

376. Arthur W. Crossley: Ueber das optische Verhalten des Dulcits und seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Während der Dulcit in wässriger Lösung auch bei Zusatz von Borax stets optisch inactiv befunden wurde, beobachtete Bouchardat¹⁾ bei zwei von ihm entdeckten Derivaten, dem Diacetyldulcit und insbesondere bei dem Tetracetyldulcitan ein deutliches Drehungsvermögen.

Durch diese Angaben wurde van't Hoff²⁾ veranlasst, den Dulcit für ein optisch actives System anzusehen, dessen Drehungsvermögen allerdings erst in den Derivaten zum Vorschein kommt.

Vor Kurzem haben nun E. Fischer und J. Hertz³⁾ den Beweis geliefert, dass der Dulcit gerade so wie die Schleimsäure ein auch in geometrischer Beziehung symmetrisches Molekül hat und deshalb optisch inactiv ist. Sie sprachen zugleich die Vermuthung aus, dass die abweichenden Resultate von Bouchardat durch eine Verunreinigung des angewandten Dulcits veranlasst worden seien. Dass dem in der That so ist, beweisen die folgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer angestellt habe. Für dieselben wurde der käufliche Dulcit viermal aus der 1½ fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt und optisch geprüft.

Eine Auflösung von 1 g in 20 ccm kalt gesättigter Boraxlösung zeigte im 2 Decimeter-Rohr keine Drehung unter Bedingungen, wo eine Ablenkung von 0.03° hätte beobachtet werden müssen.

Diacetyldulcit.

Die Verbindung wurde genau nach der Vorschrift von Bouchardat dargestellt und mehrmals aus warmem Wasser umkrystallisirt. Sie schmolz bei 174.5° (uncorr.). Für die optische Probe wurde 1 g in 10 ccm heissem Wasser gelöst und die Flüssigkeit zur Verhütung der Krystallisation bei 70° untersucht. Sie zeigte im 2 Decimeter-Rohr keine wahrnehmbare Drehung.

Bouchardat verwandte eine Lösung von 1.26 g in 10 ccm und fand eine Ablenkung von 12' nach rechts, woraus er die specifische Drehung $[\alpha]_j = + 47'$ oder 0.8° berechnet.

Tetracetyldulcitan.

Diese Verbindung hat Bouchardat als amorphe Masse analysirt und optisch geprüft. Er fand das specifische Drehungsvermögen als Mittel von zwei Versuchen

$$[\alpha]_j = + 6.31^\circ.$$

¹⁾ Annal. chim. phys. [4] 27, 145.

²⁾ Dix années dans l'histoire d'une théorie, p. 60.

³⁾ Diese Berichte XXV, 1247.

Da dieser Werth bei Weitem der höchste ist, welcher bei den Dulciterivaten beobachtet wurde, so musste die Wiederholung des Versuches am sichersten zur Entscheidung der Frage führen.

Das Präparat wurde ebenfalls nach der Vorschrift dargestellt, aber nicht durch Bleioxyd und Schwefelwasserstoff, sondern durch Schütteln mit wenig Thierkohle in ätherischer Lösung entfärbt.

Zur optischen Untersuchung kamen zwei Proben des farblosen dicken Syrups. Das eine Mal wurden 2 g in 4 ccm Alkohol und das andere Mal 2.6 g in 5 ccm gelöst.

In einer Schicht von 1 Decimeter zeigten beide Flüssigkeiten keine Drehung. Da unter den Bedingungen des Versuchs eine Ablenkung von 0.03° der Beobachtung nicht hätte entgehen können und da ferner die Lösungen mehr als 30 pCt. der Substanz enthielten, so liegt es auf der Hand, dass auch diese Verbindung als optisch inactiv anzusehen ist. Hierdurch ist die einzige Schwierigkeit, welche der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch thatsächliche Angaben in der Zuckergruppe bisher bereitet wurde, glücklich beseitigt.

377. Edward M. Chaplin: Ueber einige Hydrazide der Camphersäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Welche Ansicht man auch über die Constitution der Camphersäure haben mag, ihre grosse Aehnlichkeit mit der Phtalsäure wird Niemand leugnen wollen.

Dass dieselbe auch in dem Verhalten gegen die aromatischen Hydrazine zu Tage tritt, zeigen die folgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn. Prof. Emil Fischer vor längerer Zeit begonnen habe.

Ueber den gleichen Gegenstand ist vor Kurzem eine Mittheilung der Herrn Haller¹⁾ erschienen. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Camphersäuremethylester mit Phenylhydrazin ein Hydrazid $C_{15}H_{20}N_2O_2$ und stellt dasselbe dem Phtalylhydrazin an die Seite.

Dieselbe Verbindung habe ich aus dem Camphersäureanhydrid und der Camphersäure selbst erhalten. Sie ist später unter dem Namen Campherylphenylhydrazin beschrieben. Beim Paratolyhy-

¹⁾ Compt. rend. 64, 1519.