

159. A. Ladenburg und W. Herz: Ueber partielle Racemie.

[Eingegangen am 13. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

Im Anschluss an die jüngst veröffentlichten Untersuchungen, diesen Gegenstand betreffend, haben wir noch einige, dort schon angedeutete Versuche ausgeführt.

Unter Anderem sollte der Beweis, dass das *i*-pyroweinsaure Chinin eine racemische Verbindung und nicht ein Gemisch von *d*- und *l*-Salz sei, durch Löslichkeitsbestimmungen geführt werden.

Damals schon wurde die Löslichkeit des Chininsalzes der *i*- und *d*-Säure in Alkohol bestimmt, dagegen konnte die des Salzes der *l*-Säure nicht angegeben werden, da letztere nur in sehr unreinem Zustand vorlag.

Als nun diese *l*-Säure, welche nur etwa $\frac{2}{3}$ des ihr zukommenden Drehungsvermögens besass, in Chininsalz verwandelt, und dieses Salz bis zu einer ersten Ausscheidung eingedampft wurde, zeigte es sich, dass die Säure dieses ausgeschiedenen Salzes noch schwächer, als das Ausgangsmaterial nach links drehte, nämlich -0.24° in 10-procentiger Lösung, sodass sie etwa nur noch 24 pCt. *l*-Säure enthalten konnte. Daraus geht hervor, dass das Chininsalz der *l*-Säure weit löslicher ist, als das der *i*-Säure, und es musste möglich sein, durch Benutzung dieser Thatsache eine Reinigung der *l*-Säure zu erreichen. Es wurden deshalb grössere Mengen der aus den Mutterlaugen des *d*-pyroweinsauren Strychnins gewonnenen unreinen *l*-Säure in Chininsalz verwandelt und dies zur Krystallisation eingedampft, die erste Ausscheidung beseitigt und dann solange stehen gelassen, bis sich keine Krystalle mehr abschieden. Aus der Mutterlauge hinterbleibt beim Eindampfen das Salz als lackartiger Firniss und die daraus abgeschiedene Säure dreht etwa -0.75° in 10-procentiger Lösung, d. h. sie enthält etwa 74 pCt. *l*-Säure. Dieselbe wurde abermals in Chininsalz verwandelt und die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol bestimmt. Dabei ergab sich, dass 100 Theile Alkohol bei $18^{\circ} 15$ Theile Salz lösen, während für die Löslichkeit des Chininsalzes der

<i>i</i> -Säure	3.2	Theile	in	100	Theilen	Alkohol
<i>d</i> - »	4.2	»	»	»	»	»

früher gefunden worden war.

Daraus geht nun zweifellos hervor, dass das Chininsalz der inactiven Säure kein Gemisch der Salze von *d*- und *l*-Säure, sondern ein einheitliches Salz ist, also nur das Salz der racemischen Säure sein kann. Es ist also selbst eine racemische Verbindung, und zwar findet hier, da in den Componenten die Base jeweils dieselbe ist, die Säuren aber Spiegelbilder sind, das statt, was

man zweckmässig als »partielle Racemie« bezeichnen kann¹⁾, d. h. es ist eine Verbindung zweier Körper, die nur theilweise Spiegelbilder sind, sodass also durch die Verbindung nur eine theilweise Aufhebung der optischen Activität stattfindet, und der racemische Körper noch optische Activität besitzt.

Aus den Erfahrungen, die ich hier gesammelt habe, glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die partielle Racemie eine häufig vorkommende Erscheinung ist, und werde daher bemüht sein, das Thatfachenmaterial in dieser Hinsicht zu vermehren, namentlich hoffe ich, bei Traubensäure-Salzen ähnliche Erscheinungen nachweisen zu können, wie sie oben für die *i*-Pyroweiusäure constatirt sind. Ferner werde ich versuchen, für die Existenz einer Umwandlungstemperatur bei den partiell racemischen Körpern ähnliche Beweise beizubringen, wie sie von van't Hoff für die eigentlichen Racemkörper gegeben wurden.

Ladenburg.

160. Paul Lipinski: Ueber *n*-Octylverbindungen.

[Mittheilung aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. April.)

Das Octylbenzol wurde von F. B. Ahrens und v. Schweinitz aus Brombenzol und Octylchlorid resp. Octylbromid dargestellt. Als bedeutend rationeller jedoch stellte sich die Herstellung aus Brombenzol und Octyljodid heraus, wegen der einfachen, quantitativ sich vollziehenden Darstellung des letzteren. Dasselbe wurde durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoffgas in *n*-Octylalkohol, der sich in einer Kältemischung befand, gewonnen. Die Halogenisirung wurde durch Erhitzen auf 100° in Druckflaschen zu Ende geführt.

Octylphenyl-methyl-keton, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

Octylbenzol und Acetylchlorid wurden mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und das Gemisch, mit Rückflusskühler verbunden, auf dem Wasserbade ca. 10 Stunden auf 60° erwärmt. In kleinen Mengen wurde $\frac{1}{3}$ -Gewichtstheil (vom Acetylchlorid) Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, die man vorerst im Vacuum destilliren muss. Das gelbbraune Destillat kann man nun, ohne dass es sich zersetzt, bei gewöhnlichem Druck fractioniren, wobei die Hauptmenge um 300° herum übergeht.

¹⁾ Der Name ist unseres Wissens nach zuerst von E. Fischer gebraucht worden.