

### 5. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 22. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung am 10. Januar 188 von Hrn. A. Pinner.)

#### Beiträge zur chemischen Theorie des Gesetzes der einfachen Beziehungen.

In meiner Mittheilung über die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen (diese Berichte XIII., p. 2269) habe ich besprochen, dass eine grosse Zahl von Verbindungen, welche optische Aktivität besitzen, entweder Hydroxyl oder Amid enthalten und zwar in beiden Fällen diese Gruppen an Alkoholradicale gebunden; und ferner, dass die in Landolts „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ p. 25 gegebene Zusammenstellung der aktiven Verbindungen keine solche enthält, welche nicht eine dieser Bedingungen erfüllt. Es giebt aber wenigstens eine Ausnahme, die Camphersäure, welche mir entgangen war, weil dieser Säure in der genannten Zusammenstellung die Formel  $C_8H_{14}(CH_2OH)_2$  statt  $C_8H_{14}(COOH)_2$  gegeben war. Ueber die Camphersäure besitzen wir nun glücklicherweise von Landolt selbst eine Untersuchung, deren Resultat unmittelbar verwendbar ist, indem die Concentration  $c$  der wässrigen Lösung nur 0.64 ist und die Temperatur  $20^\circ C$ . Berechnet man aus dem gefundenen specifischen Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = 46.2$  das molekulare Drehungsvermögen, so erhält man, indem  $m = C_{10}H_{16}O_4 = 200$

$$\frac{m \cdot (\alpha)_D}{100} = \frac{200 \cdot 46.2}{100} = 92.4.$$

Dividirt man diese Grösse mit der Rotationsconstante der Alkohole 3.8, erhält man

$$92.4 : 3.8 = 24.32,$$

woraus hervorgeht, dass das molekulare Drehungsvermögen der Camphersäure kein Multiplum von 3.8 ist. Durch Division mit der Amidconstante 8.4<sup>1)</sup> erhält man dagegen:

$$92.4 : 8.4 = 11.00.$$

Was diese Verbindung mit den Amidverbindungen gemeinsam hat, sind die „freien Valenzen“, indem die Camphersäure 2 Wasserstoffatome weniger als eine entsprechende gesättigte Verbindung enthält und somit eine Doppelbindung einschliesst, während die Amidverbindungen trivalenten Stickstoff enthalten. Das Auftreten

<sup>1)</sup> Es scheint die Zahl 8.4, welche aus dem molekularen Drehungsvermögen der Amide direkt gefunden wurde, genauer als 8.55, welche ich anfangs benutzt habe, weil es zu 3.8 in dem einfachen Verhältniss von 9 : 4 steht.

von 2 freien Valenzen giebt somit unter sehr verschiedenen Bedingungen dieselbe Rotationsconstante 8.4.

Auch alkoholartige Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten, sind bekannt, und hierhin gehört z. B. die Chinasäure, welche nach Hildebrand und Fittig <sup>1)</sup> 4 Hydroxylgruppen enthält und somit der Formel  $C_6H_7(OH)_4COOH$  entspricht. Für Concentration der wässrigen Lösung von 2—10 bei 15° C. giebt Hesse dasselbe spezifische Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = +43.9$  und der numerische Werth des molekularen Drehungsvermögens wird also, indem  $m = C_7H_{12}O_6 = 192$

$$\frac{m \cdot (\alpha)_D}{100} = \frac{192 \cdot 43.9}{100} = 84.3.$$

Dass diese Grösse sowohl die Constante 3.8 als 8.4 enthält, zeigt die Gleichung

$$8.4 \div 3.8 \cdot 4 \cdot 5 = 84.4,$$

wo 4 der Anzahl von Alkoholhydroxylen entspricht und 5 ein „Artsfactor“ ist. Aus diesem und mehreren unten angeführten Beispielen folgt, dass, wenn ein optisch aktiver Körper sowohl Alkoholhydroxyle als Doppelbindung (oder Alkohol-Amid) enthält, das molekulare Drehungsvermögen durch die Summe (oder Differenz) zweier Multipla angegeben wird; oft wird doch der Faktor, welcher von der Doppelbindung herrührt, = 1.

Wenn wir bei den Amidverbindungen und den ungesättigten Verbindungen eine gemeinsame Ursache des Drehungsvermögens in dem Auftreten freier Valenzen annehmen wollen, könnte man wohl auch bei den Alkoholen eine ähnliche Betrachtung geltend machen. Man hat öfters vorgeschlagen, dem Sauerstoff eine höhere Valenz beizulegen, u. a. damit die so zahlreichen und wichtigen Wasserverbindungen, die Hydrate, nicht ausser der Theorie stehen sollen; bei der Annahme einer solchen höheren Valenz des Sauerstoffs würde man auch in den Alkoholen freie Valenzen haben, wiewohl einer anderen Art als die, welche gewöhnlich so genannt werden. Es würde dann eine Hauptbedingung der Aktivität von Kohlenstoffverbindungen in wässriger Lösung sein, dass dieselben freie Valenzen enthalten. Man versteht dann auch, warum der Benzolkern keine optische Aktivität besitzt; nach Professor J. Thomsen's thermochemischen Untersuchungen ist nämlich Kekule's Benzolformel unrichtig, indem der Benzolkern keine Doppelbindung einschliesst. <sup>2)</sup>

Ich werde unten das hier Entwickelte auf zwei Gruppen von Verbindungen anwenden, nämlich die Chinaalkaloide, welche von

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1877, 758.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1806.

Oudemans jun.<sup>1)</sup> genau untersucht sind, und die Tartrate, welche Landolt<sup>2)</sup> einer vergleichenden Untersuchung unterworfen hat, und zwar in der Absicht, hierauf ein Gesetz der einfachen Beziehungen zu gründen. Es wird aus der Discussion der von diesen Forschern gewonnenen Resultate hervorgehen, dass die Verhältnisse complicirter sind, als ich in meiner letzten Mittheilung angenommen habe, und zwar, dass die optischen Verhältnisse einer Verbindung sehr oft nicht durch ein einfaches Multiplum dargestellt werden kann, sondern einer zweigliedrigen optischen Formel

$$\frac{m \cdot (a)n}{100} = n \cdot 8.4 + n' \cdot 3.8$$

entsprechen, wo  $n$  und  $n'$  positiv oder negativ sein können.

### Die Chinaalkaloide.

Bekanntlich zeigen die Chinaalkaloide ein höheres Drehungsvermögen, wenn sie mit Säuren versetzt werden, und man hat für die Mehrzahl dieser Verbindungen gefunden, dass die Steigerung des Drehungsvermögens nicht mit der Bildung des sogenannten neutralen Salzes beendigt ist, sondern erst mit dem zweiten Aequivalent der Säure sein Maximum erreicht, ja dass bisweilen noch ein kleiner Ueberschuss der Säure nothwendig ist, damit das absolute Maximum erreicht werde. Ferner ist es bekannt, dass das Drehungsvermögen der Alkaloide in einer solchen sauren Lösung für verschiedene Säuren annäherungsweise dieselbe Grösse hat.

Dass die Alkaloide freie Valenzen enthalten, geht schon aus ihrem allgemeinen Verhalten gegen Säuren hervor, indem sie sich mit diesen Salzen ohne Wasserausscheidung verbinden und also wahre Additionsprodukte bilden. Die neutralen Salze enthalten nur 1 Aequivalent der Säure (1 Mol. HCl,  $\frac{1}{2}$  Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), was der Befriedigung von 2 freien Valenzen entspricht. Aus dem Wachsen des Drehungsvermögens mit dem zweiten Säureaequivalent erscheint es aber, dass noch zwei freie Valenzen hierdurch gesättigt werden; denn für Chinamin und Conchinamin, welche bei derselben Kohlenstoffmenge zwei Wasserstoffatome mehr enthalten als die vier übrigen Chinaalkaloide und in denen somit zwei Valenzen mehr befriedigt sind als in diesen, wird das Maximum des Drehungsvermögens schon mit der Bildung des neutralen Salzes erreicht.

Ich gebe unten nach Oudemans' Bestimmungen (l. c.) das specifische und molekulare Drehungsvermögen von fünf Chinaalkaloiden, auf das Alkaloid selbst bezogen und theils für das neutrale

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 38; 197, 48.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 1076.

Salz, theils für diejenige saure (schwefelsaure oder salzsaure) Lösung, in welcher das Alkaloid das Maximum von Drehungsvermögen erreicht. (Die hierher gehörenden Einzelheiten für Conchinamin, welche erst in der neuesten Zeit von Oudemans bestimmt worden, sind mir leider noch nicht zugänglich.)

		$[\alpha]_D$	m. $\frac{[\alpha]_D}{100}$	Differenz
Chinin	+ HCl	+ 163.6	530	375
$C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324$	Maximum	+ 279.2	904.6	
Chinidin	+ HCl	+ 233.6	756.8	300
$C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324$	Maximum	+ 326.1	1056.5	
Cinchonin	+ HCl	+ 206 <sup>1)</sup>	606	156
$C_{19}H_{22}N_2O = 294$	Maximum	+ 259	761	
Cinchonidin	+ HCl	+ 129.2	397.9	156
$C_{20}H_{24}N_2O = 308$	Maximum	+ 179.9	554.1	
Chinamin	+ HNO <sub>3</sub>	+ 116.3	362.8	4
$C_{19}H_{24}N_2O_2 = 312$	Maximum	- 117.6	366.9	

Die Wirkung des zweiten Säureäquivalents geht aus den in der letzten Reihe aufgeführten Differenzen der molekularen Drehungsvermögen deutlich hervor. Für Chinamin (und Conchinamin) ist sie gleich Null zu setzen, für Cinchonin und Cinchonidin von gleicher Grösse, 156, und für Chinin und Chinidin, welche die doppelte Sauerstoffmenge enthalten, ist auch die Differenz ungefähr doppelt so gross als für jene.

Während eine tiefer gehende Vergleichung der in der letzten Reihe aufgeführten Zahlen unsichere Resultate geben würden, weil sie als Differenzen grosser Zahlen gewonnen sind, welche selbst nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt sein können, wird eine Vergleichung der Maxima zeigen, dass dieselben Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse sind. Man hat nämlich für die Maxima von molekularen Drehungsvermögen:

Chinamin	367 = 2 . 48 . 3.82
Cinchonidin	554 = 3 . 48 . 3.85
Conchinamin	715 = 4 . 48 . 3.72
Cinchonin	761 = 4 . 48 . 3.96
Chinin	905 = 5 . 48 . 3.77
Chinidin	1056 = 6 . 48 . 3.67.

<sup>1)</sup> Berechnet aus einer Bestimmung von Hesse mit Anwendung der Cinchonin-formel  $C_{19}H_{22}N_2O$ .

Das molekulare Drehungsvermögen dieser Alkaloide ist also eine Summe (Differenz) zweier Multipla, deren Faktoren variiren, und die Zahlen, welche das molekulare Drehungsvermögen der freien Alkaloide ausdrücken, können deshalb keine einfachen Beziehungen erweisen. Nur wenn man die zwei Addenden trennt, wird das einfache Gesetz deutlich hervortreten.

#### Die Tartrate.

Während die Weinsäure selbst wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen sich nicht leicht mit ihren Salzen vergleichen lässt, ist dieses dagegen mit dem Aethyltartrat der Fall. Aus Landolt's Bestimmungen (l. c.) für verschiedene Concentrationen wässriger Lösungen lässt sich das molekulare Drehungsvermögen dieser Verbindung für  $c = 0$  auf graphische Weise annähernd zu  $57,2^0$  bestimmen, welche Grösse ein Multiplum der Alkoholconstante 3.8 ist. Man hat nämlich:

$$57.2 = 15 \cdot 3.81.$$

Sucht man aber Multipla in dem molekularen Drehungsvermögen der weinsauren Salze, dann zeigt sich eine Complication von ganz ähnlicher Art, wie wir bei der Bestimmung der freien Alkaloide gesehen haben, und man kann auch hier eine entsprechende Ursache annehmen. Während nämlich die Valenz des Wasserstoffatoms als constant = 1 angenommen wird, sind die Valenzen der Metalle wahrscheinlich nicht constant, und man ist wohl deshalb berechtigt anzunehmen, dass mit der Substitution des Wasserstoffs in den Carboxylgruppen der Weinsäure durch Metalle freie Valenzen eingeführt werden können. Die von Landolt angegebenen molekularen Drehungsvermögen des Kaliumsalzes und des Baryumsalzes der Aethylweinsäure können demnach auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \text{für K. C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 & 64.64 = 8.4 + 15 \cdot 3.75 \\ \text{Ba}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 & 63.64 = 8.4 + 15 \cdot 3.64. \end{aligned}$$

Diese Salze geben für das molekulare Drehungsvermögen Werthe, welche mit der Concentration etwas variiren. Sehr klein ist aber nach Landolt diese Variation bei den folgenden Verbindungen, welche das Gesetz der einfachen Beziehungen auf eine sehr deutliche Weise zeigen. Es ist nämlich das molekulare Drehungsvermögen für

LiH	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	42.79 =	8.4 + 9	3.82
AmH	-	42.84 =	8.4 + 9	3.83
NaH	-	41.19 =	8.4 + 9	3.64
KH	-	42.53 =	8.4 + 9	3.79

Li <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	58.06 = 3 . 8.4 + 9 . 3.65
Na <sub>2</sub>	-	59.85 = 3 . 8.4 + 9 . 3.85
AmNa	-	61.71 = 3 . 8.4 + 9½ . 3.84
KNa	-	62.34 = 3 . 8.4 + 9½ . 3.91
Mg	-	61.68 = 3 . 8.4 + 9½ . 3.84
AmK	-	63.81 = 3 . 8.4 + 10 . 3.86
K <sub>2</sub>	-	64.42 = 3 . 8.4 + 10 . 3.92
Am <sub>2</sub>	-	63.04 = 3 . 8.4 + 10 . 3.78.

Endlich können wir das molekulare Drehungsvermögen zweier Arsenverbindungen hinzufügen:

AsOHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	40.58 = 8.4 + 9 . 3.57
AsOK	- 58.76 = 3 . 8.4 + 9 . 3.73.

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass, während eine Substitution von einem einfachen Alkoholradikal wie Aethyl in der multiplen Natur des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure keine Veränderung macht, durch die Einführung von Metallen und selbst von dem metallischen Radikal NH<sub>4</sub> eine Addende hineingeführt wird, welche ein Multiplum der Constante 8.4 ist. Für die sauren Salze ist das Verhältniss am einfachsten, indem hier die Zahl 8.4 schlechthin dem Multiplum der Alkoholconstante hinzugefügt wird; bei den normalen Salzen und den Doppelsalzen dagegen ist die besprochene Addende das Dreifache von 8.4. Es deutet auch dieses Verhalten der neutralen Salze auf ein Auftreten von freien Valenzen, und der Faktor 3 braucht selbstfolglich nicht die Anzahl von solchen Valenzpaaren anzugeben, ebenso wenig wie die Faktoren 9 und 10 die Anzahl von Hydroxylgruppen angeben; diese letzten Zahlen sind dagegen von der Natur des metallischen Radikals abhängig.

Es geht ferner aus der Tabelle hervor, dass alle untersuchten sauren Salze die optische Formel

$$8.4 + 9 . 3.8$$

haben, und dass dieselbe Formel den normalen Tartraten von Lithium und Natrium zukommt, während die Formel für die Salze KK, KAm und AmAm

$$8.4 + 10 . 3.8$$

ist und eine Combination der Radikale erster und zweiter Art, z. B. AmNa oder KNa den Faktor 9½ giebt. Diese letzte Thatsache zeigt auf ähnliche Weise wie die chemische Formel des Brechweinsteins SbO . K . C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + ½H<sub>2</sub>O, dass das Molekül solcher Verbindungen zu verdoppeln ist. Ferner zeigt die Verschiedenheit der Faktoren für

Am und K einerseits und Na und Li andererseits, dass diese Radikale in zwei Gruppen fallen.

Dass die metallischen Radikale unter wesentlich verschiedenen Umständen mit verschiedener Valenz auftreten können, hat an sich nichts Befremdendes, und es wird auch durch eine solche Hypothese leichter werden, die verhältnissmässig feste Anknüpfung des letzten Wassermoleküls in den wasserhaltigen Salzen zu erklären.

Die hier mitgetheilten Resultate zeigen, dass das Gesetz der einfachen Beziehungen zwar allgemein gültig, aber complicirter ist, als man a priori vermuthen sollte. Hierin liegt wohl die Ursache der verschiedenen misslungenen Versuche zur Aufstellung des Gesetzes, aber es wird auch durch diese Complication die Bedeutung des Gesetzes für die chemische Theorie grösser, so wie es aus den oben angeführten Beispielen hervorgehen wird.

Kopenhagen, 20. December 1880.

(**G. F. W. Clarke und Mary E. Owens: Einige neue Uransalze.**  
Eingegangen am 24. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881  
von Hrn. A. Pinner.)

Natriumuranat ist leicht in den substituirtten Essigsäuren löslich und bildet Doppelsalze dem wohlbekanntten essigsäuren Urannatrium analog.

Das doppelt monochloressigsäure Salz krystallisirt in grossen, schwefelgelben Prismen mit einem specifischen Gewicht von 2.748 bei 14°, und enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Die analytischen Resultate sind, wie folgt, und stimmen gut mit der Formel  $C_2H_2NaClO_2 \cdot 2 [C_2H_2Cl(UO)O_2]$ , 2 H<sub>2</sub>O überein.

	Gefunden			Theorie
U	39.39	39.49	39.76	39.25 pCt.
Na	3.95	3.78	3.83	3.74 -
H <sub>2</sub> O	5.83			5.88 -

Das zweifachchloressigsäure Salz bildet kleine, gelbe Krystalle, welche wasserfrei sind. Formel:  $C_2HNaCl_2O_2 \cdot 2 [C_2HCl_2(UO)O_2]$ .

	Gefunden		Theorie
U	36.15	35.69	35.34 pCt.
Na	3.47	3.49	3.39 -

Das einfachbromessigsäure Salz ist ebenfalls blassgelb, und krystallisirt in kleinen, sternartigen Gruppen. Formel:  $C_2H_2NaBrO_2 \cdot 2 [C_2H_2(UO)BrO_2]$ .