

## 506. Iwan Ostromisslensky: Untersuchungen im Gebiete der Spiegelbildisomerie.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemisch. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]  
(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

### Über die kristallographische Trennungsmethode der optischen Antipoden.

Die Pasteursche Trennungsmethode der optischen Antipoden durch »Aussuchen« erwies sich, auch nach Gernez' Arbeiten, als erweiterungsfähig. Dabei ergab sich, daß die übersättigten Lösungen der *rechts-links*-Konglomerate beim Einimpfen mit verschiedenen, zu der aufgelösten Substanz im Verhältnis des Iso- bzw. Isodimorphismus stehenden Stoffe ausschließlich die eine Antipode ausscheiden. Diese Trennung der optischen Antipoden gelingt ebenso leicht, auch, wenn der gewählte Impfstoff kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Dementsprechend ist die vorliegende Abhandlung in zwei Teile getrennt. Einige sowohl theoretisch als auch praktisch nicht uninteressante Schlußfolgerungen sind am Ende der Abhandlung zusammengestellt.

Trennung der optischen Antipoden beim Impfen von übersättigten Lösungen der *d,l*-Konglomerate mit Kryställchen der optisch-aktiven Stoffe.

1. *d,l*-Natriumammonium-Tartrat und Asparagin: Die übersättigten Lösungen von *d,l*- $\text{Na}(\text{NH}_4)$ -Tartrat krystallisieren beim Einimpfen von Krystallpulver des *links*-Asparagins sofort aus; das aus geschiedene Salz stellt das reine *rechts*-Tartrat mit dem spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 30.94^\circ$  dar. Das Asparagin gehört ebenso wie das Natriumammoniumtartrat zur Klasse 312, d. h. der Hemiedrie des rhombischen Systems an. Nach Ostwalds Diagnose<sup>1)</sup> sind diese Stoffe mit einander isomorph. Bekanntlich fand Gernez<sup>2)</sup> im Jahre 1866, daß die übersättigten Lösungen des *rechts*- $\text{Na}(\text{NH}_4)$ -Tartrates beim Animpfen mit *links*-Salz nicht auskrystallisieren. Die Gernezschen Beobachtungen wurden meinerseits mehrmals wiederholt und bestätigt gefunden. Daraus geht eine nicht uninteressante Tatsache hervor, nämlich, daß das *links*-Asparagin kristallographisch dem *rechts*-Natriumammoniumtartrate bedeutend nähersteht als das *links*-Salz derselben

<sup>1)</sup> »Allgemeine Chemie«, Bd. I, S. 967—968.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 63, 843. Vergl. dar. Jahresber. 1866. S. 400—404.

Säure. Die übersättigten Lösungen der *d,l*-Natriumammoniumtartrate bereitete ich bei niederer Temperatur<sup>1)</sup> und zwar derart, daß das im Überschuß befindliche Salz 10 Stunden lang in einem Thermostaten bei 25° mit Wasser kräftig umgeschüttelt wurde. Die bei derselben Temperatur abfiltrierte Flüssigkeit ist in einem Erlenmeyer-Kolben unter Baumwolle in ein Kältebad bei 6° vorsichtig einzutauchen und in 15—20 Minuten mit ca. 0.1 g<sup>2)</sup> des vorher gepulverten<sup>3)</sup> *links*-Asparagins zu versetzen. Das Gefäß ist sofort wieder mit Baumwolle zu bedecken. Dann schüttelt man die Lösung auf kurze Zeit, um das Asparagin ganz in Lösung zu bringen, und filtriert das ausgeschiedene *rechts*-Tartrat ab.

Das Gebiet der praktischen Anwendung der eben beschriebenen kristallographischen Trennungsmethode der Spiegelbildisomeren von einander, die ja in der hier beschriebenen Form nur als eine direkte Erweiterung der Pasteur-Gernezschen Methode zu betrachten ist, wird durch diejenigen verhältnismäßig selten auftretenden Fälle begrenzt, bei denen die Antipoden unter bestimmten Bedingungen keine racemischen Doppelverbindungen mit einander einzugehen imstande sind<sup>4)</sup>. Die Struktur der zu prüfenden Substanz<sup>5)</sup>, sowie ihrer kry-

<sup>1)</sup> Das *d,l*-Natriumammoniumtartrat zerfällt bekanntlich bei 59° in racemisches Natrium- und Ammoniumtartrat; vergl. van Leeuwen, Ztschr. für phys. Chem. 23, 48.

<sup>2)</sup> Die Menge des für das Einimpfen benutzten Stoffes kann die Versuchsergebnisse stark beeinflussen. Es ist zu empfehlen, die gegenseitigen Verhältnisse der Auflösungsgeschwindigkeit des Impfstoffes im gegebenen Medium und der Krystallisationsgeschwindigkeit der aufgelösten Substanz wenigstens qualitativ nicht außer acht zu lassen, denn das Auflösen der Impfkriställchen kann unter Umständen wohl eher als die Ausscheidung des gelösten Stoffes eintreten.

<sup>3)</sup> Bekanntlich tritt die Krystallisation der übersättigten Lösungen nur unter Anwendung der verletzten (am besten fein gepulverten) Kryställchen des Impfstoffes sicher ein. Die großen wohlausgebildeten Krystallindividuen wachsen oft an oder lösen sich auf, ohne die Krystallisation der übersättigten Lösungen gleichzeitig hervorzurufen.

<sup>4)</sup> Zwar zeigte Gernez im Jahre 1866, daß die Spaltung des Racemats in die Antipoden durch Krystallisation auch bei denjenigen Temperaturen unter Umständen erzielt werden kann, die unzweifelhaft in dem Stabilitätsgebiet des Racemats liegen (Compt. rend. 63, 843 [1866]); diese Beobachtung wurde ja später auch von Purdie gemacht (Journ. Chem. Soc. 63, 1143 [1893]). Jedoch ist die Spaltung dieser Art nur in vereinzelt Fällen möglich und zwar, wenn die betreffende z. T. dissoziierte Lösung sowohl in Bezug auf racemische Verbindung als auch in Bezug auf die Antipoden übersättigt ist. Ob es in einem gegebenen Falle zutrifft, ist leider nicht vorauszusehen.

<sup>5)</sup> Vergl. dar. Bruni, »Über feste Lösungen«.

stallographischen Konstanten kann wohl die Wahl eines geeigneten Impfmateri als wesentlich erleichtern.

## 2. *d,l*-Na-NH<sub>4</sub>-Tartrat und die optisch aktiven Alkalisalze der Weinsäure.

Kalium, Natrium, Ammonium etc. sind mit einander bekanntlich isomorph. Es ist also zu erwarten, daß die übersättigten Lösungen des *d,l*-Na-NH<sub>4</sub>-Tartrates beim Animpfen mit optisch aktivem Alkalisalz der Weinsäure nur in Form der einen Komponente auskrystallisieren werden. Der Versuch bestätigte diese Annahme. Als Impfkry stallen wurden mit Erfolg benutzt: 1. Seignette-Salz, 2. Kaliumtartrat, 3. Natriumtartrat, sowie auch 4. saures weinsaures Kalium. Beim Auskrystallisieren der übersättigten Konglomeratlösungen scheidet sich in diesem Falle immer dasjenige Tartrat aus, dessen Drehungsvermögen mit demselben Zeichen begabt ist, wie der benutzte Impfkry stall.

Die kry stallographische Trennungsmethode läßt sich in diesem Falle folgendermaßen modifizieren. In eine übersättigte Lösung des *d,l*-Natriumammoniumtartrates wird ein gut ausgebildeter Kry stall des Natriumsalzes, der vorher durch kurzes Umschütteln mit Wasser von kry stallinischem Staub befreit wurde, sehr vorsichtig eingesenkt. Die Trennung erfolgt hier auf die Weise, daß das *rechts*-Natriumammoniumtartrat auf dem eingesenkten Kry stallen anwächst, während das *links*-Salz unter diesen Umständen immer unberührt in Lösung bleibt. Das *rechts*-Natriumtartrat ist also nur imstande, mit dem *rechts*-Natriumammoniumtartrate Schichtkry stallen zu bilden.

Die auf diese Weise modifizierte Trennungsmethode läßt sich unter Umständen auch beim langsamen Verdunsten der gesättigten Konglomeratlösungen anwenden:

## 3. *d,l*-Natrium-ammonium-tartrat und die Alkalisalze der Äpfelsäure.

Die Gruppen Hydroxyl und Wasserstoff sind mit einander bekanntlich isomorphogen, d. h. sie vertreten einander, ohne meistens irgend eine wesentliche Änderung in der Kry stallform der entsprechenden Verbindungen hervorzurufen. Somit ist zu erwarten, daß die äpfelsauren Salze mit den entsprechenden Tartraten isomorph sind. In der Tat scheidet die übersättigten Lösungen des *d,l*-NaNH<sub>4</sub>-Tartrates beim Animpfen mit gepulverten Kry stallchen des gewöhnlichen äpfelsauren Ammoniums ausschließlich das *rechts*-Salz aus, während das *links*-Salz unter diesen Umständen nicht auskrystallisiert.

4. *d,l*-Na-NH<sub>4</sub>-Tartrat und optisch-aktives K-NH<sub>4</sub>-, sowie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Tartrat. Die übersättigten Lösungen des *d,l*-Na-NH<sub>4</sub>-Konglomerates scheiden beim Einimpfen mit aktivem Kaliumammoniumsalz der Weinsäure<sup>1)</sup> ausschließlich die eine Antipode aus, und zwar diejenige, die mit dem eingeimpften Salze das gleiche Drehungszeichen aufweist. Na-NH<sub>4</sub>-Tartrat krystallisiert rhombisch, K-NH<sub>4</sub>-Tartrat dagegen monoklin.

Die Spaltung des *d,l*-Na-NH<sub>4</sub>-Tartrates in seine Komponenten gelingt auch, wenn seine übersättigten Lösungen mit gepulverten Kryställchen des optisch-aktiven (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Tartrates versetzt werden. Das letzterwähnte Salz krystallisiert unter gewöhnlichen Umständen monoklin; in Gegenwart von inaktivem Ammoniummalat krystallisiert es, wie Pasteur schon im Jahre 1854 gezeigt hat<sup>2)</sup>, dagegen rhombisch.

Somit erfolgt die Trennung der optischen Antipoden aus übersättigten *d,l*-Konglomeratlösungen von einander auch in dem Falle, wenn die aufgelöste Substanz zum Impfstoffe im Verhältnisse des Isodimorphismus steht.

Beim Animpfen der überkalteten Schmelzflüsse mit iso- bzw. isodimorphen Stoffen wird es unzweifelhaft gelingen, durch rasche Abscheidung des Krystallisates von dem flüssig gebliebenen Anteile des Stoffes auch die Abtrennung der flüssigen Antipode aus *d,l*-Mischungen von einander auszuführen. Das Gleiche trifft auch auf die Sublimationsprozesse zu. Diese Schlußfolgerungen ergeben sich direkt aus dem hier oben beschriebenen Versuche, denn zwischen dem Übersättigungszustande einer Lösung und dem Zustande der Überkaltung eines Schmelzflusses besteht völlige Analogie.

Ich habe es darum für überflüssig gehalten, ein geeignetes Material für die experimentelle Bestätigung dieser Schlußfolgerungen zu suchen.

Trennung der optischen Antipoden beim Animpfen der übersättigten *d,l*-Konglomeratlösungen mit Stoffen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen.

Glykokoll und Asparagin. Es ist mir gelungen festzustellen, daß Glykokoll die Krystallisation der übersättigten Lösungen des As-

<sup>1)</sup> Dieses Salz habe ich durch Auflösen des Kaliumbitartrates (das vorher mit Wasser zur Entfernung der Spuren von Natriumsalz langdauernd behandelt wurde) in 25-prozentigem, überschüssigem, wäßrigem Ammoniak, gelindes Erwärmen der Lösung und Ausfällen mit Äthylalkohol hergestellt. Die Reinigung wurde durch dreimalige Umkrystallisation des Salzes aus Wasser bei niedriger Temperatur ausgeführt.

<sup>2)</sup> Jahresber. über die Fortschritte der Chem. 1854, 395.

paragins sofort hervorruft<sup>1)</sup>). Der chemische Bau dieser beiden Stoffe steht zwar einander sehr nahe, während aber das Asparagin rhombisch-hemiedrisch auskristallisiert, gehören die Glykokollkrystalle nach allen bis jetzt ausgeführten kristallographischen Messungen zur Holoedrie des monoklinen Systems. Meine ursprüngliche Annahme, daß Glykokoll und Asparagin im Verhältnisse des Isodimorphismus zu einander stehen, bestätigte sich nicht. Die Holoedrie der Glykokollkrystalle bestreitet aber gegenwärtig Hr. Prof. Dr. W. J. Wernadsky<sup>2)</sup>). Der genannte Forscher steht auf dem Standpunkte, daß die Tribolumineszenzfähigkeit<sup>3)</sup> der Stoffe eine Funktion ihrer Krystallform sei. Nach W. J. Wernadsky besitzen alle tribolumineszierenden Krystalle kein Symmetrie-Zentrum; sie sind somit enantiomorph.

Das Glykokoll zeigt die Erscheinung der Tribolumineszenz ziemlich deutlich. W. J. Wernadsky ist somit geneigt, die Glykokollkrystalle — gemäß der mir persönlich ausgesprochenen Vermutung — als rhombisch-hemiedrische zu betrachten.

Diese Vermutung ist von mir — wie aus weiter unten beschriebenen Beobachtungen hervorgehen wird — bewiesen worden. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Glykokoll krystallisierte ich aus stark wasserhaltigem Alkohol so lange um, bis es mir gelang, vereinzelte, gut und möglichst allseitig ausgebildete Prismen dieser Säure mit einer 0.2—0.5 cm langen Seitenkante zu erhalten. Diese Krystalle wurden eine kurze Zeit mit reinem Wasser geschüttelt, um den beim Verdunsten der auf der Krystalloberfläche mitgebrachten Mutterlauge sich absetzenden Krystallstaub vollständig zu entfernen; dann werden sie sofort in schwach übersättigte Glykokollösungen bei 25° (Thermostat) eingetaucht. Nachdem beim Anwachsen die Seitenkante der Glykokollprismen ca. 0.5—1 cm Länge erreicht hatte, wurden sie von der Lösung befreit, mit Filtrierpapier sorgfältig getrocknet, damit rasch abgewischt und vereinzelte gepulvert in einem Röhrchen unter Watte aufbewahrt.

Auf diese Weise gelang es mir, 9 Krystallindividuen von genügender Größe zu bereiten. Es ergab sich, daß nur 3 von diesen die Fähigkeit besitzen, den übersättigten Zustand einer unter bakterio-

<sup>1)</sup> Die Glykokollkrystalle rufen auch — wie zu erwarten war — die Krystallisation der übersättigten Lösungen von *d,l*-Na-NH<sub>4</sub>-Tartrat hervor, wenn nur der Übersättigungsgrad der letzteren nicht zu gering ist. Vergl. dar. Fußnote 1, S. 3035, vorliegender Abhandlung.

<sup>2)</sup> Liebenswürdige Privatmitteilung.

<sup>3)</sup> Wiedemann, Ztschr. für physik. Chem. **34**, 446 [1888]; ferner L. Tschugaeff, diese Berichte **31**, 1822 [1898]; Trautz, Ztschr. für phys. Chem. **53**, 28.

logischen Bedingungen bereiteten *l*-Asparagin-Lösung (10 g des gewöhnlichen *l*-Asparagins auf 100 g Wasser bei 25°; aufgelöst wurde bei 100°) aufzuheben, während die anderen 6 Krystalle sich unter derselben Bedingung direkt auflösten, ohne die Krystallisation der Lösungen gleichzeitig hervorzurufen. Die Menge der Impfsubstanz wurde in beiden Fällen annähernd gleichmäßig ausgenutzt.

Die eben beschriebene Beobachtung ist auf dreierlei Weise kontrolliert worden. Es wurde einerseits neben der zu prüfenden *l*-Asparaginlösung, die ich der Kürze wegen mit A bezeichne, auch die andere Lösung — B — und zwar von derselben Konzentration hingestellt. Diese letztere (Lösung B) krystallisierte innerhalb der Versuchsdauer nie aus. Es wurde somit einigermaßen sicher gestellt, daß die Krystallisation der A-Lösung tatsächlich nur bei Berührung mit einem Glykokollkrystall zustande kam, nicht aber bei zufällig stattfindenden Deformationen des Mediums. Andererseits habe ich die Krystallisation der A-Lösung durch Berührung mit einem und demselben gepulverten Glykokollkrystall mehrere Male hervorgerufen. Es hat sich dabei die Tatsache herausgestellt, daß jeder Krystall, der einmal die Ausscheidung des *l*-Asparagins schon hervorgerufen hatte, ebenso bei wiederholt angestellten Versuchen immer wieder einwirkte. (Es wurden insgesamt 6 Versuche ausgeführt.) Diejenigen Krystalle, die zu den übersättigten *l*-Asparaginlösungen sich schon einmal indifferent verhielten, riefen die Krystallisation derselben auch bei mehrmalig wiederholten Impfversuchen niemals hervor. (Es wurden 12 Versuche angestellt.) Zum Schluß wurden die Lösungen B mit verschiedenen, derselben Klasse wie das Asparagin selbst ( $3 \lambda^2$ ) angehörenden Stoffen (S;  $MgSO_4 + 7 H_2O$ ;  $ZnSO_4 + 7 H_2O$ ;  $NiSO_4 + 7 H_2O$ ; Hippursäure etc.) in Berührung gebracht. Die Krystallisation trat nicht ein. Auf diese Weise wurde endgültig nachgewiesen, daß das Glykokoll selbst die Krystallisation der A-Lösung tatsächlich hervorruft, nicht aber diejenigen Deformationen, die beim Einfallen der Impfkristalle zustande kommen.

Auf Grund der hier beschriebenen Beobachtungen lassen sich wohl die drei folgenden Sätze mit Sicherheit aufstellen:

I. Das Glykokoll krystallisiert in rhombischen Prismen der hemiedrischen Klasse ( $3 \lambda^2$ ).

II. Eine der enantiomorphen Modifikationen des Glykokolls ruft bei Berührung mit übersättigten *l*-Asparaginlösungen die Krystallisation sofort hervor; die andere Modifikation verhält sich zu derselben Lösung vollständig indifferent.

Hieraus ergibt sich der dritte Satz:

III. Beim Einimpfen mit vereinzelt Glykokollkristallen werden die übersättigten Lösungen des *d,l*-Asparagins nur in Form der einen Antipode auskristallisieren.

Die dritte Schlußfolgerung wurde von mir durch direkte, mehrmals wiederholte Trennungsversuche geprüft und bestätigt gefunden.

Das inaktive *d,l*-Asparagin erhielt ich nach Piutti<sup>1)</sup> durch Behandeln des Maleinsäureanhydrids mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 105—110° und nachheriges Zerlegen des Kupfersalzes des Rohprodukts mit Schwefelwasserstoff. Die Umkristallisation des rohen *d,l*-Asparagins wurde in separaten Zimmern, in denen ich vorher keine Impfversuche angestellt hatte, ausgeführt. Die Ausbeute an reinem Produkt erreicht höchstens 10 % vom Gewicht des Ausgangsstoffs (Maleinsäureanhydrid).

Beim Impfen der übersättigten wäßrigen *d,l*-Asparaginlösungen mit vereinzelt Glykokollkristallen (man hat die Anwendung von Zwillingen für die Impfzwecke zu befürchten!) scheidet sich bald die rechte, bald die linke Antipode aus. Es ist in diesem Falle nicht möglich vorauszusehen, welche der beiden Antipoden ausgeschieden wird, weil die Hemiedrie des Glykokolls nur in vollständig versteckter Form auftritt. Es gelang mir kein einziges Mal, die mehr oder weniger entwickelte asymmetrische Fläche des Glykokolls zu konstatieren. Die kristallinische Form, sowie der Geschmack oder das Drehungszeichen des unter den oben erwähnten Bedingungen ausgeschiedenen Asparagins geben aber wohl Aufschluß, mit welcher der beiden enantiomorphen Formen des Glykokolls man es zu tun hat, obwohl diese Formen mit einander geometrisch völlig identisch zu sein scheinen.

Dieses, wohl allgemein gültige kristallographische Verfahren scheint meines Wissens für alle diejenigen Stoffe, deren Drehungsvermögen durch doppelte Brechung aufgedeckt wird (es trifft ja fast immer zu) das einzig zugängliche zu sein. Die Ätzfiguren auf der Kristalloberfläche schließen die Holoedrie zwar sicher aus (Baumhauer), sie erlauben aber nicht zu erkennen, mit welcher der beiden enantiomorphen Formen man es zu tun hat.

Die Kristallisation der übersättigten Lösungen beim Einimpfen »als ein Kriterium« für racemische Verbindungen und *d,l*-Konglomerate.

Die hier beschriebene kristallographische Trennungsmethode der optischen Antipoden scheint auch als ein Kriterium für racemische Verbindungen und *d,l*-Konglomerate praktisch geeignet zu sein. Zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, Ref. 1070 [1896].

diesem Zweck sucht man zu allererst eine geeignete Impfsubstanz aus, die bei Berührung die Krystallisation der zu prüfenden Lösung hervorruft. Es ist hier ganz gleichgültig, ob die Impfsubstanz an sich selbst optisch-aktiv ist. Diese Aufgabe kann unter Umständen wesentlich erleichtert werden, wie es von mir schon gezeigt worden ist. Sie ist namentlich, den Versuchen gemäß, fast mit ebenso großer Leichtigkeit zu lösen, mit welcher man beispielsweise ein geeignetes Lösungsmittel für irgend eine Substanz herausfindet. (Das Wesen der beiden angeführten Aufgaben ist ja fast eines und dasselbe). Nun ruft man die Krystallisation der übersättigten Lösungen durch Berührung mit einigen Impfkryställchen hervor. Die ausgeschiedene Substanz filtriert man ab und untersucht sie auf das Drehungsvermögen. Die optische Aktivität des Krystallisates würde das Vorhandensein eines *d,l*-Konglomerates in Lösung scharf beweisen. War aber die ursprüngliche Substanz eine racemische Verbindung, so werden die ausgeschiedenen Krystalle optisch-inaktiv sein.

Die hier beschriebene Erkennungsmethode zeichnet sich durch die Einfachheit der praktischen Operationen aus und verlangt unter anderem keineswegs die Anwendung eines schon fertig dargestellten optischen Antipoden der zu prüfenden inaktiven Substanz. Krystallisiert die Substanz nur in kleinen Aggregaten, so daß ein einziges Krystallindividuum nicht ausgesucht werden kann, so scheint die angegebene Methode sehr empfehlenswert zu sein. Dasselbe Verfahren kann auch dazu benutzt werden, um das Vorhandensein der »partiellen Racemie« festzustellen (vergl. Ladenburgs Arbeiten). Die Krystallisation der übersättigten *d,l*-Konglomeratlösungen beim Einimpfen ist für den Fall, daß die Antipoden mit einander sogenannte »pseudo-racemische Mischkrystalle« zu bilden imstande sind, von mir bis jetzt noch nicht untersucht worden.

#### Über die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Asymmetrie.

Die Resultate der vorliegenden Abhandlung lassen auch einen nahen Zusammenhang zwischen der physikalischen und chemischen Asymmetrieerscheinungen erkennen, denn den ausgeführten Versuchen gemäß verhält sich ein optisch aktives Medium (wäßrige *links*-Asparaginlösung) zu den physikalisch-asymmetrischen Antipoden (enantiomorphen Formen des Glykokolls) wohl wesentlich verschieden. Wenn diese Verhältnisse nicht ausschließlich von krystallographischer Seite begrenzt sind, so wäre zu erwarten, daß zwei chemisch asymmetrische Antipoden zu einem physikalisch asymmetrischen Medium, beispielsweise zu einer Flüssigkeit im elektro-

magnetischen Felde, sich auch verschieden verhalten würden. Die negativen Ergebnisse der bekannten Versuche von Byk<sup>1)</sup> haben die Frage keineswegs endgültig gelöst. Einige orientierende Versuche beabsichtige ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. N. J. Kursanoff<sup>2)</sup> anzustellen. Wir hoffen dabei zu zeigen, daß die Krystallisations- bzw. Auflösungs geschwindigkeit der optischen Antipoden (nicht aber ihr Löslichkeitsgrad) sich im elektromagnetischen Felde verschieden erweisen.

Der innige Zusammenhang zwischen der physikalischen und chemischen Asymmetrie wurde schon im Jahre 1897 auf eigenartigem Wege von Kipping und Pope<sup>3)</sup> anscheinend nachgewiesen. Den genannten Forschern gelang es zu zeigen, daß eine bestimmte enantiomorphe Modifikation des Natriumchlorats bei Krystallisation aus einem optisch-aktiven Medium (z. B. aus 20-prozentiger wäßriger Dextrose-lösung) immer bedeutend überwiegt. (68% sowohl nach Gewicht als auch nach der Kernzahl der sich ausscheidenden Krystalle.)

Diese Resultate sind aber im Laufe der Zeit wiederholt angezweifelt worden. Schon Kipping und Pope wiesen (1898) nach, daß bei einzelnen Krystallisationen des Natriumchlorates unter gewöhnlichen Bedingungen (optisch inaktives Lösungsmittel) bald die eine, bald die andere enantiomorphe Modifikation überwiegend ausgeschieden wird, während bei einer außerordentlich großen Versuchszahl sich sowohl das Gewicht, als auch die Kernzahl der beiden Modifikationen durchschnittlich als gleich erwies. Neuerdings zeigte Ch. Soret<sup>4)</sup> bei einer systematisch ausgeführten Reihe von Versuchen, daß bei Krystallisation des Natriumchlorates in offenen Gefäßen immer ein Überschuß an linker Modifikation ausgeschieden wird. Sehr interessante Resultate erhielt aber Soret bei Krystallisation des Natriumchlorates im geschlossenen Rohre: bei 938 angestellten Versuchen wurden 433-mal ausschließlich die rechte, 411-mal nur die linke Modifikation ausgeschieden. Die beiden Modifikationen krystallisierten nur 94-mal zusammen aus. Die Bewegung der Lösungen,

---

<sup>1)</sup> »Einige Versuche zur Bildung von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen«. 1896. Heidelberg, Diss.

<sup>2)</sup> N. J. Kursanoff (Moskau) stellte die Versuche zu einer asymmetrischen Synthese im elektromagnetischen Felde noch früher an, als ich diese Arbeit begann.

<sup>3)</sup> Chem. News. 75, 45 [1897]; Journ. Chem. Soc. 73, 606 [1898]; Ztschr. für Krystall. 30, 472 [1899].

<sup>4)</sup> Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 7, 80; Ztschr. für Krystall. 34, 630; Ref. Groth, Chem. Zentralbl. 1901, II, 905.

Ummagnetisierung des Feldes, sowie die Zufügung kleiner Mengen von Tartraten lassen nach Soret keinen merkbaren Einfluß erkennen.

Es sei hier noch hinzugefügt, daß die Kipping-Popeschen Versuche anscheinend einen besonderen Zustand des Natriumchlorates in wäßriger Dextrose-Lösung voraussetzen. Sie zwingen namentlich zu der Annahme, daß die einzelnen Moleküle dieses Stoffes sich schon in der erwähnten Lösung zu asymmetrischen Konglomeraten gruppieren. (Man erinnere sich beispielsweise an den Wechsel des Drehungszeichens der wäßrigen Äpfelsäurelösungen, sobald diese letzten stark verdünnt oder erwärmt werden.)

Auf diese Weise wird es vielleicht gelingen, einige Fälle der optischen Superposition zu erklären. Ein vorläufiger Versuch ergab das Folgende:

25 g Traubenzucker (Kahlbaumsches Präparat) wurden in 100 g Wasser aufgelöst und in 2 Hälften geteilt. Die eine wurde direkt auf das Drehungsvermögen untersucht. Die andere wurde zuerst mit Natriumchlorat bei 18° gesättigt. Es ergab sich:

Rohrlänge 5 cm, Temperatur 20°.

Drehungswinkel der Dextroselösung . . . . . 3° 10', 3° 14', 3° 10'.

Drehungswinkel der Dextroselösung + Natriumchlorat . . . . . 3° 00', 3° 00', 3° 05'.

Zwar unterscheidet sich das spezifische Gewicht der beiden Lösungen sehr stark von einander (ich habe es nicht bestimmt), doch ist die Differenz im Drehungsvermögen garnicht augenfällig.

Die eben geprüfte, für Kipping-Popes Versuche anscheinend notwendige Schlußfolgerung folgt aber aus den von mir gemachten Beobachtungen keineswegs.

#### Über die Entstehung der ursprünglichen optischen Aktivität der Stoffe.

Diese Frage beansprucht wegen der verschiedensten, zum Teil vitalistischen Hypothesen, die von manchen Forschern auch gegenwärtig am eifrigsten verteidigt werden, ein besonderes Interesse. Sie ist außerdem für die Lösung der verschiedensten Probleme von großer Wichtigkeit. So spricht beispielsweise die optische Aktivität einiger Naphtha-Arten (M. Biot) zugunsten der Theorie ihres organischen Ursprungs. (Engler, Rakusin etc.)

Diese Frage scheint auch durch die oben beschriebenen Versuche zum Teil aufgeklärt zu sein. Die Aussuchung der einzelnen Krystallindividuen, wie es die Pasteur-Gernez-Methode verlangt, ist nach meiner Methode nicht notwendig, weil die physikalisch-asymmetrischen Krystalle sich in der Natur zum Teil schon getrennt vorfinden. Außer-

dem ist durchschnittlich die Summe einer enantiomorphen Modifikation sowohl nach Gewicht, als auch nach der Kernzahl der in der Natur vorhandenen Krystalle der Summe der anderen meistens nicht gleich. Die Bildung der ursprünglichen optisch-aktiven Stoffe kann somit wohl ohne Mitwirkung eines organisierten Wesens erklärt werden.

Die ersten hierher gehörigen Beobachtungen wurden von Eakle<sup>1)</sup> beschrieben. Dem genannten Forscher gelang es zu zeigen, daß die wäßrigen Lösungen des Natriumperjodates in Gegenwart von Natronsalpeter die linke Modifikation immer im großen Überschuß ausscheiden. Bald darauf zeigte Wyruboff<sup>2)</sup>, daß das Natriumsalz der komplexen Silicowolframsäure immer nur in rechten Modifikationen auskrystallisiert. Im Jahre 1901 wies Ch. Soret in einer von mir schon zitierten Arbeit<sup>3)</sup> nach, daß eine Reihe der verschiedensten Stoffe bei Krystallisation unter gewöhnlichen Bedingungen immer eine bestimmte enantiomorphe Modifikation überwiegend ausscheiden; so scheiden beispielsweise die Lösungen von Guaidincarbonat immer einen Überschuß des *links*-Salzes aus. Die Beobachtungen von Soret am Natriumchlorat sind oben schon einmal erwähnt worden<sup>4)</sup>. Das Kaliumsilicowolframat läßt sich nach Soret merkwürdigerweise, ebenso wie nach Wyruboff das Natriumsalz derselben Säure nur in *rechts*-Krystallen darstellen, auch bei Umkehrung des terrestrischen magnetischen Feldes durch passend angebrachte Magnete und bei Verhinderung jedes Einflusses atmosphärischer Partikel<sup>5)</sup>.

Die nähere und allseitige Untersuchung der Silicowolframsäuresalze ist schon im Gange.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. L. Tschugaeff für seine immer wertvollen Ratschläge und die Liebenswürdigkeit, mit der er mir Präparate zur Verfügung stellte, meinen innigsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Technischen Hochschule zu Moskau. April 1908.

1) Zeitschr. für Krystall. **26**, 562; Chem. Zentralbl. **1896**, II, 649.

2) Bull. Soc. franç. Minéral. **19**, 219; Chem. Zentralbl. **1898**, II, 90.

3) u. 4) Vergl. S. 3043 Anm. 4 d. vorlieg. Abhandlung.

5) Die experimentelle Bestätigung der entgegengesetzten Annahme, daß die enantiomorphen Formen eines Stoffes immer in einer und derselben relativen Menge auskrystallisieren, glaubten Kipping und Pope, Chem. News **75**, 45 [1897] in der bekannten Arbeit Landolts finden zu können. (Landolt, diese Berichte **29**, 2004 [1896].)

## Nachschrift.

Diese Abhandlung wurde schon für den Abdruck vorbereitet, als in den »Sitzungsberichten der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften« (1908, S. 20) eine epochemachende Arbeit von H. Rosenthal publiziert wurde. H. Rosenthal stellt fest, daß die »verschiedensten hochkompliziert gebauten Stoffe, welche durch Enzyme hydrolytisch spaltbar sind, in ganz analoger Weise zerlegt werden durch die Einwirkung elektromagnetischer Schwingungen.«

Die Frage über die Entstehung der ursprünglichen chemischen Asymmetrie in der Natur wird aller Wahrscheinlichkeit nach auf demselben Wege endgültig gelöst<sup>1)</sup>. Es sei aber an dieser Stelle auch Byks Erklärung erwähnt. Auf dem Versuche Cottons fußend, zeigt Byk, daß durch die Einwirkung des zirkularpolarisierten Lichtes die optischen Antipoden irgend einer Racemverbindung verschieden stark angegriffen werden. (Vergl. Ztschr. für physik. Chem. 49, 641 [1904].) Andererseits ist das zirkularpolarisierte Licht nicht nur im Laboratorium künstlich zu erzeugen; es kommt in geeigneter Form auch in der Natur — auf Erden — vor.

Diese sehr interessante Erklärung Byks ist aber leider auf direktem Wege experimentell nicht prüfbar.

### 507. Franz Kunckell: Über die drei Chloracetyl-benzylcyanide und ihre Derivate.

(Im Verein mit Hrn. F. Flos.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

Über die Einwirkung von Acetylbromid auf Benzylcyanid habe ich vor ungefähr zwei Jahren an dieser Stelle<sup>2)</sup> berichtet. Es war mir, wie an bezeichneter Stelle angegeben, nur möglich, das *p*- und das *m*-Acetylbenzylcyanid herzustellen. Viel energischer und bedeutend erfolgreicher wirkt Chlor-acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Synthese auf Benzylcyanid ein, und zwar so, daß die drei isomeren Verbindungen neben einander gebildet werden.

<sup>1)</sup> d. h.: Die optische Antipoden irgend einer hochkompliziert gebauten Racemverbindung werden unzweifelhaft durch Einwirkung der elektromagnetischen Schwingungen mit verschiedener Geschwindigkeit zerlegt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 3145 [1906].