

552. H. Landolt: Ueber die Umkehrung der Rotationsrichtung optisch activer Substanzen.

(Eingegangen am 14. Decbr.; vorgetr. i. d. Sitzung am 22. Novbr. v. Verfasser.)

Das specifische Drehungsvermögen fast aller circularpolarisirender Kohlenstoffverbindungen wird bekanntlich verändert:

- 1) durch die als Lösungsmittel angewandte inactive Flüssigkeit,
- 2) durch die Wärme.

Diese Einflüsse bringen bei gewissen activen Körpern eine Vermehrung, bei andern eine Abnahme der specifischen Rotation hervor, und zwar in sehr verschiedenem Grade.

In einigen Fällen tritt die Erscheinung ein, dass bei fortschreitender Aenderung der Menge des Lösungsmittels oder der Temperatur das Drehungsvermögen der Substanz auf Null heruntersinkt und dann in der entgegengesetzten Richtung sich vergrößert. Es wird also bei einer gewissen Concentration oder Temperatur ein inactiver Zustand passirt.

Zufolge des Interesses, welches diese Umkehrung der Rotationsrichtung besitzt, stelle ich nachstehend die wichtigsten der bis jetzt beobachteten Fälle zusammen, unter Beifügung einiger neuer Versuche.

1) Weinsäure. Wie Biot fand, sind die wässerigen Lösungen der gewöhnlichen Weinsäure rechtsdrehend, und es nimmt die specifische Rotation $[\alpha]$ mit der Verdünnung in erheblichem Grade zu, oder also mit der Concentration ab. Die Veränderung ist durch die Formel:

$$[\alpha] = A + Bq$$

ausdrückbar, worin q den Procentgehalt der Lösungen an Wasser bedeutet. Zur Feststellung der Constanten A und B untersuchte Biot Lösungen mit 5 bis 60 Proc. Weinsäure und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Für A resultirten folgende Werthe ¹⁾:

bei der Temperatur	10 ⁰	— 1.572	}	geltend für rothes Licht von der Wellenlänge 0.000635 mm.
- - -	15	— 0.869		
- - -	20	— 0.278		
- - -	25	+ 0.225		

B wurde bei allen Temperaturen = + 0.14315 gefunden.

Es ergab sich also für die Constante A , welche die specifische Rotation der wasserfreien Weinsäure ausdrückt, bei den unter etwa

¹⁾ Biot, Ann. chim. phys. [3], 59, 206, § 11 (1860).

20° liegenden Temperaturen ein negativer Werth, d. h. Linksdrehung, und Biot versuchte ob sich eine solche an Platten von fester, amorpher Weinsäure nachweisen liess. In einem mit parallelen Glaswänden von 70 mm Abstand versehenen Troge wurde unter Zusatz von sehr wenig Wasser geschmolzene Weinsäure in den Polarisationsapparat eingesetzt. So lange die Masse noch flüssig war, besass sie starke Rechtsdrehung, welche sich aber beim Abkühlen immer mehr verminderte. Nach dem Uebergang in den festen Zustand trat nun in der That Linksablenkung auf, und zwar für mittlere gelbe Strahlen bei der Temperatur 15° um einen Winkel von 2°, bei der Temperatur 3.5° um 5°¹⁾.

Arndtsen²⁾ hat später die Drehung der Weinsäurelösungen mit Bezug auf die den Fraunhofer'schen Linien C D E b F e entsprechenden Strahlen bestimmt, und bei den drei letzten, welche im grünen und blauen Theil des Spectrums liegen, für die Constante A ebenfalls negative Werthe erhalten. Die Versuchstemperatur betrug stets 24°. Aus der z. B. für den blauen Strahl e gegebenen Formel:

$$[\alpha]_e = -9.657 + 0.31437 q$$

folgt, dass wenn $q = 30.7$, oder also der Procentgehalt an Weinsäure 69.3 beträgt, die Lösung inactiv sein wird, und dass bei grösserer Concentration Linksdrehung, bei kleinerer Rechtsdrehung auftreten muss. Wässrige Lösungen mit 69 pCt. Weinsäure lassen sich indess bei gewöhnlicher Temperatur nicht darstellen, es konnte somit der Wechsel in der Rotationsrichtung nicht direct beobachtet werden. Dagegen gelang es Arndtsen, Linksablenkung für stark brechbare (blaue) Strahlen zu erhalten, als concentrirte Lösungen von Weinsäure in Alkohol angewandt wurden.

Da auf die obigen Arten sich die Ueberführung der Weinsäure in den linksdrehenden Zustand nur schwer erreichen lässt, so habe ich nach Mitteln gesucht, um dasselbe leichter und zwar für gelbes Natriumlicht hervorzubringen.

Wie schon Biot³⁾ beobachtet hat, wird die Rechtsdrehung wässriger Weinsäurelösungen durch Zufügen anderer Säuren vermindert, und es wurde zunächst versucht, bis zu welchem Grade diese Abnahme gehen kann. Einige mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellte Mischungen von bestimmtem Molekularverhältniss ergaben bei Benutzung eines Laurent'schen Polarisationsapparates folgende Werthe für die spezifische Drehung der Weinsäure:

¹⁾ Biot, Compt. rend. 29, 681.

²⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. [3], 54, 403.

³⁾ Biot, Mém. de l'Acad. 16, 229 (1838).

Zusammensetzung der Lösung:		$[\alpha]_D$ bei 25° Temp.
1	1 Mol. Weins. + 50 Mol. Wasser	+ 13.12°
2	1 - - + 50 - - + 2 Mol. Schwefels.	10.56
3	1 - - + 50 - - + 4 - -	8.27
4	1 - - + 50 - - + 6 - -	6.21

Bei weiterer Vermehrung der Schwefelsäure sinkt die Drehung noch tiefer, während umgekehrt Wasserzusatz sie erhöht. Die schwefelsäurereichste Mischung, welche sich darstellen liess, ohne dass eine chemische Veränderung der Weinsäure begann, hatte die Zusammensetzung:

	Procente	Moleküle
Weinsäure	6.31	1
Wasser	24.21	32
Schwefelsäure	69.48	16.8

und gab $[\alpha]_D = + 2.35^0$, war also noch immer rechtsdrehend.

Andere Säuren wirken ebenfalls vermindernd, jedoch in ungleichem Grade. Die nachfolgenden Flüssigkeiten wurden erst gleich nach der Darstellung auf ihr Drehungsvermögen geprüft, und sodann nach längerem Erhitzen auf 100° im geschmolzenen Rohr.

Zusammensetzung der Lösungen:	$[\alpha]_D$ bei 25°		Dauer der Erhitzung Stunden
	Frisch dargestellt	Nach dem Erhitzen	
1 Mol. Weins. + 50 Mol. Wasser	+ 13.12	--	—
+ 6 Mol. Essigsäure	10.01	+ 9.29	16
+ 6 - Chlorwasserstoff	7.01	6.20	16
+ 6 - Schwefelsäure	6.21	6.13	16
+ 6 - Salpetersäure	5.47	4.89	2

Die Erhitzung hat wie man sieht, wenig Einfluss.

Von den obigen Säuren übt die Essigsäure die geringste Wirkung aus, doch war sie die einzige, welche man schliesslich in ganz concentrirtem Zustande mit der Weinsäure in Berührung bringen konnte, ohne die letztere chemisch zu verändern. Zwei Lösungen von Weinsäure in Eisessig von 99.3 pCt. ergaben bei der Temperatur 20° nachstehende Resultate:

	Procente	Moleküle	
I. Weinsäure	9.42	1	} $[\alpha]_D = + 7.02^0$
Essigsäure	90.58	24	
II. Weinsäure	2.16	1	} $[\alpha]_D = + 3.94.$
Essigsäure	97.84	113	

Wässrige Lösungen mit dem obigen Weinsäuregehalt würden die spezifische Drehung:

$$[\alpha]_D = + 13.72^0 \quad \text{I.} \quad \text{II.} \quad 14.70^0$$

besitzen.

Mit Hülfe von Säuren lässt sich also das Drehungsvermögen der Weinsäure wohl erheblich vermindern, aber nicht umkehren.

Wie Biot¹⁾ ebenfalls schon gefunden hat, büsst die Weinsäure, wenn sie in Alkohol oder Holzgeist gelöst wird, ihr Drehungsvermögen fast vollständig ein. Bei Wiederholung dieser Versuche mit Methylalkohol erhielt ich folgende Ablenkungen für den Strahl D:

Weinsäure in 100 ccm Lösung	Drehungswinkel für eine Schicht von 2.2 dm
I. 15.4 g	+ 0.47 ⁰
II. 7.7 -	+ 0.37.

Beim Stehen nahm der Drehungswinkel zu, offenbar in Folge von sich bildendem weinsäurem Aethyl, welches stärker activ ist, als die freie Säure.

Wendet man als Lösungsmittel Aceton an, welches erhebliche Mengen von Weinsäuren aufnimmt, so lassen sich ähnliche kleine, aber immer noch nach rechts gehende Ablenkungen beobachten. Eine mit Hülfe von schwach wasserhaltigem Aceton dargestellte Lösung, welche 21.5 pCt. Weinsäure enthielt, gab im 2 dm Rohr die Drehung $\alpha_D = + 0.51^0$. Temperatur 20⁰. Als vollständig entwässertes Aceton angewandt wurde, sank der Ablenkungswinkel bei einer Lösung mit 18.4 pCt. Weinsäure auf + 0.26⁰ für 2 dm. Dieser Wertb erhöhte sich sofort wieder auf + 0.5⁰, wenn nur 1 Tropfen, und auf + 1.4⁰ als mehrere Tropfen Wasser zugesetzt wurden.

Endlich gelang es unter Benutzung eines Gemenges von wasserfreiem Aceton und Aether eine linksdrehende Weinsäurelösung herzustellen. Dieselbe enthielt 8.37 pCt. Säure, und gab im Laurent'schen Polarisationsapparat bei der Temperatur 20⁰ eine Ablenkung von - 0.16⁰ für 2 dm²).

Nach Zusatz von Chloroform zu einer Lösung von Weinsäure in wasserfreiem Aceton wurde ebenfalls beobachtet, dass die frühere

¹⁾ Biot, Mém. de l'Acad. 15, 240 (1838).

²⁾ Dass bei so kleinen Drehungen ein etwaiger Einfluss der Deckgläschen des Polarisationsrohres sorgfältig in Betracht gezogen werden muss, ist selbstverständlich.

schwache Rechtsdrehung der letzteren in Links übergang. Der Ablenkungswinkel betrug indess auch hier bloß -0.2° für 2 dm.

2) Aepfelsäure. Die natürliche aus Vogelbeeren dargestellte Aepfelsäure wurde von Pasteur ¹⁾ als eine linksactive Substanz bezeichnet, zufolge Prüfung einer Lösung, welche 32.9 pCt. Säure enthalten und die specifische Drehung $[\alpha]_D = -5.0^{\circ}$ ergeben hatte. Bei der Untersuchung über den Einfluss des Wassers auf das Rotationsvermögen der Aepfelsäure fand G. H. Schneider ²⁾ dass wenn man von verdünnten Lösungen, welche Linksdrehung zeigen, allmählig zu concentrirteren vorschreitet, die specifische Drehung zunächst abnimmt, sodann bei einem Gehalt von 34.24 pCt. Säure ganz verschwindet, und bei noch stärkern Concentrationen in zunehmende Rechtsdrehung übergeht. Die Veränderung ist durch die Formel:

$$[\alpha]_D = 5.801 - 0.08959 q$$

ausdrückbar, worin q die Procente an Wasser bedeutet.

Hier liegt also eine sehr leicht zu verfolgende Umkehrung der Drehungsrichtung vor, und Hr. Schneider konnte eine solche auch bei mehreren äpfelsauren Salzen, welche er in meinem Laboratorium untersuchte, beobachten. Hierüber wird derselbe eine besondere Mittheilung veröffentlichen.

Aus der obigen Formel folgt, dass die Aepfelsäure im wasserfreien Zustande eine Rechtsdrehung im Betrage von $[\alpha]_D = 5.80^{\circ}$ zeigen muss. Das von Bremer ³⁾ aus Traubensäure dargestellte Ammoniumhydromalat, welches in einer 8.12 procentigen Lösung nach rechts drehte ($[\alpha]_D = +6.3^{\circ}$) würde bei Anwendung concentrirterer Lösungen oder ganz ohne Wasser unzweifelhaft Linksablenkung besitzen. Da die Benennungen rechts und links offenbar auf die reinen activen Substanzen und nicht auf die durch Einfluss der Lösungsmittel veränderten anzuwenden sind, so wäre hiernach die gewöhnliche Aepfelsäure als rechtsdrehend, die Bremer'sche Säure als linksdrehend zu bezeichnen. Die nämliche Bemerkung lässt sich auch in Bezug auf die beiden Weinsäuren machen.

3) Asparagin und Asparaginsäure. Für diese beiden Körper fand Pasteur ⁴⁾, dass sie in sauren Lösungen Drehung nach rechts, in alkalischen nach links zeigen. Hr. A. Becker hat in meinem Laboratorium über den Einfluss zunehmender Mengen von Säuren und Alkalien ausführliche Beobachtungen angestellt, und bei Anwendung von Essigsäure eine allmähliche Umkehrung der Rotationsrichtung constatiren können.

¹⁾ Pasteur, Ann. Chim. phys. [3], 31, 81.

²⁾ Schneider, diese Berichte XIII, 620.

³⁾ Bremer, diese Berichte XIII, 351.

⁴⁾ Pasteur, Ann. chim. phys. [3], 81; 75, 78.

Asparagin zeigt in verdünnten wässrigen Lösungen, welche sich bloß bis zu dem Procentgehalt von 1.4 herstellen lassen, Linksdrehung im Betrage von $[\alpha]_D = -5.3^0$. Durch vermehrten Zusatz von Essigsäure in folgenden Molekularverhältnissen nimmt die Rotation ab, und geht durch Null in rechts über.

Moleküle			$[\alpha]_D$
Asparagin	Essigsäure	Wasser	bei 20^0
1	1	300	- 3.52 ⁰
1	2	300	- 3.12
1	5	300	- 1.45
1	7	300	- 0.58
1	10	300	0
1	15	300	+ 1.13
1	20	300	+ 2.70

Asparaginsäure lenkt in wässriger Lösung ebenfalls nach links ab und erleidet, wie nachstehende Versuche zeigen, bei steigendem Zusatz von Essigsäure einen allmähigen Uebergang in den rechtsdrehenden Zustand:

Moleküle			$[\alpha]_D$ bei 20^0
Asparaginsäure	Essigsäure	Wasser	
1	—	256—300	- 4.04 ⁰
1	1	284.4	- 3.11
1	2	284.4	- 1.07
1	3	284.4	- 0.38
1	4	284.4	- 0.12
1	5	284.4	+ 0.18
1	7	284.4	+ 1.09
1	10	284.4	+ 1.74.

Eine ausführliche Publikation der Versuche des Hrn. Becker wird nachfolgen.

4) Invertzucker. Hier liegt ein Fall vor, wo durch Einwirkung der Wärme ein vorübergehender Wechsel der Rotationsrichtung hervorgerufen werden kann. Wässrige Invertzuckerlösungen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur Linksdrehung. Diese nimmt bei steigender Erwärmung rasch ab, und zwar ist nach Versuchen, welche Tuchs Schmid¹⁾ schon vor längerer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführt hatte, die Verminderung bei einer Lösung mit 17.21 g Invertzucker in 100 cbm durch die Formel:

$$[\alpha]_D^t = -27.9 + 0.32 t$$

ausdrückbar. Dieselbe stimmt mit neueren Versuchen von Lippmann²⁾, welche sich zwischen den Temperaturen 0^0 bis 80^0 aus-

¹⁾ Tuchs Schmid. Kolbe, J. f. pr. Ch. 2, 235.

²⁾ v. Lippmann. Diese Berichte XIII, 1822.

dehnten, sehr gut überein. Nach dieser Formel muss das Drehungsvermögen der genannten Lösung, welches bei der Temperatur $0^{\circ} = -27.9^{\circ}$ ist, sich auf Null erniedrigen, also Inaktivität eintreten, wenn man die Temperatur auf 87.2° erhöht. Lippmann beobachtete diese Erscheinung bei 87.8° , Casamajor¹⁾ bei 88° . Wird noch höher erwärmt, so tritt Rechtsdrehung ein, welche zufolge der obigen Formel bei 100° den Werth $[\alpha]_D = +4.1^{\circ}$ erreichen muss.

Durch Zusatz von Alkohol wird, wie Jodin²⁾ zuerst fand, die Linksdrehung der Invertzuckerlösungen vermindert, und beim Erwärmen soll die Ablenkung in Rechts übergehen. Diese Umkehrung der Rotationsrichtung habe ich sehr leicht beobachten können. Löst man z. B. 19 g Rohrzucker in 15 ccm Wasser, fügt 5 ccm Eisessig hinzu, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, und verdünnt nachher mit absolutem Alkohol im Messkölbchen auf 100 ccm, so enthält diese Flüssigkeit 20 g Invertzucker. Wird dieselbe in eine Polarisationsröhre von 2 dm Länge gefüllt, welche mit Blechmantel umgeben ist, und lässt man durch den letztern Wasser von verschiedener Temperatur fließen, so ergeben sich folgende Drehungswinkel für den Strahl D:

Temperatur	Ablenkung
20°	— 1.9°
30°	— 0.9°
40°	+ 0.2°
50°	+ 1.3°
60°	+ 2.2° .

Die Temperatur, bei welcher Inaktivität herrscht, muss für eine solche Flüssigkeit ungefähr 38° betragen.

Bei Invertzucker ist der Wechsel der Rotationsrichtung leicht zu erklären. Wie Dubrunfaut³⁾ gefunden hat, nimmt das Rotationsvermögen der Laevulose mit steigender Temperatur rasch ab, während dasjenige der Dextrose sich nur wenig verändert. Hat man daher ein Gemenge beider Substanzen, so wird beim Erwärmen die Linksdrehung allmähig verschwinden und die Rechtsdrehung der Dextrose hervortreten.

Bei Traubensäure, wo ebenfalls eine Verbindung einer rechts- und linksdrehenden Substanz vorliegt, deren Rotationen sich aber wegen gleicher Grösse aufheben, habe ich mich überzeugt, dass wenn man wässrige Lösungen im Polarisationsapparat bis zu 80° erwärmt, dennoch kein Drehungsvermögen hervortritt. Wie durch Biot u. A. nachgewiesen ist, vermehrt sich die Rotation der gewöhnlichen sog. rechtsdrehenden Weinsäure erheblich mit der Temperatur, es muss

1) Casamajor. Wiedemann Beiblätter. 1879, 804.

2) Jodin, Compt. rend. 58, 613.

3) Dubrunfaut, Compt. rend. 42, 901.

also die Wärme auf die Linkswinsäure in genau demselben Grade erhöhend einwirken. Ebenso wenig nimmt die Traubensäure Drehungsvermögen an, wenn man wässrige Lösungen längere Zeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhitzt.

An die obigen Substanzen lässt sich noch der Mannit anschliessen, welcher in wässrigen Lösungen sehr schwach nach links dreht, durch Zusatz von Alkalien eine stärkere Rotation nach links, bei Gegenwart von Borax und anderen neutralen Salzen dagegen eine solche nach rechts annimmt. [Vignon¹⁾, Bouchardat²⁾, Müntz und Aubin³⁾.] Auch hier ist die Veränderung der Rotation nur eine verübergehende, sie verschwindet wieder sowie die betreffenden Stoffe aus der Lösung entfernt werden.

Wechsel der Rotationsrichtung kann endlich auftreten, wenn eine chemische Veränderung der activen Körper vorgenommen wird; es sind zahlreiche Beispiele⁴⁾ bekannt, wo die Derivate entgegengesetzt drehen wie die Muttersubstanzen. Ein neuer Fall dieser Art ist von Scheibler⁵⁾ beobachtet worden: Saccharin dreht rechts, das Natrium- und Calciumsalz desselben links. Auch wenn eine blosse Polymerisirung stattfindet, wie z. B. bei langem Erhitzen von Terpentinöl, zeigt sich die Erscheinung. In allen diesen Fällen ist aber die Veränderung der Rotation eine bleibende, und sie unterscheiden sich daher bestimmt von den oben angeführten Vorgängen.

Will man sich eine Vorstellung über die Ursache der Aenderung und schliesslichen Umkehrung des Rotationsvermögens machen, so dürfte am ehesten auf die schon von Rammelsberg⁶⁾, Pasteur⁷⁾ u. A. ausgesprochene Annahme eines schrauben- oder wendeltreppenförmigen Baues der activen Medien einzugehen sein. Diese Ansicht hat bekanntlich in der neueren Zeit eine gewichtige Unterstützung durch den von Reusch⁸⁾ und von Sohncke⁹⁾ experimentell und theoretisch gelieferten Nachweis erhalten, dass bei den drehenden Krystallen die Ablenkung der Polarisationssebene mit grosser Wahr-

¹⁾ Vignon, Ann. chim. phys. [5] 2, 433.

²⁾ Bouchardat, Compt. rend. 80, 120.

³⁾ Müntz und Aubin, Ann. chim. phys. [5] 10, 553.

⁴⁾ Landolt, Optisches Drehungsvermögen, pag. 35—37.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 2216.

⁶⁾ Rammelsberg, Diese Berichte II, 36.

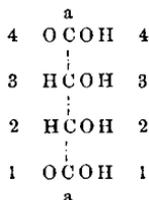
⁷⁾ Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chim. prof. en 1860. Paris 1861, pag. 27—39.

⁸⁾ Reusch, Pogg. Ann. 138, 628.

⁹⁾ Sohncke. Pogg. Ann. Erg. Bd. 8, 16. — Wied. Ann. 6, 552. — Math. Ann. 9, 504; Wied. Beiblätter 2, 494. — Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur 1879.

scheinlichkeit dadurch hervorgebracht wird, dass dieselben (z. B. Quarz) aus lauter congruenten, um einen bestimmten Winkel gegeneinander gedrehten Blättchen aufgebaut sind. Bei den activen Kohlenstoffverbindungen rührt die Drehung von der Anordnung der Atome im Molekül her und es ist eine schraubenförmige Gruppierung der ersteren auf verschiedene Weise denkbar. Man könnte annehmen, die Kohlenstoffatome (oder eine Anzahl derselben) sind zu einer graden Kette vereinigt und die seitlich an dieselben angelagerten übrigen Atome bilden Schichten, von welchen jede gegen die vorhergehende um einen gewissen Winkel gedreht ist¹⁾. Ein solches Molekül lenkt möglicherweise analog den activen Krystallen (resp. Glimmercombinationen) einen polarisirten Strahl ab, welcher in der Axe der Kohlenstoffkette hindurchgeht und zwar um so mehr, je grösser der Verschiebungswinkel der Schichten ist²⁾. Durch Gegenwart anderer inactiver Moleküle (Lösungsmittel), welche Anziehungen auf die Atome des activen aus-

1) Z. B. in der Weinsäure



soll die Atomschicht 2—2 in einer zur Axe aa senkrechten Ebene gegen die Schicht 1—1 um einen bestimmten Winkel gedreht sein. Die Schicht 3—3 gegen 2—2 um denselben Winkel u. s. w. Dann entsteht eine wendeltreppenförmige Atomgruppierung um die Kohlenstoffkette als Axe. Liegen die Atome alle in einer Ebene, wie es die obige Formel ausdrückt, so entspricht dies dem inactiven Zustand des Moleküls.

2) Wenn eine von polarisirtem Licht durchstrahlte active Flüssigkeitssäule schraubenförmige Moleküle enthält, so werden diese bei der fortwährenden Bewegung, in welcher sie sich befinden, in allen möglichen Lagen zu der Richtung des Lichtstrahles kommen. Nur diejenigen können aber die volle circularpolarisirende Wirkung äussern, bei denen die Schraubenaxe mit der Axe des Lichtstrahles zusammenfällt, die schief gegen die letztere geneigten haben einen schwächeren und die senkrecht liegenden gar keinen Einfluss. Nach der alten Grotthuss'schen Ansicht über die Elektrolyse besteht nun die erste Wirkung des Stromes auf eine leitende Flüssigkeit darin, dass sie die Moleküle in bestimmte Lagen richtet. Es wäre daher eine Aenderung der Ablenkung der Polarisationssebene zu erwarten, wenn man längs einer Schicht activer Flüssigkeit, welche zugleich Elektrolyt ist, einen galvanischen Strom hindurchgehen lässt. Ich habe den Versuch mit einer Lösung von neutralem Kaliumtartrat ausgeführt. Dieselbe befand sich in einem 2 dm Rohre, welches nahe den beiden Enden mit seitlichen Ansätzen versehen war, in die man die Elektroden eintauchte. Beim Schliessen des Stromes trat nicht die mindeste Aenderung des ursprünglichen Drehungswinkels ein. Bekanntlich hat indess Clausius (Pogg. Ann. 101, 338) schon vor längerer Zeit Einwände gegen die Grotthuss'sche Vorstellung über die Elektrolyse erhoben und eine andere Ansicht aufgestellt, bei welcher eine bestimmte Richtung der dem Strome unterworfenen Moleküle nicht gefordert wird. Der obige Versuch spricht also wenigstens nicht gegen die schraubenförmige Atomlagerung.

üben, wird die Schraube (resp. Wendeltreppe) auf oder zuge dreht und dadurch die Activität geändert. Wenn die Aufdrehung soweit gelangt, dass die seitlichen Atome alle in die gleiche Ebene zu liegen kommen, so erfolgt Inactivität und bei Fortsetzung des Vorganges Umkehrung der Drehungsrichtung. Eine solche Anschauung hat natürlich nur untergeordneten Werth, es scheint mir aber immerhin noch besser sich ein, wenn auch nur problematisches Bild zu machen, als gar keines. Wie übrigens die Sache auch sein mag, soviel ist jedenfalls sicher, dass die Erscheinung der Ab- und Zunahme der specifischen Drehung nur durch eine gewisse Verschiebbarkeit der Atomgruppierung hervorgebracht werden kann. Zu dieser relativen Veränderlichkeit der räumlichen Lage der Atome kommen dann noch die als Wärmebewegung auftretenden Atomoscillationen, welche aber mit der optischen Activität nichts zu thun haben.

Eine schraubenförmige Atomgruppierung entsteht ferner, wenn man sich gemäss der bekannten van t'Hoff'schen Hypothese über die Lagerung der Atome im Raum einen dem Typus CR_4 entsprechenden Körper so construirt denkt, dass das C-atom in der Mitte und die mit demselben verbundenen Radikale an den vier Ecken eines irregulären Tetraeders liegen. Sind nämlich diese vier Radikale ungleich, so wird jedes derselben zufolge verschiedener Anziehung in einem anderen Abstand von dem C-atom sich befinden, und eine derartige Anordnung entspricht einem irregulären Tetraeder. Solche können stets in zwei enantiomorphen Formen auftreten und ihre vier Ecken liegen entweder in einem rechts oder links gewundenen Schraubengange. Wenn die chemische Strukturformel eines Körpers mindestens ein C-atom erkennen lässt, welches mit vier unter sich verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, so darf optische Activität erwartet werden. Diese von Le Bel¹⁾ und van t'Hoff²⁾ aufgestellte Ansicht hat den grossen Vorzug, dass sie sich prüfen lässt, und in der That hat die Erfahrung gezeigt, dass keine active organische Verbindung von erforschter chemischer Constitution bekannt ist, in welcher ein solches sog. asymmetrisches C-atom fehlt. Mit Bestimmtheit ist bis heute kein einziger widersprechender Fall bekannt; der Nachweis eines activen Körpers ohne asymmetrischen Kohlenstoff würde sofort die Hypothese stürzen. Dagegen existiren zahlreiche Körper, welche asymmetrische C-atome enthalten, aber dennoch nicht mit Drehungsvermögen begabt sind: die Ursache dieser Erscheinung ist bis jetzt noch in keinem dieser Fälle aufgeklärt.

¹⁾ Le Bel. Bull. soc. chim. [2] 22, 337.

²⁾ van t'Hoff. Bull. soc. chim. [2] 23, 295. — Die Lagerung der Atome im Raum. Braunschweig 1877.

Schliesslich ist noch einer von Berthelot¹⁾ aufgestellten Ansicht zu erwähnen, welche die Activität von Atombewegungen ableitet. Nach derselben können in einem System von Atomen eine gewisse Anzahl derselben, z. B. die H-atome:

1) in der nämlichen Ebene schwingen wie die C-atome: Inactive Körper;

2) die Schwingungsebene der H-atome ist gegen die der C-atome nach rechts oder links geneigt: Rechts- und linksdrehende active Substanzen;

3) es treten zwei entgegengesetzte Schwingungen nach rechts und links gleichzeitig auf: Neutralisirte Activität.

Eine solche Hypothese lässt sich keiner weiteren Erörterung unterwerfen.

Berlin, Laborat. d. landwirthsch. Instituts.

553. Adolf Baeyer: Darstellung von Skatol aus Indigo.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. December.)

Bei Gelegenheit der Darstellung von Indol aus Indigo machte ich vor einiger Zeit die Beobachtung, dass sich daneben auch Skatol bildet. Wenn dieser Umstand auch wegen einer neuen Aehnlichkeit im Verhalten des Indigos und der Eiweissstoffe ein gewisses Interesse darbietet, so liegt doch eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes der augenblicklichen Richtung meiner Arbeiten über den Indigo fern, und ich veröffentliche daher diese Notiz nur um möglicherweise den physiologischen Chemikern, welche mit der Untersuchung des Skatols beschäftigt sind, einen Dienst zu erweisen.

Zur Darstellung des Gemenges von Indol und Skatol verfährt man zunächst so wie ich vor längerer Zeit²⁾ das Indol bereitet habe. Fein gemahlener und mit Alkohol ausgekochter³⁾ Indigo wird mit Zinn und Salzsäure so lange gekocht, bis die grüne Farbe der zuerst gebildeten Zinn-Indigoweißs Verbindung in Gelb übergegangen ist. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann noch feucht mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt und in einer metallenen Retorte⁴⁾ welche mit einem langen Kühler verbunden ist, erhitzt.

¹⁾ Berthelot. Bull. soc. chim. [2] 23, 339.

²⁾ Diese Berichte I, 17.

³⁾ Die Reinigung des Indigos ist für den vorliegenden Zweck vielleicht nicht nöthig, jedoch habe ich keine Erfahrungen darüber.