

dass der Rhodinol- ψ -ester der Opiansäure sich zwar beim Kochen mit Wasser in seine Componenten zersetzt, dass diese Zersetzung aber nur langsam stattfindet. Eine Reinigung des ψ -Esters von beigemengtem Rhodinol, von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen Verbindungen kann daher durch Abtreiben mit Wasserdampf ohne sehr bedeutende Einbusse erfolgen. — Erhitzt man den Rhodinol- ψ -ester stundenlang für sich, ohne Anwesenheit von Wasser, so findet schon bei 90° eine sehr allmähliche Abnahme des Gewichtes statt; die Krystalle gehen dabei in ein nicht mehr erstarrendes Oel über. Infolgedessen wird die Ausbeute an dem krystallisirten Ester verringert, wenn man die Schmelze von Opiansäure und Rhodinol zu lange erhitzt.

Der beschriebene Opiansäurerhodinol- ψ -ester wird sich weniger zur Abscheidung kleiner Mengen Rhodinol aus ätherischen Oelen eignen, — dafür ist das Rhodinoldiphenylurethan geeigneter; er bietet aber ein bequemes und einfaches Mittel dar, um reines Rhodinol für wissenschaftliche Zwecke darzustellen.

Ich bemerke noch, dass Linalool mit Opiansäure ebenfalls einen Ester bildet; derselbe konnte indessen nicht in fester Form erhalten werden.

68. L. Tehúgaeff: Untersuchungen über optische Activität.

(Aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts zu Moskau.)

[Erste Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

I.

Bekanntlich hat zuerst Ph. G_uye die Aufmerksamkeit der Chemiker auf quantitative Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung der betreffenden asymmetrischen Moleküle gelenkt. Dieser Forscher äusserte die Vermuthung, dass das Drehungsvermögen jeder activen Substanz, welches, wie es selbstverständlich erscheint, ihrem Asymmetriegrade proportional sein soll, nur durch die Masse der Radicale, welche mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome verbunden sind, bedingt sei.

Diese Vermuthung suchte er zu rechtfertigen, indem er den Asymmetriegrad des Moleküls durch eine besondere Massenfunction, das sogen. Asymmetrieproduct, ausdrückte und die parallel verlaufende Veränderung der berechneten Werthe dieser Function und der beob-

¹⁾ Zuerst in der Sitzung der Chem. Abth. der Moskauer Naturforscher-Gesellschaft im Februar 1897 mitgetheilt, später ausführlicher im October 1897.

achteten Drehungsvermögen verfolgte. Aus den meisten zur Zeit bekannten Thatsachen, welche Guye zur Stütze seiner Betrachtungen zusammenstellte¹⁾, sowie aus einigen späteren Beobachtungen, schien sich allerdings eine ziemlich vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zu ergeben. Guye konnte sogar der zuerst von Frankland und Mac Gregor²⁾ beobachteten Erscheinung, nämlich dem Auftreten eines Maximums und dem nachträglichen Sinken des Drehungsvermögens in homologen Reihen, durch seine Theorie eine plausible Erklärung geben. Durch analoge Betrachtungen konnte er noch früher den Wechsel des Drehungsvorzeichens in der Weinsäurereihe bei dem Uebergang von den bisubstituirten zu den tetra-substituirten Estern verständlich machen.

Eingehendere Untersuchungen von Frankland und Mac Gregor, Purdie und Walker, Walden, Binz, Goldschmidt u. A.³⁾ haben jedoch bewiesen, dass ein übereinstimmender Verlauf der beiden Functionen (des Drehungsvermögens und des Asymmetrieproducts) im Allgemeinen nur ausnahmsweise vorkommt.

Besonders haben die zahlreichen Beobachtungen Walden's gezeigt, dass der Ersatz einer leichteren Gruppe durch eine verhältnissmässig schwerere (und umgekehrt) oft keine Veränderung des Drehungsvermögens verursacht, und andererseits der Austausch zweier verschiedener Gruppen mit annähernd gleichen Molekulargewichten das Drehungsvermögen der betreffenden activen Substanz ganz bedeutend beeinflussen kann.

Namentlich wurde von mehreren Forschern der starke Einfluss, welchen die Metamerie, die Isomerie und sogar die Stereoisomerie auf das Drehungsvermögen ausüben, hervorgehoben.

Auf Grund aller dieser Thatsachen dürfte jetzt Guye's Theorie in ihrer ursprünglichen Form kaum mehr vertheidigt werden, und ihr Begründer selbst giebt neuerdings zu, seine Theorie sei nur für streng homologe Reihen als gültig zu betrachten.

Der fundamentale Begriff des Asymmetrieproducts, der uns von vornherein in den verwickelten Verhältnissen zwischen der Zusammen-

¹⁾ Guye, Arch. Sc. Phys. et Nat. [3] t. 26, 1891. Zusammenstellung im Bull. Soc. Ch. [3] 15.

²⁾ Frankland und Mac Gregor, Journ. chem. Soc. 1893, S. 511, 1410, 1410, 1419; ibid. 1894, S. 750.

³⁾ Frankland und Mac Gregor, loc. cit.; Purdie und Walker, Journ. chem. Soc. 1895, S. 957; Walden, Zeitschr. physikal. Chemie 15, S. 638; ibid. 17, S. 245 u. 705; Binz, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1893. Goldschmidt und Freundt, Zeitschr. phys. Chem. 14, S. 394; Frankland und Wharton, Journ. chem. Soc. 1896, S. 1309; Ph. Guye und Guerghorine, Compt. rend. 1897. Freundler, Thèse, Paris 1894.

setzung des Moleküls und dessen Drehungsvermögen als leitender Faden dienen sollte, hat sich somit für diesen Zweck nicht bewährt, und sind wir von Neuem der empirischen Forschung überlassen, auf die noch gleichzeitig mit Gaye's erster Publication Crum Brown aufmerksam machte¹⁾.

In der Hoffnung für die Aufklärung des Gegenstandes auf diesem rein experimentellen Wege etwas beitragen zu können, habe ich die vorliegende Untersuchung unternommen. Bevor ich aber zu dem experimentellen Theile übergehe, sei es mir noch gestattet, über die zweckmässige Wahl zwischen den zwei gebräuchlichen Rotationsconstanten Einiges zu bemerken.

Selbstverständlich können wir aus unseren Versuchen nur in dem Falle gesetzmässige Folgerungen zu erreichen hoffen, wenn die Resultate der Beobachtung in streng vergleichbarer Form zur Vergleichung kommen. Es scheint mir aber, dass man in der ganzen Frage für die richtige Wahl der zu gebrauchenden Constante leider viel zu wenig Sorge getragen hat. Bekanntlich bedient man sich gewöhnlich des sogenannten specifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$, welches einen Rotationswinkel für ceteris paribus gleiche Massen activer Substanzen (und gewöhnlich für gelbes Natriumlicht) darstellt, was unmittelbar aus der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ erhellt.

Die Molekularrotation giebt uns dagegen die Drehungswinkel an, welche den Molekulargewichten der entsprechenden activen Verbindungen proportional sind, und hat demnach eine wesentlich andere Bedeutung. $[M]_D = M \cdot [\alpha]_D$.

Nun versteht es sich von selbst, dass mit dem specifischen Drehungsvermögen weder im Sinne der Molekulartheorie, noch vom Standpunkte der stereochemischen Hypothese irgend welche bestimmte Vorstellung zu verknüpfen ist.

Dagegen erscheint es nicht minder klar, dass die Molekularrotation uns die Mittel bietet, um zwei active Moleküle resp. zwei asymmetrische Complexe zu vergleichen.

Wenn man noch dazu bedenkt, dass sämtliche Gesetzmässigkeiten, welche wir in neuester Zeit der physikalisch-chemischen Forschung verdanken, auf Grund der Molekulartheorie erworben sind, so haben wir überhaupt keinen Grund, in der Frage über die optische Activität eine Ausnahme zu machen und irgend eine andere Constante, als die Molekularrotation zu benutzen. Auffallenderweise bedient man sich aber dieser Constante nur verhältnissmässig selten.

¹⁾ Crum Brown, Proc. Royal Soc. Edinburgh 1890, S. 181.

Indessen hoffe ich in den folgenden Thatsachen für ihre Zweckmässigkeit Einiges beitragen zu können¹⁾.

II.

In meinen eigenen Untersuchungen stellte ich mir zuerst die Aufgabe, die Veränderungen, welche im Drehungsvermögen einer optisch activen Verbindung durch den Eintritt verschiedener inactiver Substituenten an verschiedenen Theilen ihres Moleküls verursacht werden, zu ermitteln.

Dadurch hoffte ich der Entscheidung der Frage näher zu kommen, ob das »optische Aequivalent« einer inactiven Gruppe durch ihre Masse, oder durch ihre Zusammensetzung resp. ihren chemischen Charakter, oder endlich durch ihre Constitution und Configuration bedingt sei, bezw. in welchem Grade jeder von den genannten Factoren das Drehungsvermögen der resultirenden Substanz beeinflusst.

Von allen verhältnissmässig leicht zugänglichen, optisch activen Substanzen schien mir namentlich das Menthol, wegen seiner Einheitlichkeit, Stabilität und seines grossen Drehungsvermögens für meine Versuche am geeignetsten.

Da mich in erster Linie der Einfluss der Isomerie der Substituenten interessirte, musste ich mit der Darstellung einer Reihe homologer Mentholderivate anfangen. Von diesen sind die Säureester am leichtesten in ganz reinem Zustande zu erhalten.

In der nachstehenden Tabelle I sind die physikalischen Constanten der grösstentheils von mir zuerst dargestellten Mentholester zusammengestellt.

Sämmtliche Säuren gehören zu der normalen Reihe und wurden unmittelbar vor dem Gebrauche sorgfältig fractionirt. Die Darstellung der Ester geschah in der Regel durch die Einwirkung der entsprechenden Säurechloride (in kleinem Ueberschuss gegenüber der theoretischen Menge) auf das Menthol. Das Gemisch wurde bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbade digerirt, mit schwacher Natronlauge gewaschen, in Aether aufgenommen und mit geglühtem K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abtreiben des Aethers wurde das Product in vacuo destillirt, wobei der Ester gewöhnlich sofort fast rein überging und innerhalb $1-2^{\circ}$ siedete. Er wurde dennoch mehrmals bei etwa 15 mm aus einem Luftbade fractionirt, und nur die reinste (innerhalb weniger Zehntel Grade siedende) Portion wurde für die optische Untersuchung benutzt. Die Ester der

¹⁾ Die von G u y e vorgeschlagene »Molekulardeviation« $\delta = \alpha \sqrt{\frac{M}{d}}$ theilt allerdings die Vorzüge der Molekularrotation, hat aber selbst von Seiten G u y e's nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden; vgl. Compt. rend. 116, S. 1454.

Essigsäure und der Propionsäure wurden zum Vergleich auch aus dem entsprechenden Anhydriden durch mehrstündiges Erwärmen derselben mit Menthol bei etwa 130° dargestellt. Die Constanten erwiesen sich in beiden Fällen als fast genau dieselben. So z. B. erhielt ich für das Propionsäure-Menthyl aus Propionsäurechlorid: $d_{20}^{20} = 0.9182$,

$[\alpha]_D = -75.66^\circ$, $[M]_D = -159.9$ und für denselben Ester aus Propionsäureanhydrid: $d_{20}^{20} = 0.9185$, $[\alpha]_D = -75.47^\circ$, $[M]_D = -160.4$.

Somit ist die Darstellungsmethode für die Beschaffenheit der Ester ohne Belang.

Was das ameisensaure Menthyl anbetrifft, so wurde dasselbe durch Kochen von Menthol mit überschüssiger krystallisirbarer Ameisensäure, event. unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, erhalten.

Zur Ausführung der optischen Messungen bediente ich mich eines Halbschattenapparates nach Laurent mit dreitheiligem Gesichtsfelde, welcher die Ablesung von 1' gestattete und dessen Ablesungsfehler gewöhnlich nicht 2'' überschreitet. Sämmtliche Ester waren flüssig und gelangten in einer 100 mm langen Röhre zur Untersuchung. Alle Messungen sind bei 20—20.5° ausgeführt worden; die Temperatur wurde durch Wassermantelkühlung constant erhalten.

Es sei noch bemerkt, dass für das Drehungsvermögen des Menthols selber ich mich der runden Zahlen: $[\alpha]_D = -50.0^\circ$ und $[M]_D = 78.0$ bediente, welche nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial¹⁾ von der Wahrheit wohl nicht allzu weit entfernt sind²⁾.

Tabelle I.

Substanz	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d_{20}^{20}	Sdp./15 mm (i. D.)
Menthol	- 50.0 ⁰	- 78.0	—	—
Ameisensäurementhylester	- 79.52 ⁰	- 146.3	0.9359	98 ^a
Essigsäureester	- 79.42 ⁰	- 157.3	0.9185	108 ⁰
Propionsäureester*)	- 75.51 ⁰	- 160.2	0.9184	118 ⁰
n-Buttersäureester	- 69.52 ⁰	- 156.9	0.9114	129 ⁰
n-Valeriansäureester*)	- 65.55 ⁰	- 157.3	0.9074	141 ^a
n-Capronsäureester	- 62.07 ⁰	- 157.7	0.9033	153 ^b
n-Heptylsäureester	- 58.85 ⁰	- 157.7	0.9006	165 ⁰
n-Caprylsäureester	- 55.25 ⁰	- 155.8	0.8977	175 ⁰
Im Mittel	—	- 157.8	—	—
(von d. Essigsäure- bis Caprylsäure-Ester)				

*) Mittelwerthe aus zwei Beobachtungen an verschiedenen Präparaten.

¹⁾ Arth, Ann. chim. phys. [6] 7 (1886); E. Beckmann, Ann. d. Chem. 250 (1889); Journ. für prakt. Chem. N. F. 55 (1897).

²⁾ Die spärlichen Angaben anderer Forscher über die Fettsäureester des Menthols konnte ich nicht benutzen. Kijner (Dissertation, Moskau 1895, russisch) erwähnt allerdings den Essigester, und die für denselben angegebenen

Die wichtigste Folgerung, welche sich aus den in der Tabelle I zusammengestellten Zahlen ergibt, besteht darin, dass, während die Function $[\alpha]_D$ in dem Ameisensäureester ihren Maximalwerth erreicht, um dann allmählich und anscheinend ohne irgend welche Regelmässigkeit zu sinken, die Molekularrotation schon im Essigester ihren Grenzwert erreicht und dann bis zum Caprylester sehr annähernd constant bleibt; im Durchschnitt beträgt sie 157.8.

Das Auftreten einer solchen Constante bildet eine ebenso auffallende wie unerwartete Erscheinung, indem sie in weiten Grenzen die Wirkung der Masse auf die Drehung ausschliesst und andererseits ein einfaches gesetzmässiges Verhältniss in einer homologen Reihe angiebt.

Nun fragt es sich jetzt natürlich, ob wir hier nur mit einem Zufalle oder mit einem etwa allgemein giltigen Gesetze zu thun haben. Bei der Uebersicht der einschlägigen Literatur konnte ich leider nur eine einzige vollständige und streng homologe Reihe finden, nämlich in der Arbeit von Guye und Chavanne ¹⁾ über die Ester des optisch activen Amylalkohols. Die von den genannten Autoren angegebenen Werthe für $[\alpha]_D$ und die von mir berechneten für $[M]_D$ sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.
Die Ester des *l*-Amylalkohols.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$P \times 10^b$
<i>l</i> -Amylalkohol	-4.5°	-3.96	—
Ameisensäureester	-2.01°	-2.33	332
Essigsäureester	-2.53°	-3.29	374
Propionsäureester	-2.77°	-3.99	373
Buttersäureester	-2.69°	-4.25	351
Valeriansäureester	-2.52°	-4.33	321
Capronsäureester	-2.40°	-4.46	289
Heptylsäureester	-2.21°	-4.42	258
Caprylsäureester	-2.10°	-4.49	229
Nonylsäureester	-1.95°	-4.45	204
Laurinsäureester	-1.56°	-4.21	144
Palmitinsäureester	-1.28°	-4.17	93.5
Stearinsäureester	-1.27°	-4.49	76.7
— — — — —	Im Mittel	-4.33	—

Constanten liegen den meinigen ziemlich nahe: $d_4^{20} = 0.9257$ und $[\alpha]_D = -79.26^\circ$. Leider aber ist die Temperatur bei der Messung nicht ermittelt worden. Ausserdem erwähnt nur noch Oppenheim (Ann. d. Chem. 120) ein zwischen 230—240° siedendes und offenbar unreines Mentholbutyrat, welches nicht näher untersucht wurde.

¹⁾ Guye und Chavanne, Compt. rend. 119, 906 (1894).

Tabelle III.

Ester der opt. activen Valeriansäure.		Ester der Diacetylgllycerinsäure.	
	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[\alpha]_D$
Valeriansäure	+ 13.64 ⁰	13.9	Ester der Diacetylgllycerinsäure.
Methyl ester	+ 16.83 ⁰	19.5	Methyl ester
Aethyl ester	+ 13.44 ⁰	17.8	Aethyl ester
Propylester	+ 11.68 ⁰	16.8	<i>n</i> -Propylester
<i>n</i> -Butylester	+ 10.60 ⁰	16.7	<i>iso</i> -Butylester
			<i>n</i> -Heptylester
			<i>n</i> -Octylester
Gemischte Ester des act. Amylnalkohols.			
Amylnalkohol	- 4.5 ⁰	- 3.96	Ester der Glycerinsäure.
Methyläther	+ 0.39 ⁰	--	Methyl ester
			Aethyl ester
Isobutyläther	+ 0.96 ⁰	+ 1.380	<i>n</i> -Propylester
Isoamyläther	+ 0.70 ⁰	+ 1.106	<i>n</i> -Butylester
Cetyläther	+ 0.31 ⁰	+ 0.967	<i>n</i> -Heptylester
			<i>n</i> -Octylester
Derivate des <i>l</i> -Menthylamins.			
Formyl-amin	- 83.37 ⁰	- 132.27	Ester der Weinsäure.
Acetyl-amin	- 81.81 ⁰	- 160.84	Methyl ester
Propionyl-amin	- 76.53 ⁰	- 161.15	Aethyl ester
<i>n</i> -Butyryl-amin	- 72.10 ⁰	- 161.90	<i>n</i> -Propylester
			<i>n</i> -Butylester

Anmerkung. Die gesperrt gedruckten Verbindungen entsprechen dem maximalen $[\alpha]_D$ jeder Reihe.

Man sieht, dass die Molekularrotation bereits im Propionsäure-amylester ihren Grenzwert erreicht, um dann bis zum Stearinester constant zu bleiben. Im Durchschnitt beträgt sie 4.33°. Unterdessen verändern sich die Werthe von $[\alpha]_D$ fast um das Zweifache. Die Uebereinstimmung der Werthe von $[M]_D$ erscheint ganz genügend, wenn man bedenkt, wie wenig sich die absoluten Werthe des specifischen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D$) von einander unterscheiden. Die homologe Reihe der Fettsäureester bietet somit einen schlagenden Beweis für die allgemeine Gültigkeit der eben ausgeführten Gesetzmässigkeit.

Besonders möchte ich hier noch hervorheben, dass die constante Molekularrotation sowohl bei geschlossener, als auch bei offener Kette der asymmetrischen Muttersubstanz auftritt. Bei der sorgfältigen Durchsicht aller anderen, in der Literatur vorkommenden, homologen Reihen, kam ich zur Ueberzeugung, dass keine einzige existirt, welche mit unserer Gesetzmässigkeit in offenem Widerspruch stände.

Freilich ist es nicht überall möglich, das Auftreten einer Constante mit aller Schärfe nachzuweisen. Jedoch haben wir in allen zweifelhaften Fällen mit viel zu unvollständigen Reihen zu thun, von welchen bisweilen nur die ersten, noch starke Aenderungen in der Molekularrotation aufweisenden Glieder dargestellt und untersucht wurden. In der Tabelle III sind die wichtigsten Beispiele zur Erläuterung des eben Gesagten zusammengestellt.

Die beste Uebereinstimmung zeigen die von Binz¹⁾ studirten Derivate des *l*-Menthylamins und die Ester der optisch activen Valeriansäure nach den Angaben von Guye und Chavanne²⁾. Die Constante tritt auch in den Estern der Weinsäure (Pictet u. Freundler)³⁾ und der Glycerinsäure (Frankland)⁴⁾, wenn auch nicht in ebenso überzeugender Weise hervor. Dasselbe gilt für die gemischten Aether des optisch activen Amylalkohols (Guye und Chavanne)⁵⁾.

Bei dem Vergleich der oben besprochenen Reihen mit den Estern des Menthols und des linksdrehenden Amylalkohols ist es leicht ersichtlich, dass die Molekularrotation je nach der Natur des optisch activen Radicals in sehr verschiedenen Punkten der homologen Reihen ihren Grenzwert erreichen kann. So z. B. liegt ein solcher Punkt für die Ester des Amylalkohols und des Menthols im Anfang der Molekularrotationscurven; für die Ester der Weinsäure und der Glycerinsäure fällt er dagegen mit einem der letzten Glieder der entsprechenden Reihen zusammen. Es versteht sich von selbst, dass

1) Binz, loc. cit. S. 38.

2) Guye und Chavanne, Compt. rend. 116, 1454 (1893).

3) A. Pictet, Dissertation, Genève 1881; P. Freundler, loc. cit.

4) Percy Frankland, loc. cit.

5) Guye und Chavanne, Compt. rend. 120, 452 (1895).

es auch solche Reihen geben kann, von welchen wir überhaupt nur denjenigen Theil kennen gelernt haben, der nur Veränderungen in der Molekularrotation aufweist. Die Function $[M]_D$ wird in diesem Falle erst ausserhalb des bisher erforschten Gebietes constante Werthe geben.

Dergleichen Fälle sind namentlich von Freundler¹⁾ studirt worden, und auf seine Arbeiten sei deshalb für diesbezügliche Beispiele verwiesen. An dieser Stelle möchte ich nur noch besonders hervorheben, dass in dem Verlaufe der meisten homologen Reihen, in welchen die constante Molekularrotation nicht erwiesen werden kann, ein Wechsel des Drehungsvorzeichens auftritt.

Da einerseits nach allen vorliegenden Beobachtungen gerade in der Nähe des Umwandlungspunktes besonders starke Veränderungen des $[M]_D$ stattfinden, und andererseits nach dem Drehungswechsel rasches Steigen des specifischen Drehungsvermögens bis zu einem gewissen Maximalwerth erfolgt, so ist es leicht verständlich, dass in dergleichen Reihen auf weiter Strecke überhaupt keine Möglichkeit für eine etwaige Constanz der Molekularrotation existirt.

Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den Veränderungen der Molekularrotation in homologen Reihen diese Function von einem bestimmten Gliede jeder Reihe constant wird resp. bei weiterem Zuwachs der eintretenden Massen nur sehr kleine Schwankungen erleidet. Das Glied, mit welchem das Auftreten der Constante beginnt, hängt in erster Linie von der Beschaffenheit des ursprünglichen optisch-activen Complexes ab.

Dieser Satz kann natürlich auch folgendermaassen ausgesprochen werden: In jeder Reihe homologer Derivate irgend einer asymmetrischen Substanz tritt, wenigstens in gewissen Grenzen, eine umgekehrte Proportionalität zwischen den Werthen des specifischen Drehungsvermögens und den entsprechenden Molekulargewichten ein.

Dass bei weiterer Vergrösserung der Massen, welche in das optisch active Molekül eintreten, jenseits der bisher beobachteten Grenzen auch anderweitige Veränderungen in der Molekularrotation stattfinden können, ist natürlich keineswegs ausgeschlossen.

Ueberhaupt scheint mir die Constanz der Molekularrotation den Eindruck eines nur annähernd gültigen Gesetzes zu machen, dessen ideale, einfachste Form durch verschieden störende Einflüsse theilweise verändert und verdeckt wird.

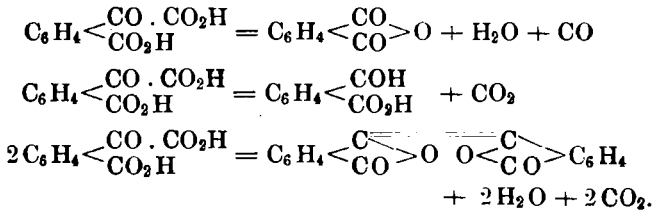
Mit weiterer Prüfung des Gesetzes an anderen Reihen bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe in kurzer Zeit darüber Mittheilung machen zu können²⁾.

¹⁾ P. Freundler, loc. cit.

²⁾ Das bereits fast abgeschlossene Studium der homologen Borneolester liefert zu Gunsten des Gesetzes neue Beweise.

PAGES ARE MISSING FROM 369 TO 370

übergeht, und Biphtalyl. Es erfolgt also wie bei der Phenäthylonsäure (Benzoylameisensäure) und wie bei der Phenylglyoxyldicarbon-säure das Zerfallen in der Art, dass sich zum Theil Kohlenoxyd, zum Theil Kohlensäureanhydrid abspaltet.



Dieses Zerfallen beginnt schon bei 180°. Hat man einige Stunden auf diese Temperatur erhitzt, und erwärmt man das gelb oder röthlichgelb gefärbte Product mit Wasser, so bleibt ein Gemenge von

Phtalaldehydsäureanhydrid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \cdots \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4^1$, und Bi-

phtalyl ungelöst, während die wässrige Lösung Phtalsäure und noch etwas Phtalaldehydsäure enthält, deren Menge von der Dauer des Erhitzens abhängt. Erwärmt man sofort auf 220—240°, so ist die Menge des im Wasser unlöslichen Rückstands bedeutender, da alle Phtalaldehydsäure in ihr Anhydrid übergeht. In letzterem Falle entsprach die Menge des unlöslichen Theils fast genau die Hälfte des Gesamt-rückstands.

Nach den Beobachtungen von Claisen liefert die Phenäthylonsäure (Phenylglyoxylsäure) mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine tief rothe Farbenreaction und auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht über. Es war daher zu erwarten, dass die Phtalonsäure gleichfalls eine charakteristische Reaction liefern würde. Uebergiesst man Phtalonsäure mit thiophenhaltigem Benzol und fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv roth, aber bei Wasserzusatz bleibt das aufschwimmende Benzol farblos²⁾.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Phtalonsäure gegen Ammoniak. Dampft man Phtalonsäure mit überschüssigem Ammoniak im Wasserbad vollständig zur Trockne und behandelt den gelb ge-

1) Nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen von Graebe und Stabil geht Phtalaldehydsäure langsam bei 170—180° und rasch und fast quantitativ bei 240—250° in das von Racine beschriebene Anhydrid über, welches Letzterer aus Bromphtalid und Phtalaldehydsäure erhielt.

2) Unter denselben Bedingungen färbt sich bei Anwendung der Phenylglyoxyldicarbon-säure aus Naphtalsäure die Schwefelsäure braungelb und bleibt nach Wasserzusatz das Benzol gleichfalls farblos.

färbten Rückstand mit Wasser, so geht bis auf eine geringe Menge einer hochschmelzenden Substanz alles in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure, von der man einen Ueberschuss vermeiden muss, entsteht eine fast weisse Fällung, welche sich meist harzig zusammenballt und gelb gefärbt ist und erst nach und nach fest wird. Das im Exsiccator getrocknete Product gab Zahlen, welche zur Formel $C_9H_7NO_4$ führen.

Ber. C 56.00, H 3.63, N 7.26.

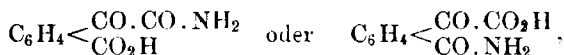
Gef. » 56.42, » 4.04, » 7.31.

Trocknet man diese Säure bei $90-100^{\circ}$, so ist sie zum grössten Theil geschmolzen und es tritt Zersetzung ein. Beim raschen Erhitzen erfolgt diese unter Aufblähen bei $110-120^{\circ}$ und es bildet sich eine hoch schmelzende, stickstoffhaltige Substanz.

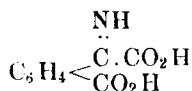
In Wasser ist die Säure $C_9H_7NO_4$ wenig löslich, in Alkohol löst sie sich leicht mit intensiv gelber Farbe. Die Färbung der alkoholischen Lösung wird auf Alkalizusatz intensiver gelb, während sie durch Säuren fast farblos wird.

Von concentrirter Salzsäure wird obige Säure mit hellgelber Farbe gelöst. Hat man wenig Salzsäure genommen, so wird sie durch Wasser wieder gefällt, bei Anwendung von viel Salzsäure liefert Wasserzusatz eine klare, fast farblose und blau fluorescirende Lösung. Alkalien, sowie kohlensaure Alkalien lösen die stickstoffhaltige Verbindung mit intensiv gelber Farbe. Die Analysen des Calcium- und des Silber-Salzes zeigen, dass in der Verbindung $C_9H_7NO_4$ zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzt werden können.

Hiernach ist die zunächst liegende Idee, dass die aus Phtalonsäure und Ammoniak erhaltene Säure als eine Aminsäure,



aufzufassen sei, nicht wahrscheinlich. Auch ist es uns nicht gelungen, mit Hülfe von Hypobromit dieselbe in Phtalaminsäure oder Isatinsäure zu verwandeln. Es erscheint uns daher wahrscheinlicher, dass dieselbe folgende Constitution besitzt:



Es würde dies die gelbe Farbe, die Löslichkeit in Säuren und die Zusammensetzung der Salze erklären. Immerhin ist es möglich, dass eine polymere Verbindung vorliegt.

Die Untersuchung dieser eigenthümlichen Säure soll im Zusammenhang mit derjenigen von stickstoffhaltigen Derivaten, die in ähnlicher Weise aus der Phenylglyoxylsäure und aus der Phenylglyoxyldicarbonsäure entstehen, fortgesetzt werden und hoffen wir dann ihre Constitution vollkommen aufklären zu können.

Aus Phtalonsäure und Hydroxylamin erhält man je nach den Versuchsbedingungen entweder ein Oxim, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown N \\ \diagup CO.O \end{matrix} \end{matrix}$, oder

Phtalimid, welches sich aus ersterem durch Kohlensäurespaltung und Umlagerung bildet. Eine wässrige Lösung von Phtalonsäure mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat (2 Moleküle) und soviel Natriumcarbonat, um die Phtalonsäure zu neutralisiren und alles Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, wurde zwei Tage stehen gelassen und angesäuert; es schieden sich weisse Nadeln aus, welche umkrystallisirt bei 233° schmelzen und in allen Eigenschaften mit Phtalimid übereinstimmen. (Die Analyse gab C 65.2 pCt. und H 3.7 pCt.) Die wässrige Lösung, mit Aether ausgezogen, lieferte ein bei $177-168^{\circ}$ schmelzendes Product, welches sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit intensiv rother Farbe löst. Die Lösungen werden ziemlich rasch beim Kochen und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Phtalimid oder Phtalaminsäure, entfärbt. Bei Anwendung kaustischer Alkalien erfolgt die Entfärbung schneller als bei Carbonaten. Die Zusammensetzung entspricht der oben gegebenen Formel des Oxims.

$C_8H_5NO_4$. Ber. C 56.54, H 2.80.

Gef. » 56.70, » 3.35.

Beim Stehen einer wässrigen Lösung von Phtalonsäure mit freiem Hydroxylamin entwickelte sich fortwährend Kohlensäure, und es bildete sich ein Gemenge des Oxims mit Phtalimid. Salzsaures Hydroxylamin in wässriger Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam auf Phtalonsäure ein.

Phtalidcarbonsäure und Phtalid aus Phtalonsäure.

Wie Scherks fand, wird Phtalonsäure durch Behandeln mit Natriumamalgame in Phtalidcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH.CO_2H \\ \diagdown O \end{matrix}$, verwandelt.

Dieselbe erhält man auch bei der Reduction in saurer Lösung; so bildet sie sich, wenn man in eine wässrige Lösung von Phtalonsäure Zinkstaub oder Magnesiumpulver einträgt. Die Metalle werden unter Erwärmen gelöst; auf Zusatz einer stärkeren Säure scheidet sich Phtalidcarbonsäure aus¹⁾. Zur Darstellung der letzteren reducirt man am einfachsten mit Zink und Salzsäure. Zu 10 g Phtalonsäure, die in 30 — 50 ccm Wasser gelöst sind, fügt man 7 g Zink in Form von Blech oder granulirt und dann nach und nach 20 ccm concentrirte

¹⁾ Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet sich aber, wie in der folgenden Abhandlung angegeben ist, Homophtalsäure.

Salzsäure, und zwar so rasch, dass eine schwache Wasserstoffentwicklung eintritt. Nach kurzer Zeit beginnt eine Ausscheidung von Phtalidcarbonsäure und, sowie das Zink in Lösung gegangen, ist die Reaction vollendet und zwar je nach Dicke des Zinkblechs nach ein bis zwei Stunden. Man kann auch zuletzt die Reaction durch Erwärmen beschleunigen. Man filtrirt die gebildete Säure ab und zieht die Mutterlauge mit Aether aus. Zur Reinigung genügt es, die Säure in Natriumcarbonat zu lösen und nach dem Filtriren zu fällen. Die Ausbeute ist fast quantitativ (95 – 96 pCt. der theoretischen Menge).

Da beim Erhitzen auf ungefähr 200° die Phtalidcarbonsäure glatt in Phtalid und Kohlensäure zerfällt, so bildet die Phtalonsäure das beste Ausgangsmaterial, um rasch und mit vorzüglicher Ausbeute Phtalid zu gewinnen. Zur Darstellung des Phtalids kann man entweder die nach obiger Angabe gereinigte Säure auf 200—220° erhitzen, bis die Gasentwicklung aufgehört hat oder man destillirt direct die rohe Säure. Die zuletzt übergehenden Antheile von Phtalid sind schwach gelb gefärbt, werden aber nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos. Aus 10 g Phtalonsäure (wasserfrei) erhält man 5.8—6 g Phtalid, während theoretisch 6.9 g sich bilden könnten.

Umwandlung der Phtalonsäure in Phtalaldehydsäure.

Es existiren zwei Methoden, Ketonsäuren in Aldehydsäuren zu verwandeln. Die erste rührt von Hinsberg¹⁾ her, welcher durch Erwärmen von Dioxyweinsäure mit Natriumbisulfit Glyoxal darstellte. Dieses Verfahren hat aber keine Verallgemeinerung gefunden und ist speciell für aromatische Verbindungen nie benutzt worden; wir haben nun gefunden, dass mit Hülfe desselben Phtalonsäure leicht in Phtalaldehydsäure verwandelt werden kann.

Die zweite Methode wurde von Bouveault²⁾ aufgefunden und gründet sich auf das Verhalten der Phenylimide beim Erhitzen. Wir haben diese Methode anfangs nicht in Anwendung gebracht, da Bouveault eine Fortsetzung seiner Arbeit in Aussicht stellte. Inzwischen ist von den Usines du Rhône auf die Darstellung von Phtalaldehydsäure aus Phtalonsäure nach Bouveault's Methode ein Patent eingereicht worden. Wir haben dasselbe im Kleinen ausgeführt und es ergibt sich aus unseren Versuchen, dass die Darstellung mittels Bisulfit etwas einfacher ist, als die mit Anilin, und deshalb wohl dann vorzuziehen ist, wenn man die Phtalonsäure in festem Zustand zur Verfügung hat. Will man aber die Gewinnung der Phtalaldehydsäure mit der der Phtalonsäure verbinden, so hat die Bouveault'sche Methode den Vortheil, dass man direct die bei der Oxydation des Naphtalins erhaltene Lösung der Phtalonsäure benutzen kann.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3235.

²⁾ Bull. soc. chim. 1896, 1014.

Darstellung der Phtalaldehydsäure mittels Bisulfit.

Man kann sowohl die Phtalonsäure direct oder nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat mit einer concentrirten Lösung von Bisulfit auf dem Wasserbad erwärmen, zur Trockne eindampfen und dann nach dem Ansäuern die gebildete Phtalaldehydsäure mit Aether ausziehen; es wurden so Ausbeuten von 55—60 pCt. erhalten. 10 g wasserfreie Phtalonsäure, 55 ccm Natriumcarbonatlösung von 10 pCt. und 30 ccm Natriumbisulfitlösung gaben 4.5 g Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 96°; theoretisch könnten 7.7 g entstehen. Etwas besser wurde die Ausbeute und stieg auf 63—65 pCt. durch vorheriges Darstellen des Natriumsalzes. 10 g wasserfreie Phtalonsäure wurden mit einer Natriumcarbonatlösung, welche 5.5 g CO_3Na_2 enthielt, zur Trockne gedampft und das Salz in 40—50 ccm einer auf 60° erwärmten Bisulfitlösung von 40 pCt. SO_3NaH eingetragen. Man dampft zur Trockne, macht sauer, zieht mit Aether aus und erhält direct eine Phtalaldehydsäure von ungefähr 96° Schmelzpunkt, während die mittels Anilin erhaltene nach Angabe des Patents, wie wir bestätigen können, etwas tiefer schmilzt (87—88°). Nach welcher Methode die besseren Ausbeuten erzielt werden, könnte nur durch eine grössere Zahl vergleichender Versuche festgestellt werden. Bei Wiederholung des oben erwähnten Patents erhielten wir 72—73 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch war die Säure, wie angegeben, nicht ganz so rein.

70. C. Graebe und F. Trümpy: Ueber Homophtalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2).

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Phtalonsäure lässt sich leicht und mit fast quantitativer Ausbeute durch Jodwasserstoff in Homophtalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$, verwandeln und bildet also das beste Ausgangsmaterial, um letztere darzustellen. Da die angewandte Jodwasserstoffsäure zurückgewonnen werden kann, so ist diese Methode auch die billigste. Die Reduction der Phtalonsäure gelingt sowohl mit kleinen wie mit grösseren Mengen gleich gut. Folgende Verhältnisse haben sich als zweckmässig erwiesen. 10 g Phtalonsäure, 2 g rother Phosphor, 12 ccm Jodwasserstoffsäure von 1.67 spec. Gewicht und 3 ccm Wasser werden während 3—4 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt (benutzt man krystallisirte Phtalonsäure, so nimmt man 11.6 g Säure und nur 1 ccm Wasser). Die Masse wird nach etwa zwei Stunden dickflüssig und die Homophtalsäure beginnt sich auszuscheiden. Sowie die obige Zeit ver-