

fast alles in Form des gelben, bei 233° schmelzenden Chlorhydrats der Chinolinbase vor. Die Base schmilzt bei 152°.

0.1486 g Stbst.: 10.8 ccm N (20°, 759 mm). —  $C_{16}H_{10}N_2Cl_2F_2$ . Ber. N 8.26. Gef. N 8.46.

*p*-Chlor-anilin: Auch hier reagiert die Chloracetyl-Verbindung (Schmp. 168°) mit  $PCl_5$  so langsam, daß kurz vor dem Ende der Reaktion noch feste Teile von  $PCl_5$  in dem braunroten Öl schwimmen. Die Folge ist, daß, wie beim Acetyl-*p*-fluor-anilin, sich in dem Äther eine ganz geringe Menge Imidchlorid findet, das sich aber beim Anwärmen sofort unter Festwerden verändert. Das fast alleinige Produkt ist das feste Chlorhydrat der Chinolinbase, das bei 226° schmilzt.

0.1217 g Stbst.: 0.1248 g AgCl. —  $C_{16}H_{11}N_2Cl_6$ . Ber. Cl 43.45. Gef. Cl 43.66.

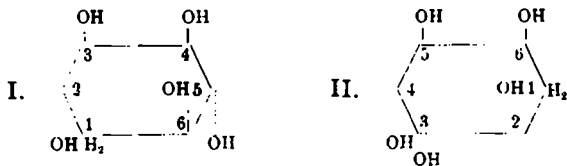
*p*-Toluidin, dessen Chloracetyl-Verbindung sich in normaler Weise nach kurzer Zeit mit  $PCl_5$  verflüssigt, gibt kein unverändertes Imidchlorid, sondern lediglich das bei 270° schmelzende Chlorhydrat der *p*-Tolu-chinolin-Base<sup>9)</sup>.

0.1314 g Stbst.: 0.1556 g AgCl. —  $C_{16}H_{17}N_2Cl_3$ . Ber. Cl 28.98. Gef. Cl 29.29.

#### 401. H. Kiliani: Konfiguration des Quercits.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 28. August 1931.)

Bei der Oxydation des Quercits durch Salpetersäure entsteht (neben anderen Produkten) Schleimsäure<sup>1)</sup>. Diese Tatsache hat Karrer<sup>2)</sup> in sehr geschickter Weise benützt, um festzustellen, daß von den 10 theoretisch möglichen Konfigurationen des Quercits nur die beiden folgenden (I und II) 4 OH in denselben Stellungen besitzen wie in der Schleimsäure, und daß deshalb die 8 übrigen Möglichkeiten wegfallen<sup>3)</sup>:



Zur Bildung von Schleimsäure wird es bei I wie bei II kommen, wenn die Aufspaltung des Ringes zwischen Kohlenstoff 1 und 6 erfolgt. Nun läßt sich aber Karrers Gedankengang wesentlich erweitern: Die Aufspaltung

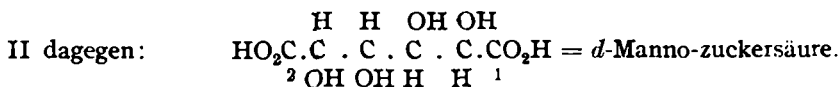
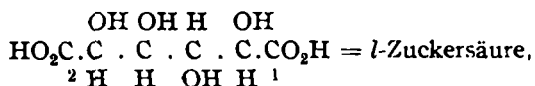
<sup>9)</sup> B. 63, 3200 [1930].

<sup>1)</sup> Kiliani u. Scheibler, B. 22, 518 [1889].

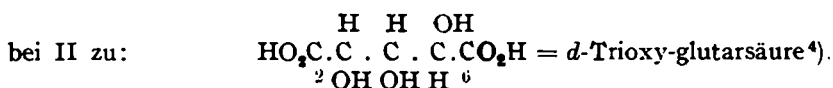
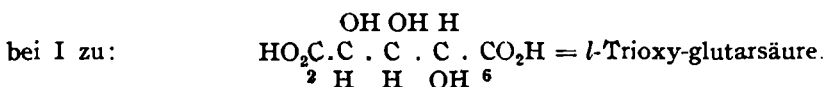
<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 9, 116 [1926].

<sup>3)</sup> Böescken u. Julius, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 489 [1926], haben diese Beweisführung beanstandet; die vorgebrachten Gegengründe erscheinen mir jedoch nicht zwingend zu sein.

könnte auch eintreten zwischen Kohlenstoff 2 und 1; in diesem Falle sollte I liefern:



Ferner wird die Abspaltung von  $\text{CH}_2$  führen



Da ich schon im Jahre 1889 (l. c.) aus dem Quercit ein trioxy-glutarsaures Kalium gewonnen hatte, das krystallographisch identisch war mit dem früher aus Arabinose dargestellten Präparate, wäre eigentlich schon festgelegt, daß die *l*-Säure vorliegt, und daß demnach für den Quercit obige Konfiguration I Gültigkeit besitzt; es schien mir aber doch der Mühe wert, behufs weiterer Bekräftigung auch nach der *l*-Zuckersäure zu fahnden, sowie die früher nicht ermittelte Drehung des trioxy-glutarsauren Kaliums zu bestimmen; den hierzu erforderlichen Quercit verdanke ich der Firma Schering-Kahlbaum durch freundliche Vermittlung von Hrn. Prof. W. Schoeller; die jetzt benutzte Verarbeitung der Oxydationsmischung weicht in wesentlichen Punkten ab von der früheren (l. c.):

18.68 g feinst verriebener Quercit, verteilt auf vier „Oxydations-Kölbchen“<sup>5)</sup> (je nach Einzel-Gewicht), übergossen mit  $2 \times 18.68$  ccm Salpetersäure ( $d = 1.39$ ), für jede Portion 300 ccm Kühlwasser; schon nach 1 Stde. Beginn der Oxydation, ruhig verlaufend, nach 24 Stdn. befördert durch Erwärmen (im Wasserbade) auf  $30^\circ$  unter langsamer Steigerung auf  $40$  bis  $45^\circ$ , dies wieder 24 Stdn. lang; hierbei hatte sich, ebenso wie früher, Schleimsäure abgeschieden, dagegen zeigte sich in der erkalteten Mischung sowohl direkt als nach mäßiger Verdünnung einer kleinen Probe (mit Wasser) nicht die geringste Andeutung der höchst charakteristischen langen Nadeln von Manno-zuckersäure-Doppellacton; hierauf in jeden Kolben soviel Wasser, daß insgesamt  $3 \times 18.68$  ccm angewendet wurden und jetzt diese verdünnten Lösungen behufs Hydrolyse der wahrscheinlich vorhandenen Salpetersäure-ester im Wasserbade 6 Stdn. auf  $55-60^\circ$  und noch 4 Stdn. auf  $65^\circ$  erwärmt; nach dem Erkalten der Inhalt der 4 Kolben in einen (größeren) übertragen unter Nachspülen mit insgesamt 12 ccm Wasser; nun folgte direkte Fällung der Oxalsäure ohne vorherige Abtrennung der Schleimsäure; Zusatz von 12 ccm

<sup>4)</sup> Bezeichnung „*d*“ und „*l*“ gemäß E. Fischer, Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente S. 56 und 57.

<sup>5)</sup> B. 55, 75 [1922].

$\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  1 : 1 (mit 64.26 g in 100 ccm) und nach 6 Stdn. noch + 10 ccm Calciumacetat-Lösung (äquiv. 1 g  $\text{CaCO}_3$ )<sup>6)</sup>, nach weiteren 12 Stdn. in Proben der überstehenden Lösung zweifellos Calcium, aber kein  $\text{C}_2\text{O}_4$  nachweisbar, obwohl diese Mischung sicher noch etwas freie Salpetersäure und und Salzsäure enthielt<sup>4)</sup>. Nach Absaugen des Gemenges von Schleimsäure und Ca-Oxalat entstand durch 140 ccm der vorher erwähnten Ca-Acetat-Lösung ein voluminöser flockiger Calcium-Niederschlag I, der bald kleineres Volumen annahm, dann aus mikroskopisch kleinen, strukturlosen Körnchen bestand und sich nicht weiter veränderte, während die Lösung dabei allmählich gelb und schließlich rot wurde<sup>8)</sup>: Ein Vergleichs-Versuch lehrte, daß *l*-Trioxy-glutarsäure (aus Arabinose) sich bezüglich des Niederschlages genau ebenso verhält zu Ca-Acetat. Durch Absaugen (nach 24-stdg. Stehenlassen), Waschen mit 20-proz. Alkohol und Trocknen bei 100° wurden 6.4 g Niederschlag I gewonnen mit einem Calcium-Gehalte von 19.8% (ber. für  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7, \text{Ca}$  18.37% Ca) und aus dessen Mutterlaugen durch reichlichen Zusatz von 20-proz. und schließlich etwas 50-proz. Alkohol nach 3 g Calciumsalz-Niederschlag II (mit 18.58% Ca), der im wesentlichen identisch war mit I; folglich I + II = 9.4 g; zur Überführung dieser Calciumsalze in neutrales Kaliumsalz benützte ich das schon im Jahre 1889 (l. c.) angewandte Verfahren des Schüttelns mit der äquivalenten Menge von Kaliumcarbonat-Lösung; das aus sehr konzentrierter Lösung leicht und in schöner Form abgeschiedene neutrale Kaliumsalz ergab: 0.8002 g Sbst. in 15.2 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $l = 2$ ,  $\alpha = +0.9^\circ$ , folglich  $[\alpha]_D = +8.55^\circ$ , während für *l*-trioxy-glutarsaures Kalium Will und Peters<sup>9)</sup>  $+9.5^\circ$  und Tollens mit Rorive<sup>10)</sup>  $+8.5^\circ$  ermittelt hatten. Dies war also in qualitativer Beziehung eine Bestätigung meines alten Befundes; zu berichtigen ist aber die frühere quantitative Angabe: Die Menge der *l*-Trioxy-glutarsäure ist nicht „sehr gering“, bei dem neuen verbesserten Verfahren erscheint sie vielmehr als ein Haupt-Produkt.

Die Mutterlauge des *l*-trioxy-glutarsauren Kaliums untersuchte ich dann auf *l*-Zuckersäure: Zunächst wurde die Mutterlauge mit etwa gleichem Volumen Wasser verdünnt und vorsichtig mit 95-proz. Alkohol gesättigt, um die Ausscheidung des gleichartigen Kaliumsalzes zu vervollständigen; ich bekam dadurch wohl eine 2. Krystallisation, aber eine völlige Fällung ließ sich auf diesem Wege nicht erreichen: Die hierbei anfallende Mutterlauge gab nach entsprechender Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium neuerdings einen voluminösen Niederschlag, der sich genau verhielt wie der oben beschriebene und der — was für diese Arbeit das Wichtigste ist — beim Stehenlassen nicht die leiseste Andeutung von wirklicher Krystallisations-Fähigkeit zeigte, wie ich sie früher<sup>11)</sup> für die Ca-Salze von *d*- und *l*-Zuckersäure als charakteristisch erkannt hatte.

*l*-Zuckersäure war also auf diesem Wege nicht aufzufinden; ich halte aber trotzdem ihr Vorhandensein für möglich, weil ich bei Ausführung

<sup>6)</sup> B. 64, 2021, Anmerk. 7 [1931].

<sup>7)</sup> Wesentlich für die vollständige Fällung von  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ist unter solchen Umständen längeres Stehenlassen!

<sup>8)</sup> Anwesenheit von Keton-säuren!

<sup>9)</sup> B. 22, 1697 [1889]

<sup>10)</sup> B. 42, 2011 [1909].

<sup>11)</sup> B. 54, 462 Anm. [1921], 58, 2352 Anm. [1925].

der Versuche die Erfahrung machen mußte, daß, der beschriebenen Umwandlung der Calciumsalze in Kaliumsalz mittels Kaliumcarbonats ein wesentlicher Fehler anhaftet: Die Umsetzung bleibt trotz stundenlangen Schüttelns immer eine unvollständige, und Erhitzen der Mischung hilft in diesem Falle nichts, weil sowohl zuckersaures als trioxy-glutarsaures Calcium beim Erwärmen unter Wasser schmelzen und die dadurch gebildeten Klümpchen erst recht der Umlagerung entgehen; entschieden besser wäre es, die Ca-Salze quantitativ durch Oxalsäure zu zerlegen und dann die freien Säuren mit Kalilauge zu neutralisieren.

Trotz dieser Lücke in der Beweisführung halte ich aber jetzt doch unter Hinweis auf meine theoretische Einleitung die dort mit I (bei Karrer mit VIII) bezeichnete Konfiguration des Quercits als experimentell genügend begründet.

---

#### 402. A. N. Campbell: Über die physikalischen Eigenschaften optischer Antipoden.

(Eingegangen am 21. Juli 1931.)

In einer Arbeit, die den obigen Titel trägt, berichtet G. Kortüm<sup>1)</sup> über die Nachprüfung einiger von F. C. Garrow und mir ausgeführter Versuche, auf Grund derer wir behaupteten, daß die physikalischen Eigenschaften von Enantiomeren nicht absolut identisch sind. Kortüm behauptet dagegen, daß sie identisch sein können. Wir lassen unsere Ansicht über diesen Gegenstand offen, freuen uns jedoch, daß unsere Arbeit die sehr genauen Untersuchungen Kortüms veranlaßt hat. So weit wir wissen, sind Kortüms und unsere Arbeiten die ersten sorgfältigen Untersuchungen über diesen sehr wichtigen Gegenstand.

Zu den Einzelheiten der Kortümschen Arbeit möchte ich einiges bemerken: Er benutzt einen praktisch mit dem unsrigen identischen Apparat und stellt seine Produkte nach derselben Methode her. Da er also auf dieselbe Art wie wir arbeitet, erhält er auch sehr ähnliche Resultate, allerdings mit etwas kleineren Differenzen, die jedoch in derselben Richtung liegen. Selbst die Unterschiede der Schmp. die er nicht für wichtig hält, sind von etwa der gleichen Größe und bewegen sich in derselben Richtung. Dies führt ihn aber nicht zu der Annahme, daß die beiden Formen verschieden sind, sondern daß die *d*-Form unrein ist. Er löst dann aus Benzol um und erhält sogar eine noch größere Diskrepanz. Dies schreibt er zunächst der Gegenwart von etwas *l*-Form zu. Diese Spur der *l*-Form würde natürlich in Verbindung mit der *d*-Form vorhanden sein, und die dadurch entstandene *inakt.* Form ist löslicher als die *akt.* Form, wenigstens in Wasser und vermutlich auch in Benzol. Daher sollte Umlösen aus Benzol zu einer langsamen Reinigung führen, nicht zu vermehrter Verunreinigung, wie er findet.

Er setzt dann die *d*-Säure dem ultravioletten Licht aus und beobachtet, daß sie fluoresciert, was die *l*-Säure nicht tut. Dies schreibt er nun der Gegenwart von Cinchonin zu. Es konnte in der Tat schwer etwas anderes sein, da er reine *inakt.* Mandelsäure und vermutlich reines Cinchonin anwandte.

---

<sup>1)</sup> B. 64, 1506 [1931].