

38. J. Herzig und F. Schiff: Über Guajac-Harzsäure.

(Eingegangen am 31. Oktober 1918.)

In der sehr interessanten Arbeit von Schroeter, Lichtenstadt und Irineu¹⁾ sind unsere Beobachtungen über Pyroguajacin und Guajac-Harzsäure vollkommen bestätigt worden bis auf die Formel der Guajac-Harzsäure selbst, für welche $C_{20}H_{24}O_4$ statt $C_{20}H_{26}O_4$ bewiesen wurde. Zur Klarstellung wollen wir ergänzend bemerken, daß die Formel $C_{20}H_{26}O_4$ mit einer gewissen Reserve aufgestellt wurde. Der diesbezügliche Abschnitt²⁾ unserer damaligen Arbeit soll nun folgen.

»Entgegen der alten auch von uns angenommenen Formel $C_{20}H_{26}O_4$ für die Guajac-Harzsäure will Doebner aus seinen Analysen die Formel $C_{20}H_{24}O_4$ folgern. Die theoretisch für die beiden Eventualitäten geforderten Zahlen liegen so nahe, daß man schwer aus den Analysen eine absolut sichere Entscheidung über die Formel treffen kann. Wir können nur sagen, daß unsere mit der reinsten Guajac-Harzsäure vorgenommene Analyse uns zur Änderung der Formel keinen Anlaß gegeben hat.«

»Wir wollen, uns vorgreifend, noch bemerken, daß auch die später zu betrachtende Nor-guajac-Harzsäure bei der Analyse Zahlen lieferte, welche sich mit der Formel $C_{20}H_{26}O_4$ für die Guajac-Harzsäure ganz gut in Einklang bringen lassen. Immerhin wollen wir uns trotzdem die Entscheidung über diesen Gegenstand für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten.«

Tatsächlich kam auch jetzt die Entscheidung nicht unmittelbar durch die Analyse, sondern durch die von den genannten Autoren beigebrachte Erkenntnis der olefinischen Natur der Guajac-Harzsäure und durch den Nachweis, daß die frühere Nor-guajac-Harzsäure eigentlich Nor-hydroguajac-Harzsäure darstellt und sich daher von der Hydro-guajac-Harzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, ableitet.

39. Ad. Grün: Zur Darstellung von optisch-aktivem Propylenglykol.

(Eingegangen am 28. Oktober 1918.)

Im September-Heft 1918 der Berichte beschreiben Abderhalden und Eichwald eine Synthese von optisch-aktivem Propylenglykol¹⁾. Ich habe, gemeinschaftlich mit Fr. F. Kelch, schon vor einer Reihe von Jahren die Darstellung dieser Verbindung auf anderem Wege, durch

¹⁾ B. 51, 1587 [1918]. ²⁾ M. 18, 718 [1897].

¹⁾ Über optisch-aktives Propylenglykol und optisch-aktive β -Oxy-buttersäure; B. 51, 1312 [1918].

chemische Spaltung des Racemats, in Angriff genommen¹⁾; nachdem bereits die *d*-Verbindung in Form des Bariumsalzes ihres Schwefelsäureesters isoliert war, mußte ich die Arbeit aus äußeren Gründen zurückstellen, werde sie nunmehr auch kaum weiterführen und teile deshalb die bisherigen Ergebnisse in aller Kürze mit.

Der Arbeitsgang war, in Übertragung der Methode zur Spaltung racemischer Alkohole von Meth²⁾ folgender: Überführung des racemischen Glykols in den Di-schwefelsäure-ester, Darstellung des Strychninsalzes (über das Bariumsalz), Zerlegen desselben durch Fraktionieren, Rückverwandlung der Alkaloidsalze in die (aktiven) Bariumsalze, dieser in die freien Schwefelsäure-ester und Hydrolyse der letzteren zu den freien Glykolen.

Bariumsalz des *d,l*-Propylenglykol-di-schwefelsäure-esters, CH_2 . $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}.\text{SO}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus 50 g gekühltem Propylenglykol und 260 g konz. Schwefelsäure; zweistündige Einwirkung bei höchstens 15°, auf Eis Gießen, Verdünnen mit 6 l Wasser, Neutralisieren mit Bariumcarbonat, Einengen des Filtrats und Fällern mit absolutem Alkohol. Weiße Kryställchen, in Wasser leicht-, sonst unlöslich. Bei 60° Zersetzung.

0.1002 g Sbst.: 0.0555 g BaSO_4 . — 0.2688 g Sbst.: 0.0827 g CO_2 , 0.0621 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Ba}$ Ber. Ba 32.35, C 8.46, H 2.82.
Gef. » 32.59, » 8.40, » 2.59.

Kaliumsalz, aus dem Bariumsalz durch Umsatz mit Kaliumsulfit; krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol in feinen, glänzenden, undurchsichtigen Blättchen, in Wasser und in viel Alkohol löslich.

0.2070 g Sbst.: 0.1085 g K_2SO_4 . — 0.3209 g Sbst.: 0.1717 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1363 g Sbst.: 0.0715 g CO_2 , 0.0354 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_{18}\text{S}_4\text{O}_{17}\text{K}_4$ Ber. K 23.34, C 14.31, H 2.68.
Gef. » 23.54, » 14.59, 14.30, » 2.97, 2.90.

Natriumsalz krystallisiert wasserfrei in weißen Nadeln.

0.1940 g Sbst.: 0.0985 g Na_2SO_4 . — 0.2499 g Sbst.: 0.1175 g CO_2 , 0.0533 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ Ber. Na 16.45, C 12.84, H 2.14.
Gef. » 16.46, » 12.82, » 2.38.

¹⁾ Die biochemische Spaltung des *rac.* Propylenglykols nach Le Bel ließ sich nämlich nicht wiederholen; das von Le Bel verwendete sogenannte Bacterium thermo, ein Gemisch verschiedener Mikrobenarten, war nicht erhältlich, der in Bacterium thermo vorwaltende Bacillus Proteus versagte.

²⁾ Meth, B. 40, 645 [1917].

Strychninsalze, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H})_2, 2\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2 + n\text{H}_2\text{O}$, werden durch Umsetzen von insgesamt 56 g Bariumsalz in konzentrierter Lösung mit 132 g basischem Strychninsulfat, $2\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2, 1\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, in Lösung erhalten (saures Sulfat gab schlechtere Umsetzungen); man filtriert vom Bariumsulfat und verdünnt auf zusammen $6\frac{1}{2}$ Liter. Die Strychninsalze der *d*- und *l*-Propylenglykoldi-schwefelsäure-ester krystallisieren in Form kleiner, perlmutterglänzender Tafeln und sehr feiner, langer, zu Rosetten vereinigter Nadeln. Die tafelförmigen Krystalle sind schwerer löslich und zeigen geringere Linksdrehung als die bedeutend leichter löslichen Nadeln. Z. B.

Krystallform:	$[\alpha]_D^{20}$:	in 100 ccm Wasser löslich:
Reine Tafeln	— 20.38°	0.902 g
Reine Nadeln	— 28.19°	11.820 g

Die Drehungswerte der durch häufiges Umkrystallisieren und Auslesen der Krystalle erhaltenen Fraktionen variierten von -15° bis -30.6° , wobei aber gefunden wurde, daß der je nach der Temperatur stark wechselnde Krystallwassergehalt das Drehungsvermögen sehr beeinflußt, auch in der Weise, daß die (natürlich vorsichtig) getrockneten Krystalle um mehrere Grade niedriger drehten, als sofort nach der Abscheidung.

Dihydrat: 0.1966 g Sbst.: 0.4127 g CO_2 , 0.1066 g H_2O . — 0.3954 g Sbst.: 19.5 ccm N (21° 712 mm.). — 0.2409 g Sbst.: 5.11 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH (Phenol-phthalein)¹⁾. — 0.5147 g Sbst.: 10.90 ccm $\frac{1}{10}$ KOH (Phenol-phthalein).

$\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. C 57.43, H 5.95, N 5.95, ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_8\text{S}_2$) 25.11.
Gef. « 57.25, • 6.06, » 5.36, » 25.04, 25.00.

d-Bariumsalz. Eine Fraktion tafelförmiger Krystalle wurde in heißem Wasser gelöst, mit einem Überschuß von $\frac{1}{5}$ -Bariumhydroxyd-Lösung versetzt, vom ausfallenden Strychnin filtriert, vorsichtig konzentriert bis kein Strychnin mehr ausfiel, und die Lösung bei der Behandlung mit Ceroxyd und Schwefelsäure keine blauviolette Färbung (die empfindlichste Reaktion auf Strychnin) mehr zeigte. Dann wurde das Bariumsalz mit Alkohol ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen polarisiert.

Die 1.13-proz. Lösung zeigte im 1-dm-Rohr bei $20^\circ = +0.13^\circ$.
 $[\alpha]_D^{20} = +11.50^\circ$.

Es lag somit das Bariumsalz des *d*-Propylenglykoldi-schwefelsäure-esters vor. Das Drehungsvermögen der Verbindung stimmt in

¹⁾ Die Säurekomponente des Strychninsalzes läßt sich wie freie Propylenglykoldi-schwefelsäure titrieren.

der Größenordnung mit dem Drehungsvermögen des freien *d*-Propylenglykols überein.

Der aus dem Bariumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Di-schwefelsäure-ester ist sehr beständig; eine vollkommene Abspaltung des Propylenglykols konnte auch nicht durch längeres Kochen der Lösung des freien Esters, selbst nicht durch Zusatz von Mineralsäure erzielt werden.

Die Versuche wurden zum größten Teil von Frl. Dr. F. Kelch im Sommer 1911 im chem. Univ.-Lab. Zürich ausgeführt¹⁾.

Außig a. E., Wissenschaftl. Lab. der Fa. Georg Schicht A.-G.

40. D. Vorländer: I. Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Theorie des Benzols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Die Grundlage für die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen bildet seit einem Jahrhundert die Annahme, daß innerhalb einer chemischen Verbindung zwischen den Elementen eine Potentialdifferenz besteht, so daß Gegensätze oder Spannungen innerhalb des Moleküls zwischen den Atomen zustande kommen. Welche Elemente und Radikale dann als positiv oder negativ zu betrachten sind, kann man annähernd aus dem periodischen System der Elemente, aus dem chemischen Verhalten der Sauerstoff- oder Wasserstoff-Verbindungen als Basen oder Säuren und aus den elektrochemischen Erfahrungen ableiten. Zu einer feststehenden Spannungsreihe lassen sich die Elemente jedoch nicht anordnen, weil die gleichen Elemente innerhalb derselben Verbindung positiv und negativ auftreten können, wobei sowohl der verschiedene Sättigungszustand als auch die Natur der anliegenden Elemente den positiven und negativen Charakter beeinflussen. Die höhere Wertigkeit wirkt oft bei Metallen in Richtung des Negativen, bei Nichtmetallen in Richtung des Positiven. Theoretisch kann man begründen, daß die festere Bindung der Atome einer geringeren Spannung, die lockere Bindung einer größeren Spannung zwischen den Atomen entspricht²⁾. Mit der Elektronentheorie scheint diese Auffassung in Übereinstimmung zu stehen. Jedoch können auch hier die Verhältnisse von Fall zu Fall verschieden sein. Um unab-

¹⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1912.

²⁾ B. 37, 1646 [1904].