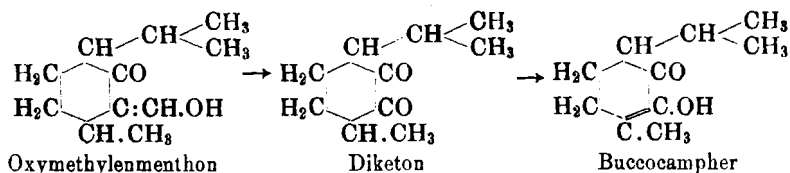


Vollenden lässt sich diese Invertirung auf verschiedene Weise, so durch saure und alkalische Lösungen. Wir erhielten nunmehr ein Product vom Sdp.₁₄ = 105–115°, welches in der Vorlage erstarrte und nicht die chemischen Reactionen der Martine'schen Verbindung zeigte. Die Krystalle wurden abgesaugt, zeigten den Schmp. 84° und gaben mit Buccocampher verschmolzen keine Depression. Die geringsten Spuren des synthetischen Productes, mit Eisenchlorid zusammengebracht, gaben dieselbe intensive Farbreaction des Buccocampfers, so dass ein Zweifel an der Identität beider Verbindungen nicht besteht. Wir haben bei dieser Synthese folgende Reaction:



Noch bessere Ausbeuten an Buccocampher erhielten wir, wenn die Oxydation des Oxymethylenmenthons mit Ozon bei Gegenwart von Wasser vorgenommen wurde; die hierbei entstehenden Säuren invertiren gleichzeitig das primär entstehende Diketon; man darf aber die Einwirkung des Ozons nicht zu lange andauern lassen, da sonst weitergehende Oxydation erfolgt.

Für das Oxymethylenmenthon beobachteten wir: Sdp.₁₁ = 120°, $d_{20} = 0.994$, $n_D = 1.49668$, M.-R. = 53.6 (ber. für einen Ketoalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = 52.03$, für einen Dialkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = 52.89$).

Berlin, 10. März 1906.

168. W. Manchot: Notiz über die Verbrennung des Cadmiums.

(Eingegangen am 15. März 1906.)

Man nimmt gewöhnlich an, dass der braune Rauch, der sich beim Verbrennen des Cadmiums entwickelt, nichts weiter als Cadmiumoxyd sei. Jedoch kann man sich leicht überzeugen, dass derselbe zugleich Cadmiumsuperoxyd enthält. Am besten gelingt der Versuch, wenn man auf das geschmolzene Metall eine kleine Stichflamme richtet und den Rauch in einem Becherglas auffängt. Giebt man jetzt angesäuertes Jodkalium in das Glas, so tritt augenblicklich Blaufärbung ein. Wesentlich ist es, bei möglichst niedriger Temperatur zu verbrennen; hat sich das Metall bereits mit einer Oxydschicht überzogen, so misslingt der Versuch, weil man zu stark erhitzen muss, um die Rauchentwicklung in Gang zu bringen. In diesem Fall kann man sogar

beobachten, dass eine bereits angebläute Jodwasserstoff-Lösung wieder entfärbt wird, da mit dem Oxyd Metall destillirt. Das Cadmium schliesst sich in diesem Verhalten den Alkalimetallen und dem Magnesium¹⁾ an.

169. W. Marckwald und R. Meth:

Ueber optisch-active Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin:
vorgetragen in der Sitzung von W. Marckwald.]

(Eingegangen am 13. März 1906.)

Wenn die räumliche Lage der Atome im Molekül einer Verbindung derartig ist, dass keine Symmetrieebene vorhanden ist, so müssen zwei Verbindungen existiren, deren Raumformeln nicht congruente Spiegelbilder von einander sind. Solche Verbindungen werden sich, wie Pasteur zuerst erkannte, von einander durch enantiomorphe Krystallform und entgegengesetzte optische Activität unterscheiden können. Die Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bilden gewissermassen einen Specialfall solcher Verbindungen.

Der von Maquenne und Tanret aus den Piniten und dem Quebrachit durch Abspaltung einer Methylgruppe gewonnene *d*- und *l*-Inosit stellt den ersten und bisher einzigen Fall von optischer Activität einer Verbindung ohne asymmetrisches Atom dar. Diese Kohlenhydrate sind bekanntlich structurell als Hexaoxycykhexane aufzufassen. Ihre Raumformel hat Bouveault²⁾ durch die räumlich zu denkenden Formeln:

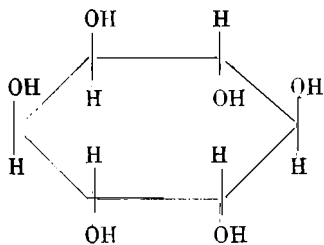


Fig. I.

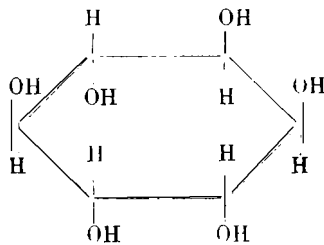


Fig. II.

¹⁾ Engler und Weissberg, Krit. Studien über die Vorgänge der Autoxydation (Vieweg 1904).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 144 [1894].