

## Mittheilungen.

### 162. J. A. Le Bel: Asymmetrischer Stickstoff.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung am 26. März  
von Hrn. P. Jacobson.)

In seiner ersten Abhandlung über den asymmetrischen Stickstoff (diese Berichte **32**, 560) erwähnte Hr. Marckwald, dass er Pilz-Culturen an einem Chlorid des Isobutyläthylmethylpropylammoniums vorgenommen hätte, ohne, wie ich, eine Drehung beobachten zu können. Da der Verfasser sich die Aufgabe gestellt hatte, meine Culturversuche zu prüfen, so war er verpflichtet, bei der Bereitung der quaternären Ammoniumbase die Radicale in derselben Ordnung einzusetzen wie ich; statt dessen setzt er Propyl zuletzt ein, während ich mit Methyl geendet hatte; er nimmt also von vornherein an, dass die Ordnung keinen Einfluss haben kann. Nun ist aber hier das Gegentheil der Fall; denn ich habe zwei chemische Isomere  $\alpha$  und  $\beta$  gehabt, während Hr. Marckwald nur  $\beta$  bekam. Der Schmelzpunkt seines Platindoppelsalzes  $236^{\circ}$  stimmt nämlich fast genau mit der Zahl  $233^{\circ}$  (uncorr.), die ich fand, als ich das weniger lösliche  $\beta$ -Platinsalz durch zwei Krystallisationen von  $\alpha$  befreite. Übrigens habe ich ein kleines Quantum von Marckwald's Ammoniumchlorid bereitet (also indem Propyl zuletzt eingefügt wurde), und die mikroskopische Untersuchung des Platindoppelsalzes bestätigte, dass es fast nur  $\beta$ -Isomeres enthielt.

Da nun die Cultur auf dem  $\beta$ -Chlorid weit schwieriger ist als auf  $\alpha$ , so hat die abgeänderte Ordnung bei dem Misserfolg die Hauptrolle gespielt.

Die Schwierigkeiten, die ich selbst bei der Cultur empfunden habe, waren ebenfalls durch die Anwesenheit einer zu grossen Quantität des  $\beta$ -Chlorids verursacht; nun habe ich eine Methode angegeben, nach welcher man sicher Lösungen bekommt, die reich genug an  $\alpha$ -Chlorid sind und sich leicht cultiviren lassen; endlich ist es mir auch gelungen, auf dem  $\beta$ -Chlorid selbst zu cultiviren, und dadurch ist die Frage erledigt. Da nun Hr. Marckwald behauptet, ich hätte seinen Angaben nichts entgegengestellt, so will ich folgende Charaktere nochmals angeben:

1. Die Doppelsalze von  $\alpha$  sind löslicher als die von  $\beta$ .
2. Das  $\alpha$ -Chlorid verzehrt sich viel leichter durch Pilze als  $\beta$ .
3. Nach Einwirkung von *Penicillium* bleibt von  $\alpha$  der linksdrehende Antipode übrig und von  $\beta$  der rechtsdrehende.

4. Lässt man auf die Mischung von activem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid Salzsäure einwirken, so wird das  $\alpha$ -Chlorid racemisirt, während das  $\beta$ -Chlorid seine Drehung nach rechts behält.

Da es sich um Isomerie handelte, konnte ich auch nur auf physikalische Eigenschaften den Schwerpunkt meiner Veröffentlichungen legen, und ich hielt es nicht für nothwendig zu beweisen, dass, wenn Methyljodid auf Isobutylpropyläthylamin reagirt, das Product der Reaction aus dem Jodid von Isobutylpropyläthylmethylammonium besteht; es sei jedoch erwähnt, dass ich die Platin- und Gold-Combinationen herstellte mit Bestimmung des Metallgehalts, und dass ich im Allgemeinen bei jeder Base das Platin im Doppelsalze bestimme, wobei ich nur solche mit weniger als 0.002 Abweichung von der Theorie für gut halte. Die Krystallform des Isobutylpropylamin-Platinchlorids, von welcher in Hr. Marckwald's zweiter Veröffentlichung die Rede ist, findet sich unter den anderen Platindoppelsalzen von secundären Aminen in der Zeitschrift für Krystallographie 1899, S. 64 beschrieben.

In seiner zweiten Abhandlung (diese Berichte 32, 3508) benachrichtigte Hr. Marckwald das Publicum, er habe von der Wiederholung meiner Versuche abgesehen, behauptet jedoch, dieselben seien nicht beweisend; ich kann diese Ansicht nicht gelten lassen und zwar aus folgenden Gründen:

1. Stammt die Drehung, die ich beobachtet habe, nicht von asymmetrischem Stickstoff, so muss sie unbedingt von einem asymmetrischen Kohlenstoff herkommen; ein solcher kann sich jedoch bei gesättigten Körpern nur durch theilweise Oxydation bilden. Es ist aber bekannt, dass Schimmelpilze und speciell *Penicillium glaucum*, das man so oft benutzt hat, das Molekül vollständig verzehren, niemals aber, wie es Bacterien öfters thun, intermediäre Oxydationsproducte herstellen.

2. Wenn durch theilweise Oxydation aus einem der Radicale, z. B. aus Isobutyl, ein asymmetrischer Kohlenstoff entstehen könnte, so müsste derselbe sich jedes Mal bilden, wenn man auf Basen cultivirt, welche dieses Radical Isobutyl enthalten; nun haben ich und Andere auf vielen Isobutylbasen cultivirt, und eine Drehung ist nur beobachtet worden, wenn Isobutyl von drei anderen, unter sich verschiedenen Radicalen begleitet war.

3. Die chemische Isomerie der Chloride  $\alpha$  und  $\beta$  erhält sich in den Platindoppelsalzen und beide lassen sich vortrefflich mikroskopisch charakterisiren. Das  $\alpha$ -Salz ist streng monosymmetrisch, also ohne Doppelbrechung, und giebt Riffe von blassen Krystallen mit Octaëderflächen, aber immer flach ausgebildet, mit Tendenz zur Abrundung der Kanten, oft auch quadratische und hexagonale Gitter. Das  $\beta$ -Platinchlorid giebt Octaëder, die sehr regelmässig aussehen, in

der That aber orthorhombisch sind, mit dem Axenverhältniss  $a : b : c = 0.996 : 1 : 0.992$ . Obgleich der Krystall beinahe monosymmetrisch ist, so kann man mit guten Nikol-Prismen die Doppelbrechung immer beobachten; die Octaëder bestehen nämlich aus drei verschiedenen Krystallen, und diese eigenthümliche Structur kennzeichnet das  $\beta$ -Isomere sehr scharf. Nun war es ganz leicht, zu constatiren, dass nach der Cultur kein neues Platindoppelchlorid erscheint; denn Gyps und andere Salze, die man zugesetzt hatte, unterscheiden sich durch ihre Farbe und ihre üblichen Facies. Die Genauigkeit der mikroskopischen Prüfung ist nach Einwirkung von Quecksilberchlorid auf obige  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chloride ersichtlich, denn obgleich der Platingehalt noch ganz der theoretische bleibt, unterscheidet man in der letzten Mutterlauge lange, doppeltbrechende Nadeln, welche wahrscheinlich von einem Oxydationsproduct herkommen; die Anwesenheit dieses Körpers bemerkte ich zuerst dadurch, dass die Cultur ganz unmöglich geworden war.

4. Schon im Jahre 1891 (Compt. rend. 112, 724) gab ich an, dass, wenn man aus activem Chlorid das Oxyd bereitet (ohne Erwärmung durch Silberoxyd) oder wenn man die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid herstellt, die Drehung schwindet; käme dieselbe von einem asymmetrischen Kohlenstoff, so würde sie gewiss nicht bei so sanften Reactionen zu Grunde gehen, denn unter den vielen Reactionen über asymmetrische Kohlenstoffe hat man solches Verschwinden niemals beobachtet.

Schluss. Ich glaube daraus schliessen zu dürfen, dass man die Culturmethode nicht verwerfen soll; denn es ist nicht immer möglich, krystallinische Verbindungen mit optisch activen Stoffen herzustellen. Die Praxis der Cultur ist im Allgemeinen sehr leicht; da jedoch, wie beim  $\beta$ -Chlorid, bedeutende Schwierigkeiten entstehen können, so will ich über die Culturmethoden einige Vorschriften mittheilen. Zuerst muss der Procentgehalt, bei welchem der Pilz am besten wächst, bestimmt werden; nun geschieht es öfters, dass der Pilz ein ziemlich bedeutendes und anscheinend gesundes Mycelium ausbildet, ohne die Substanz, die man in optische Antipoden zu trennen sucht, anzugreifen; man hüte sich, daraus zu schliessen, der Körper sei nicht asymmetrisch! Ist die Substanz absolut rein, so bleibt die Verdünnung, bei welcher man cultiviren kann, beständig, aber die geringsten Spuren von Empyreumen oder aldehydartigen Körpern, die man garnicht mehr nachweisen kann, genügen, um die Cultur zu stören. Die Verdünnung muss nun vergrößert werden, und man wird oft später beobachten, dass, wenn die Gifte beseitigt sind, die Cultur bei ungemein grösserer Concentration gelingt. Man muss also bei der Gewinnung der Substanz Manipulationen vermeiden, bei welchen Oxydation oder Production von Giften stattfindet;  $PbCl_2$  schadet nicht, Chlorsilber ist nur mit Vorsicht und während kurzer Zeit zu verwenden, Queck-

silberchlorid muss ganz ausgeschlossen werden. Man halte die Lösung mit Salzsäure sauer, jedoch nur soviel, dass blaues Lakmus sichtbar sich röthet, und benutze als Aussaat Sporen von *Penicillium glaucum*, das man in demselben Raum auf reinen Fruchtsäften cultivirt. Eine Temperatur von 15—20° ist vortheilhaft, weil Parasiten bei grösserer Wärme sich leichter entwickeln. Von Sterilisiren durch die Wärme und Cultiviren in geschlossenem Raum liess ich ab, weil man die Substanz beständig untersuchen und bearbeiten muss, und weil ich mehrmals während der Cultur beobachtete, dass die Luft neue Sporen gebracht hatte, die besser wuchsen als der schon entwickelte Pilz.

Wird der Pilz grau und geht die Cultur zu Grunde, wie es bei Marckwald und bei mir nur zu oft geschehen, so lasse man von dem Unternehmen nicht ab, denn die Ursache ist meist eine Krankheit des Pilzes, welche von parasitischen Bacterien herkommt (de Seynes). Das *Penicillium* lebt dann nur noch von dem zugegebenen Liebigextract und ist nicht mehr fähig, eine Trennung zu bewirken. H. Tanret, dem Aehnliches begegnete, setzte Silberblättchen in die Flüssigkeit; ich fand in der That dadurch eine gewisse Verbesserung und bemerkte, dass sich das Silbersalz vorzugsweise auf den Bacterien ansetzt, ebenso wie Methylenblau. Ich liess jedoch wieder vom Silberzusatz ab, und sobald die grau gewordene Cultur nicht mehr wachsen wollte, filtrirte ich mit Thierkohle und dann mit zerriebenem Thon. Dadurch wird es möglich, nach Zusatz von etwas Liebigextract von Neuem zu cultiviren. Drei bis vier Versuche waren nothwendig, um schliesslich beim  $\beta$ -Chlorid grüne Culturen und Drehung zu bekommen. Auch mit Isobutylpropyläthylamyl- und mit Aethylpropylamylmethylammonium-Chloriden wurden dieselben Schwierigkeiten dadurch glücklich überwunden. Wenn man einmal weiss, wie die Substanz der verdorbenen Culturen wieder brauchbar gemacht werden kann, so wird man allerdings etwas langsam, aber nicht mit zu grosser Arbeit das Ziel erreichen.

### 163. Ossian Aschan: Ueber Camphan.

(Eingegangen am 5. April.)

Eine im letzten Hefte dieser Zeitschrift publicirte<sup>1)</sup> Arbeit von F. W. Semmler über Borneol und Isoborneol berührt in einigen Punkten ein von mir in der letzten Zeit bearbeitetes Gebiet, weshalb ich mir erlaube, folgende vorläufige Mittheilung zu machen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 774.