

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. Kortüm¹⁾ 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.

¹⁾ B. 64, 1506 [1931].

Es ist indessen schwer einzusehen, wie Cinchonin hier vorhanden sein kann, falls er das Cinchoninsalz zuvor mit starkem Ammoniak zersetzte. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß man nicht weniger als 1% Verunreinigung annehmen müßte, damit diese für die beobachtete Diskrepanz verantwortlich gemacht werden könnte. Wenn nach 3-maligem Umlösen des Mandelsäure-Cinchoninsalzes, Zersetzen mit Ammoniak, Extraktion mit Äther und 4-maligem Umlösen aus Benzol die erhaltene *d*-Mandelsäure noch bis zu einem Betrag von 1% unrein ist, so wird man künftig nicht viel Vertrauen in die veröffentlichten physikalischen Konstanten der nach dieser Methode hergestellten optisch aktiven Körper setzen können. Beiläufig müßte auch dieser relativ große Betrag an Verunreinigung eine viel größere Schmp.-Erniedrigung bewirken, als Kortüm sie beobachtet hat. Schließlich krystallisiert Kortüm unter der Voraussetzung, daß die Verunreinigung Cinchonin ist, unter Zusatz von Tierkohle um. Aber wird das Cinchoninsalz der Mandelsäure, das in Gegenwart eines großen Überschusses an freier Säure nicht stark hydrolysiert ist und daher sich in wahrer Lösung befindet, in solchem Ausmaße von der Tierkohle adsorbiert, daß es mit ihrer Hilfe vollständig entfernt werden kann? Möglicherweise ja, doch würde es zum mindesten systematischer gewesen sein, die ammoniakalische Lösung mit Tierkohle zu kochen.

Nach dieser Behandlung findet Kortüm, daß die Rotationen und Löslichkeiten nunmehr konstant bleiben. Seine Fehlergrenze setzt er mit 0.2° der spezif. Drehung an. Dies ist der gewöhnliche Beobachtungs-Fehler bei einer Lösung in einem guten Apparat, hier aber scheint 0.2° den wirklichen experimentellen Fehler nicht darzustellen, denn bei einer wiederholten Löslichkeits-Bestimmung differierte die Drehung um 0.4°. Entweder ist also der Beobachtungsfehler 0.4°, was unwahrscheinlich wäre, oder die Löslichkeiten sind nicht identisch.

Der schwache Punkt in Kortüms Arbeit scheint mir der zu sein, daß nach relativ mühsamem Reinigungs-Prozeß Resultate erhalten werden, die mit den unseren übereinstimmen, und dann nach einfachem Kochen mit Tierkohle das Bild sich so beträchtlich ändert, daß nunmehr von einer Identität gesprochen werden kann.

403. Rudolf Pummerer und Ludwig Seligsberger: Über 4.4-Derivate des Sexiphenyls und Quaterphenyls.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1931.)

Die Synthese des Sexiphenyls ist R. Pummerer und H. Bittner¹⁾ durch Einwirkung von Silber-Pulver auf *p*-Jod-terphenyl bei 330° gelungen. Bald darauf teilten O. Gerngroß und M. Dunkel²⁾ eine Erweiterung der Gattermannschen Diphenyl-Synthese mit, die vom Benzol-diazoniumformiat aus zu *p*-kondensierten Phenylgruppen bis zum Quinquiphenyl führte. Die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs wurde in Anlehnung an die Synthese des Sexiphenyls durch den Aufbau aus äquimolekularen Mengen von *p*-Jod-terphenyl und *p*-Jod-diphenyl erwiesen. Inzwischen sind Phenylketten, besonders Derivate des Terphenyls, unter den Pilzfarbstoffen

¹⁾ B. 57, 84 [1924].

²⁾ B. 57, 739 [1924].