

358. L. Tschugaeff und G. Glinin: Über das optische Drehungsvermögen einiger aktiver Triphenyl-essigester.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Labor. der K. Univ. St. Petersburg.]

(Eingegangen am 9. August 1912.)

Bekanntlich sind die sämtlichen, von inaktiven farblosen Säuren sich ableitenden Menthol-Ester, insofern sie polarimetrisch untersucht worden sind, stark linksdrehend¹⁾. Auch zeigen sie, wie solches in hiesigem Laboratorium festgestellt werden konnte, regelmäßige normale Rotationsdispersion. Ganz auffallend verhält sich dagegen der Triphenyl-essigsäure-menthylester, $(C_6H_5)_3C.COO C_{10}H_{19}$, über welchen hier zunächst kurz mitgeteilt werden soll.

Als Ausgangsprodukt bedienten wir uns der nach J. Schmidlin²⁾ leicht darstellbaren Triphenyl-essigsäure. Letztere wurde über das Ammoniumsalz gereinigt, bei 100° getrocknet und in Gegenwart von etwas Toluol mit einem kleinen (10—20%) Überschuß gegenüber der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid während ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Abtreiben des Toluols und des Phosphoroxychlorids in vacuo wurde der Rückstand in einer möglichst kleinen Menge trockenem Chloroform aufgenommen, filtriert und über Paraffin unter Feuchtigkeitsabschluß zur Krystallisation überlassen. Das Chlorid scheidet sich hierbei oft in schön ausgebildeten, großen Krystallen ab und zeigt die bereits von Schmidlin angegebenen Eigenschaften.

Die Darstellung des Triphenyl-essigsäure-menthylesters
 $(C_6H_5)_3C.COO C_{10}H_{19}$

geschah entweder durch Erhitzen des Chlorids mit der theoretisch berechneten Menge Menthol auf 125—130° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung, oder auch durch Einwirkung des Chlorids auf Natriummentholat in Toluollösung. In letzterem Falle wird zur Vollendung der Reaktion, welche unter Wärmeentwicklung verläuft, noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird dann mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen, das überschüssige Menthol bezw. Toluol mit Wasserdampf abgetrieben und der krystallinisch erstarrende Rückstand ein paar Mal aus Äther-Alkohol event. unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert. Man erhält

¹⁾ Vergl. z. B. B. **31**, 360, 2451 [1898]; *JK*. **1902**; A. **327**, 157 [1903]; **369**, 311; Soc. **101**, 654 usw.

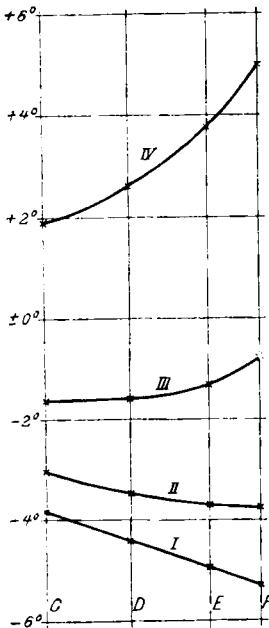
²⁾ B. **39**, 628 [1906].

so eine außerordentlich schön krystallisierende, bei 100—101° schmelzende Substanz, deren Analyse¹⁾ ergab:

0.1539 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.0914 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0663 g H₂O.

C₃₀H₃₄O₂. Ber. C 84.45, H 8.04.
Gef. » 84.25, 84.38, » 8.29, 8.12.

Bei der polarimetrischen Untersuchung wurden die folgenden Resultate (vergl. auch Kurventabelle²⁾) erhalten:



Lösungsmittel Toluol, C = 26.17 (Kurve II).

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	-3.04°	-3.44°	-3.67°	-3.63°	1.20
$[M]$	-12.95	-14.65	-15.63	-15.46	

Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, C = 25.36 (Kurve IV).

$[\alpha]$	+9.51°	+13.25°	+18.82°	+24.86°	2.61
$[M]$	+40.51	56.45	+80.19	+105.90	

Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff, C = 19.22.

$[\alpha]$	+9.94°	+13.79°	+19.65°	+25.97°	2.61
$[M]$	+42.35	+58.74	+83.71	+110.63	

Lösungsmittel Chloroform, C = 18.12 (Kurve III).

$[\alpha]$	-3.81°	-4.39°	-4.88°	-5.18°	1.36
$[M]$	-16.23	-18.70	-20.79	-22.07	

Lösungsmittel Aceton, C = 12.89 (Kurve I).

$[\alpha]$	-1.58°	-1.58°	-1.28°	-0.70°	0.44 ³⁾
$[M]$	-6.73	-6.73	-5.45	-2.98	

¹⁾ Die erste Analyse bezieht sich auf ein bereits im Jahre 1908 auf meine Veranlassung von den HHrn. stud. Sergiewsky und Podprijatoff dargestelltes Präparat. Zu der Zeit war auch das auffallend kleine Drehungsvermögen des Esters in Toluollösung ermittelt worden. I. T.

²⁾ Auf den Ordinaten sind die Werte $[\alpha]$, auf den Abszissen diejenigen der Wellenlänge in $\mu\mu$ aufgetragen. Um die sämtlichen Kurven auf ein einziges Diagramm auftragen zu können, haben wir die sich auf die Schwefelkohlenstoff-Lösung beziehenden spec. Drehungen auf 0.2 ihres Wertes reduziert.

³⁾ Die sämtlichen, in dieser Abhandlung angeführten, polarimetrischen Bestimmungen beziehen sich auf die Fraunhoferschen Linien C, D, E, F und auf die normale Temperatur 20°; C bedeutet überall die Volumkonzentration, $[\alpha]$ das spezifische, $[M]$ das molekulare Drehungsvermögen

$$([M] = [\alpha] \times M = M \times \frac{\alpha \times 100}{1 \times C})$$

In dem optischen Verhalten des Triphenyl-essigsäure-menthylesters erscheint vor allem auffallend die anomale Rotationsdispersion, welche sich in dem allgemeinen Verlauf der Dispersionskurven ebenso wie in dem außerordentlich stark ausgeprägten Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf die Drehungswerte kundgibt. Nun besteht, wie bereits erwähnt, bei einer Reihe von anderweitigen, zum Teil auch aromatischen Säuren sich ableitenden Mentholestern keine dergleichen Anomalie. Die folgenden Zahlen seien hier beispielsweise angeführt. Sie beziehen sich auf reine Substanzen ohne Lösungsmittel ($t = 20^\circ$).

o-Toluylsäure-menthylester, $C_6H_4(CH_3).COO C_{10}H_{19}$.

	C	D	E	F	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
$[\alpha]$	-66.54°	-84.58°	-108.84°	-131.72°	1.98
[M]	-182.48	-231.90	-298.46	-361.20	

Phenyl-essigsäure-menthylester, $C_6H_5.CH_2.COO C_{10}H_{19}$.

$[\alpha]$	-54.80°	-69.60°	-89.38°	-107.90°	1.97
[M]	-150.30	-190.80	-245.10	-295.86	

Zieht man in Betracht, daß gerade eine Kondensation von drei Phenylresten durch einen Methanrest, resp. die Bildung der Atomgruppe $(C_6H_5)_3C$, eine Verschiebung des Absorptionsbandes (im Vergleich zu den einfacheren Benzolderivaten) an die Grenze des sichtbaren Spektrums bewirkt, was zuerst von Hartley festgestellt worden ist, so liegt die Vermutung nahe, daß die Ursache der in Frage stehenden Anomalie in dem Vorhandensein einer selektiven Absorption im ultravioletten Spektralgebiete liegt, so daß wir es hier folglich mit dem »Cottonschen Phänomen«¹⁾ zu tun haben.

Durch diese Voraussetzung geleitet, haben wir analoge Versuche mit anderen optisch-aktiven Alkoholen angestellt, und zwar mit *l*-Borneol, Fenchylalkohol und *sek.* Butylcarbinol, in der Absicht, nachzuprüfen, ob die entsprechenden Triphenylessigester ähnliche Anomalien aufweisen würden.

Die betreffenden Triphenylessigester wurden durch Einwirkung von Triphenylacetylchlorid auf die Alkoholate der betreffenden Alkohole genau in der beim Menthylester angegebenen Weise dargestellt.

Der *l*-Bornylester, $(C_6H_5)_3C.COO C_{10}H_{17}$, stellt eine farblose, außerordentlich schön krystallisierende Substanz vom Schmp. $104-105^\circ$ vor, welche sich in den meisten Lösungsmitteln leichter als der entsprechende Menthylester löst.

¹⁾ A. Cotton, A. ch. [7] 8, 347. L. Tschugaeff, B. 42, 2244 [1909]. L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff, Ph. Ch. 74, 503 [1910]; 79, 471 [1912]; A. ch. [8] 22, 137 [1911].

0.1872 g Sbst.: 0.5788 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.2150 g Sbst.: 0.6686 g CO₂, 0.1467 g H₂O.

C₃₀H₃₂O₂. Ber. C 84.85, H 7.60.
Gef. » 84.32, 84.80. » 7.52, 7.64.

Bei der polarimetrischen Untersuchung wurden folgende Resultate erhalten:

Lösungsmittel Toluol, C = 17.07.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	-15.11°	-19.15°	-24.37°	-29.52°	1.95
$[M]$	-65.07	-81.20	-103.33	-125.17	

Lösungsmittel Kohlenstofftetrachlorid, C = 15.84.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	-18.78°	-23.95°	-30.55°	-37.02°	1.97
$[M]$	-79.65	-101.57	-129.56	-157.0	

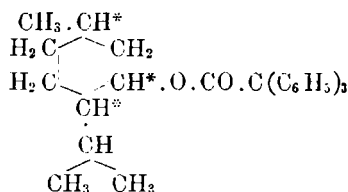
Der Fenchylester, (C₆H₅)₃C.CO.O.C₁₀H₁₇, krystallisiert etwas schwieriger als die beiden oben erwähnten Triphenylessigester. Sein Schmelzpunkt liegt bei 80—81°. Die polarimetrische Untersuchung ergab:

Lösungsmittel Toluol, C = 13.24.

	C	D	F	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	-13.55°	-17.30°	-22.45°	-27.82°	2.05
$[M]$	-57.45	-73.35	-95.19	-117.96	

Die beiden letzterwähnten Ester der Triphenylessigsäure zeigen somit im Gegensatz zu den entsprechenden Menthylestern normale Rotationsdispersion, und ganz ebenso verhält sich der aktive Amylester, dessen Untersuchung vorläufig noch nicht abgeschlossen ist. Wir verzichten aus diesem Grunde auf die entsprechenden Zahlenangaben.

In Anbetracht dieser Tatsachen scheint mir die Vermutung an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen, daß die anomale Dispersion des Menthylesters nur sekundär mit der Gegenwart eines ultravioletten Absorptionsbandes in kausalem Zusammenhang steht. Es ist nämlich wohl denkbar, daß durch die Gegenwart eines solchen Bandes die den drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen des Menthylesters



entsprechenden Partialdrehungen ebenso wie die betreffenden Dispersionskoeffizienten in ungleicher Weise beeinflusst werden. Nehmen

wir nun an, daß sich diese 3 Partialdrehungen für jeden Lichtstrahl (wenigstens annähernd) summieren, so kann unter gewissen Bedingungen als Resultat dieser optischen Superposition, wie der eine von uns vor kurzem ¹⁾ gezeigt hat, eine sekundäre Unregelmässigkeit in der typischen Cottonschen Dispersionskurve zutage treten. Bei Verbindungen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, wie z. B. beim Amylester, $(C_6H_5)_3C.CO.O.CH_2.C\overset{*}{H}<\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$, ist die Möglichkeit einer derartigen Anomalie natürlich ausgeschlossen, und das Cottonsche Phänomen muß hier in seiner einfachsten Form hervortreten.

Aber auch bei Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül stellt eine derartige Anomalie durch intramolekulare Superposition durchaus keine häufige Erscheinung vor. Im Gegenteil, sie tritt nur ganz ausnahmsweise unter sozusagen zufällig günstigen Bedingungen auf. Ein Ausbleiben dieser Anomalie bei den Triphenylacetaten des Borneols und des Fenchylalkohols kann folglich jedenfalls nicht auffallen ²⁾.

Schließlich soll noch eine andere Eigentümlichkeit im optischen Verhalten des Menthyl-triphenylacetats erwähnt werden. Das Auftreten der anomalen Rotationsdispersion ist in diesem Falle mit einem starken Rückgang der Drehungswerte bzw. sogar mit einem Wechsel der Rotationsrichtung (in Schwefelkohlenstofflösung) verbunden, was an einige von H. Rupe ³⁾ vor kurzem gemachte Erfahrungen erinnert. Nach Rupe soll nämlich eine Häufung von stark negativen Resten im Molekül einen merklichen Rückgang der Drehung bewirken.

Da nun die kleinen Drehungswerte beim triphenylelessigsuren Menthyl wohl mit der selektiven Absorption im Ultraviolett und zugleich mit der Superposition der einzelnen Partialdrehungen in Verbindung stehen, so dürften vielleicht auch die von Rupe angeführten Beobachtungen auf ähnlichen Ursachen beruhen. Sollte dies der Fall sein, so würde hierbei nicht die negative, sondern die ungesättigte, bzw. aromatische Natur der Radikale, welche bekanntlich selektive Absorption im Ultraviolett verursacht, in erster Linie maßgebend sein. Andererseits ist es einleuchtend, daß wir keinen regelmäßigen

¹⁾ L. Tschugaeff, B. **44**, 2023 [1911].

²⁾ Es sei noch darauf hingewiesen, daß die flache Gestalt der Dispersionskurven beim Mentholester, ebenso wie die geringen absoluten Werte des Drehungsvermögens ebenfalls gegen eine Deutung dieser Anomalie als eine einfache Cottonsche Erscheinung spricht, denn in der Nähe eines Absorptionsstreifens soll die Dispersionskurve rasch ansteigen und das Drehungsvermögen in der Regel sehr hoch werden.

³⁾ A. **369**, 311 [1910].

Rückgang des Drehungsvermögens durch die Häufung von Phenylresten usw. und überhaupt keine einfachen Verhältnisse erwarten können, falls wir durch optische Superposition mehrerer Partialdrehungen entstehende Rotationen, event. noch im Gebiete anomaler Rotationsdispersion, für einen einzigen Lichtstrahl untereinander vergleichen. Man sieht auch in der Tat, daß beim Borneolester der Triphenyl-essigsäure kein derartiger Rückgang der Rotation vorhanden ist, denn die Molekularrotation $[M]_D$ beträgt hierbei 81.2—101.6 (je nach dem in Frage kommenden Lösungsmittel), wogegen sie für die aliphatischen Borneolester im Mittel 88 ausmacht.

Derartige Beispiele findet man auch in dem von Rupe zusammengestellten Zahlenmaterial. So z. B. beträgt die Molekularrotation $[M]_D$ des α -Phenylzimtsäure-menthylesters 193.4 und diejenige des Diphenyl-essigesters 233.4 gegenüber der entsprechenden Konstante der aliphatischen Ester —158.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, eine Reihe anderweitiger Derivate optisch-aktiver Alkohole, die gleichzeitig ungesättigte und insbesondere aromatische Reste im Molekül enthalten, auf ihre Rotationsdispersion und Lichtabsorption zu untersuchen.

Ende Juli 1912.

359. K. v. Auwers:

Zur Spektrochemie ungesättigter organischer Verbindungen:

Über die spektrochemische

Wirkung von Alkylen in konjugierten Systemen.

(Eingegangen am 13. August 1912.)

Durch zahlreiche Beobachtungen ist festgestellt worden, daß die exaltierende Wirkung, die konjugierte Systeme in spektrochemischer Beziehung auszuüben pflegen, durch den Eintritt von Alkylen herabgedrückt wird. Diese Regel gilt in weitem Umfange; jedoch ist noch nicht näher geprüft worden, ob hierbei den einzelnen Alkylen eine im wesentlichen gleich starke Wirkung zukommt, oder ob ihr Einfluß von ihrer Schwere und ihrem Bau abhängt. Allerdings konnte man schon auf Grund des von Eisenlohr und mir¹⁾ gesammelten Materials vermuten, daß größere Unterschiede zwischen den verschiedenen Alkylen nicht bestehen. Trotzdem war eine zuverlässigere Beantwortung jener Frage erwünscht, denn je genauer sich die refraktometrischen Konstanten beliebiger Verbindungen vorausberechnen lassen,

¹⁾ J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1, 37 [1911].