

Mittheilungen.

53. H. Landolt: Bemerkungen zu den Abhandlungen des Hrn. Th. Thomsen über Multipla in dem optischen Drehungs- vermögen organischer Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Hr. Th. Thomsen hat kürzlich in diesen Berichten (XIII, 2168, 2264, 2266, 2269 und XIV, 29) fünf Abhandlungen veröffentlicht, in welchen er auf ähnliche Weise, wie es schon früher von Krecke ¹⁾ geschehen ist, nachzuweisen sucht, dass bezüglich des optischen Drehungsvermögens verschiedener aktiver Substanzen bestimmte Beziehungen obwalten. Berechnet man aus der gefundenen specifischen Rotation $[\alpha]$ und dem Molekulargewicht M (welches um kleinere Zahlen zu erhalten durch 100 dividirt wird) das sogenannte molekulare Drehungsvermögen $\frac{M[\alpha]}{100}$ verschiedener Substanzen, so sollen diese Zahlen Multipla einer gemeinsamen Constante sein, welche entweder den Werth 3.8 (Kohlehydrate, Mannitderivate, Alkaloïde) oder 8.4 (Amide) besitzt. Bei andern hiermit nicht stimmenden Körpern soll endlich die molekulare Drehung durch die Formel $\frac{M[\alpha]_D}{100} = n \cdot 8.4 + n \cdot 3.8$, wo n und n positiv oder negativ sein können, sich ausdrücken lassen. Thomsen hält diese Gesetze für genau bei Zugrundelegung der specifischen Rotationen, welche für unendlich verdünnte Lösungen der aktiven Substanzen gelten.

Auch ich glaubte früher ²⁾ einfache Beziehungen hinsichtlich der molekularen Drehung der Weinsäure und ihrer Salze erkennen zu können, bin aber von der damaligen Ansicht in Folge später ausgeführter Untersuchungen ³⁾ über den Einfluss der Lösungsmittel auf die specifische Rotation vollständig zurückgekommen. Diese letzteren Versuche hatten ergeben, dass wenn man flüssige aktive Körper (Terpentinöl, Nicotin, weinsaures Aethyl), deren Drehung sich unmittelbar bestimmen lässt, mit verschiedenen inaktiven Flüssigkeiten in zunehmendem Verhältnisse verdünnt, die specifische Rotation sich immer mehr von der ursprünglichen entfernt und zwar entweder vergrößert oder verkleinert. Dies findet mehr oder weniger bei wahrscheinlich sämmtlichen aktiven Substanzen statt. Je geringer daher

¹⁾ Krecke. Journ. f. pract. Chem. [2] 5, 6.

²⁾ Diese Berichte VI, 1078.

³⁾ Diese Berichte IX, 901.

die Concentration einer Lösung ist, desto stärkere Differenzen zeigt die gefundene specifische Drehung von derjenigen, welche der reinen Substanz zukommt, und um so mehr weichen ferner die bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel resultirenden Werthe von einander ab. Hat man von einem Körper eine Anzahl Lösungen untersucht, so lässt sich die Aenderung der specifischen Rotation durch die Formel $[\alpha]_D = A + Bq + Cq^2$ ausdrücken, worin q den Gehalt an inaktiver Flüssigkeit bedeutet und das dritte Glied Null werden kann. Die berechnete Constante A , welche die specifische Drehung der reinen aktiven Substanz ausdrückt, zeigt eine um so grössere Uebereinstimmung mit dem wahren Werthe, je concentrirtere Lösungen man zu den Versuchen anwenden konnte. Dabei ist es gleichgültig, welche inaktive Flüssigkeit als Lösungsmittel dient; die z. B. mit Campher angestellten Versuche ¹⁾ haben gezeigt, dass aus den Lösungen derselben in Essigsäure oder Essigäther, Monochloressigäther, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist, Alkohol sich für die Constante A immer der Werth $+ 55.4 \pm 0.4$ ableitet, während die specifischen Drehungen bei unendlicher Verdünnung ($q = 100$) zwischen den Gränzen 38.9 und 50.8 schwanken.

Die von dem Einflusse des Lösungsmittels befreite specifische Rotation, d. h. die Grösse A ist also die einzige unveränderliche Constante, welche für aktive Körper angegeben werden kann und für Vergleichen der selben zulässig ist. Bei allen denjenigen festen aktiven Substanzen, welche nur verdünnte Lösungen herzustellen gestatten, kann freilich die Feststellung des Werthes A eine grosse Unsicherheit darbieten, doch wäre es immerhin noch möglich, dass bei schwer löslichen Körpern das ursprüngliche Drehungsvermögen durch die inaktive Flüssigkeit nur wenig unverändert wird. Ueber diese Frage müssen aber noch besondere Versuche entscheiden, welche in der Art anzustellen wären, dass man aktive Substanzen unter Anwendung verschiedener Flüssigkeiten, von welchen die einen leicht, andere schwer lösend wirken, der Prüfung unterwirft.

Zur Vergleichung aktiver Körper diejenigen specifischen Drehungen zu wählen, welche der grössten Verdünnung entsprechen, ist am ungeeignetsten, weil diese Werthe je nach dem angewandten Lösungsmittel am stärksten von einander abweichen, und sehr erhebliche Differenzen (z. B. Nicotin, rein $[\alpha]_D = - 161.5$, beim Maximum der Verdünnung mit Alkohol $- 138.6$, mit Wasser $- 74.1$) zeigen können. Thomsen behauptet nun, dass bei der idealen Concentration $q = 100$ das Gesetz der Multipla ganz exakt sei, und stützt dies lediglich auf die Erscheinung, dass wenn man bei Dextrose, Milchzucker und

¹⁾ Diese Berichte IX, 914.

Rohrzucker die molekulare Drehung mit Bezug auf unendliche Verdünnung berechnet, die resultirenden Zahlen sich fast genau durch 5, 10 oder 12 mal 19 ausdrücken lassen. Eine weitere Begründung, als diese, und zwar sich bloß auf 3 Körper stützende Uebereinstimmung, welche ganz zufällig sein kann, wird nicht beigebracht.

Es wäre möglich, dass bei aktiven Stoffen der nämlichen Gruppe z. B. den Kohlehydraten, welche alle in Wasser sich lösen lassen, beim Maximum der Verdünnung die specifischen Rotationen in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie bei den reinen Substanzen, und dass daher etwaige Zahlenbeziehungen sich zu erkennen geben. Man hat bei Rohrzucker und Traubenzucker, deren specifische Drehungen sich nach den Versuchen von Tollens und Schmitz von $q = 0$ bis $q = 100$ verfolgen lassen, ein Material, um diese Frage zu prüfen. Die bezügliche Rechnung ergab, dass die obige Vermuthung nicht zutrifft, die beiden Gränzwerte liefern ein ganz verschiedenes Verhältniss. Es fehlt daher jeder Beweis für die Zulässigkeit der für die grösste Verdünnung geltenden Zahlen zur Vergleichung verschiedener Körper.

Die von Hrn. Thomsen aufgestellten Gesetze stützen sich nun, wie sich leicht nachweisen lässt, auf ein zum grössten Theil vollständig ungenügendes Versuchsmaterial. So leitet er z. B. (diese Berichte XIII, 2270) die Constante 8.4 aus folgenden Beobachtungen ab:

	$[\alpha]_D$	M	$\frac{M[\alpha]_D}{100}$	
Asparaginsäure in verd. Salpeters.	25.16	133	33.4	= 4.835
Asparagin - - -	31.2	132	41.2	= 5.824
Glutaminsäure - - -	34.7	147	51.0	= 6.850
Glycocholsaures Natron in Wasser	20.8	487	101.2	= 12.843
Glycocholsäure in Alkohol	29	465	134.85	= 16.843

Mittel 8.4.

Bei der Bestimmung der obigen specifischen Drehungen ¹⁾ sind nun aber ganz verschiedene Lösungsmittel angewandt worden und ferner abweichende Concentrationen. Von der Asparaginsäure und dem Asparagin ist es schon durch die alten Beobachtungen Pasteur's bekannt, dass dieselben in sauren Lösungen nach rechts, in alkalischen nach links drehen, und zwar variiren bei der ersteren Substanz die Werthe für $[\alpha]_D$ zwischen -11.67 und $+27.68$, bei der letzteren zwischen -11.18 und $+35.09$. Wie Thomsen dazu kam, auf ganz willkürliche Weise gerade die obigen Zahlen $+25.16$ und $+31.2$ herauszugreifen, welche nur für bestimmte Verhältnisse gelten,

¹⁾ Die Zahlen sind meinem Buch: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, p. 221, 222, 284, entnommen.

ist vollkommen unverständlich. Ferner hat z. B. das glycocholsaure Natron in alkoholischer Lösung einen andern Werth (25.7) als in wässriger (20.8).

Ebenso willkürlich wie die gewählten Beobachtungen sind die von Thomsen ausgeführten Rechnungen. Nach der obigen Tabelle sollen die molekularen Drehungen der betreffenden Körper Multipla einer Constanten 8.4 mit den Zahlen 4, 5, 6, 12, 16 sein. Es lassen sich aber nach Belieben andere Constanten herausrechnen, welche ebenso gut stimmen wie die genannte, z. B.

Asparaginsäure	33.4	=	5.6.68	oder	6.5.57	oder	2.16.70
Asparagin	41.2	=	6.6.87	-	7.5.89	-	—
Glutaminsäure	51.0	=	8.6.38	-	9.5.67	-	3.17.00
Glycochols. Natron	101.2	=	15.6.75	-	18.5.62	-	6.16.87
Glycocholsäure	134.85	=	20.6.74	-	24.5.62	-	8.16.86.

Hätte Thomsen das Asparagin weggelassen, so würde sich wenigstens für die übrigen Substanzen das viel einfachere Verhältniss 2, 3, 6, 8 ergeben haben.

In gleicher Weise sind die zur Berechnung der Chinaalkaloide und Tartrate benutzten Beobachtungen ganz ungeeignet, es beziehen sich z. B. die für die letzteren von mir ¹⁾ angegebenen Drehungen auf Lösungen von ganz verschiedenem Salzgehalt, welche zum Theil weit von der grössten Verdünnung entfernt sind. In Folge dessen findet Thomsen hier complicirtere Verhältnisse, und kommt schliesslich auf die Formel:

$$\frac{M \cdot [\alpha]_D}{100} = n \cdot 8.4 + n' \cdot 3.8,$$

mit welcher man, da n und n' positiv oder negativ sein dürfen, allerdings jede gewünschte Zahl berechnen kann.

Das Vorstehende dürfte mehr als hinreichen, um den Nachweis zu liefern, dass die von Thomsen aufgestellten Gesetze vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren. Die Zeit ist noch lange nicht da, wo das Beobachtungsmaterial über optisches Drehungsvermögen genügt, um sichere Zahlenbeziehungen abzuleiten, und bisdahin wird man auf diesem Felde mit experimentellen Arbeiten mehr Erfolg erzielen, als mit voreiligen Speculationen.

Nachschrift. In dem soeben erschienenen Heft 2, S. 134, 158, 203 finden sich abermals drei Abhandlungen des Hrn. Thomsen vor, in welchen dieser Gegenstand auf dieselbe unwissenschaftliche Weise behandelt wird wie früher, und auf die daher das oben Gesagte ebenfalls Anwendung findet.

¹⁾ Opt. Drehungsvermögen, p. 220.