

habe, welcher beobachtet hat, dass das Nitrosopinen sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin und ein Oel spaltet. Er hat dieses Oel nicht genauer untersucht und hält es für ein Keton, während es, wie ich l. c. gezeigt habe, reines Carvacrol ist¹⁾.

Schliesslich spreche ich Hrn. K. Oehler in Offenbach, welcher mich durch Herstellung von Material in der liebenswürdigsten Weise unterstützt hat, meinen verbindlichsten Dank aus, und ebenso Hrn. Dr. Villiger, der mir mit Rath und That in gewohnter Weise hilfreich zur Seite gestanden hat.

§30. Alex Classen und Walther Löb:

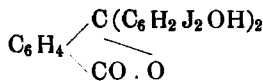
Ueber die Einwirkung von Jod auf Phenolphtaleïn.

[Aus dem anorganischen Laborat. d. Königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Bei der Wichtigkeit, welche die Jodverbindungen der Phenole für therapeutische Zwecke besitzen, ist es erklärlich, dass dieselben einem eingehenden Studium unterworfen worden sind. Von besonderer Ergiebigkeit zur Gewinnung solcher Jodderivate erwies sich die von Messinger und Vortmann²⁾ angegebene Methode, welche zu den Jodoxylverbindungen, den Analogon der Bromoxylverbindungen von Benedikt³⁾ führte. Die leichte Entstehung der Jodoxylkörper könnte die Annahme unterstützen, dass wir es hier mit einer Reaction zu thun haben, welche auf alle Körper mit Phenolgruppen anwendbar ist. Jedoch belehrte uns die Untersuchung der Jodeinwirkung auf Phenolphtaleïn und auf die dieser Verbindung nahe stehenden Oxytriphenylmethane bald eines andern. Da das Verhalten des Phenolphtaleïns dem Jod gegenüber besonders genau studirt ist, beschlossen wir, nicht länger mit einer Veröffentlichung zurückzuhalten, zumal da die entstehenden Producte nicht nur chemisches, sondern auch physiologisches Interesse beanspruchen.

Bei der Jodirung des Phenolphtaleïns, ganz gleich, nach welcher Methode dieselbe vollzogen wird, entsteht immer dasselbe Product, das Tetrajodphenolphtaleïn, eine Verbindung, welche ganz analog in ihrem Verhalten dem v. Baeyer'schen⁴⁾ Tetrabromphenolphtaleïn ist, aus welchem Grunde wir ihr die Formel geben:



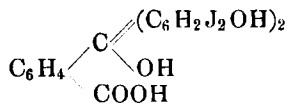
¹⁾ Vergl. darüber auch Wallach, diese Berichte 28, 1313.

²⁾ Diese Berichte 22, 2313.

³⁾ Ann. d. Chem. 199, 127.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 202, 68.

Es gelang uns aber bei einigen Reactionen zu einer, um ein Molekül Wasser reicheren Verbindung zu gelangen, die sich besonders in ihren Löslichkeitsverhältnissen von der ersten unterscheidet. Dieselbe ist nur in freiem Zustande beständig und geht bei der Berührung mit Alkali sofort in das entsprechende Salz des Tetrajodphenolphtaleins über. Alle Eigenschaften der um 1 Molekül Wasser reicheren Verbindung lassen darauf schliessen, dass sie durch Sprengung des Lactonringes unter Wasseraufnahme sich gebildet, also der Formel entspricht:



Bevor wir die Ausführung der Jodirung besprechen und die erhaltenen Verbindungen schildern, wollen wir kurz eine Uebersicht der angewandten Methoden geben.

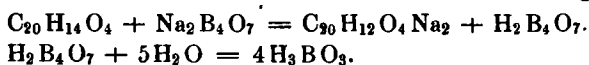
Die erste derselben in alkalischer Lösung bedarf wohl keines Commentars. Der entstandene Jodwasserstoff wird sofort als Jodnatrium fixirt, es muss also genügend Alkali vorhanden sein, um sowohl das Natronsalz des Phenolphtaleins zu bilden, als auch den freiwerdenden Jodwasserstoff zu binden. Genau so liegen die Verhältnisse bei Anwendung von Ammoniak.

Wir versuchten nun, nachdem wir gefunden, dass das Baryumsalz des Tetrajodphenolphtaleins in Wasser schwer löslich ist, unter Anwendung von Barythydrat zu jodiren. Der Versuch entsprach vollkommen unseren Erwartungen. Eine Lösung von Phenolphtalein in Barytwasser, welche sich sofort bildet, mit Jod versetzt liess alsbald das Barytsalz des Tetrajodphenolphtaleins ausfallen. Der Chemismus ist auch hier klar, er ist derselbe, wie bei Anwendung von Alkali.

Auch die Jodirung in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd gelingt bei längerem Kochen des Gemisches. Bei Anwendung von Jodsäure statt des Oxyds verläuft die Reaction in anderer, noch nicht genau festgestellter Weise, wir konnten indessen aus dem erhaltenen Product in kleiner Menge Tetrajodphenolphtalein isoliren.

Die Beobachtung, dass Phenolphtalein bei längerem Kochen sich in Boraxlösung unter Bildung des Natriumsalzes auflöst, führte zu dem Versuche Phenolphtalein in dieser Lösung zu jodiren. Die Reactionen, welche sich dabei vollziehen, wurden eingehend verfolgt, da nicht, wie wir erwarteten, das Natronsalz des Tetrajodphenolphtaleins, sondern stets direct das Tetrajodphenolphtalein resultirt. Eine Boraxlösung reagirt bekanntlich stark alkalisch, ohne dass jedoch eine Dissociation in Natriumhydrat und Borsäure stattfindet. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man zu einer Boraxlösung Jod hinzufügt, das Jod wird selbst beim Erwärmen der Lösung nicht ab-

sorbirt. Der Lösungsvorgang des Phenolphthaleins beruht also auf einer Verdrängung der Borsäure aus ihrem Natriumsalz, so dass Phenolphthalein in diesem Falle wie eine stärkere Säure fungirt.



Leichter noch als das Phenolphthalein löst sich das Tetrajodphenolphthalein in heisser Boraxlösung auf. Fügt man jedoch zu einer solchen Lösung noch freie Borsäure hinzu, so fällt das Tetrajodphenolphthalein wieder aus, während sich das borsaurige Alkali zurückbildet. Dieses eigenthümliche Verhalten, dass Tetrajodphenolphthalein unter Abspaltung von Borsäure sich in Borax enthaltendem Wasser auflöst, durch Zusatz von mehr freier Borsäure aber wieder gefällt wird, giebt die Erklärung für die Erscheinungen bei der Jodirung. Bei Zusatz von Jod zu der rothen Lösung des Phenolphthaleins in mit Borax versetztem Wasser schlägt die Farbe zuerst in Blau um, der Lösungsfarbe des Natriumsalzes des Tetrajodphenolphthaleins; diese verschwindet und es beginnt die Abscheidung des freien Tetrajodphenolphthaleins. Die Ausscheidung der Verbindung beruht auf der reichlichen Bildung von Borsäure, welche durch die Umsetzung mit der abgespaltenen Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird.

Ersetzt man den Borax durch andere alkalisch reagirende Salze, wie durch Natriumphosphat oder Natriumpyrophosphat, so tritt dieselbe Erscheinung zu Tage. Das Phenolphthalein löst sich mit der rothen Farbe des Natronsalzes auf, bei der Jodirung erhält man jedoch als Endproduct das freie Tetrajodphenolphthalein. Auch der chemische Vorgang ist ein ganz analoger, nur wird bei Anwendung von phosphorsaurem Natron keine Säure frei, sondern es bilden sich die primären oder secundären Salze Na_2HPO_4 resp. NaH_2PO_4 ; erst die entstehende Jodwasserstoffsäure setzt die Phosphorsäure in Freiheit, welche dann die sofortige Abscheidung des Tetrajodphenolphthaleins veranlasst.

Als letzte der angewandten Methoden ist noch die mittels des elektrischen Stromes zu erwähnen, welche principiell der in alkalischer Lösung gleich ist; eine mit Jodkali versetzte alkalische Phenolphthaleinlösung giebt bei der Elektrolyse glatt Tetrajodphenolphthalein.

I. Jodirung in alkalischer Lösung.

6 g Phenolphthalein werden in 100 ccm Wasser, dem 8 g Natriumhydrat zugesetzt sind, gelöst und bei Zimmertemperatur eine Lösung von 20 g Jod (8 Atome) und 20 g Jodkali in 100 ccm Wasser zugesetzt. Dabei geht die rothe Farbe allmählich in eine blaue über, die bei beendigtem Jodzusatze einer gelbbraunen gewichen ist. Die Lösung bleibt während der Operation vollkommen klar. Säuert man nun bei Zimmertemperatur stark an, so geseht die Flüssigkeit zu einem

Brei von Tetrajodphenolphthalein, welches nach dem Filtriren und Auswaschen zur Reinigung wieder in Natronlauge gelöst wird. Nach abermaligem Fällen wird der Niederschlag in Wasser suspendirt und ein Dampfstrom hindurchgeschickt. Durch diese letzte Operation wird bewirkt, dass der Niederschlag aus der voluminösen Beschaffenheit in eine schwerkörnige übergeht, welche leichtes Filtriren und Auswaschen ermöglicht. Das so gewonnene Product stellt ein amorphes, fast weisses Pulver dar, das ohne zu schmelzen bei ca. 220° sich unter starker Jodentwicklung zersetzt. Es löst sich leicht in Alkalien, mit denen es Stunden lang ohne jede Veränderung gekocht werden kann, ist unlöslich in Wasser und Säuren, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig, Chloroform und Aether. Starke Schwefel- und Salpetersäure zersetzen es beim Kochen unter reichlicher Jodabgabe.

Die Analysen bestätigen die Formel $C_{20}H_{10}O_4J_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 29.27, H 1.22, J 61.70.

Gef. » » 29.23, » 1.61, » 61.73.

In krystallinischer Form lässt sich das Tetrajodphenolphthalein auf folgende Weise gewinnen. Man löst das amorphe Product in alkoholischer Natronlauge und fällt in der Siedehitze mit alkoholischer Salzsäure; beim Erkalten scheidet sich dann die Substanz in körnigen Kryställchen von schwach-gelber Farbe ab.

Wie schon v. Baeyer¹⁾ bei dem Phenolphthalein gefunden hatte, dass die rothe Lösung des Natronsalzes bei starkem Ueberschuss von Alkali unter Sprengung der Anhydridbildung verschwindet, so kann man auch das blaue Natronsalz des Tetrajodphenolphthaleins durch Behandeln mit Alkali in das farblose Salz der entsprechenden Carbinolcarbonsäure überführen.

Fügt man zu einer stark alkalischen Lösung des Tetrajodphenolphthaleins, welche bis auf -5° gekühlt ist, unter fortwährender starker Abkühlung Salzsäure, deren Temperatur ebenfalls unter 0° liegt, so scheidet sich ein gelblich-brauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf Thontellern, Aufnehmen mit Chloroform und Fällen mit Ligroin im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Wie die Analyse ergab, liegt in diesem Körper die freie Tetrajodphenolphthaleincarbinolcarbonsäure vor, er unterscheidet sich also von dem erst beschriebenen Körper nur durch 1 Mol. Wasser. Am charakteristischsten ist der Unterschied in der Löslichkeit gegenüber Chloroform und Aether, in denen sich die Säure sehr leicht löst. In Natronlauge löst sie sich mit blauer Farbe und liefert beim Fällen mit Säuren ohne Abkühlung das erst beschriebene Tetrajodphenolphthalein. Ebenso geht sie beim Erwärmen auf 100° in letztgenannte Verbindung über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 202, 68.

Der Säure kommt die oben gegebene Formel $C_{20}H_{12}O_5J_4$ zu.

Analyse: Ber. Procente: C 28.64, H 1.43, J 60.38.

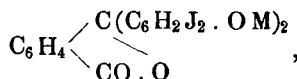
Gef. » » 28.41, » 1.67, » 60.51.

Das Tetrajodphenolphtaleïn besitzt die Fähigkeit, leicht isolirbare Salze zu bilden, von denen die meisten genauer untersucht worden sind. Die Beschreibung derselben lassen wir den anderen Darstellungsweisen des Tetrajodphenolphtaleïns vorangehen, weil manche Methode auf den Eigenschaften dieser Salze basirt.

Salze des Tetrajodphenolphtaleïns.

Sämmtliche Salze sind amorph, aber sehr beständig; nur die Alkalisalze werden langsam beim Liegen an der Luft durch die Kohlensäure zersetzt.

Die Alkalisalze, von denen das Natrium-, Kalium- und Lithiumsalz dargestellt sind, werden gewonnen durch directes Eindampfen der genau neutralen Lösung des Tetrajodphenolphtaleïns in der entsprechenden Lauge. Das Natrium- und Kaliumsalz stellen rein blaue, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar, während das Lithiumsalz mehr blaugrün erscheint, sonst aber den erstgenannten Salzen im Verhalten gleich ist. Sie besitzen die normale Zusammensetzung



sodass das Tetrajodphenolphtaleïn wie eine zweibasische Säure fungirt, welche Kohlensäure in der Wärme aus deren Salzen verdrängt; in der Kälte, wie schon angedeutet, ist das Verhalten das umgekehrte. Man kann durch Einleiten von Kohlensäure in eine kalte Lösung der beschriebenen Alkalisalze das Tetrajodphenolphtaleïn in Freiheit setzen. Zu erwähnen ist noch die Eigenschaft der Alkalisalze trotz ihrer grossen Wasserlöslichkeit durch wässrige Lösungen der meisten anorganischen Salze, wie Kochsalz, Salmiak etc. gefällt zu werden.

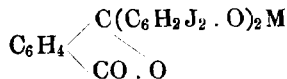
Die Angabe, dass die Alkalisalze blau gefärbt sind, bezieht sich nicht auf die wasserfreien Verbindungen; diese sind, durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gewonnen, hellbraune Substanzen, welche schon auf dem Filter durch Wasseraufnahme sich blau färben; und zwar ist die Nuance des Farbentons abhängig von der aufgenommenen Menge Wassers, welches nicht in bestimmtem Verhältniss gebunden wird, sondern mit der Temperatur, der Feuchtigkeit der Luft u. s. w. variirt.

Nicht isolirbar ist das Ammoniumsalz, weil das Tetrajodphenolphtaleïn sich im Gegensatz zum Phenolphtaleïn nur wenig in Ammoniak löst und die in der Wärme gewonnene Lösung beim Abkühlen bereits die freie Verbindung ausfallen lässt. Beim völligen Ein-

dampfen einer solchen Lösung resultirt nur reines Tetrajodphenol phtaleïn.

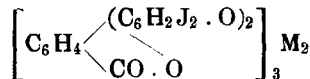
Sämmtliche anderen Salze wurden durch Umsetzung der neutralen Lösung des Natronsalzes mit wässrigen Lösungen der Metallsalze gewonnen.

Die Erdalkalisalze, von denen das Calcium- und Baryumsalz dargestellt wurden, stellen graublaue, in heissem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht lösliche Pulver dar; sie haben die Zusammensetzung



Das Zink-, Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Blei- und Quecksilbersalz sind sich äusserlich sehr ähnliche, hellbraune, völlig unlösliche, gegen Licht, Feuchtigkeit und Luft beständige Pulver und entsprechen in ihrer Constitution den Erdalkalisalzen.

Das Eisenoxyd-, Manganoxyd-, Wismuth- und Aluminiumsalz, gleichfalls braune Pulver, letzteres von etwas dunklerer Nuance, sind im Verhalten den erst genannten Salzen gleich. Hier führten die Analysen zu der Zusammensetzung



Zur Umsetzung empfiehlt sich bei der Darstellung dieser Salze nicht die Anwendung der Nitate, da leicht Oxydationserscheinungen eintreten.

II. Jodirung in ammoniakalischer Lösung.

Dieselbe findet genau, wie die unter I beschriebene Operation statt; jedoch beginnt bei der Unbeständigkeit des Ammoniumsalzes sofort die Abscheidung des Tetrajodphenolphtaleïns, welche nach beendigter Reaction durch Säurezusatz vervollständigt wird.

III. Jodirung in Barytwasser.

Phenolphtaleïn löst sich leicht in Barytwasser. In einer solchen, in der Hitze dargestellten Lösung, welche die berechnete Menge an Barythydrat enthält, ruft der Zusatz von Jod sofort die Abscheidung des blaugrauen Baryumsalzes hervor; nach dem Abfiltriren und Auswaschen ist dasselbe sofort rein.

IV. Jodirung in alkoholischer Lösung.

Werden 5 g Phenolphtaleïn mit 15 g Jod und 40 g Quecksilberoxyd in 100 ccm Alkohol eine Stunde gekocht, so hat sich nach dem Abkühlen der Lösung auf dem rückständigen Quecksilberoxyd ein schwerer hellbrauner Niederschlag gelagert, der sich mit intensiv blauer Farbe in Natronlauge löst. Der mit Säuren gefällte, mit Jodkali und Essigsäure zur Entfernung der Quecksilbersalze digerirte

Niederschlag erwies sich nach der Reinigung durch Eigenschaften und Analyse als Tetrajodphenolphtaleïn.

V. Jodirung in Boraxlösung.

5 g Phenolphtaleïn werden in 200 ccm Wasser, dem 20 g Borax zugesetzt sind, durch anhaltendes Kochen gelöst. In die heisse Lösung lässt man tropfenweise 15 g Jod in Jodkali enthaltendem Wasser von Zimmertemperatur unter constantem Umschütteln einfließen. Die tiefrothe Phenolphtaleïnlösung geht allmählich in die tiefblaue des Tetrajodphenolphtaleïns über. Durch die freie Borsäure, wie oben bereits hervorgehoben, wird das gebildete Natronsalz wieder zersetzt. Die blaue Farbe verschwindet bei weiterem Jodzusatz; es beginnt ein hellgelber Niederschlag sich auszuschleiden; sobald die Lösung die Jodfarbe behält, ist die Reaction beendet. Der Niederschlag von Tetrajodphenolphtaleïn ist von ausserordentlicher Feinheit und lässt sich schwer filtriren, fügt man jedoch einige Tropfen rauchender Salzsäure hinzu, so ballt sich der Niederschlag, wie Chlorsilber beim Kochen, zusammen und lässt sich leicht bearbeiten. Filtriren und Auswaschen genügen, um die Substanz in analysenreinem Zustande zu gewinnen. Wendet man statt Borax phosphorsaure oder pyrophosphorsaure Alkalisalze an, so ist die Ausführung der Operation ganz die entsprechende, sodass wir auf eine genauere Beschreibung verzichten können. Ebenso machen die obigen Angaben über Jodirung unter Anwendung des elektrischen Stromes eine genauere Auseinandersetzung hier überflüssig.

Wie so viele Jod enthaltende Körper ist auch das Tetrajodphenolphtaleïn und seine Salze in seinem Verhalten dem lebenden Organismus gegenüber äusserst interessant, da hier eine Klasse stark antiseptischer Substanzen vorliegt. Bei dem vollständigen Dunkel, welches noch über das Zustandekommen einer antiseptischen Wirkung, über die chemischen Reactionen, die sich dabei vollziehen, herrscht, schien es wünschenswerth, durch eingehende Untersuchungen von Fachleuten die physiologische Wirkung feststellen zu lassen. Durch die bereitwillige Uebernahme solcher Arbeiten haben uns die HH. Binz in Bonn, Zuntz und Frank in Berlin, und viele andere zu tiefem Dank verpflichtet. Wenn, wie aus den Originalarbeiten¹⁾ zu ersehen, ein abschliessendes Urtheil in der kurzen Zeit nicht resultiren konnte, so kann man doch für das Tetrajodphenolphtaleïn und seine Salze schon ungefähr die Richtung des Weges erkennen, welcher zu der Lösung der Frage führt: Worin besteht die antiseptische Wirkung.

¹⁾ C. Binz, Fortschritte der Medizin, Juli 1895. Zuntz und Frank, Dermatol. Zeitschrift, Juli 1895. Lieven, Münch. med. Zeitschrift, Heft 22, 1895. Kruse, Bonn, Privatmittheilung.

In erster Linie waren es bakteriologische Untersuchungen von verschiedensten Seiten, die bei dem Natronsalz des Tetrajodphenolphtaleins — andere Salze sind bisher noch nicht in den Kreis eingehender Untersuchungen gezogen worden — eine stark entwicklungshemmende Wirkung gegenüber pathogenen Bakterien im Reagensglase erkennen liessen. Das Tetrajodphenolphtalein zeigt im Reagensglas so gut wie keine antibakteriellen Eigenschaften, wohl aber in seiner Anwendung auf den lebenden Organismus. Es handelt sich bei diesen am Thiere gemachten Versuchen wesentlich um Wundbehandlung und die den Verlauf einer Wundheilung störenden Factoren, die Eiterkokken. Die Antwort auf die Frage nach der Ursache der Wirkung des Tetrajodphenolphtaleins im Organismus ist die, dass durch die alkalisch reagirenden Säfte des Organismus successive das aufgestreute, indifferente Pulver in das lösliche, wirksame Natronsalz übergeführt wird und als solches in den Säftestrom übergeht. Ist so die Nutzbarmachung des unlöslichen Pulvers durch den Organismus klar gestellt, so drängt sich als zweite, wichtigere Frage die auf, worauf die antiseptische Eigenschaft des Natronsalzes beruhe. Versuche mit Phenolphtalein ergaben ein vollständiges Fehlen irgend wie bemerkenswerther antiseptischer Eigenschaften, also konnte erst durch den Eintritt der vier Jodatome dem Molekül die antiseptische Kraft gegeben worden sein.

Zur Erledigung der Frage, ob das Molekül als ganzes, chemisches Individuum der Träger dieser Eigenschaften sei, oder durch Abspaltung von Jod und andere Reactionen im Organismus erst wirksam werde, wurde der Körper, sowohl innerlich wie subcutan eingegeben, auf seinem Wege durch den Organismus verfolgt. Das Resultat war, dass das Tetrajodphenolphtalein unzersetzt den Körper verlässt und aus den Abgängen wieder isolirt werden konnte, ein Verhalten, das durch seine oben erwähnte Beständigkeit gegen Alkalien erklärlich ist.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die antiseptische Wirkung dem Molekül als einem Ganzen eigen ist, dass nicht, wie so häufig bei Jodproducten angenommen wird, Jodabspaltung die antiseptische Wirkung bedingt. Wenn das Jodoform, wie durch die grundlegenden Versuche von Binz¹⁾ zuerst nachgewiesen, in Berührung mit dem lebenden Organismus Jod frei werden lässt, so spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es wohl seine toxischen Eigenschaften dem freien Jod verdankt, dass seine antiseptischen Eigenschaften andere Ursachen haben, eine Anschauung, welche schon von einigen Forschern ausgesprochen ist; höchst wahrscheinlich sind es erst die Zersetzungsproducte des Jodoforms, wasserlösliche Jodverbindungen der Eiweisskörper, welchen die antiseptische Wirkung zukommt²⁾. Ob

¹⁾ Arch. f. exper. Path. und Pharmak. 8, 309, und 13, 113.

²⁾ Behring, Bekämpfung der Infectionskrankheiten, S. 104.

das Tetrajodphenolphtaleïn als solches oder durch Eingehen lockerer Verbindungen mit dem Eiweiss den Nährboden für die Bakterien verdirbt, ist noch eine offene Frage. Jedenfalls scheint es vorläufig unmöglich, eine einheitliche Grundlage für die Art der antiseptischen Wirkung verschiedener Verbindungen zu geben. Ausschlaggebend ist jedesmal die Constitution des Moleküls, seine Zersetzlichkeit u. s. w. Es besteht mithin ein scharfer Unterschied zwischen Substanzen, deren Zersetzungsproducte mit andern Körpern, wie es bei dem Jodoform der Fall ist, erst die antiseptische Wirkung entfalten, und solchen, die, wie das Tetrajodphenolphtaleïn, als ganzes, unzersetztes Molekül wirken.

Aachen, 20. Juni 1895.

331. L. Marchlewski: Ueber Racemie.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Unter obigem Titel brachte Wallach in Gestalt eines Anhanges an seine 34. Abhandlung¹⁾ über Terpene und ätherische Oele eine interessante Zusammenstellung seiner Untersuchungen über die Aenderungen physikalischer Eigenschaften racemischer Verbindungen im Verhältniss zu ihren optisch-activen Componenten.

Unter anderm befindet sich auch in dem erwähnten Aufsatz ein Bericht über Versuche von Liebisch, welche sich mit dem Studium der Volumverhältnisse racemischer Formen im Vergleich mit denen ihrer Componenten beschäftigen.

Die Versuche führten den Genannten zu dem Schluss, dass in den meisten Fällen die Vereinigung von optisch Isomeren zu einer krystallisirten Verbindung unter Contraction stattfindet.

Im Falle der Traubensäure beispielsweise beträgt die Contraction nahezu 1 pCt.

Ich erlaube mir in Erinnerung zu rufen, dass ich ähnliche Versuche bereits im Jahre 1892 ausführte, und dass ich an Hand des Studiums der specifischen Volumina wässriger Weinsäure- und Traubensäurelösungen zum Schluss kam, dass die Bildung von Traubensäuremolekeln in concentrirten Lösungen von einer Contraction begleitet ist. In der diesbezüglichen Abhandlung²⁾ heisst es wörtlich: »... es wurden die specifischen Gewichte resp. Volume einer 10.666 procentigen und 14.018 procentigen Weinsäurelösung ermittelt und mit der

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 134.

²⁾ Diese Berichte 25, 1561.