

bräunlichgelbe Nadeln ab, die bis 140° nicht schmolzen, während β -Naphthochinon bei 96° schmilzt.

Wenn somit auch die bisherigen Versuche dafür sprechen, dass das Nitro- β -Naphthol von Stenhouse und Groves verschieden von dem meinigen ist und daher das β -Naphthochinon auf dem oben bezeichneten Wege nicht erhalten werden kann, so scheinen sie mir doch für eine definitive Entscheidung der Frage noch nicht genügend. Vielmehr beabsichtige ich, zum Zweck derselben das nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves dargestellte Nitronaphthol einem direkten Vergleich mit dem aus dem Nitro- β -Acetnaphthalid entstehenden zu unterziehen. Der Eintritt der Osterferien nöthigt mich, die Ausführung dieser Absicht auf das folgende Semester zu verschieben.

Berlin, organ. Laborat. der techn. Hochschule.

156. Th. Thomsen: Prof. H. Landolt's Bemerkungen zu meinen Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen.

(Eingegangen am 17. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner Kritik meiner Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen (diese Berichte XIV, p. 296) gelangt Hr. Landolt zu dem Resultat, dass die von mir aufgestellten Gesetze „vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren“, und es heisst in einer 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.“

Es wäre wohl doch der Mühe werth gewesen, sich mit dem Inhalt dieser drei Abhandlungen näher bekannt zu machen, da die meisten Einwendungen des Hrn. Landolt hier eine direkte oder indirekte Antwort finden. Aus den zwei ersten, welche die Kohlehydrate und ihre Derivate näher behandelt, geht nämlich das Gesetz der einfachen Beziehungen als eine unzweideutige Thatsache hervor, deren Wahrheit sich ausserdem dadurch erwiesen hat, dass viele chemische Verhältnisse dadurch beleuchtet werden. Es scheint mir deshalb unnöthig die Frage zu discutiren, ob das Gesetz eine Thatsache sein kann oder nicht, denn die Conclusion ab esse ad posse ist ja doch nicht unwissenschaftlich. Sehen wir lieber, auf welche Weise wir diese Gesetzmässigkeit mit der verschiedenen Einwirkung der Lösungsmittel in Uebereinstimmung bringen können! Diese Frage habe ich in der

dritten der genannten Abhandlungen (p. 203) behandelt und dadurch die Haupteinwendung Hr. Landolt's voraus beantwortet. Die darin aufgestellte Hypothese führt die Einwirkung des Lösungsmittels auf chemische Ursachen zurück. Die Wirkung des Lösungsmittels äussert sich, wenigstens in vielen Fällen, durch die Bildung einer neuen Verbindung (saurer Alkaloidsalz, Hydrat, Alkoholat u. s. w.). Bei einem gewissen Ueberschuss des Lösungsmittels, welcher geringer bei den stärker wirkenden Lösungsmitteln sein kann, wie z. B. die starken Säuren, grösser bei schwachen Säuren wie Essigsäure und unendlich gross sein muss bei neutralen Lösungsmitteln wie Wasser und Alkohol, denen man gewöhnlich keinen chemischen Einfluss auf die gelöste Substanz zuschreibt —, enthält die Lösung nur die neue Verbindung, welche in dem molekularen Drehungsvermögen durch einen anderen Faktor repräsentirt sein kann als die ursprüngliche Substanz (ohne Lösungsmittel), oft auch einfachere Verhältnisse zeigt als diese. (Es geht hieraus hervor, dass die unendliche Verdünnung, welche nothwendig ist, damit das einfache Gesetz bei den wässrigen Lösungen der Zuckerarten und den Lösungen der Chinaalkaloide in wasserfreiem Alkohol deutlich hervortrete, nicht immer eine nothwendige Bedingung ist, z. B. nicht für die Lösungen gewisser Verbindungen in überschüssiger Säure, und für einige Lösungen in Wasser oder Alkohol soll bekanntlich das spezifische Drehungsvermögen ebenfalls von der Concentration unabhängig sein.) — Aus dieser Hypothese, welche nicht als ein blosses Gedankenexperiment dahinsteht, aber wie mir scheint, an dem angeführten Ort (S. 203) recht logisch begründet ist, wird es verständlich, wie sich das Gesetz der einfachen Beziehungen auch in verdünnten Lösungen bestätigen kann und oft am besten in solchen.

Auf welche Weise ich zu dem von mir aufgestellten Gesetze gelangt bin, ist eine verhältnissmässig untergeordnete Frage. Da aber Hr. Landolt mir auch in dieser Richtung verschiedene Vorwürfe gemacht hat, werde ich in Kürze den Gang meiner Berechnungen angeben, zumal da Hr. Landolt in seiner Kritik ganz von der chemischen Seite der Frage abgesehen hat. Nach seiner Entwicklung könnte man glauben, dass ich mich in jedem schwierigen Falle mit der Formel $n \cdot 3.8 + n' \cdot 8.4$, mit allen positiven und negativen Werthen für n und n' , beholfen habe, ein Verfahren, welches natürlich fast immer zum gewünschten Ziele führen würde¹⁾.

Meine ersten Berechnungen gelten den Kohlehydraten und ihren

¹⁾ Ein solches Verfahren liesse sich höchstens bei solchen Verbindungen vertheidigen, deren Constitution unbekannt ist. So können die von Carnelutti und Nasini bestimmten Molekularrotationen von 18 Santoninderivaten (diese Berichte XIII, p. 2208) mit grosser Annäherung durch die Formel $n(3.8 + 8.4)$, die meisten auch durch $8n(3.8 + 8.4)$ ausgedrückt werden.

Derivaten in verdünnten, grösstentheils wässrigen Lösungen. Bei der grossen Gesetzmässigkeit, welche die das molekulare Drehungsvermögen ausdrückenden Zahlen mir gezeigt hatten, war die Entdeckung, dass bei $c = 0$ die Molekularrotation für Dextrose, Milchzucker und Rohrzucker genau ein Multiplum von 19.0 ist, für mich von so grosser Bedeutung, dass ich darüber berichtet habe (diese Berichte XIII, p. 2264), obschon die weitere Begründung des Gesetzes nicht ganz gleichzeitig einlaufen konnte. Wie es aus meiner vorläufigen Mittheilung (XIII, p. 2266) und den ausführlicheren Abhandlungen (XIV, p. 134 und 158) hervorgeht, wird das für die Kohlehydrate und ihre Derivate in verdünnten Lösungen geltende Gesetz

$$(\alpha)_D = n \cdot 19.0 = n \cdot 5 \cdot 3.8$$

nicht allein durch diese 3 am genauesten bestimmten Grössen gestützt, sondern durch circa 50 Bestimmungen, deren 27 direkt mit Natriumlicht ausgeführt sind, die übrigen aus $(\alpha)_j$ durch Anwendung des Faktors $\frac{8}{3}$ berechnet. In dieser Tabelle treffen wir im Ganzen die genaue Grösse 11 Mal, übrigens in den meisten Fällen grosse Annäherungen, und die Mittelzahl sämmtlicher Bestimmungen der Constanten ist ebenfalls genau 19.0. Neue Bestimmungen bringen neue Bestätigungen des Gesetzes. Ich habe schon besprochen, dass Scheibler's Revision der Zusammensetzung des Saccharins am Schlusse des vorigen Jahres zu der Molekularrotation 8×19.0 geführt hat. E. Kütz¹⁾ hat neulich das spezifische Drehungsvermögen des Glykogens in sehr verdünnter Lösung zu $(\alpha)_j = +211^\circ$ bestimmt, woraus sich die Molekularrotation zu genau 16×19.0 berechnet, und Schmiedeberg's Sinistrin²⁾, welche ich vergessen hatte, in die Tabelle aufzunehmen, und für welches $(\alpha)_D = +41$ entspricht die Molekularrotation 7×19.0 , wenn man dieser Verbindung dieselbe Formel wie dem Inulin, $C_{12}H_{20}O_{10}$, giebt. Solche Uebereinstimmungen können nicht dem Zufalle zugeschrieben werden, und dasselbe gilt für das molekulare Drehungsvermögen der Zuckerarten bei $q = 0$, wo die beiden von mir gefundenen Constanten 8.4 und 3.8 (19.0) ebenfalls genau auftreten (siehe unten).

Dass ich unter den vorliegenden Bestimmungen willkürlich gewählt und die Grössen auf willkürliche Weise berechnet habe, glaube ich nicht; wenigstens bin ich in vielen Fällen durch die Einfachheit der gewonnenen Resultate überrascht worden. Dieses war z. B. im höchsten Grad der Fall, als ich die optischen Bestimmungen Claesson's der von ihm dargestellten Aetherschwefelsäuren berechnete und nicht nur fand, dass diese complicirten Verbindungen dem einfachen Gesetze $(\alpha)_D = n \cdot 19.0$ gehorchen, sondern auch hier einfache Relationen

1) Diese Berichte XIV, 371.

2) Zeitschrift f. physiol. Chem. 1879, S. 112.

zwischen der Molekularrotation der Kohlehydrate und derjenigen ihrer Derivate bestätigen konnte (siehe XIV, p. 140 und 160). Natürlich habe ich dann auch später Claësson's Bestimmungen der Mannitderivate berechnet und daraus die Constante 22.8 gefunden, welche man auch in den Lösungen der meisten näher untersuchten Alkaloide findet, wenn diese in geeigneter Weise untersucht werden, wie oben besprochen.

Das Submultiplum 3.8 der Zahlen 19.0 und 22.8 habe ich auch in der Molekularrotation anderer Verbindungen gefunden, welche Alkoholhydroxyle enthalten; diejenigen Verbindungen aber, welche ich unter das besprochene Gesetz nicht hineinbringen konnte, waren Alkoholamide, und für diese habe ich die Constante 8.4 gefunden. Die Wahl der 5 Bestimmungen, aus denen diese Constante zuerst hervorgegangen, ist nicht, wie Hr. Landolt meint, eine willkürliche gewesen; sie sind nicht in besonderer Absicht gewählt, nur bei Seite gestellt und später berechnet. Dass die Concentrationen verschieden sind, scheint mir ohne Bedeutung zu sein: für die Glykocholsäure und das glykocholsaure Natron soll nämlich nach Hrn. Landolt's Buch p. 234 die Concentration ohne Einfluss sein, und die Asparaginsäure, das Asparagin und die Glutaminsäure sind in salpetersauren Lösungen untersucht, welche wahrscheinlich das Lösungsmittel in genügendem Ueberschuss enthalten (siehe oben). Dass die Lösungsmittel verschieden sind, ist auch insofern unwesentlich, als ich gezeigt habe, dass das Gesetz der einfachen Beziehungen für verschiedene Lösungsmittel gültig ist; auf dem damaligen Standpunkt meiner Arbeit habe ich freilich vorzugsweise wässrige Lösungen benutzt, eine solche war aber nur für das Asparagin untersucht. Für Glutaminsäure war nur eine Bestimmung in salpetersaurer Lösung angeführt, für Asparaginsäure war eine solche die einzige, welche mit Natriumlicht ausgeführt war und deshalb den anderen vorzuziehen, da ich für diese Verbindung das Verhältniss $\frac{(\alpha)_j}{\alpha_D}$ nicht genau kenne. So war es wohl auch natürlich, die entsprechende Bestimmung für das Asparagin zu wählen. Hätte ich mit Absicht unter den vorliegenden Bestimmungen diejenigen ausgesucht, welche für meine Wünsche passten, wäre es doch natürlich gewesen, auch die wässrige Lösung mitzunehmen; diese giebt nämlich die Molekularrotation 8.22. Alkalische Lösungen habe ich so viel als möglich vermieden, da bekanntlich die Alkalien auf das spezifische Drehungsvermögen oft einen sehr grossen Einfluss ausüben und die Untersuchung solcher complicirten Fälle vorläufig kein Resultat versprechen konnte. „Ferner hat z. B. das glykocholsaure Natrium in alkoholischer Lösung einen andern Werth (25.7) als in wässriger (20.8)“, sagt Hr. Landolt weiter. Dieses ist ganz richtig;

die Zahl 25.7 gehorcht aber demselben Gesetze, sie führt nämlich zu der Molekularrotation 15×8.34 .

„Ebenso willkürlich wie die gewählten Beobachtungen sind die von Thomsen ausgeführten Rechnungen.“ Hr. Landolt giebt 3 andere Berechnungen der besprochenen fünf Bestimmungen, woraus andere Constanten hervorgehen und die ebenso gut stimmen sollen wie die meinigen. Dieses ist doch nicht korrekt. Während meine Berechnung nur eine grösste Abweichung von der Mittelzahl von 1.8 pCt. zeigt, sind in den zwei ersten Berechnungen Hrn. Landolt's die entsprechenden Abweichungen, bez. 4.5 und 3.8 pCt., und doch werden die nicht ganz einfachen Zahlen 7.9 und 15 als Faktoren mit genommen. In der dritten Berechnung wird das Asparagin weggelassen; auf solche Weise liessen sich freilich viele Beziehungen ausrechnen. Wie würde es aber mit allen diesen Berechnungen gehen, wenn wir keine der Beobachtungen weglassen, sondern die wässrige Lösung von Asparagin und die alkoholische Lösung von dem glycolcholsauren Natrium mitnehmen?

Die von mir auf diese Weise gefundene Constante 8.4 gilt aber nicht für die Alkoholamide, sondern überhaupt für Verbindungen, welche freie Valenzen enthalten, z. B. für Campher (wie schon S. 206 besprochen) und das ebenfalls von Landolt untersuchte linksdrehende Terpentinöl¹⁾. Die Molekularrotation dieser Verbindungen ohne Lösungsmittel berechnet sich nämlich aus Landolt's Versuchen, bezw. zu $10 + 8.42$ und $6 + 8.39$, und ähnliche einfache Verhältnisse zeigen viele andere Terpene, doch nicht das von Landolt untersuchte rechtsdrehende Terpentinöl²⁾, dessen Molekularrotation 19.24 sich durch 8.4 nicht theilen lässt.

Nun ist aber nicht der Fall ausgeschlossen, das ungesättigte Verbindungen auch nach der Befriedigung der „freien Valenzen“ Rotationsvermögen besitzen können, und in diesem Falle scheint die restirende Rotation fast immer vom Alkoholhydroxyl herzurühren. Für solche Verbindungen habe ich die zweigliedrige Formel:

$$n \cdot 3.8 + n' \cdot 8.4$$

gegeben, und von einer allgemeinen Anwendung dieser Bequemlichkeit ist demnach garnicht die Rede. Werden die freien Valenzen ganz befriedigt, dann kann die Verbindung unter das einfache Gesetz, $(m)_D = n \cdot 3.8$, hineingebracht werden, im entgegengesetzten Falle werden die Verhältnisse mehr oder weniger complicirt. Für die Chinaalkaloide, welche bekanntlich freie Valenzen enthalten, kann das letzte Glied durch Zusatz einer gewissen Säuremenge beseitigt werden oder durch Lösung in einer (unendlich) grossen Menge von wasserfreiem

1) Opt. Drehungsvermögen 62.

2) Opt. Drehungsvermögen 66.

Alkohol. Die Beobachtungen Oudemans, welche ich hierzu benutzt habe, eignen sich vortrefflich für die Aufgabe, und ich verstehe nicht, wie Hr. Landolt sie als „ganz ungeeignet“ bezeichnen kann: In dem einen Falle habe ich das Maximum von Drehungsvermögen benutzt, in dem andern die für die ideale Concentration $c = 0$ berechneten Grössen, und aus beiden Reihen geht das Gesetz der einfachen Beziehungen thatsächlich hervor, indem die berechneten 12 Werthe des molekularen Drehungsvermögens Multipla der gemeinschaftlichen Grösse 22.8 sind und die Faktoren sich einerseits wie 2 : 3 : 4 : 5 : 6, andererseits wie 7 : 12 : 14 : 18 verhalten.

Bei der Berechnung der von Hrn. Landolt ausgeführten Beobachtungen über die Tartrate bin ich den entgegengesetzten Weg gegangen, indem ich gezeigt habe, wie die Einführung freier Valenzen die einfachen Verhältnisse compliciren kann. Nach der Angabe Landolt's¹⁾ sollen die benutzten Werthe sich nur wenig mit Concentration und Temperatur ändern (wie ich schon S. 33 hervorgehoben habe), und sie können wohl deshalb für die Berechnung nicht ganz ungeeignet sein. Dass ich hier alle möglichen positiven und negativen Werthe für n und n' hätte einbringen sollen, ist so weit entfernt, dass im Gegentheil die optischen Formeln in einer sehr einfachen Weise von der chemischen Zusammensetzung abhängen. Es würde aber zu weit führen alle dergleichen Einzelheiten zu repetiren, welche in den Abhandlungen hinlänglich hervorgehoben sind. Nur werde ich daran erinnern, dass ich gezeigt habe, dass die „wahre Molekularrotation“ für Dextrose und Rohrzucker in fester Substanz ($q = 0$) derselben zweigliedrigen Formel entspricht, nämlich:

Rohrzucker (Tollens)	$12 \times 18.9 \div 8.4$
Rohrzucker (Schnitz)	$12 \times 19.0 \div 8.4$
Dextrose (Tollens)	$6 \times 19.0 \div 8.4$

wo die Constante 8.4, wahrscheinlich von der Aldehydgruppe herührend, bei unendlicher Verdünnung verschwindet. Ob dieses Verhältniss nun auch wenig complicirt ist, wenn man das Verhalten der genannten Zuckerarten und der Kohlehydrate überhaupt in verdünnten Lösungen vorher studirt hat, so bezweifle ich doch, dass es sich herausstellen würde, wenn man nur das Drehungsvermögen der festen Substanzen zu den Berechnungen benutzt hätte. Auch hier zeigt sich die Richtigkeit des Gesetzes auf eine interessante Weise. Diejenige Bestimmung für Rohrzucker, welche Hr. Landolt²⁾ als die genaueste ansieht, nämlich die von Schmitz, giebt genau die Constante 19.0, während die Bestimmung von Tollens 18.9 giebt.

1) Diese Berichte VI, 1076.

2) Opt. Drehungsvermögen 84.

Wenn es aber so ist, dass die Gesetzmässigkeit in den Rotationsverhältnissen der organischen Verbindungen in verdünnten Lösungen ebensowohl wie für die Körper selbst ohne Lösungsmittel existirt und oft in dem ersten Falle einfacher hervor tritt, geht der Weg am natürlichsten von diesem nach dem zweiten schwierigeren. Das Verhalten der verdünnten Lösungen wird wohl auch für die praktische Anwendung immer am wichtigsten sein, weshalb die Wissenschaft auch nur hier von den praktischen Untersuchungen wesentlichen Beistand hoffen kann, wie sie ihn schon erhalten hat. Es liegt übrigens schon jetzt ein so grosses Beobachtungsmaterial vor, dass man nicht „Spekulationen“ verwerfen darf, wenn solche dazu im Stande sind, Ordnung in die grosse Detailmasse zu bringen, Andeutungen für die experimentelle Arbeit zu geben und wissenschaftliche Fragen von einer neuen Seite zu beleuchten.

Kopenhagen, Universitätslaboratorium, 14. März 1881.

157. Ernst Schmidt: Ueber das Coffein.

(Eingegangen am 2. April.)

In dem soeben ausgegebenen 5. Hefte des XIV. Jahrgangs dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von Hrn. Emil Fischer über das Coffein, und zwar über eine Untersuchung, welche unternommen ist, um den bisherigen Speculationen über die rationelle Formel des Coffeins eine bessere experimentelle Grundlage zu geben. Geleitet von dem gleichen Gesichtspunkte, habe ich mich in letzterer Zeit in Gemeinschaft mit den Herren H. Biedermann und H. Pressler in ähnlicher Weise mit der Untersuchung des Coffeins und Theobromins beschäftigt. Obschon der Weg, den ich einschlug, um einen tieferen Einblick in die Constitution des Coffeins und des Theobromins zu gewinnen, ein anderer ist, als der bisher von Hrn. Fischer verfolgte, und die bezüglichen Untersuchungen noch nicht ganz zum Abschlusse gekommen sind, so halte ich es doch für angezeigt, schon jetzt über einen Theil derselben Mittheilung zu machen, um mir die ungestörte Weiterführung derselben zu sichern.

Es schien mir zunächst von Interesse zu versuchen, ob es nicht gelänge dem Coffein Methylgruppen durch Einwirkung von Salzsäure zu entziehen, um es auf diese Weise in Theobromin, bezüglich in Xanthin oder Spaltungsprodukte desselben überzuführen. Die Versuche, welche Hr. Pressler in dieser Richtung bei dem Coffein und bei dem Theobromin ausführte, haben nicht zu den erwarteten Resultaten geführt. Wurde Coffein mit Salzsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt war, erhitzt, so fand erst bei einer über 200°