

299. J. Lewkowitsch: Die Linksmandelsäure und das optische Drehungsvermögen derselben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Mandelsäure hat, wie ein Blick auf ihre Constitutionsformel



lenstoffatom; die Le Bel-van't Hoff'sche Hypothese liess daher die Möglichkeit einer optischen Activität zu. War dies auch kaum von der künstlichen, aus Bittermandelöl dargestellten Säure anzunehmen, so durfte man doch hoffen, diese Erscheinung bei der aus dem activen Amygdalin gewonnenen Mandelsäure zu beobachten. Nun wird allerdings in der Literatur die auf letzterem Wege bereitete Mandelsäure, die ich der Kürze halber hier die natürliche nennen möchte, als linksdrehende Substanz angeführt; indess verdankt sie diese ihre Activität nur einem Uebersetzungsfehler. Die von Bouchardat¹⁾ aus Amygdalin dargestellte *acide amygdalique* ist nämlich von dem Referenten in Liebig's Annalen²⁾ und in den Jahresberichten³⁾ mit Mandelsäure⁴⁾ übersetzt worden und in der Folge wurde diese irrthümliche Angabe in das Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp, Zaminer und in Landolt's »Optisches Drehungsvermögen u. s. w.« hinübergenommen.

In der That ist nun aber, wie ich gefunden habe, die natürliche Mandelsäure optisch activ und zwar, wie ihre Muttersubstanz, linksdrehend.

Die Säure wurde nach Wöhler's Angaben⁵⁾ bereit. Je 10 g Amygdalin wurden mit rauchender Salzsäure übergossen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wird zuerst gelb gefärbt, beim Erwärmen wird sie dunkler und endlich unter Abscheiden von Huminkörpern tief schwarz. Von letzteren wird abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und so die Mandelsäure in weissen,

1) Compt. rend. 19, 1175.

2) Annalen der Chemie 72, 168.

3) 1849, 129.

4) Derselbe *lapsus calami* ist auch neulich Hrn. Mulder (Rec. trav. chim. 1, 231) in einer Besprechung meiner vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XV, 1505) unterlaufen, indem er Mandelsäure mit *acide amygdalique* übersetzte. — Die Einwände des Hrn. Mulder finden übrigens ihre Erledigung in der folgenden Mittheilung.

5) Annalen der Chemie 66, 238.

glänzenden Krystallen gewonnen. Theoretisch beträgt die Ausbeute 33 pCt. vom angewandten Amygdalin, ich erhielt kaum mehr als 18 pCt.

Die Säure zeigt die charakteristischen Reaktionen mit Salpetersäure und mit Braunstein und Wasser. Zwei Analysen bestätigten ihre Formel:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	62.93 pCt.
H	5.26	5.30 »

Das bei 100⁰ getrocknete Silbersalz¹⁾, $C_6H_5CH(OH)COO Ag$, gab an

	Berechnet	Gefunden
Ag	41.63	41.54 pCt.

Die Säure schmilzt bei 132.8⁰ (corr.), während der Schmelzpunkt der künstlichen Mandelsäure in Uebereinstimmung mit Claisen bei 118⁰ gefunden wurde. Die Löslichkeit der activen Säure ist geringer als die der inactiven; 100 Theile Wasser lösen bei 20⁰ (nach V. Meyer's Methode bestimmt) von der ersteren 8.64, von der letzteren 15.97 Theile.

Wie schon oben erwähnt worden ist, dreht die natürliche Mandelsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Der Drehungswinkel wurde mit einem neuen, von den Herren Schmidt und Hänsch angefertigten Polaristrobometer bestimmt, welches zum Polarisator die neuerdings von Lippich construirte Vorrichtung hatte. Der Apparat findet sich von Prof. Landolt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1883, S. 121, beschrieben, wo auch einige von mir herrührende Zahlenreihen über die mit dem Instrument erreichte Genauigkeit Aufschluss geben; der wahrscheinliche Fehler einer Bestimmung beträgt für Natriumlicht ca. ± 1 Minute. Die Lösungen wurden in mit Wasserbadmänteln versehenen Röhren beobachtet, die vor der Füllung ebenso wie die Lösungen selbst auf die Temperatur von 20⁰ gebracht waren. Zur Vermeidung des Druckes, der möglicher Weise Polarisation der Deckgläschen hervorrufen konnte, wurden die Köpfe mit doppelten Kautschuckplättchen versehen und die Schrauben nicht scharf angezogen. Zum Ueberfluss wurden noch nach der Beobachtung die Köpfe loser geschraubt und nochmals der Drehungswinkel bestimmt; ich konnte nie eine Aenderung desselben wahrnehmen. — Sämmtliche sonstige Operationen wurden nach Landolt's²⁾ Angaben ausgeführt.

¹⁾ Naquet und Longuinine (Annalen der Chemie 139, 300) geben an dass das Silbersalz der künstlichen Mandelsäure bei 100⁰ sich schon zersetzt.

²⁾ Optisches Drehungsvermögen u. s. w. S. 123 ff.

Specificisches Drehungsvermögen in wässriger Lösung bei 20°.

No.	p	q	d	L in mm	α_D	Spec. Drehung	
						gefunden	berechnet
1	8.620	91.380	1.0198	100.123	-14.060	-159.73	-158.21
2	5.996	94.004	1.0129	»	- 9.624	-158.27	
3	2.925	97.075	1.0055	»	- 4.611	-156.44	

Trägt man die 3 für die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ gefundenen Zahlen in ein Coordinatennetz und zwar q als Abscisse und $[\alpha]_D$ als Ordinate ein, so liegen jene Werthe auf einer geraden Linie. Aus 1 und 3 findet man die Constanten für die Gleichung derselben; sie lautet:

$$[\alpha]_D = 212.52 - 0.5777 q,$$

worin natürlich $[\alpha]_D$ wegen der Linksdrehung negativ zu nehmen ist. Hieraus berechnet sich für 2 die spezifische Drehung zu -158.21, während -158.27 direkt beobachtet wurde.

Mit Wasser liessen sich concentrirte Lösungen nicht herstellen. Behufs Erzielung derselben konnte, da Alkohol und Aether ausgeschlossen werden mussten, von anderen Lösungsmitteln nur noch Eisessig angewendet werden.

Specificisches Drehungsvermögen in Eisessiglösung bei 20°.

No.	p	q	d	L in mm	α_D	$[\alpha]_D$		Differenz
						gefunden	berechnet	
1	17.500	82.500	1.0876	100.123	-35.804	-187.44	-187.565	+0.125
2	12.984	87.015	1.0789	»	-26.207	-186.66	-186.35	-0.31
3	10.026	89.974	1.0724	»	-19.965	-185.454	-185.538	+0.084
4	6.018	93.982	1.0648	»	-11.823	-184.425	-184.450	+0.025
5	2.996	97.004	1.0565	»	- 5.820	-183.656	-183.630	-0.026

Die graphische Darstellung der gefundenen Werthe für $[\alpha]_D$ führt auch hier zu einer geraden Linie, deren Gleichung aus allen fünf Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet

$$- [\alpha]_D = 209.95 - 0.27139$$

lautet. Die hieraus abgeleiteten Werthe schliessen sich bis auf einen den beobachteten sehr gut an.

Leider lässt sich wegen der geringen Löslichkeit der Linksmandelsäure mit den jetzigen Hilfsmitteln das spezifische Rotationsvermögen nicht mit Zuverlässigkeit berechnen. Allerdings ist hier wegen des geradlinigen Verlaufes der beiden Curven eine Extrapolation zulässig, so dass man für das spezifische Drehungsvermögen der reinen Substanz etwa das Mittel aus -212.52 und -209.95 , nämlich -211.2 annehmen könnte. Mit Sicherheit wäre dies experimentell nur festzustellen, wenn man die Beobachtungen bei viel höherer Temperatur als 20° vornehmen oder wenn man eine klare Platte geschmolzener Mandelsäure untersuchen würde, wie dies Biot bei der Weinsäure ausgeführt hat. Ich habe diese Versuche bis jetzt noch nicht gemacht, weil für meine Zwecke (siehe folgende Mittheilung) das ermittelte Curvenstück vollständig genügte.

Folgende Beobachtungen mögen als vereinzelt hier noch angeführt werden. Eine Lösung, für die bei 20° $[\alpha]_D = -155.82^{\circ}$ gefunden wurde, ergab bei 30° : -150.38° . — Eine Erhöhung des Rotationswinkels und somit der spezifischen Drehung wird durch Zusatz von Borsäure erreicht.

300. J. Lewkowitsch: Spaltung der inactiven Mandelsäure in ihre beiden optisch activen Isomeren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einem Jahre konnte ich der Gesellschaft mittheilen¹⁾, dass ich aus inactiver, aus Benzaldehyd bereiteter Mandelsäure rechtsdrehende Mandelsäure dargestellt hatte. Ich war von der Ansicht ausgegangen, dass die inactive Mandelsäure, wie die Traubensäure, ein Gemisch zweier entgegengesetzt drehender Moleküle sein könnte; wenn auch die gefundene Thatsache zu Gunsten dieser Annahme sprach, hatte ich es doch vermieden, jene Mittheilung Spaltung der Mandelsäure zu betiteln, weil die Gewinnung des einen Isomeren immerhin noch kein unanfechtbarer Beweis für meine Hypothese war. Heute bin ich nun in der Lage, unwiderleglich beweisen zu können, dass die inactive Mandelsäure aus gleichen Theilen rechtsdrehender und linksdrehender Mandelsäure besteht, indem es mir gelungen ist, die inactive Säure nach mehreren Methoden in beide active Isomere zu spalten und erstere selbst wieder aus den Componenten zu erzeugen.

Dem beschränkten Raum dieser Berichte Rechnung tragend, will ich hier meine Versuche nur kurz beschreiben mit dem Vorbehalte, dieselben an einem anderen Orte ausführlicher zu geben.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1505.