

43. Th. Thomsen: Das molekulare Drehungsvermögen organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Ueber den Einfluss verschiedener Lösungsmittel.

Gegen eine allgemeinere Bedeutung und Verwendbarkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen, so wie ich es in meinen früheren Mittheilungen (diese Berichte XIII, 2264, und folgende) entwickelt habe, liesse sich einwenden, dass die verschiedenen Lösungsmittel oft in sehr verschiedener Weise auf die Grösse des molekularen Drehungsvermögens einwirken, und ferner, dass diese Verschiedenheiten keiner bestimmten Regel zu folgen scheinen, indem sie bald sehr bedeutend sind, bald nur gering und bisweilen fast unmerklich (siehe z. B. die Untersuchung von Tollens, diese Berichte XIII, 2297, woraus hervorgeht, dass das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässriger Lösung durch Zusatz von grösseren Mengen Alkohols nur sehr wenig geändert wird). Ich werde aber unten zeigen, wie der besprochene Unterschied sich in vielen Fällen aus chemischen Wirkungen erklären lässt, und wahrscheinlich ist dieses immer der Fall.

In meiner Mittheilung über die chemische Theorie des optischen Drehungsvermögens habe ich gezeigt, wie das Auftreten freier Valenzen das Gesetz der einfachen Beziehungen compliciren kann. Für diejenigen Verbindungen, in denen Molekularrotation die Constante 3.8 eingeht, wird nämlich das Auftreten freier Valenzen die andere Constante 8.4 in die optische Formel einführen und die Molekularrotation wird somit durch eine Summe zweier Multipla ausgedrückt. Dass die neutralen Salze der meisten Chinaalkaloide in wässriger Lösung solche freie Valenzen enthalten, habe ich durch Berechnung ihrer Molekularrotation gezeigt, indem die vier Alkaloide Chinin, Chinidin (Conchinin), Cinchonin und Cinchonidin erst nach dem Zusatz des zweiten Säureäquivalents Molekularrotationen erhalten, welche Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse (48×3.8) sind und die Faktoren, welche den so gebildeten „sauren Salze“ entsprechen, verhalten sich wie

$$2 : 3 : 4 : 4 : 5 : 6.$$

Aehnliche einfache Verhältnisse zeigen die Lösungen der Opiumalkaloide in überschüssiger Säure. Hesse ¹⁾ hat für zweiprocentige Lösungen der Opiumalkaloide in wässriger Lösung mit Zusatz von 10 Molekülen Chlorwasserstoffsäure die untenstehenden Werthe von $(\alpha)_D$ gefunden, woraus sich für die Molekularrotation Werthe berechnen, welche unter sich in einem einfachen Verhältnisse stehen. Man findet nämlich:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 189.

	m	(α) _D	$\frac{m \cdot (\alpha)_D}{100}$	
Narcotin, <chem>C22H23NO7</chem>	413	+ 50.0	+206.5	= 3.18.3.82
Morphinhydrochlorid, <chem>C17H19NO3.HCl.3H2O</chem>	375.5	+ 94.3	+354	= 5.18.3.93
Codeinhydrochlorid, <chem>C18H21NO3.HCl.2H2O</chem>	371.5	+105.2	+391	= 6.18.3.62

Für das Thebainhydrochlorid wird das Resultat nicht so einfach, es scheint aber auch aus der Angabe des Verfassers (l. c. p. 197) hervorzugehen, dass in der Lösung eine Decomposition eingetreten ist, wodurch das Resultat ungenau geworden.

In den angeführten Beispielen haben wir gesehen, wie der Zusatz überschüssiger Säure die besprochenen Verbindungen zu Molekularrotationen geführt hat, welche Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse 6×3.8 sind, und den hierdurch gebildeten Verbindungen, welche vielleicht theilweise nicht in fester Form darzustellen sind, entsprechen die verschiedenen Faktoren. Auf eine ähnliche Weise verhält sich der wasserfreie Alkohol als Lösungsmittel, nur dass dieser in unendlichem Ueberschuss angewendet werden muss, damit das Gesetz rein hervortrete, d. h. wir kommen ebenso wie bei den wässrigen Lösungen der Zuckerarten zu der unendlichen Verdünnung $c = 0$. Die Versuche von Oudemans¹⁾ mit Lösungen der Chinaalkaloide in absolutem Alkohol geben nämlich für die Concentration $c = 0$ folgende einfachen Relationen:

	m	(α) _D	$\frac{m \cdot (\alpha)_D}{100}$	
Chinamin, <chem>C19H24N2O2</chem> ,	312	+105	+327.6	= 7.12.3.90
Cinchonidin ²⁾ ,				
<chem>C19H22N2O</chem> ,	294	+110.2	+324	= 7.12.3.86
Chinin, <chem>C20H24N2O2</chem> ,	324	+170	+550.8	= 12.12.3.82
Conchinamin, <chem>C19H24N2O2</chem> ,	312	+205.5 ³⁾	+641	= 14.12.3.82
Cinchonin, <chem>C19H22N2O</chem> ,	294	=223.3 ³⁾	+656.5	= 14.12.3.91
Chinidin, <chem>C20H24N2O2</chem> ,	324	+255.4	+827.5	= 18.12.3.83

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 88; 197, 48. Wiedemann's Beiblätter 1880, 617.

²⁾ Ich werde im Folgenden mit Skraup (Ann. Chem. Pharm. 197, 235) auch für Cinchonidin die Formel G19H22N2O anwenden.

³⁾ $c = 0.5$.

Man wird gleich sehen, dass die Faktoren hier andere sind als für die sauren Lösungen; dieses kann aber nicht wundern, da sie ja andere Verbindungen der Alkaloide, nämlich die in der alkoholischen Lösung enthaltenen Alkoholate repräsentiren.

Es entsteht hier ganz natürlich die Frage, ob nicht das Verhalten des wasserfreien Alkohols gegen die Alkaloide mit demjenigen des Wassers gegen die Kohlehydrate analog ist? Ueber den einen Grenzwert der Molekularrotation in der Reihe der Kohlehydrate habe ich in früheren Mittheilungen ausführlich gesprochen. Wir besitzen aber auch für Rohrzucker und Dextrose 3 Bestimmungen der sogenannten „wahren Drehungsconstante“. Für Rohrzucker ist diese von Schmitz ¹⁾ zu 64.156, von Tollens ²⁾ zu 63.90 gefunden, während Tollens ³⁾ für Dextrose 58.7 als die Rotationsconstante der wasserfreien Substanz angiebt. Die hieraus berechneten Werthe des molekularen Drehungsvermögens stehen zwar nicht unter sich in einer einfachen Beziehung, man findet aber:

	m	A _D	$\frac{m \cdot A_D}{100}$
Rohrzucker (Tollens)	342	63.90	218.5 = +8.4 + 226.9 = +8.4 + 12.18.9
Rohrzucker (Schmitz)	342	64.156	219.4 = +8.4 + 227.8 = +8.4 + 12.19.0
Dextrose (Tollens)	180	58.7	105.7 = +8.4 + 114.1 = +8.4 + 6.19.0

Es geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dieser Berechnung hervor, dass diese Zuckerarten zwei drehende Gruppen enthalten und dass somit ihre Molekularrotation durch eine Summe zweier Multipla auszudrücken ist. Nur wenn $c = 0$, verschwindet die Constante 8.4 ganz, ebenso wie in den unendlich verdünnten Lösungen von den Alkaloiden in absolutem Alkohol; in dem hier besprochenen Falle entsteht dann eine Wasserverbindung, welche einfache Verhältnisse zeigt, und je verdünnter die Lösung, desto mehr von dieser Verbindung enthält sie und desto weniger von der ursprünglichen. Der Verschiedenheit dieser zwei Verbindungen entsprechen bei der Dextrose die zwei Faktoren 6 und 5, für den Rohrzucker finden wir aber denselben Faktor 12. Bei den Zuckerarten findet man nun in der Aldehydgruppe COH eine Doppelverbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff; von dieser rührt nach aller Wahrscheinlichkeit die Constante 8.4 her, und die Variation

¹⁾ Diese Berichte X, 1414.

²⁾ Diese Berichte X, 1403.

³⁾ Diese Berichte IX, 1531.

der Resultate mit der Concentration entspringt also, wenn diese Hypothese richtig ist, aus rein chemischen Ursachen.

Verbindungen, deren Molekularrotation durch ein Multiplum der Constante 8.4 ausgedrückt wird, bieten einfachere Verhältnisse dar. So hat Landolt ¹⁾ für Campher, $C_{10}H_{16}O_1$, das „wahre Drehungsvermögen“ zu $+55.4$ bestimmt, woraus man gleich die Molekularrotation als ein Multiplum von 8.4 findet. Es ist nämlich:

$$\frac{m \cdot \alpha_D}{100} = \frac{152 \cdot 55.4}{100} = 84.2 = 10 \cdot 8.42.$$

Ueber andere Lösungsmittel als Wasser, Säuren und Alkohol liegen verhältnissmässig wenige und zerstreut Bestimmungen vor. Eine Ausnahme machen jedoch Hesse's ²⁾ Bestimmungen des Drehungsvermögens der Opiumalkaloide (meistens in 2procentigen Chloroformlösungen), woraus eine ähnliche Regelmässigkeit hervorgeht, wie wir oben gesehen haben, nur dass die Resultate natürlich bei dieser Concentration dem einfachen Gesetze weniger genau folgen. Man findet nämlich:

	m	$(\alpha)_D$	$\frac{m \cdot (\alpha)_D}{100}$
Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$	343	$\div 13.5$	$\div 46.3 = 2.6 \cdot 3.86$
Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$	357	$+ 56$	$+200 = 9.6 \cdot 3.70$
Codeinhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O$	317	$\div 111.5$	$\div 353 = 16.6 \cdot 3.68$
Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$	311	$\div 229.5$	$\div 714 = 32.6 \cdot 3.72$
Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$	413	$+207.5$	$+857 = 36.6 \cdot 3.97$

Von den äusseren Umständen, welche das Gesetz der einfachen Beziehungen compliciren können, scheint somit der Einfluss der Concentration und der Natur des Lösungsmittels auf chemische Ursachen zurückgeführt werden zu können. Die Variationen, welche von verschiedener Temperatur oder von ungleicher Rotationsdispersion herühren, sind nur selten von Bedeutung für die Anwendung des Gesetzes der einfachen Beziehungen in der Chemie.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium den 26. Januar 1881.

¹⁾ Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen p. 79.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 189.