wird. Die Rohausbeute betrug 1.2 g = 70% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol war der Körper rein; violettrote Nädelchen mit grünem Bronzeglanz, welche bei 209% schmelzen und gleich darauf sich zersetzen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin, wenig löslich in Alkohol, reichlicher in siedendem Benzol und Eisessig mit dunkelviolettroter Farbe. Beim Erhitzen mit Säuren spaltet der Körper Dinitrobenzaldehyd ab.

C₁₇ H₁₉ O₄ N₅. Ber. C 57.10, H 5.36, N 19.65. Gef. » 57.38, » 5.31, » 19.49.

T. S. Patterson: Über das Drehungsvermögen in Lösungen.

(Eingegangen am 5. Dezember 1907.)

In einem der letzten Hefte dieser »Berichte«¹) antwortet Hr. Walden ausführlich auf einige Bemerkungen, die von Thomson und mir bezüglich des Drehungsvermögens in Lösungen gemacht worden waren; Hrn. Waldens Abhandlung zwingt mich nun zu der nachstehenden und abschließenden, allerdings etwas verspäteten Entgegnung.

In unserer Mitteilung²) haben Thomson und ich erwähnt, daß, wenn sich eine aktive Substanz mit dem Solvens, in welchem sie gelöst ist, vereinigt, die prozentuale Menge der sich in dieser Weise verbindenden Moleküle um so größer sein sollte, je erheblicher die Quantität des vorhandenen Lösungsmittels ist. Hr. Walden bezeichnet nun diese einfache Deduktion aus dem Massenwirkungsgesetz als »nicht allgemein zutreffend« (S. 2467) und sagt: »Die soeben von Patterson gegebene allgemeine Schlußfolgerung aus dem Massenwirkungsgesetz steht aber in Widerspruch mit demjenigen Resultat, welches die von ihm zitierte Autorität am gegebenen Ort (Nernst, Ztschr. für physikal. Chem. 11, 346 [1893]) tatsächlich ableitet, nämlich: "Wenn wir also eine beliebige Substanz in Wasser auflösen, so muß der Prozentsatz der hydratisierten Moleküle von der Konzentration unabhängig sein."«

Unglücklicherweise hat Walden jedoch hierbei übersehen, daß Nernst wenige Zeilen vor dem zitierten Satz in Bezug auf diesen eine recht bedeutsame Einschränkung macht, indem er sagt: »Ist nun die Molekülgattung B«— das Lösungsmittel — »in großem Überschuß

Diese Berichte 40, 2463 [1907].
Diese Berichte 40, 1249 [1907].
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXXI.

vorhanden« — diesen Umstand hat Walden nicht beachtet — »wie es für die Moleküle des Lösungsmittels der Fall ist . . . kann also als nahe konstant angesehen . . . werden.«

Der Satz von Nernst »Die aktive Masse eines Lösungsmittels ist bei konstanter Temperatur (nahe) konstant« gilt mithin nur dann, wenn das Lösungsmittel als im starken Überschuß vorhanden zu betrachten ist, und die (von Hrn. Walden nicht vollständig mit dem dazu gehörigen Text wiedergegebene) Schlußfolgerung: »Wenn wir also eine beliebige Substanz...« ist nur eine praktische Anwendung, die von jener Bedingung und auch in gewißem Maße von der Tatsache abhängig ist, daß das vorgeschlagene Lösungsmittel aus Wasser besteht, dessen Molekulargewicht im Vergleich mit dem der meisten Salze nur klein ist¹). Diejenigen aktiven Stoffe indessen, welche für die vorliegende Diskussion in Betracht kommen, sind sämtlich, oder doch fast ausnahmslos, in jedem Verhältnis mit den angewendeten Lösungsmitteln mischbar, und die Anwendung des Nernstschen Satzes auf zwischen 0% und 100% liegende Konzentrationen ist natürlich unmöglich.

Wie wenig übrigens die Anschauungen Waldens in Bezug auf diese Frage geklärt sind, geht auch aus Folgendem hervor: In seiner

¹⁾ Über die von ihnen bezüglich der Einwirkung von Trichlor-essigsäure auf Amylen ermittelten Resultate sagen Nernst und Hohmann (Ztschr. für physikal. Chem. 11, 358 [1893]): »Insbesondere sehen wir deutlich, wie innerhalb eines gewissen Intervalls die gebildete Menge Ester von der Menge des Amylens so gut wie unabhängig ist.« Mir scheint jedoch, daß diese Worte den Einfluß der Verdünnung mit Amylen weniger beträchtlich erscheinen lassen, als er in Wirklichkeit ist, was zum Teil auf die Methode zurückgeführt werden muß, mit Hilfe welcher die genannten Autoren die von ihnen angewendeten Konzentrationen zum Ausdruck bringen. Aus ihren Resultaten kann nämlich berechnet werden, daß in einer Lösung, die 20 Moleküle Säure und 80 Moleküle Amylen (36.2 g Säure pro 100 g Lösung) enthält, 82.1% der anwesenden Säuremoleküle theoretisch in Verbindung mit dem Solvens treten sollten, während in einer Lösung, die 10 Moleküle Säure und 90 Moleküle Amylen (20.4 g Säure in 100 g Lösung) enthält, 85.2% der Säuremoleküle gebunden werden müßten. Bei diesen beiden Konzentrationen besteht nun eine Differenz von 3.1% in der Menge der mit dem Solvens in Verbindung tretenden Säuremoleküle, die doch wohl kaum als ein zu vernachlässigender Betrag angesehen werden darf. Die Verdünnung mit Amylen von einer Konzentration von 10 Molekülen Säure: 90 Molekülen Amylen bis zur unendlichen Verdünnung der Säure in Amylen bedingt (theoretisch) nur eine weitere Zunahme der in Verbindung tretenden Säuremoleküle um 1.8 %. In diesem Fall dürfte der Nernstsche Satz demnach nur dann Geltung haben, wenn die Konzentrationen kleiner sind als ungefähr p:10.

Mitteilung schreibt er auf S. 2468 z. B. die folgende Gleichung, welche die Verbindung von Lösungsmittel und Gelöstem darstellen soll:

$$q(A) + r(S) \rightleftharpoons A_q S_r$$

Dies ist aber gerade ein geeigneter Ausdruck dafür, daß die Konzentration von $A_q S_r$ mit den Konzentrationen von A oder S variieren wird, und diese Gleichung steht also in einem sehr scharfen Gegensatz zu der unqualifizierten Behauptung, daß der Prozentsatz der hydratisierten Moleküle von der Konzentration unabhängig sein muß!

Mir erscheint es übrigens möglich, daß Hr. Walden hierbei irregeführt worden ist durch eine recht mißverständliche Schlußfolgerung, die sich in Landolts sonst ganz unschätzbarem Buch »Das optische Drehungsvermögen« (2. Aufl.) auf S. 208 findet; in Bezug auf die hier in Betracht kommende Frage lesen wir dort nämlich den folgenden Passus: »Stellt die Molekülart B das im Überschuß vorhandene Lösungsmittel dar, so ist dessen Konzentration c2 im Vergleich zu c1 und c sehr groß, und sie wird bei der Reaktion, gleichgültig in welchem Sinne diese vor sich geht, nur wenig geändert. Somit kann c2 mit der Konstanten k vereinigt werden, und man hat: $\frac{c}{c} = \text{konst.}$; d. h. bei jeder Konzentration muß das Verhältnis der hydratisierten Moleküle zu den nicht hydratisierten das nämliche sein.« Also mit Hilfe eines Annäherungsverfahrens, das in Wirklichkeit nur auf verdünnte Lösungen anwendbar ist, wird demnach eine Schlußfolgerung abgeleitet, die dort als auf jede Konzentration anwendbar erscheint, was natürlich ganz unrichtig ist. Diese fehlerhafte Art, Schlüsse zu ziehen, scheint mir auch bei dem von Hrn. Walden angewendeten Verfahren vorgekommen zu sein 1).

Auf einige andere, von Hrn. Walden aufgeworfene Fragen, die in gleicher Weise als durchaus strittig gelten müssen, hier nochmals einzugehen, würde wenig Zweck haben. Die Behauptungen, die er aufstellt, sind allzu sehr ex parte, als daß sie in irgend einer Weise überzeugend wirken könnten, und seine ganze Art, wie er die uns hier interessierenden Probleme behandelt, erscheint lediglich als ein erschwertes Plaidieren für einen speziellen Fall. So sagt er beispielsweise (S. 2472) bei der Entwicklung seiner These, daß Molekulargewicht und Drehungsvermögen zu einander in enger Beziehung stehen, daß »nahezu gleichen Änderungen von AM solche Rotationsänderungen entsprechen, welche unter einander gleich sind«. Als

¹) Eine sorgfältige Behandlung hat der Gegenstand in zwei Abhandlungen von Biltz (Ztschr. für physikal. Chem. **40**, 214 [1902] und diese Berichte **37**, 3041 [1904]) erfahren.

erläuterndes Beispiel gibt er dann unter anderem die folgenden Zahlen für das Drehungsvermögen des Äpfelsäure-diäthylesters in Chloroform und Benzol (vergl. auch diese Berichte 39, 674, 672 und 667 [1906]):

Drehungsvermögen:			Molekulargewicht:		
p	$[a]_{\mathrm{D}}$	$\Delta \left[\alpha \right]_{\mathrm{D}}$	p	M	⊿ M
		Chloroform:			
9.23	-4.85°	0.40	9.23	195.9	-12
4.53	-4.75^{0}	-0.1°	4.25	207.9	
		Benzol:			
16.79	-9.81°	-0.26°	15.84	250.9	+ 8.4
7.19	-9.55°		7.97	242.5	

Demnach entspricht in der Chloroformlösung eine Veränderung um -12 Einheiten im Molekulargewicht einer Veränderung des Drehungsvermögens um -0.1°, während in der Benzollösung eine Veränderung um + 8.4 Einheiten im Molekulargewicht einer Änderung um -0.26° beim Drehungsvermögen entspricht. Zahlen sind in den Tabellen des Hrn. Walden ohne die +- und -- Zeichen gegeben, so daß die Werte 12.5 und 8.4 zweifellos den Anschein erwecken, als ob sie »nahezu gleich« seien, während dies doch bei der richtigen Schreibweise -12.5 und +8.4 keineswegs mehr so deutlich hervortritt. Man hätte erwarten dürfen, daß, wenn in dem einen Fall eine Veränderung um -0.1° im Drehungsvermögen -12 Einheiten im Molekulargewicht entspricht, ein Wechsel des Drehungsvermögens um 0.26° in dem anderen Falle mit einer Veränderung des Molekulargewichts um ungefähr -30 Einheiten (nicht um +8.4) verknüpft sein sollte. Walden hat diesen Widerspruch allerdings auch nicht ganz übersehen, denn er sagt (S. 2472): »es ist jedoch kein einfacher Parallelismus, da die Änderungen beider Größen sowohl ein gleiches, als auch ein verschiedenes Vorzeichen haben können«. Es scheint mir aber, als ob er hier die Bedeutung, die man gewöhnlich dem Worte »Parallelismus« beilegt, etwas allzu stark über den landläufigen Sinn hinaus ausdehnt.

Ein anderer Teil der Waldenschen Mitteilung, dem ich noch einige Worte widmen möchte, bezieht sich auf seine Versuche, das Zusammenwirken der verschiedenen Faktoren, die bei den Veränderungen des Drehungsvermögens beteiligt sind, zu erklären, zumal hier seine ex-parte-Methode der Behandlung derartiger Fragen ganz besonders deutlich hervortritt. Für den in Rede stehenden Zweck macht er fünf oder sechs Annahmen, die er sämtlich für »durchaus wahrscheinlich« erklärt (S 2475), obgleich doch die Ansichten über ihre »Wahrscheinlichkeit« recht weit auseinander gehen können.

Über die ersten zwei oder drei dieser »Annahmen« kann ich hier hinweggehen, da ich mich mit diesen schon bei früherer Gelegenheit ausführlicher beschäftigt habe; dann kommen wir aber zu der folgenden: »Nehmen wir ferner an, daß der optische Effekt beim Übergang einfacher Molekeln des Esters in polymere in einer gewissen Verringerung des Drehungsvermögens sich dokumentiert; so beobachtete z. B. Berthelot für die Polymerisation des Isoterebenthens zu Metaterebenthen und des Styrols zu Metastyrol eine Abnahme der Rotation « (S. 2474). Indem er sich hier auf eine Arbeit von Berthelot stützt, scheint Hr. Walden seine eigenen Beobachtungen Itaconsäurediamylester vergessen zu haben, welchen er sagt (Ztschr. für physikal. Chem. 20, 383 [1896]), daß »die Werte für an sich nur ganz unbedeutend ändern, trotzdem der Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand sich vollzieht und eine weitgehende Polymerisation Platz greift«. Nach dieser von Walden selbst vertretenen Auffassung wäre es demnach unrichtig. anzunehmen, daß die Polymerisation notwendigerweise von einer Verminderung des Drehungsvermögens begleitet wird.

Weiterhin sagt dann aber Walden: »Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß der Eintritt des Schwefelatoms in eine optischaktive Molekel ihr Drehungsvermögen bedeutend erhöht (steigt doch z. B. für die Derivate des l-Amylalkohols die Drehung von $[\alpha]_D =$ + 0.70° für Diamyloxyd auf $[\alpha]_D = +24.5°$ für Diamylsulfid); andererseits vergrößert auch der Eintritt aromatischer Reste die Drehungsgröße (z. B. buttersaures l-Amyl hat $\lceil \alpha \rceil_D = +2.5^{\circ}$, benzoesaures l-Amyl dagegen $[\alpha]_D = +5.0^\circ$). Hiernach liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die mit dem Acetyl-äpfelsäuredimethylester gebildeten Benzolund Schwefelkohlenstoffverbindungen durch eine große Rotation sich auszeichnen werden.« Betrachten wir diese Zusammenstellung etwas näher, so finden wir Folgendes: Der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom (Hr. Walden nennt dies den »Eintritt« eines Schwefelatoms) vergrößert die Drehung in einem speziellen Fall, deshalb soll auch das Hinzufügen von Schwefelkohlenstoff zu einer ganz andersartigen Substanz ein hohes Drehungsvermögen hervorrufen. hierin liegenden Logik zu folgen, wird mir, wie ich gestehen muß, nicht ganz leicht. Denn erstens liegt die Ähnlichkeit der Vorgänge zwischen dem Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Schwefel und dem direkten Hinzufügen von Schwefelkohlenstoft nicht gerade auf der Hand, und zweitens muß darauf hingewiesen werden, daß während beispielsweise das l-Menthylbenzoat ein [M]p = - 236.3° hat, l-Menthylbenzolsulfonat ein [M]D = - 189.9° aufweist¹), so daß in diesem

¹⁾ Patterson und Frew, Journ. Chem. Soc. 89, 337 [1906].

Fall der »Eintritt« eines Schwefelatoms eine recht erhebliche Verminderung des Drehungsvermögens zur Folge hat, die in direktem Gegensatz zu der obigen Waldenschen Annahme steht. Hiernach wird die »Wahrscheinlichkeit« der letzteren völlig illusorisch.

Des weiteren ist in Bezug auf den Fall einer Verbindung der aktiven Substanz mit Benzol1) das Folgende zu erwähnen. Wie Hr. Walden beobachtete, hat l-Amylbenzoat ein höheres Drehungsvermögen als l-Amylbutyrat. Dem möchte ich hinzufügen, daß, während Diäthyltartrat ein $[M]_D^{20} = +15.86^{\circ}$ besitzt, Monobenzoyl-diäthyltartrat ein solches von + 61.4° - also ein wesentlich höheres - aufweist. Andererseits drückt indessen der Eintritt eines zweiten Benzoylrestes bei der Bildung des Dibenzoyl-diäthyltartrats das Drehungsvermögen auf $[M]_D^{20} = -247.1^{\circ}$ herab; denn wenn der Übergang von $[M]_D^{20} = +15.86^{\circ}$ zu $+61.4^{\circ}$ eine Erhöhung bedeuten soll, muß der Übergang von + 61.4° zu - 247.1° eine Verminderung, und zwar eine recht bedeutende Verminderung, darstellen. Während also die erste Benzoylgruppe das Drehungsvermögen des Diäthyltartrats steigert, setzt eine zweite Gruppe der gleichen Art die Aktivität des Monobenzoyldiäthyltartrats ganz enorm herab. Hierfür sind übrigens noch mehrere ähnliche Beispiele bekannt²).

Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß während l-Amyl-n-butyrat das $[\alpha]_D^{20} = +2.81^\circ$ hat, die gleiche Konstante beim l-Amyl-hydrocinnamat $= +2.26^\circ$ ist 3); in diesem Fall wird also durch den Eintritt einer Phenylgruppe eine Verminderung des Drehungsvermögens hervorgerufen. So verschwindet auch hier wieder die Basis der Waldenschen Beweisführung, und zwar um so mehr, als wir jetzt keinen Grund mehr haben anzunehmen, daß der Eintritt einer Benzoylgruppe den gleichen Effekt haben könnte, wie die Addition eines Benzolmoleküls.

Auf den Seiten 2478 und 2479 seiner Mitteilung diskutiert Hr. Walden den Wert einiger von Hrn. Thomson und mir auf ebullioskopischem Wege ermittelten Molekulargewichte. Unter Bezugnahme auf seine Bemerkungen möchte ich hier lediglich Folgendes hervorheben: 1. Jeder, der sich für diese Frage interessiert, kann sich von der Korrektheit der in Frage kommenden beiden Reihen von Bestimmungen (von Walden und von uns) dadurch überzeugen, daß er die

¹⁾ Über diese Frage vergleiche man auch: Walden, Ztschr. für physikal. Chem. 17, 709 [1895].

²⁾ Patterson und McCrae, Journ. Chem. Soc. 77, 1107 [1900].

³⁾ Walden, Ztschr. für physikal. Chem. 20, 573 [1896].

Resultate in ein Diagramm einträgt. 2. Auf Grund ihres Drehungsvermögens ist die von uns für diese Bestimmungen verwendete Substanzprobe, nach dem Drehungsvermögen zu beurteilen, reiner gewesen als der von Walden zu dem gleichen Zweck benutzte Acetyl-äpfelsäuredimethylester, und wenn unser Präparat beim Kochen mit Methylalkohol oder Aceton sich unter Abscheidung kleiner Mengen eines anderen Körpers in geringem Umfange zersetzte, so dürfte sich auch die andere Substanzprobe, obgleich dies von Walden nicht beobachtet wurde, unter den gleichen Bedingungen wahrscheinlich ganz ebenso verhalten. 3. Wir haben die gleichen Konstanten wie Hr. Walden benutzt, und zwar aus dem einfachen Grunde, damit unsere Zahlen direkt mit den von ihm ermittelten vergleichbar sein sollten. 4. Für das Aceton ist in der letzten, von Beckmann1) ausgeführten Bestimmung die Konstante 17.1 angegeben, während Jones²) 17.25 gefunden hat. 5. Hr. Walden hat aus seinen Versuchen das Resultat hergeleitet, das Molekulargewicht des Acetyl-äpfelsäuredimethylesters (M = 204) wachse von 280.7 bei c = 4.14 auf 350 bei unendlicher Verdünnung, - eine Schlußfolgerung, die Thomson und ich als im Widerspruch stehend zu Beckmanns klassischen Untersuchungen bezeichnet haben. Walden kann sich dieser Auffassung jedoch nicht anschließen und führt zugunsten seiner Ansicht die Resultate an, die Beckmann beim Lithiumchlorid, Cadmiumjodid und Natriumjodid in Äthylalkohol erhalten hat, und welche die gleiche Besonderheit aufweisen; er erwähnt auch, daß Steele, McIntosh und Archibald ein ähnliches Verhalten bei gewissen organischen Substanzen in verflüssigtem Bromwasserstoff beobachtet haben, und würde wohl zweifellos auch noch das neueste, sehr interessante Resultat über das Verhalten von Chlorwasserstoff in Benzol und Nitrobenzol hinzugefügt haben, wenn die betreffende Arbeit von Beckmann³) ihm bei Niederschrift seiner Entgegnung bereits vorgelegen hätte. Ich möchte demgegenüber jedoch betonen, daß falls nicht überhaupt ein genereller Unterschied zwischen Lithiumchlorid in Alkohol und organischen Substanzen, wie Aceton, in flüssigem Bromwasserstoff einerseits und Acetyl-äpfelsäuredimethylester in Methylalkohol andererseits, anzunehmen sein sollte, doch zweifellos ein so erheblicher gradueller Unterschied vorliegt, daß streng genommen hier von direkt mit einander vergleichbaren Objekten nicht mehr die Rede sein kann. Die Untersuchungen Beckmanns schließen aber auch das Verhalten organischer Ester in organischen Lösungsmitteln mit

¹⁾ Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Ztschr. für physikal. Chem. 18, 513 [1895].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 27, 16 [1902].

³⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 60, 394 [1907].

ein, und da nun Hr. Walden uns auf keine derselben verwiesen hat so mußten wir voraussetzen, daß er in keiner dieser Untersuchunge ein mit seinen eigenen experimentellen Ergebnissen vergleichbares Material gefunden hat. Hiernach erscheint unsere Bemerkung, daß sein Schlußfolgerungen mit den Ergebnissen der klassischen Untersuchunge Beckmanns nicht im Einklang stehen, als durchaus gerechtfertigt.

Glasgow, Universitätslaboratorium.

27. H. Kiliani: Über die O₅-Zucker aus Meta- und Para-Saccharin.

[Aus der Medizin. Abt. d. Univ.-Laboratoriums Freiburg i. B.] (Eingegangen am 3. Januar 1908.)

Kürzlich wurde gemeldet¹), daß die Oxime der C₅-Zucker au Meta- und Para-Saccharinsäure »einander zum Verwechseln ähnlich« seier Jetzt hat sich herausgestellt, daß diese beiden Oxime identisch sinc Hierfür sprach zunächst die krystallographische Untersuchung welche Hr. Dr. Steinmetz (München, Institut v. Groth) ausführte

»Beide Präparate (prismatische Krystalle, je ein Flächenpaar etwas breite als die übrigen) zeigen optisch auffallende Übereinstimmung. Im konvergenten Licht sieht man nahezu normal eine optische Achse austreten. Di Hyperbel zeigt keine ausgesprochene Krümmung und steht zur langen Primenkante senkrecht. Daneben tritt ein ebensolches, gleich orientierte Achsenbild auf, das nur engere Ringe zeigt, und vermutlich dieselbe Achse, vo anliegenden Prismenflächen abgelenkt, darstellt. Die Entfernung der beide Zentren des Achsenbildes schwankt nur innerhalb 30 scheinbaren Winkels un ergibt keinen charakteristischen Unterschied zwischen beiden Präparaten.«

Hr. Dr. Matthes hat ferner festgestellt, daß ein Gemisch de beiden Oxime bei 136° schmilzt, während früher die Einzel-Schmelz punkte zu 135—136° und 136—137° gefunden wurden.

Beide Oxime liefern endlich identische Tetrabenzoate von Schmp. 140° (Nadelbüschel aus heißem Alkohol).

Nun war zur ersten Bereitung des Para-Oxims (l. c.) ein Zucke verwendet worden, welchen Dr. Loeffler schon vor 3 Jahren dan gestellt hatte; deshalb erweckte der obige auffällige Befund anfäng lich den Verdacht, es möchte damals bei der Etikettierung de Präparates ein Irrtum untergelaufen sein. Als aber Matthes aus vor

¹⁾ Diese Berichte 40, 4294 [1907].