

## Mittheilungen.

### 1. F. Flawitzky: Ueber die Verhältnisse der Rotationsgrösse der Polarisationssebene.

(Eingegangen am 27. December 1881; verl. in der Sitzung v. Hrn. Baumann.)

Nach dem 1. Gesetz von Krecke<sup>1)</sup> werden die Verhältnisse der Drehungsvermögen derartig ausgedrückt:

Wenn ein optisch aktiver Körper mit einem optisch inaktiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert, oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist. Dies Gesetz betrifft zwei Fälle: 1) die Unveränderlichkeit und 2) das Multiplum der Veränderung des molekularen Drehungsvermögens. Der 2. Fall kann durch das Verhältniss ausgedrückt werden:

$$\frac{[\alpha]_D M}{[\alpha]'_D M'} = \frac{n}{m},$$

wo  $[\alpha]_D$  und  $[\alpha]'_D$  die specifischen Drehungsvermögen zweier Substanzen mit den molekularen Gewichten  $M$  und  $M'$  sind,  $n$  und  $m$  einfache ganze Zahlen bezeichnen. Es ist klar, dass dies Verhältniss auch den ersten Fall enthält, da die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen der Bedingung entspricht

$$n = m$$

d. h. wenn

$$\frac{[\alpha]_D M}{[\alpha]'_D M'} = 1$$

woraus die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D M = [\alpha]'_D M'$$

oder die umgekehrte Proportionalität der specifischen Drehungsvermögen der molekularen Gewichte

$$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]'_D} = \frac{M'}{M}$$

erhalten wird. Dieser Fall entspricht der Idee von Biot<sup>2)</sup>, welche er bezüglich der Drehungsgrösse des linksdrehenden Terpens und seines Monochlorhydrats aussagte.

1) Journ. für prakt. Chemie 1872, Bd. 5, S. 6.

2) Mémoires de l'Institut de France 1817, t. 2, p. 114. — Leçons de Chimie 1864 et 1865, p. 249.

Die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen kommt selten vor, denn in den meisten Fällen werden mehr complicirte Verhältnisse beobachtet. Sie werden noch dadurch complicirter, dass ein und dasselbe optisch drehende Radikal in Verbindungen eintreten kann, welche entgegengesetzte Drehung besitzen können. Das sehen wir beim aktiven Gährungsamylalkohol, welcher das linke Drehungsvermögen besitzt und seine Derivate das rechte; ebenso verhalten sich die Drehungen der Camphene und ihre Chlorhydrate. Dadurch können die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen sowohl positiv, wie auch negativ sein: die ersten im Falle gleichartiger, die zweiten — entgegengesetzter Richtung.

Die Multipla in den molekularen Drehungsvermögen mit genügender Annäherung werden in vielen Fällen bewährt und stellen alle Bequemlichkeiten des physikalisch-chemischen Gesetzes vor, da sie eine einfache Beziehung ausdrücken. Die Bedeutung dieses Gesetzes für die Lehre von der optischen Isomerie ist klar. Destoweniger findet dieses Gesetz in letzter Zeit kategorische Widerrufe gegen seine Richtigkeit und man kann die Wichtigkeit dieser Widerrufe gegen das Gesetz von Krecke nicht ignoriren.

Wie bekannt ist, führen unter Einfluss der Concentration und Lösungsmitteln die Bestimmungen der specifischen Drehungsvermögen der Substanzen zu verschiedenen Grössen. Die Versuche von Hrn. Landolt<sup>2)</sup> zeigen, dass die specifischen Drehungsvermögen bei der Berechnung unter Voraussetzung der Abwesenheit des Lösungsmittels die constanten Werthe vorstellen, welche von der Concentration und der Natur der Lösungsmittel unabhängig sind und dadurch als wirkliche specifische Drehungen angesehen werden müssen. Aber derartige Grössen sind für sehr wenige Substanzen bekannt, und die gefundenen Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen werden auf Grund der Werthe, welche bei den zufälligen Concentrationen erhalten, berechnet.

Meiner Meinung nach kann der Widerruf gegen das Krecke'sche Gesetz noch wichtiger sein auf Grund der Vorstellung, dass viele aktive Substanzen für uns in optisch homogenem Zustande noch unbekannt sind, wie es die Versuche über Terpene und deren Derivate zeigen. Es giebt gewöhnlich aktive und inaktive Isomere, deren vollständige Trennung bei jetzigen Mitteln noch oft unmöglich ist, in Folge der nahen Eigenschaften oder der Identität der meisten Eigenschaften der optischen Isomere. In Folge dessen stellen die Untersuchungen der optischen Isomeren in jetziger Zeit eine der schwersten Aufgaben der Organischen Chemie vor. Wenn der grösste Theil der

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1877, B. 189, S. 328. — Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen von Dr. H. Landolt, S. 76.

Angaben über die specifischen Drehungsvermögen nicht den optisch homogenen Substanzen entspricht, so würde es als vollständig unmöglich scheinen, auch die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen zu suchen. Obgleich diese Folgerung ganz natürlich ist, ist doch die Feststellung dieser Verhältnisse in sehr vielen Fällen möglich. Die Betrachtung der Fälle der optischen Ungleichartigkeit, wenn die letztere keinen Einfluss auf die Verhältnisse der Drehungsgrösse der Polarisationsebene ausübt, stellt den Zweck dieser Schrift dar.

Die specifischen Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, für den Strahl D, werden nach folgender Formel bestimmt:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{l \cdot d} \quad \text{I}$$

wo  $\alpha_D$  der beobachtete Winkel,  $l$  die in Decimetern ausgedrückte Länge der Schichte der Flüssigkeit und  $d$  die Dichtigkeit ist. Nach dieser Formel findet man gewöhnlich die specifischen Drehungsvermögen der optisch nicht homogenen flüssigen Gemische der Isomere, wenn diese Grösse für die Isomere in optisch homogenem Zustande unbekannt ist. Da das specifische Drehungsvermögen des flüssigen Gemisches der optischen Isomere sich nach der Formel für die Lösungen finden muss:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{l \cdot d \cdot c} \quad \text{II}$$

wo  $c$  die Concentration ist, d. h. die Menge aktiver Substanz in der Gewichtseinheit der Lösung, also einen regelmässigen Bruch vorstellt, so sind die nach der Formel I bestimmten Grössen nur ein Theil des specifischen Drehungsvermögens. Wenn die Dichtigkeiten optischer Isomere nicht völlig gleich sind, so sind sie wenigstens sehr nahe, desshalb kann die Dichtigkeit der Gemische der Isomere als gleich der Dichtigkeit der aktiven Substanz angenommen werden. In Folge dessen ist das nach der Formel I gefundene specifische Drehungsvermögen der optisch nicht homogenen flüssigen Isomere der Concentration proportional:

$$\frac{\alpha_D}{l \cdot d} = c[\alpha]_D$$

Das Produkt dieser Grösse mit dem Molekulargewicht wird also auch ein Theil des molekularen Drehungsvermögens und ist der Concentration proportional:

$$\frac{\alpha_D}{l \cdot d} M = c[\alpha]_D M.$$

Aus dem Verhältniss der auf diese Weise gefundenen Grössen für die Substanzen mit den Molekulargewichten  $M$  und  $M'$

$$\frac{\frac{\alpha_D}{l \cdot d} M}{\frac{\alpha'_D}{l' \cdot d'} M'} = \frac{c[\alpha]_D M}{c'[\alpha']_D M'} \quad \text{III}$$

kann bei Bedingung der Gleichheit der Concentration, d. h. beim gleichen Gehalt an aktiver Substanz in beiden vergleichenden Mischungen der Isomere, das Verhältniss der wahren molekularen Drehungsvermögen ermittelt werden.

Gehen wir zur Betrachtung der Fälle über, welche diesen Bedingungen entsprechen.

I. Theorem. Im Falle der Mischung zweier Isomere, optisch aktiver und optisch inaktiver, wird die Concentration durch das Verhältniss ausgedrückt:

$$c = \frac{p}{p + q}$$

wo p das Gewicht aktiver Substanz und q das der inaktiven bezeichnet. Dies Verhältniss kann auch auf andere Weise dargestellt werden. Wenn das Molekulargewicht der Isomere M, die Zahl der aktiven Molekeln  $-x$  und die der inaktiven  $-y$  ist, so wird

$$p = Mx; \quad q = My$$

also

$$c = \frac{Mx}{Mx + My} = \frac{x}{x + y}$$

In diesem Falle ist die Concentration der Zahl der aktiven Molekeln proportional und von dem Molekulargewicht unabhängig. Aus diesem Grunde, wenn bei vollständiger chemischer Umwandlung der Mischung der Isomere mit dem Molekulargewicht M eine neue Mischung mit dem Molekulargewicht M' erhalten wird und dabei aktive und inaktive Moleküle neue Moleküle mit correspondirenden, optischen Eigenschaften geben, so wird die Concentration in der neuen Mischung der optischen Isomere dieselbe sein, weil:

$$c' = \frac{M'x}{M'x + M'y} = \frac{x}{x + y}$$

In diesem Falle haben wir die folgende Gleichheit

$$c = c'$$

und der nach der Formel III gefundene Werth giebt das wahre Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen, wobei die Concentration nicht in Rechnung kommt.

II. Theorem. Im Falle der Mischungen der optisch symmetrischen Isomere, d. h. solcher, die gleiche aber entgegengesetzte Drehung haben, wird das Rotationsvermögen durch den Ueberschuss eines Isomeres bedingt, weil die gleichen Mengen der beiden Isomeren eine optisch inaktive Mischung geben. Wenn die Zahl der Molekeln eines Isomeres x, des anderen z und wenn x grösser als z ist, so wird die Rotation der Polarisationssebene durch die Differenz  $x - z$

bedingt. Bezeichnen wir das Molekulargewicht beider Isomere durch  $M$ , so wird die Concentration auf folgende Weise ausgedrückt:

$$c = \frac{M(x-z)}{Mx + Mz} = \frac{x-z}{x+z}$$

Dies Verhältniss wird dasselbe, wenn bei voller chemischer Umwandlung die Mengen der rechts- und linksdrehenden Molekeln unverändert bleiben, und man erhält optisch symmetrische Molekeln mit dem Gewicht  $M'$ , obgleich dabei eine Veränderung des Zeichens der Drehung entsteht. In der That wird die Concentration in diesem Falle durch die Formel ausgedrückt:

$$c' = \frac{M'(x-z)}{M'x - M'z} = \frac{x-z}{x+z}$$

Also wird das Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen (Formel III) von der Concentration nicht bedingt.

III. Theorem. Schliesslich ist der Fall der Gemische von drei Isomeren möglich: zweier oben erwähnten und des dritten inaktiven, die Zahl der Molekeln desselben soll  $y$  sein. In diesem Falle wird die Concentration durch die Formel ausgedrückt:

$$c = \frac{M(x-z)}{Mx + Mz + My} = \frac{x-z}{x+z+y}$$

Es ist klar, dass auch in diesem Falle die Concentration unverändert bleibt, wenn die Moleküle mit dem Gewicht  $M$  neue Moleküle mit dem Gewicht  $M'$  geben und die Zahl der inaktiven Molekeln und der mit entgegengesetzter Drehung unveränderlich bleibt. Unter diesen Umständen wird die Concentration nicht von dem Molekulargewicht abhängen und sie wird auch in die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen (Formel III) nicht eingehen.

Auf Grund der angegebenen Theoreme folgt, dass die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen bestimmt werden können, ohne dass man die wahren Werthe der specifischen Drehungsvermögen optisch homogener Substanzen kennt: nämlich dann, wenn bei voller, gleichartiger, chemischer Umwandlung des Gemisches der Isomere jedes Molekül ein neues mit correspondirenden optischen Eigenschaften ist. Dabei ist es gleichgültig, ob die inaktive Beimischung optisch inaktiver Isomere oder eine Mischung gleicher Theile optisch symmetrischer Isomere darbietet. Bei bezeichneten Bedingungen muss für alle möglichen Gemische ein und dasselbe Verhältniss erhalten werden, welches dem Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen gleich ist. Deshalb, ungeachtet wir oft die Substanzen in optisch homogenem Zustande nicht kennen, ist die Auffindung der Multipla in den optischen Drehungsvermögen möglich, wenn sie existiren.

Für ein noch wichtigeres Resultat der bewiesenen Theoreme rechne ich die Möglichkeit, die Reaktionen zu entscheiden, bei welchen die optische Drehung unverändert bleibt. In der That, wenn man die Beständigkeit der Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen unabhängig von der Concentration erhält, so heisst es, dass Bedingungen der vollständigen Umwandlung der aktiven und inaktiven Moleküle in die correspondirenden existiren. Die bewiesene Beständigkeit der Verhältnisse der Drehungsgrösse hat folglich Bedeutung nicht nur für die Bestimmung der Verhältnisse, sondern auch für die Charakteristik der Reaktionen, im Sinne der Reinheit in Beziehung der optischen Aktivität.

Zur Controlle dieser Folgerungen kann als einfachstes Beispiel der optisch aktive Gährungsamylalkohol und sein Jodür dienen. Dieser Fall ist um so mehr interessant, da wir hier mit den Rotationsgrössen zu thun haben, welche unmittelbar für die Flüssigkeiten erhalten werden und nicht mit Grössen, welche in den Lösungen bestimmt werden.

Wie bekannt stellt der Gährungsamylalkohol ein Gemisch zweier isomeren, primären Alkohole: des inaktiven — Isobutylcarbinols und des optisch aktiven — nächsten Homologen nach der Struktur des Methyläthylcarbinols dar. Die Trennung dieser Alkohole gelingt nicht durch das Fraktioniren in Folge ihrer nahen Siedepunkte, darum wendet man sich gewöhnlich zu chemischen Umwandlungen dieser Alkohole. Das beste Resultat giebt die von Hrn. Lebel<sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode der unvollständigen Sättigung mit Salzsäure, da er einen Amylakohol mit dem grössten Drehungsvermögen erhielt, nämlich bei 100 mm 4.63° nach links. Man kann aber auch diesen Alkohol nicht als ein vollständig homogenes Isomer ansehen, so lange die Unmöglichkeit des Erhaltens eines Alkohols mit noch grösserer Drehung nicht bewiesen wird. Deshalb können wir, ohne willkürliche Voraussetzung, das specifische Drehungsvermögen des aktiven Amylalkohols und seiner Derivate nicht als bekannt ansehen. Ungeachtet dessen ist es möglich die Existenz der Multipla der molekularen Drehungsvermögen für aktiven Amylalkohol und sein Jodür zu beweisen, wie ich es gleich auf Grund der Angaben, die von mir und Hrn. Lebel erhalten sind, beweisen werde.

Der Gährungsamylalkohol von Schuchardt gab nach zwei Destillationen mit dem Deflegmator den Haupttheil mit dem Siedepunkt 131 bis 132° und mit der Drehung<sup>2)</sup> bei 300 mm 3.7° nach links bei 23°.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 1876, t. 26, p. 545.

<sup>2)</sup> Meine Bestimmungen der Drehungen habe ich mit dem Polaristrometer von Wild, welcher dem Laboratorium von Hrn. Prof. A. Saizew gehört, ausgeführt. Zur Beleuchtung diente die Natriumflamme, wozu in die Flamme des Bunsen'schen Brenners schwefelsaures Natron eingeführt wurde.

Bei der Bestimmung der Dichte fand ich

2.4880 g Amylalkohol bei  $0^{\circ}$  und  
2.4365 » » »  $23^{\circ}$

füllten 3.0134 ccm.

Wobei die Dichtigkeit bei  $0^{\circ}$   $-0.8256$   
»  $23^{\circ}$   $-0.8085$ .

Der Ausdehnungscoefficient zwischen  $0^{\circ}$  und  $23^{\circ}$  ist 0.00092.

Bezeichnen wir die Concentration, d. h. den Gehalt des optisch aktiven Isomer im beschriebenen Alkohol mit  $c$ , so erhalten wir das ihr proportionale, molekulare Drehungsvermögen

$$c [C_5 H_{12} O]_D = c [\alpha]_D M = \frac{-3.7^{\circ} \cdot 100 \cdot 88}{300 \cdot 0.8085} = -134^{\circ}.$$

Dieser Amylalkohol wurde durch Sättigung mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen im Wasserbade in Jodür verwandelt. Das ausgewaschene, entfärbte und ausgetrocknete Jodür wog circa 95 pCt. der theoretischen Ausbeute, so dass man, die unumgänglichen Verluste in Betracht nehmend, die Umwandlung des Amylalkohols in Jodür als eine vollständige ansehen kann. Das erhaltene Jodür siedete bei  $145 - 146^{\circ}$  bei 749.9 mm und vermitteltst Quecksilber entfärbt zeigte es die Drehung bei 300 mm und bei  $23^{\circ}$   $-6.06^{\circ}$  nach rechts.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit fand man:

1.5635 g Amyljodür bei  $0^{\circ}$  und  
1.5301 » » »  $23^{\circ}$   
füllten 1.0144 ccm.

Wobei die Dichtigkeit bei  $0^{\circ}$   $-1.5413$   
»  $23^{\circ}$   $-1.5084$

Der Ausdehnungscoefficient zwischen  $0^{\circ}$  und  $23^{\circ}$  ist 0.00095.

Die Concentration des Jodürs durch  $c'$  bezeichnend, erhalten wir das ihr proportionale molekulare Drehungsvermögen

$$c' [C_5 H_{11} J]_D = c' [\alpha']_D M' = \frac{+6.06 \cdot 100 \cdot 198}{300 \cdot 1.5084} = +265^{\circ}.$$

Das Verhältniss der auf diese Weise gefundenen unvollständigen molekularen Drehungsvermögen des Jodürs und Alkohols wird also:

$$\frac{c' [C_5 H_{11} J]_D}{c [C_5 H_{12} O]_D} = \frac{+265^{\circ}}{-134^{\circ}} = -1.98.$$

Im zweiten Falle gab der Alkohol mit der Drehung  $3.45^{\circ}$  nach links bei 300 mm und bei  $24^{\circ}$  das Jodür mit der Drehung  $5.43^{\circ}$  nach rechts bei derselben Länge und Temperatur. Bei Bezeichnung der Concentration des Alkohols durch  $c_1$  und des Jodürs durch  $c'_1$  erhalten wir:

$$c_1 [\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}]_D = c_1 [\alpha]_D M = \frac{-3.45^\circ \cdot 100 \cdot 88}{300 \cdot 0.8078} = -125^\circ$$

$$c'_1 [\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{J}]_D = c'_1 [\alpha']_D M' = \frac{+5.43^\circ \cdot 100 \cdot 198}{300 \cdot 1.5070} = +238^\circ$$

$$\frac{c'_1 [\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{J}]_D}{c_1 [\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}]_D} = \frac{+238^\circ}{-125^\circ} = -1.90.$$

Im dritten Falle gab der Alkohol mit der Drehung  $2.51^\circ$  nach links bei 300 mm und bei  $23^\circ$  ein Jodür mit der Drehung  $3.88^\circ$  nach rechts bei derselben Länge und Temperatur. Bei Bezeichnung der Concentration des Alkohols durch  $c_2$  und des Jodürs durch  $c'_2$  erhalten wir:

$$c_2 [\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}]_D = c_2 [\alpha]_D M = \frac{-2.51 \cdot 100 \cdot 88}{300 \cdot 0.8085} = -91^\circ$$

$$c'_2 [\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{J}]_D = c'_2 [\alpha']_D M' = \frac{+3.88^\circ \cdot 100 \cdot 198}{300 \cdot 1.5084} = +170^\circ$$

$$\frac{c'_2 [\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{J}]_D}{c_2 [\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}]_D} = \frac{+170^\circ}{-91^\circ} = -1.87.$$

Schliesslich kann das Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen des Amylalkohols und seines Jodürs aus den Angaben von Hrn. Lebel ermittelt werden. Sein Amylalkohol mit der Drehung bei 100 mm  $4.63^\circ$  nach links gab ein Jodür mit dem Siedepunkt  $144 - 145^\circ$ , mit der Dichtigkeit 1.54 bei  $15^\circ$  und der Drehung  $8.33^\circ$  nach rechts bei 100 mm. Wenn die Bestimmungen der Drehungen bei circa  $15^\circ$  ausgeführt sind und nehmen wir an, dass die Dichtigkeit für den Alkohol gleich der von mir gefundenen ist, d. h. 0.8144 bei  $15^\circ$ , so werden die molekularen Drehungsvermögen, welche proportional der Concentration des Alkohols  $-c_3$  und der des Jodürs  $-c'_3$  sind, auf folgende Weise gefunden:

$$c_3 [\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}]_D = c_3 [\alpha]_D M = \frac{-4.63^\circ \cdot 100 \cdot 88}{100 \cdot 0.8144} = -500^\circ$$

$$c'_3 [\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{J}]_D = c'_3 [\alpha']_D M' = \frac{+8.33^\circ \cdot 100 \cdot 198}{100 \cdot 1.54} = +1071^\circ$$

Das Verhältniss dieser Grössen ist:

$$\frac{c'_3 [\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{J}]_D}{c_3 [\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}]_D} = \frac{+1071^\circ}{-500^\circ} = -2.14.$$

Die vier Bestimmungen der Verhältnisse der unvollständigen molekularen Drehungsvermögen des Jodürs und Amylalkohols mit der verschiedensten optischen Aktivität gaben die Werthe, welche  $-2$  nahe sind, sodass das molekulare Drehungsvermögen des Jodürs zwei Mal so gross ist, als das des Alkohols und entgegengesetzte Richtung hat, was die negative Grösse dieser Verhältnisse andeutet. Die Be-



ständigkeit dieser Verhältnisse zeigt, dass sie nicht von der Concentration abhängig ist und deshalb:

$$c = c'; \quad c_1 = c'_1; \quad c_2 = c'_2; \quad c_3 = c'_3.$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass der Gehalt der aktiven und inaktiven Molekeln im Gährungsamylalkohol und der aus diesem Alkohol erhaltenen Jodüre derselbe ist. In optischer Beziehung muss also diese Reaktion rein sein.

Den Fall, welcher dem obenerwähnten ähnlich ist, stellen die Terpene und ihre Monochlorhydrate vor.

Die Angaben von Biot und von Soubeiran und Capitaine führen zur Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen des linken Terpen und seines Monochlorhydrat. Diess Verhältniss bekommt man für die optisch nicht homogenen Substanzen, da die Drehung der von diesen Forschern erhaltenen Terpene bedeutend kleiner ist, als die von mir gefundene  $[\alpha]_D = -43.36^\circ$ , welche noch nicht als Maximum angesehen werden kann.

Aus den Angaben von Biot<sup>1)</sup> wird berechnet, dass das linke Terpen mit dem specifischen Drehungsvermögen für den rothen Strahl  $[\alpha]_r = -28.76^\circ$  gab, das Monochlorhydrat mit dem specifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_r = -22.81^\circ$ . Woraus man das Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen erhält:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_r}{[C_{10}H_{16}HCl]_r} = \frac{-28.76^\circ \cdot 136}{-22.81^\circ \cdot 172.5} = \frac{-3911^\circ}{-3935} = 0.99.$$

Soubeiran und Capitaine<sup>2)</sup> erhielten aus dem Terpen mit dem specifischen Drehungsvermögen für die Uebergangsfarbe  $[\alpha]_j$

<sup>1)</sup> Memoires de l'Institut de France 1817, t. 2, p. 114.

Für das Terpentinöl fand Biot:

Die Dichtigkeit bei 18.5° . . . . .	d = 0.8722
Die Länge der Röhre . . . . .	l = 151.5mm
Die Drehung für den rothen Strahl . . . . .	$\alpha_r = -38^\circ$ ,

woraus

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r \cdot 100}{l \cdot d} = \frac{38^\circ \cdot 100}{151.5 \cdot 0.8722} = -28.76^\circ.$$

Bei der Bestimmung der Drehung des künstlichen Camphers erhielt Biot:

Das Gewicht des künstlichen Camphers . . . . .	p = 175.3 g.
„ „ der alkoholischen Lösung . . . . .	1911.2 g
Die Dichtigkeit der Lösung bei 18.5° . . . . .	d = 0.8455
Die Länge der Röhre . . . . .	l = 1357 mm
Die Drehung für den rothen Strahl . . . . .	$\alpha_D = -24^\circ$ ,

woraus

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r \cdot v \cdot 100}{l \cdot p} = \frac{-24^\circ \left( \frac{1911.2}{0.8455} \right) 100}{1357 \cdot 175.3} = -22.81.$$

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1840, Bd. 34, S. 327.

=  $-43.38^\circ$  das Monochlorhydrat mit  $[\alpha]_j = -34.07^\circ$ . Aus diesen Grössen wird berechnet:

$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_j}{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}]_j} = \frac{-43.38^\circ \cdot 136}{-34.07^\circ \cdot 172.5} = \frac{-5900^\circ}{-5877^\circ} = 1.00.$$

Aus den von mir gefundenen Grössen des spezifischen Drehungsvermögen des linken Terpens  $[\alpha]_D = -43.36^\circ$  und seines Monochlorhydrats mit  $[\alpha]_D = -30.06^\circ$  werden wir das Verhältniss der spezifischen Drehungsvermögen erhalten:

$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_D}{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}]_D} = \frac{-43.36^\circ \cdot 136}{-30.06^\circ \cdot 172.5} = \frac{-5897^\circ}{-5185^\circ} = 1.14.$$

Ein gleiches Verhältniss erhielt ich für das Terpen mit dem spezifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -40.7^\circ$  und für sein Monochlorhydrat mit  $[\alpha]_D = -27.86^\circ$ :

$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_D}{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}]_D} = \frac{-40.7^\circ \cdot 136}{-27.86^\circ \cdot 172.5} = \frac{-5535^\circ}{-4806^\circ} = 1.15.$$

Für das optisch homogene rechte Terpen muss die Rotation nicht geringer sein, als die des linken; es muss jetzt als unzweifelhaft betrachtet werden, da ich schon aus dem Terpentin von *Pinus silvestris* ein Terpen mit dem spezifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +37.8^\circ$  erhalten habe. Doch die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen des rechten Terpens und seines Monochlorhydrats existirt auch für das von mir<sup>1)</sup> erhaltene Terpen mit  $[\alpha]_D = +32.45^\circ$  und sein Monochlorhydrat mit  $[\alpha]_D = +24.58^\circ$ :

$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_D}{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}]_D} = \frac{+32.45^\circ \cdot 136}{+24.52^\circ \cdot 172.5} = \frac{+4413^\circ}{+4230^\circ} = 1.04.$$

Das Verhältniss, welches 1 nahe ist, geben die von Hr. Atterberg<sup>2)</sup> gefundenen Grössen für das Terpen mit  $[\alpha]_D = +36.3^\circ$  und Monochlorhydrat mit  $[\alpha]_D = +29.8^\circ$ :

$$\frac{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}]_D}{[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}]_D} = \frac{+36.3 \cdot 136}{+29.8^\circ \cdot 172.5} = \frac{+4937^\circ}{+5140^\circ} = 0.96.$$

Die bei verschiedener Gleichartigkeit erhaltenen Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen der Terpene und ihrer Monochlorhydrate sind 1 nahe. Diese Beständigkeit zeigt, dass die Umwandlung der Terpene in Monochlorhydrate ohne Veränderung der Concentration entsteht, d. h. des Gehaltes der optisch aktiven Molekeln. Da diese Umwandlung mit der Bildung fester Substanzen verbunden ist, deren spezifisches Drehungsvermögen in Lösungen bestimmt wird, so folgt, dass die dabei erhaltenen Grössen proportional der Concentration oder dem Gehalt der optisch aktiven Isomere sind. Deshalb müssen die von mir bewiesenen Theoreme für die optisch

1) Diese Berichte XI, 1846.

2) Diese Berichte X, 1202.

nicht homogenen Gemische der festen Isomere ebenso, wie für die flüssigen Gemische, richtig sein.

Als Endresultat der hier dargelegten theoretischen Betrachtungen und thatsächlichen Angaben folgt, dass bei bestimmten Bedingungen die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen für die genetisch verwandten Substanzen von der Concentration unabhängig sind. Solche Unabhängigkeit kann auf Unveränderlichkeit der optischen Aktivität bei chemischen Umwandlungen hindeuten. In Fällen, wo man Beweise solcher Unveränderlichkeit hat, werden einfache Verhältnisse oder Multipla der molekularen Drehungsvermögen bemerkt. Zur Bestimmung dieser Verhältnisse ist es also vor Allem unumgänglich nöthig die Reinheit der Reaction in optischer Beziehung zu wissen, da davon am meisten diese Verhältnisse abhängen. Dies bestimmt die nächste Aufgabe bei der Untersuchung der optischen Aktivität der Substanzen. Da diese Eigenschaft in gesetzmässiger Beziehung mit chemischen Umwandlungen und molekularem Gewicht steht, so kann sie neue Mittel zur Untersuchung der complicirtesten optisch aktiven Substanzen, wie z. B. Eiweisskörper, für welche die bisherigen Methoden nicht genügend sind, geben.

---

## 2. F. Flawitzky: Das molekulare Brechungsvermögen der Terpene.

(Eingegangen am 27. Dezbr. 1881; verl. in der Sitzung von Hrn. Baumann).

Im Referate der Arbeit von Hrn. Kanonikow: »Zur Frage über den Einfluss der Struktur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen« (diese Berichte XIV, 1697) bleibt meine Theilnahme in der Entwicklung der Frage über Molekularrefraktion der Terpene unerwähnt, während Hr. Kanonikow selbst in seiner russischen Arbeit meiner Theilnahme Erwähnung thut. Aber aus den drei von Hrn. Kanonikow mitgetheilten neuen Bestimmungen wurden nur die Brechungsindices für das linke Terpen von Hrn. Kanonikow bestimmt, die zwei anderen Bestimmungen, nämlich die der Brechungsindices für das linke Terpenhydrat und für das rechte Isoterpen des Citronenöls, wurden von Hrn. Kanonikow und mir gemeinschaftlich ausgeführt.

Die dabei erhaltenen Resultate bestätigen vollkommen die Schlüsse, welche ich auf Grund der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Terpene gemacht habe. Ueber die Atomicität der letzteren theilte