäure erhaltene Bernsteinsäure ist inactiv<sup>4)</sup>.

5) Schliesslich reibt sich hier die Inactivität des Aethylalkohols aus activer Glucose an.

Folgendes lässt sich jetzt hinzufügen:

6) Die Oxalsäure, durch Oxydation des gewöhnlichen Zuckers oder der Rechtsweinsäure vermittelt Salpetersäure erhalten, gab in einer Lösung von  $3\frac{1}{2}$  Gram auf  $23\frac{1}{2}$  Gram Wasser bei einer Länge von 220 Mm. im Wild'schen Apparat keine bestimmbare Drehung.

7) Das aus Kohlehydraten vermittelt Schwefelsäure erhaltene Furfurol ergab auf einer Länge von 100 Mm. keine bestimmbare Drehung.

8) Die nach Piria durch Gährung aus Asparagin entstandene Bernsteinsäure ergab in einer Lösung von  $2\frac{1}{2}$  Gr. auf  $24\frac{1}{2}$  Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm. keine bestimmbare Drehung.

9) Die nach Perkin und Duppa vermittelt Perchlorphosphor und nachherige Zersetzung des Chlorids aus Rechtsweinsäure gebildete Chlormaleïnsäure ergab in einer Lösung von  $3\frac{1}{2}$  Gr. auf 24 Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm. keine bestimmbare Drehung.

Schliesslich möchte ich bemerken, dass jetzt der Zusammenhang zwischen Activität und Constitution in der Weinsäuregruppe in sehr verschiedenen Richtungen experimentell geprüft worden ist. Schematisch fasse ich in folgender Weise die gewonnenen Beobachtungen zusammen:

Die beiden activen Weinsäuren behalten ihre Activität bei in den beiden abgeleiteten Salzreihen, Estern und Estersäuren, im Anid und in der Amidsäure (Biot, Pasteur). Die Rechtsweinsäure büsst auch die Activität nicht ein bei Ueberführung in Aepfelsäure (Bremer), wohl aber bei Umwandlung in Bernsteinsäure (Bremer, van't Hoff), in Chlormaleïnsäure und in Oxalsäure (van't Hoff).

1) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXI, 67.

2) Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXIV, 52.

3) Le Bel. Bull. Soc. Chim. XXII, 342; XXV, 545.

4) Bremer, van't Hoff l. c.

Das Asparagin behält die Activität bei in seinen Salzen, auch in der abgeleiteten Asparaginsäure und Aepfelsäure, büsst dieselbe jedoch ein bei Umwandlung in Malein- und Fumarsäure (Pasteur), sowie bei der in Bernsteinsäure (van't Hoff).

Utrecht, Thierarzenei-Schule, 3. August.

#### 407. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in München.)  
(Eingegangen am 11. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

##### I. Phtalëin des Monobromdimethylanilins.

In meiner letzten Notiz über das Phtalëin des Dimethylanilins wurde bereits erwähnt, dass es mir nicht gelang, durch Bromiren daraus ein geeignetes Produkt zu erhalten. Wegen des Interesses, welches gerade die Bromderivate der Phtalëine seit Entdeckung des Eosins beanspruchen, habe ich diesen Gegenstand wieder aufgenommen und ist es mir auch auf einem anderen Wege gelungen, zu gut charakterisirten Bromderivaten auch für die Phtalëine tertiärer Basen zu gelangen.

Anstatt das Phtalëin des Dimethylanilins zu bromiren, bin ich vom bromirten Dimethylanilin ausgegangen, woraus ich vermittelst Phtalsäurechlorid einen blauen Farbstoff erhielt, den man nach Analyse und Eigenschaften als das Phtalëin des Monobromdimethylanilins ansprechen muss.

Das Metanobromdimethylanilin wurde in jüngster Zeit von Ad. Weber (diese Ber. X, 763) dargestellt und lässt sich nach der dort beschriebenen Methode leicht in beliebigen Quantitäten erhalten. Erhitzt man nun Phtalsäurechlorid mit Monobromdimethylanilin, so geht die anfangs braune Masse alsbald durch Gelbgrün in Blaugrün zuletzt in Blauviolett über. Man kocht mit Wasser aus, löst die blauviolette Masse in Alkohol und fällt das salzsaure Salz mit Aether. Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag wird dann aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man körnige Krystalle, während die alkoholische Lösung das Salz in federförmig vereinigten, stahlblauen Nadelchen auskrystallisiren lässt. Die Analyse bestätigt die erwartete Formel  $C_{24}H_{23}Br_2N_2O_2, HCl$ .

|   | Berechnet. | Gefunden. |
|---|------------|-----------|
| C | 50.8 pCt.  | 50.4 pCt. |
| H | 4.06 -     | 4.3 -     |
| N | 4.9 -      | 5.1 -     |

Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, sowie Eisessig, schwer in Wasser. In conc. Säuren löst er sich mit