

wonach die di-orthosubstituirten Benzoësäuren durch Methylalkohol und Salzsäure nicht esterificirt werden, wohl aber di-*o*-substituirte Säuren mit längerer Seitenkette. Auch in unserm Falle verhindert die directe Bindung des Carboxyls an den Benzolkern die Esterbildung.

Der Esterificirung der Säuren mittels Alkoholen und Salzsäure kann die neue Reaction nicht an die Seite gestellt werden, da der allgemeinen Annahme gemäss in den Chlorhydraten der Amidosäuren die Salzsäure in der Art des Chlorammoniums gebunden ist; zum mindesten ist an eine vorübergehende Bildung von Säurechloriden gemäss der Friedel'schen¹⁾ Erklärung der Esterbildung hier nicht zu denken. Ebenso wenig an eine wasserentziehende Wirkung der (gebundenen) Salzsäure. Vielleicht spielt hier das Chlor als Ion eine Rolle. Eine Erklärung für die so auffallend leichte Esterbildung wage ich indess vor der Gewinnung weiterer Anhaltspunkte nicht zu geben.

Schliesslich bemerke ich noch, dass sämmtliche in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Chlor- etc. Bestimmungen gewichtsanalytisch ausgeführt sind; der so viel kürzere maassanalytische Weg war durch die bei Amidosubstanzen so häufigen, wenn oft auch nur sehr geringen Färbungen, die zumal beim Zusatz des als Indicator dienenden Kaliumchromats auftreten, ausgeschlossen. Die Volhard'sche Methode wurde nicht versucht, da sie voraussichtlich dieselbe Schwierigkeit geboten hätte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

395. J. A. Le Bel: Zusatz zu H. P. Walden's Veröffentlichung über active Halogenverbindungen²⁾.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Es versteht sich von selbst, dass es immer für die Wissenschaft nützlich ist, wenn von mehreren Seiten mit denselben Stoffen gearbeitet wird, und dies um so mehr, wenn es sich um Reactionen handelt, welche von theilweiser Racemisirung begleitet sind und wo also die Drehungen durch die Darstellungsprocesse beeinflusst werden; aber gerade deswegen und auch ohnedies sollten die früher gemachten Beobachtungen angegeben werden.

Nun habe ich im Bull. de la société chimique 1893, 9, 674, die Frage über active Halogenderivate schon behandelt und selbst theilweise dieselben Stoffe bearbeitet; namentlich habe ich schon das links-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. N. F. 5, 488 (1869).

²⁾ Diese Berichte 28, 1287.

drehende Chlorhydrin des rechtsdrehenden Weinsäureäthylesters erhalten, ferner ein fast inactives Dichlorhydrin, wahrscheinlich racemisirt. Dabei ist unbedingt die Anwendung von Chloroform, welches Herr Walden zufügt, eine wesentliche Verbesserung, denn nicht allein giebt die Reaction bessere Ausbeuten, sondern die Drehungen sind grösser und liegen also der wahren Drehung näher.

Auch den Methylester der Fleischmilchsäure erhielt ich activ, verarbeitete jedoch diesen auf Acetin und Butyrin, alle drei linksdrehend, während Walden's Chlorhydrin und Bromhydrin rechtsdrehend sind. Hier findet also derselbe Umschlag statt, wie ich ihn bei secundärem Amylalkohol gefunden hatte; es ist desto auffallender, dass actives Monochlorhydrin des Propylenglycols: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ sich total verschieden verhält: nämlich wenn Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, bleibt die Drehung in derselben Richtung, während dieselbe umschlägt, wenn das Hydroxyl durch Acetyl, Chloracetyl oder Butyryl ersetzt wird.

Es bestätigt sich also, dass Halogenderivate, in welchen das Halogenatom an den asymmetrischen Kohlenstoff gebunden ist, von dem Gesetze des Hrn. Guye merkwürdige Ausnahmen bilden; nun aber stützt sich dieses Gesetz auf das alte Princip der Würtz'schen Schule: die Beweglichkeit monovalenter Bindungen. Nun hat aber Hr. Wislicenus angegeben, Chlorderivate sollen eine besondere Tendenz zur bevorzugten Stellung haben, und richtig bilden dieselben eine Ausnahme. Ich schloss also, dass dieses Verhalten gegen polarisirtes Licht einen nicht unbedeutenden experimentellen Beweis der theoretischen Ansichten des Hrn. Wislicenus liefert. Auch die optischen Veränderungen der Glycosen, welche Hr. Tanret neulich beobachtete, lassen sich auf bevorzugte Stellungen der Radicale zurückführen. Die Stereochemie wird dadurch allerdings complicirt, bleibt aber fähig, alle bekannten Thatsachen zusammenzufassen¹⁾.

¹⁾ Es sei mir erlaubt, einen bedauernswerthen Druckfehler meiner oben citirten Veröffentlichung zu corrigiren: S. 679 lies + 34' anstatt - 34'. Der Amyläther schlägt also bei - 42° nicht um, wie Hr. Colson behauptete. Auch hat Hr. Ramsay seitdem denselben bei - 23° als monomolekular erkannt. Hier kommen wir wiederum zu dem Schlusse, dass in der Kälte die Beweglichkeit aufhört und Fixirung in bevorzugter Stellung eintritt.