

Aufspaltung des α -Chlor-glyoxylsäureester- $[p$ -chlor-phenylhydrazons].

Reduziert man in gleicher Weise wie beim Trichlorkörper, so erhält man schmierige Endprodukte. Glatter vollzieht sich der Prozeß, wenn man 10 g des »Dichlor-phenylhydrazons« auf dem Wasserbade in 100 ccm Alkohol löst, 10 ccm Salzsäure hinzufügt, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und im Laufe einer halben Stunde 10 g Zinkstaub einträgt. Schon nach wenigen Minuten wird die zuerst gelbe Lösung farblos, dann wieder gelb und erst nach zweistündigem weiteren Kochen, währenddessen alle Viertelstunden 1 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde, war sie wieder völlig entfärbt. Das Filtrat läßt man in einer offenen Krystallisierschale zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Währenddessen scheidet sich das Chlorhydrat des p -Chlor-anilins in gut gebildeten, wasserhellen Krystallen ab. Sie werden abgenutscht und in Wasser gelöst. Dann setzt man die Base durch Natronlauge in Freiheit, äthert sie aus, läßt den Extrakt eindampfen und streicht den Rückstand auf Tonteller. Die abgesaugte Masse wird in kleinem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid übergossen, 5 Minuten lang erhitzt und das gefällte Rohrprodukt aus 15 ccm Eisessig + 15 ccm Wasser umkrystallisiert. Das Acet- p -chloranilid kommt dann in schneeweißen Krystallnadeln, die bei 178° schmelzen, heraus. Ausbeute 4 g.

0.1628 g Sbst.: 0.3386 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₈H₈ONCl. Ber. C 56.64, H 4.72.

Gef. » 56.69, » 4.83.

491. H. Volk: Die Rotationsdispersion einiger gefärbter Lactate.

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Die von Cotton¹⁾ zuerst beobachtete anomale Rotationsdispersion gefärbter asymmetrischer organischer Verbindungen ist bisher kaum an chemisch wohldefinierten Verbindungen untersucht worden. Neben den ausgedehnten Arbeiten von Großmann²⁾, dessen Untersuchungen sich aber auf Lösungen von ziemlich komplizierter Zusammensetzung beschränken, sind die Messungen von Tschugaeff³⁾ an Terpen- und Campherderivaten zu erwähnen. Diese Messungen haben die von Cotton aufgestellte und auch theoretisch abgeleitete Regel experimentell bestätigt, daß an den Stellen selektiver Absorption ein Maximum resp. Minimum der Rotationsdispersion auftritt. Meine Messungen an dem Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalz der Links-milchsäure haben einen weiteren experimentellen Beitrag zu jener Regel ergeben.

¹⁾ A. ch. [7] 8, 347 [1896]. ²⁾ Ph. Ch. 72, 93. ³⁾ B. 42, 2244 [1909].

Zwecks Darstellung der aktiven Milchsäure habe ich das von Purdie¹⁾ angegebene Verfahren der spontanen Krystallisation von Zink-ammonium-lactat angewandt.

250 ccm Milchsäure ($d = 1.21$) wurden in der Wärme mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert und unter weiterem Erwärmen 140 g Zinklactat in dem Sirup aufgelöst. Nach dem Erkalten wurde mit rechtsdrehendem Zink-ammoniumlactat geimpft²⁾. Nach 24 Stdn. wurde von dem gebildeten, dicken, krystallinischen Niederschlag, der im Maximum 37.5 g betrug, scharf abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen. Da mir vor der Hand kein linksdrehendes Zinkammoniumlactat zur Verfügung stand, konnte ich die von Purdie angegebene abwechselnde Krystallisation von *d*- und *l*-Salz nicht anwenden. Das ausgeschiedene Salz wurde an der Luft getrocknet und erwies sich zuweilen als vollständig rein, anderenfalls wurde aus verdünntem Ammoniak umkrystallisiert. Alsdann erhält man es zuweilen in schön ausgebildeten dicken Prismen.

Die Analysen und die Bestimmung der spezifischen Drehung des (zur Herstellung der Kupfer-, Nickel- und Koballactate angewandten) Doppelsalzes ergab:

0.2925 g Subst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0.0225 g. —
0.2514 g Subst.: 0.0521 g ZnO.

$C_9H_{15}O_9ZnNH_4 + 2aq$ ³⁾. Ber. H_2O 9.33, Zn 16.84.

Gef. » 9.13, » 16.65.

2.000 g in 25 ccm Wasser gelöst, ergaben bei 18° einen Drehungswinkel $\alpha = 0.9670$; $[\alpha]_D^{18} = 6.050$. Nach Purdie ist für diese Konzentration $[\alpha]_D = 6.060$.

Die Bestimmung der Rotationsdispersion⁴⁾ des Doppelsalzes führte zu folgenden Werten:

$c = 4.000$ g, $t = 160$; 1-dm-Rohr.

α ⁵⁾	= rot 0.234	gelb 0.256	grün 0.330	hellblau 0.418	dunkelblau 0.575
$[\alpha]$	= » 5.85	» 6.40	» 8.25	» 10.45	» 14.38
$[M]$ ⁶⁾	= » 7.54	» 8.25	» 10.63	» 13.46	» 18.52

¹⁾ Soc. 63, 1143; 67, 616.

²⁾ Das aktive Zinkammoniumlactat verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Ley.

³⁾ Das inaktive Doppelsalz krystallisiert mit 3 aq.

⁴⁾ Zur Bestimmung der Rotationsdispersion wurden die Landoltschen Strahlenfilter benutzt. Als Lichtquelle diente nach Großmanns Vorgang (Zeitschr. f. Zucker-Ind. 43, 1022 [1906]) eine Nernstsche Projektionslampe von 1000 Kerzen.

⁵⁾ Ablesungswinkel wie Nullpunktwerte sind stets Mittel aus sechs Ablesungen.

⁶⁾ $[M]$ ist auf Milchsäure berechnet.

Der Verlauf der Rotationsdispersion ist also ein vollständig normaler, wie dies auch zu erwarten war. Etwas auffallend ist nur der verhältnismäßig große Dispersionskoeffizient.

Die Herstellung des Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalzes geschah auf folgende Art:

Aus 10 g des Zinkammoniumdoppelsalzes wurden durch Kochen mit Barytwasser das Ammonium ausgetrieben und das Zink als Hydroxyd gefällt; dann wurde das überschüssige Bariumhydroxyd in der Wärme durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat niedergeschlagen. Das Filtrat versetzte man mit der äquivalenten Menge von Kupfer-, resp. Nickel- oder Kobalt-Sulfat, filtrierte vom ausgeschiedenen Bariumsulfat ab und dampfte auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Salze wurden dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert.

Kupferlactat, $(C_3H_5O_3)_2Cu \cdot 1aq.$

Das hellblaue Krystallpulver ergab folgende Analysenwerte:

0.2740 g Sbst.: 0.0847 g CuO. — 0.1066 g Sbst. verloren bei 110–120° 0.0070 g H₂O.

$(C_3H_5O_3)_2Cu + 1aq.$ Ber. Cu 24.49, H₂O 6.94.

Gef. • 24.70, » 6.57.

Das Salz läßt sich auch aus Alkohol umkrystallisieren; man erhält es dann in grünblauen Krystallen.

Die polarimetrische Messung konnte bei der angewandten Konzentration nur bei grünem, hellblauem und dunkelblauem Licht vorgenommen werden. Rotes und gelbes Licht werden vollständig absorbiert.

$c = 5.154 \text{ g} = 0.04 \text{ Mol.}$ (auf Milchsäure berechnet), $t = 16^\circ$; 2-dem-Rohr.

$\alpha =$ grün + 1.472 hellblau + 1.389 dunkelblau + 1.240

$[\alpha]^1) =$ » 15.4 » 14.5 » 12.9

$[M]^1) =$ » 18.5 » 17.5 » 15.6

Die Rotationsdispersion ist also anomal; nach dem blauen Ende des Spektrums hin zeigt sich ein deutlicher Abfall der Drehung. Wahrscheinlich liegt im gelben, dem Gebiet der stärksten Absorption, ein Maximum, von dem aus nach beiden Seiten des Spektrums hin die Drehung abfällt.

Um zu untersuchen, ob die Temperatur einen bedeutenderen Einfluß auf die Dispersion und Drehung in dem meßbaren Teil des Spektrums hat, wurde obige Lösung auch noch bei 30° und 45° gemessen, was folgende Werte ergab:

¹⁾ $[\alpha]$ auf wasserfreies Salz berechnet; $[M]$ auf Milchsäure berechnet.

$t = 30^\circ$	α	= grün	+ 1.333	hellblau	+ 1.170	dunkelblau	+ 1.002
	$[\alpha]^1$	=	» 13.9	»	12.2	»	10.5
	$[M]^1$	=	» 16.8	»	14.7	»	12.6
$t = 45^\circ$	α	=	» + 1.099	»	+ 1.010	•	+ 0.850
	$[\alpha]^1$	=	» 11.5	»	10.5	»	8.9
	$[M]^1$	=	» 13.8	»	12.7	»	10.7

Die Drehung nimmt also mit der Erhöhung der Temperatur ab, der Charakter der Dispersion ändert sich jedoch nicht.

Nickel-lactat, $(C_3H_5O_3)_2Ni + 4aq.$

Das hellgrüne Krystallpulver ist in Wasser leicht löslich und ergab folgende Analysenresultate:

0.2620 g Sbst.: 0.0634 g NiO. — 0.1851 g Sbst. verloren bei 120°
0.0428 g H_2O .

$(C_3H_5O_3)_2Ni + 4aq.$ Ber. Ni 19.00, H_2O 23.33.
Gef. » 19.01, » 23.13.

Über Schwefelsäure verliert das Salz 2 Moleküle Krystallwasser.

Die Farbe der Lösung läßt eine genaue Messung im gelben und dunkelblauen Licht nicht zu.

1-dm-Rohr; $c = 6.1768 g = 0.04$ Mol. (auf Milchsäure berechnet); $t = 18^\circ$.

	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
α	= -0.610	ca. -0.80	-0.612	-0.591	ca. -0.46
$[\alpha]^1$	= 12.9	» 17	12.9	12.5	» 10
$[M]^1$	= 15.3	» 20	15.3	14.8	» 12

Es bestätigt sich hier wieder, daß im Bereich der stärksten Absorption, im Gelben, ein Maximum der Drehung liegt. Merkwürdig ist die Linksdrehung dieses Salzes, die durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch anhält. Als Salz der Linksmilchsäure war, wie das bei allen bisher untersuchten *l*-Lactaten der Fall ist, Rechtsdrehung zu erwarten. Fällt man aus einer Nickellactatlösung das Nickel mit einer äquivalenten Menge Natronlauge aus, so zeigt die vom Nickelhydroxyd filtrierte Natriumlactatlösung wieder die normale Rechtsdrehung. Der Temperaturkoeffizient der Drehung ist auch hier negativ. Obige Lösung zeigte bei 30° und 45° für grünes und blaues Licht folgende Drehungen.

$t = 30^\circ$	α	= grün	hellblau	$t = 45^\circ$	α	= grün	hellblau
		= -0.382	-0.339			= -0.351	-0.302
	$[\alpha]$	= 8.1	7.2		$[\alpha]$	= 7.4	6.4
	$[M]$	= 9.6	8.5		$[M]$	= 8.8	7.6

¹⁾ $[\alpha]$ auf wasserfreies Salz berechnet; $[M]$ auf Milchsäure berechnet.

Kobalt-lactat, $(C_3H_5O_3)_2Co + 2aq.$

Das hellrote Krystallpulver ist in Wasser bedeutend weniger löslich als das Nickelsalz. Die Analyse ergab:

0.2943 g Sbst.: 0.0638 g Co. — 0.3724 g Sbst. verloren bei 115° 0.0500 g H_2O .

$(C_3H_5O_3)_2Co + 2aq.$ Ber. Co 21.59, H_2O 13.19.
Gef. » 21.68, » 13.43.

Schon auf dem Wasserbade verliert das Salz sein Krystallwasser vollständig.

Eine Lösung von $c = 2.7308$ g zu 100 ccm Wasser ließ eine polarimetrische Messung nur im roten Licht zu; sie ergab einen Drehungswinkel $\alpha = +0.093^\circ$, woraus sich $[\alpha]_r = 3.4$ und $[M]_r = 4.7$ berechnet.

Die starke Absorption für grün ließ auch bei einer Konzentration $c = 1.3654$ eine genaue Messung für dieses Licht nicht zu.

$c = 1.3654 = 0.01$ Mol. (auf Milchsäure ber.); $t = 20^\circ$; 1-dm-Rohr.

	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
α	$+0.039$	$+0.262$	ca. $+0.30$	$+0.219$	-0.207
$[\alpha]^1$	3.3	22.1	» 25	18.5	17.5
$[M]^1$	3.9	26.2	» 30	21.9	20.7

Wiederum tritt hier die Erscheinung auf, daß im grünen, dem Gebiet der stärksten Absorption für Kobaltlactatlösungen, ein Maximum der Drehung liegt. Der Abfall der Drehung von grün aus nach der beiden Seiten des Spektrums ist in diesem Falle übrigens ein sehr starker. Bemerkenswert ist hier auch der, allerdings nicht vereinzelt dastehende Fall der Drehungsumkehr zwischen hellblau und dunkelblau. Es muß also zwischen diesen beiden Lichtarten ein Inaktivitätspunkt liegen.

Um auch hier über den Einfluß der Temperatur einigermaßen orientiert zu sein, wurde obige Lösung noch bei 30° und 45° gemessen.

bei 30°	α	= rot $+0.037$	gelb $+0.227$	hellblau $+0.194$	dunkelblau -0.161
	$[\alpha]^1$	= » 3.1	» 19.2	» 16.4	» 13.6
	$[M]^1$	= » 3.7	» 22.7	» 19.4	» 16.1
bei 45°	α	= » $+0.037$	» $+0.234$	» $+0.187$	» -0.131
	$[\alpha]^1$	= » 3.1	» 19.7	» 15.8	» 11.1
	$[M]^1$	= » 3.7	» 23.4	» 18.7	» 13.1

Auch hier ist ein deutlicher Abfall der Drehung durch die Erhöhung der Temperatur zu erkennen.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat Salkowski für seine stete Hilfsbereitschaft auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Münster i. W., Chemisches Institut.

¹⁾ $[\alpha]$ auf wasserfreies Salz berechnet; $[M]$ auf Milchsäure berechnet.