

308. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen.

**Bemerkungen zu Hrn. Prof. Landolt's Notiz:
„Ueber die Th. Thomsen'schen Gesetze der multiplen Drehungen.“**

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Landolt hat in diesen Berichten XIV, 1048—1053 gegen die von mir entwickelten Gesetze der multiplen Drehungen einen neuen Angriff gerichtet und sein früher über diese ausgesprochenes Urtheil wiederholt. Ich werde unten einige Punkte dieser letzten Notiz berühren, indem ich mich übrigens darauf beschränken kann auf meine erste Erwiderung (diese Berichte XIV, 807) zu verweisen.

Hr. Landolt schreibt S. 1051: „Hr. Thomsen hätte Gelegenheit gehabt, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel genau zu prüfen, und zwar bei einer Anzahl in dieser Hinsicht ausführlich untersuchter Substanzen (Terpentinöl, Nicotin, Aethyltartrat und Campher. Optisches Drehungsvermögen 62—83). Dies ist nicht geschehen. Es sind nämlich weder einfache noch complicirte Beziehungen nachzuweisen.“ Was Hr. Landolt durch seine hier citirten Untersuchungen bewiesen hat, ist aber nur: dass man für eine aktive Substanz mit Anwendung verschiedener inaktiver Lösungsmittel sich um so mehr einem gemeinsamen Grenzwert h_n nähert, je kleiner q ist, d. h. je concentrirter die Lösung, und dass dieser Grenzwert, welcher als das wahre optische Drehungsvermögen des fraglichen Körpers anzusehen ist, wirklich mit dem direkt beobachteten annäherungsweise zusammenfällt, wo dieser sich bestimmen lässt (bei Flüssigkeiten), — und ferner dass die Werthe des optischen Drehungsvermögens bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel um so mehr von einander abweichen, je verdünnter die Lösungen sind. Einen Correctiv für die von mir aufgestellten Gesetze können aber diese Landolt'schen Untersuchungen nicht abgeben; es wäre dazu nothwendig, dass sowohl die aktive Substanz als das Lösungsmittel vollständig homogen gewesen wären, indem die Grenzwerte sonst nicht reinen Verbindungen, sondern Gemischen entsprechen würden. Nicht nur müsste die Homogenität der angewandten Lösungsmittel ebenso sicher constatirt sein, wie es für Wasser, wasserfreien Alkohol und dgl. geschehen kann, sondern die aktiven Körper müssten optisch homogen sein und nicht Gemische verschiedener Isomere. Die erste Bedingung scheint in den besprochenen Untersuchungen grossentheils erfüllt gewesen zu sein, über die zweite wissen wir aber Nichts, da die chemische Analyse als Garantie für die optische Homogenität amorpher Naturprodukte nicht ausreicht; bekanntlich treffen wir bei dergleichen Verbindungen sehr grosse Variationen des optischen Drehungsvermögens.

Für die Terpene z. B. werden ja sehr verschiedene Rotationen angegeben, dasselbe gilt für das flüssige Alkaloid Coniin¹⁾, und bekanntlich hat Scheibler²⁾ für Gummi arabicum aus verschiedener Herkunft sehr verschiedene Rotationen gefunden, sowohl Rechts- als Linksdrehung. Eine dieser Bestimmungen giebt eine Molekularrotation $(m)_D$, welche ein Multiplum von 19.0 ist, während die übrigen von dem einfachen Gesetze mehr oder weniger abweichen.) Für die aktiven Amylverbindungen werden Drehungswinkel angegeben, welche gewöhnlich sehr klein sind und auch nach wiederholten Reinigungsprocessen wachsende Werthe von $(\alpha)_D$ geben, woraus es hervorgeht, wie schwierig es in solchen Fällen ist die verschiedenen Isomere zu trennen und optische Homogenität zu erreichen³⁾. Selbst für das Aethyltartrat, welches doch aus Weinsäure dargestellt wird, findet man verschiedene Angaben. Während Landolt $(\alpha)_D = 8.309$ angiebt, ist nach einer späteren Untersuchung von Anschütz und Pictet⁴⁾ α_D für 10 dm 9.036⁰, woraus durch Division mit dem specifischen Gewicht 1.2097 $(\alpha)_D = 7.460$. Diese letzte Grösse giebt für das molekulare Drehungsvermögen $(m)_D = 15.39 = 4.385$, während die von Landolt gefundene Grösse mit dem Gesetze der einfachen Beziehungen nicht übereinstimmt.

Die Lösungen in Essigsäure, Alkohol und Dimethylanilin haben Werthe gegeben, welche der doppelten Molekülformel C_{20} entsprechen (vgl. die Campherkohensäure, $C_{22}H_{32}O_6$, von Kachler und Spitzer, (Monatshefte für Chemie 1881, 233). Man findet nämlich

	$(\alpha)_D$	$(m)_D$
Lösung in Essigsäure	41.8	$63.5 = 7\frac{1}{2} \cdot 8.47$
- Alkohol	41.9	$63.7 = 7\frac{1}{2} \cdot 8.49$
- Dimethylanilin	40.9	$62.2 = 7\frac{1}{2} \cdot 8.29$

Landolt's oben citirte Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen des Camphers in verschiedenen Lösungsmitteln führen aber zu Grenzwerten, welche ein-

¹⁾ Landolt: Opt. Drehungsvermögen 225.

²⁾ Diese Berichte VI, 618.

³⁾ Ein für dergleichen Verbindungen exceptionell grosses Drehungsvermögen ist neulich von Plimpton (Compt. rend. 92, 882) für sein aktives Triamylamin gefunden. Diese Substanz zeigte für 10 dm eine Rechtsdrehung von $44^{\circ}15'$, woraus durch Division mit dem specifischen Gewicht 0.7964 $(\alpha)_D = 55.56$ und

$$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100} = \frac{55.56 \cdot 227}{100} = 126.1 = 15 \cdot 8.41.$$

⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1177 und 1538.

fache Beziehungen erweisen. Eine Vergleichung der Berechnungen für Lösungen in Benzol, Holzgeist, Monochloressigäther und Essigäther bei unendlicher Verdünnung mit der „wahren Rotationsconstante“ des Camphers ($q = 0$) giebt die folgenden Zahlen:

	(α) _D	(m) _D
Lösung in Benzol	38.9	59.1 = 7.8.44
- Holzgeist	45.3	68.9 = 8.8.61
- Monochloressigäther . .	49.0	74.5 = 9.8.28
- Essigäther	50.8	77.2 = 9.8.58
Campher $q = 0$	55.4	84.2 = 10.8.42

Die drei letzten Grössen verhalten sich zu der wahren Molekularrotation des Camphers wie 3:4, und es geht überhaupt das Gesetz der einfachen Beziehungen aus allen diesen Grössen deutlich hervor, indem die Abweichungen kaum grösser sind als die Grössen, womit verschiedenen Bestimmungen der wahren Rotationsconstante differiren (54.4—56.2).

Bessere Bedingungen für eine Uebereinstimmung bieten doch zufolge dem oben ausgesprochenen die früher citirten Untersuchungen Oudemann's über das Drehungsvermögen der Alkaloide in wasserfreiem Alkohol, und die Berechnung giebt desshalb auch hier eine grössere Uebereinstimmung. Da die Auflösung der grösseren Constanten das einfache Gesetz vielleicht weniger deutlich hervortreten lässt, gebe ich unten die Berechnung mit Anwendung der grösseren Constanten $46 = 12 \times 3.8$. Man findet also bei unendlicher Verdünnung:

Chinamin	(m) _D = 327.6 = 7.46.8
Cinchonidin	324 = 7.46.3
Conchinamin	641 = 14.45.8
Cinchonin	656.5 = 14.46.9
Chinin	550.8 = 12.45.9
Chinidin	827.5 = 18.46.0

Hr. Landolt nennt die Zusammenstellung dieser Grössen „Zahlenspielererei“ und will weder hier noch in der Zusammenstellung der Maxima des Drehungsvermögens in sauren Lösungen einfache Beziehungen erkennen. Es scheint mir doch, dass solche allenthalben aus diesen und ähnlichen Beziehungen hervorgehen. In der oben stehenden Tabelle z. B. finden wir, dass die Faktoren in dem Verhältnisse 1:2, bezw. 2:3 stehen, und wenn man die Molekularrotation der Alkaloide in alkoholischer Lösung mit derjenigen in saurer Lösung vergleicht, erhält man folgende einfachen Relationen:

Chinidin	3 : 4
Chinin	3 : 5
Cinchonin	7 : 8
Chinamin	7 : 8
Conchinamin	7 : 8
Cinchonidin	7 : 12.

Ferner sagt Hr. Landolt: „Ausserdem weichen die erhaltenen Quotienten in den meisten Fällen von den wahren Constanten 3.8 so erheblich ab, dass, wenn man mit Hülfe der letzteren die specifischen Drehungen der Substanzen berechnet, dieselben mit den Beobachtungen auf keine zulässige Weise mehr übereinstimmen.“ Eine völlige Uebereinstimmung existirt ganz gewiss nicht und kann auch zufolge der Natur der Sache nicht existiren, weil das optische Drehungsvermögen bei verschiedenen Substanzen in verschiedener Weise mit der Temperatur variirt und dasselbe, obgleich in geringem Umfang, der Rotationsdispersion gilt; würde man aber auch zu ähnlichen Unübereinstimmungen gelangen, wenn man Atom- oder Molekülzahlen aus der Atomwärme oder Dampfdichte berechnen würde, und doch wird wohl Keiner deshalb die hierauf bezüglichen Gesetze verwerfen. Und wer würde das Gesetz der multiplen Proportionen in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen verwerfen, weil es Moleküle giebt, welche 36 und mehr Atome enthalten? Hr. Landolt sagt aber: Ich glaube nicht, dass, wenn man eine Constante mit Faktoren multiplicirt, die bis 36 und höher gehen, sich in diesem Falle noch von einfachen Beziehungen sprechen lässt.“ Diese Bemerkung kann vielleicht dem Buchstaben nach richtig sein, scheint mir aber für die Sache selbst ohne Bedeutung.

In meiner letzten Erwiderung habe ich, wo ich die kleine Differenz zwischen den von Tollens und Schmitz für die wahre Rotationsconstante des Rohrzuckers gefundenen Werthe erwähnt habe, u. a. die folgenden Worte gebraucht: „Diejenige Bestimmung für Rohrzucker, welche Hr. Landolt (opt. Drehungsvermögen 84, Anm.) als die genaueste ansieht, nämlich die von Schmitz u. s. w.“ Aus dem fraglichen Passus in Hrn. Landolt's Buch, welchen ich in der vorstehenden Mittheilung über die Rotationsconstanten des Rohrzuckers citirt habe, geht nun freilich dieser Schluss nicht evident hervor, und ich nehme deshalb — auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tollens — diese Bemerkung gern zurück, zumal da Hr. Landolt in seiner letzten Notiz erklärt, dass er eine solche Meinung nirgends ausgesprochen hat. Ueber die Realität der Frage habe ich in der genannten Mittheilung gesprochen.

Meine vorstehende Mittheilung über das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen wird vielleicht am besten den

Werth meiner früheren Berechnungen und der darauf begründeten Hypothesen zeigen. Wenn ich übrigens auf meine früheren Mittheilungen über das optische Drehungsvermögen verweise, muss ich darauf aufmerksam machen, dass diese von Hrn. Landolt nicht hinlänglich korrekt citirt worden sind; n. a. sind in einem längeren Passus über die Zuckerarten, welchen Hr. Landolt mit meinen Worten citirt, viele Zeilen weggelassen, wodurch die Sache freilich nicht unverständlich geworden ist, aber doch weniger vollständig motivirt hervortritt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 8. Juli 1881.

309. H. Landolt: Erwiderung auf die vorstehende Notiz des Hrn. Th. Thomsen.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Eine Widerlegung der von mir Heft 3, 296 und Heft 8, 1048 gemachten Einwendungen gegen das sogen. Gesetz der multiplen Rotationen kann ich in den obigen Ausführungen nicht erblicken, sondern vielmehr nur eine noch grössere Complicirung der Sache. — Was den Vorwurf betrifft, ich hätte Worte des Hrn. Thomsen nicht hinlänglich korrekt citirt, so weise ich denselben zurück.

310. Charles E. Groves: Ueber β -Naphtochinon.

(Eingegangen am 4. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung der Abhandlung des Hrn. Liebermann: „Ueber β -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs“ in diesen Berichten XIV, 1310, muss auch ich constatiren, dass in der Veröffentlichung von dem verstorbenen Dr. Stenhouse und mir „Ueber Nitroso- β -naphtol“ allerdings der Schmelzpunkt des β -Naphtochinons irrthümlicherweise als bei 96° C. liegend angegeben ist und danke ich Hrn. Liebermann, dass er auf diesen Fehler aufmerksam gemacht hat. Er rührt von einem Schreibfehler her, wodurch dem Mononitro- β -naphtol (Schmelzp. 96°) unachtsamerweise derselbe Schmelzpunkt gegeben wurde wie dem β -Naphtochinon, während nach unseren Laboratoriumsnotizen unmöglich ein derartiger Schmelzpunkt zu finden war. Die dort vorgefundene Notiz lautet:

3. Mai 1877: β -Naphtochinon beginnt bei etwa 115° dunkel zu werden und wird bei 125° ganz schwarz, derart, dass kein genauer Schmelzpunkt genommen werden kann.

Der Titel, welchen Hr. Liebermann seiner Arbeit: „Ueber β -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs“ giebt, scheint mir unrichtig zu