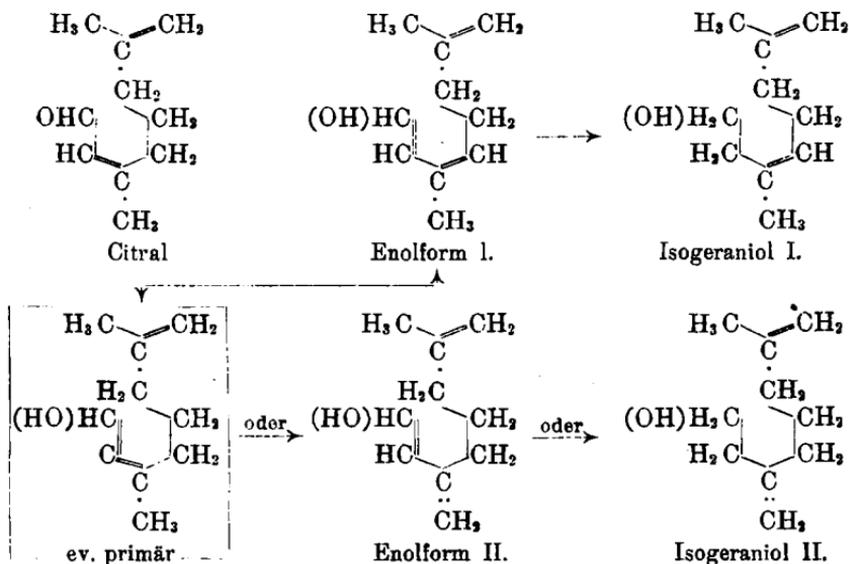


Durch die Darstellung des Isogeraniols gewann die Ansicht über die Konstitution des Nerols als eines physikalischen Isomeren des Geraniols eine sehr große Stütze, da ein chemisches Isomeres des Geraniols nunmehr im Isogeraniol vorliegt.

Die betreffenden Übergänge werden durch folgende Formeln erläutert:



### 132. H. R. Kruyt: Über die Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 3. April 1911.)

Vor kurzem versuchte Hr. Ladenburg<sup>1)</sup> sowohl auf theoretischem wie auf experimentellem Wege Material zusammenzubringen gegen die Ausführungen, die wir weiland Bakhuis-Roozeboom<sup>2)</sup> verdanken, und bei welchen es sich um die Erkennung von Racemkörpern handelt.

Merkwürdigerweise wird nun die Roozeboomsche Theorie in jeder Richtung durch die Ergebnisse der jüngsten Ladenburgschen Untersuchungen bestätigt; außerdem aber sind letztere in vollkommener Übereinstimmung mit der Auffassung, daß man optische Antipoden als Komponenten betrachtet. Nur ist es unbedingt notwendig, daß man dabei ins Auge faßt, daß die Eigentümlichkeit der Komponenten hier auf gewisse Grenzfälle führt.

<sup>1)</sup> B. 43, 2374 [1910]; 44, 676 [1911].

<sup>2)</sup> B. 32, 537, 2172 [1899].

Um jedes Mißverständnis von vornherein auszuschließen, schicke ich folgende Bemerkung voraus: Ein System von zwei optischen Antipoden ist tatsächlich pseudo-binär; die enantiomorphen Formen wandeln sich nämlich in die anderen um, wenn man durch Temperaturverschiebung die Geschwindigkeit der Autoracemisierung vergrößert. Bei höherer Temperatur zeigen sie ihren wahren Charakter als Pseudokomponenten<sup>1)</sup> und bilden somit wesentlich nur ein unäres System. Da nun aber in den hier zu erörternden Versuchen die Bedingungen für das Eintreten einer Autoracemisierung nicht vorhanden sind, so brauchen wir auf diese Beschränkung hier nicht weiter einzugehen.

Zunächst wollen wir den Schluß Ladenburgs näher betrachten, nach welchem ein System optischer Antipoden, das sich ohne gleichzeitig vorhandene feste Phasen im Gleichgewicht befindet, ein Einkomponent-System wäre. Welcher wäre dann dieser eine Komponent? Das wäre dann doch zunächst festzustellen und man hätte dann die *d*-, die *l*- oder die *r*-Eorm als solchen zu wählen. Welche dieser drei Formen man nun auch wählt, von keiner derselben läßt sich sagen, daß »durch Änderungen ihrer Menge jede mögliche Änderung in der Zusammensetzung der Phasen des betrachteten Systems stattfinden kann«<sup>2)</sup>. Wie wäre es möglich, wenn man von einer der betreffenden Formen ausgeht, eine flüssige Phase mit beliebigem optischen Drehungsvermögen darzustellen? Dies würde ja stets ein Gemisch von zwei Formen erfordern.

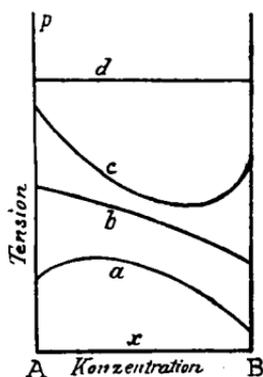


Fig. 1.

Lichte gegenüber (und die Korrelation dieser Eigenschaft mit der Dampfspannung liegt doch wirklich nicht auf der Hand), so nimmt es nicht Wunder, daß eine derartige Kurve auch wohl den Typus *d* aufweisen kann.

Ladenburgs Ausspruch fußt auf der von ihm und Hrn. Dr. Sobocki festgestellten Tatsache, daß der Dampfdruck von Gemischen optischer Antipoden (bezw. Racemkörpern) unabhängig ist von der Konzentration. Hierin liegt nun nichts Auffallendes. Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Konzentration in einem binären System läßt sich mittels der Kurven *a*, *b*, bezw. *c* in Figur 1 darstellen. Wenn nun die Komponenten *A* und *B* denselben Dampfdruck aufweisen und im übrigen alle dieselben physikalischen Eigenschaften, ausgenommen ihr Verhalten dem polarisierten

<sup>1)</sup> cf. Kruyt, B. 43, 540 und Chem. Weekblad 7, 133 [1910].

<sup>2)</sup> Bakhuis-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte I, 34 (Braunschweig 1901).

Die hier gezeichneten Kurven *a*, *b* und *c* deuten selbstverständlich nur die möglichen Haupttypen an; für nähere Einzelheiten, die uns indes in diesem Zusammenhange weniger interessieren, verweise ich auf die van der Waalssche Theorie der binären Gemische. Aus dieser Theorie ist dann auch ersichtlich, welche Größen den Verlauf der Dampfdruckkurven beherrschen. Gleichheit dieser Größen wird dann in den hier in Rede stehenden Systemen den Gang der Kurve *d* erklären.

Es würde hier zu weit führen, das ganze Problem analytisch zu behandeln, aber ohne weiteres dürfte es klar sein, daß die Bildung racemischer Moleküle, deren physikalische Eigenschaften sich nicht additiv aus denen der Komponenten ableiten lassen, diese gradlinige Symmetrie zu verändern im Stande ist. Ist die in der Flüssigkeit herrschende Konzentration der Racemkörper eine bedeutende, so wird auch ein Minimum oder Maximum (ohne daß die Symmetrie verschwände) zum Vorschein kommen. Dieser Racemkörper braucht ja gar nicht dieselbe Dampfspannung aufzuweisen wie die optischen Antipoden. Hieraus ergibt sich, daß die Ladenburgschen Versuche gerade das Entgegengesetzte dartun von dem, was er glaubt bewiesen zu haben: in dem flüssigen Gemische von *r*- und *d*-Pipicolin sind bereits bei Temperaturen oberhalb  $-8.7^{\circ}$  die racemischen Molekeln dermaßen dissoziiert, daß sich ihr Vorhandensein in den Dampfdruckkurven nicht mehr durch ein vorhandenes Maximum oder Minimum bemerklich macht. Was hier über die Dampfspannung gesagt wurde, läßt sich mutatis mutandis auch auf den Brechungsindex der Gemische übertragen.

Die optischen Antipoden haben den gleichen Brechungsindex; es ist aber äußerst unwahrscheinlich, daß die Molekeln, welche sich zu Racemat assoziiert haben, ohne irgend welchen Einfluß auf diesen Index sind, und deshalb läßt sich umgekehrt aus der beobachteten Unveränderlichkeit bei den Gemischen mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß tatsächlich racemische Molekeln nicht vorhanden sind, bezw. daß sie, wenn vorhanden, es nur in sehr geringer Menge sind<sup>1)</sup>.

Dieser letzte Vorbehalt bildet den Schlüssel zu dem ganzen Problem der flüssigen Racemate. In der Abhandlung über partielle Racemie meines verstorbenen Freundes A. Dutilh (diese Abhandlung wird demnächst erscheinen) wird dieses Problem ausführlich erörtert werden. An dieser Stelle weise ich nur darauf hin, daß, falls aus einer Flüssigkeit eine racemische feste Phase auskristallisiert, in der Flüssigkeit auch unbedingt assoziierte Molekeln vor-

<sup>1)</sup> Man vergleiche, wie van Laar (Ph. Ch. 64, 289 [1908]) durch einen analogen Gedankengang zu dem Schluß geführt wurde, daß die Kurve, die das Gleichgewicht Flüssigkeit—feste Substanz (Mischkrystalle) bei optischen Antipoden darstellt, eine Gerade ist, wie dies beim Campher-oxim tatsächlich beobachtet wurde.



von  $L + D$  aufweisen und zwar unabhängig von der Tatsache, ob die Molekeln teilweise zu Racematmolekeln assoziiert sind oder nicht.

Die Summe der Vertikalen auf den Axen  $AL$  und  $AD$  ist ja konstant, und diese Vertikalen bestimmen die Konzentration. Wenn Hr. Ladenburg somit findet, daß die Gesamtkonzentration in  $r'$  die nämliche ist wie in  $q$  und in einem dritten Gemisch, so ergibt sich hieraus, daß  $ld$  tatsächlich eine Gerade ist, und daraus ist zu schließen, daß also (innerhalb der Versuchsfehler) eine nachweisbare Menge Racematmoleküle in der flüssigen Phase nicht vorhanden ist.

In vollkommener Übereinstimmung mit diesem Gedankengange stellte sich heraus, daß die Lösung  $r'$  aktiv war (vergl. den letzten Satz der betreffenden Abhandlung, S. 2380).

Dies war bereits von Roozeboom als notwendig vorausgesagt (loc. cit. 2176) für das System der Limonene, entgegen den Ausführungen von Hrn. Ladenburg.

Wir kommen somit zu dem Schlusse, daß Ladenburgs jüngste Untersuchungen Roozebooms Gedankengang nicht nur nicht widerlegen, sondern daß sie im Gegenteil ein schlagendes Belegmaterial für dessen Richtigkeit bilden.

Betrachtet man die Ladenburgschen Versuche tatsächlich als Kriterien für die Existenz racemischer Moleküle im flüssigen Zustande, so beweisen sie gerade das Gegenteil von dem, was Hr. Ladenburg nachzuweisen sich bemühte. Man hat dann nämlich auf das Nichtvorhandensein derartiger Moleküle zu schließen. Aber ich bin, wie Roozeboom, der Meinung, daß das angewandte Verfahren nicht genügend sichere Resultate liefert, weil stark vorgeschrittene Dissoziation auf Abweichungen führt, die bereits bald so gering sind, daß es schwer halten dürfte, die Versuchsfehler genügend einzuschränken. Das Vorhandensein einiger weniger racemischer Molekeln scheint mir inzwischen auf Grund der oben entwickelten Ausführungen und im Zusammenhange mit der allgemeinen chemischen Statik stets notwendig.

Utrecht, 25. März 1911. van 't Hoff - Laboratorium.