

291. L. Tschúgaeff: Untersuchungen über optische Activität.

(Aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts zu Moskau.)

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ glaube ich ein gesetzmässiges Verhalten der Molekularrotation in homologen Reihen optisch-activer Verbindungen festgestellt zu haben. Ich habe nämlich gezeigt, dass die Molekularrotation von einem bestimmten Gliede jeder Reihe constant wird und sich dann in weiten Grenzen kaum mehr verändert. Gegenwärtig bin ich im Stande, weiteres Beobachtungsmaterial zur Stütze des eben erwähnten Gesetzes mitzutheilen, indem ich in den Bereich meiner Untersuchungen auch die homologe Reihe der Borneolester hineingezogen habe.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich ein *l*-Borneol, welches ich im Zustande vollkommener Reinheit von Schimmel in Leipzig bezogen habe. Es zeigte in Benzollösung $[\alpha]_D = -39^\circ$.

Sämmtliche Ester wurden genau wie die entsprechenden Mentholester dargestellt. Die Acetylerester aus Acetylchlorid und aus Essigsäureanhydrid zeigten auch hier übereinstimmende Eigenschaften.

Die erhaltenen Constanten sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.
l-Borneolester.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d_{20}^4	Sdp. (15 mm) (i. D.)
<i>l</i> -Borneol	-39.0^0	-60.0	—	—
Ameisensäureester . . .	-40.46^0	-73.6	1.0058	97 ⁰
Essigsäureester ²⁾ . . .	-44.40^0	-87.0	0.9855	107 ⁰
Propionsäureester . . .	-42.06^0	-88.2	0.9717	118 ⁰
<i>n</i> -Buttersäureester . . .	-39.15^0	-87.8	0.9611	128 ⁰
<i>n</i> -Valeriansäureester . .	-37.08^0	-88.2	0.9533	139 ⁰
<i>n</i> -Caprylsäureester . . .	-31.45^0	-88.1	0.9343	175 ⁰
Im Mittel	—	-87.9	—	—
(von dem Essigsäure- bis Caprylsäure-Ester)				

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass auch in der Borneolreihe die Molekularrotation von dem Essigsäureester bis zu dem Caprylsäureester fast constant bleibt und im Durchschnitt 87.9 beträgt. Unter dessen verändert sich die Function $[\alpha]_D$ in viel weiteren Grenzen, zwischen -44.4^0 (Essigsäureester) und -31.45^0 (Caprylsäureester).

¹⁾ Diese Berichte 31, 360 ff.

²⁾ Mittelwerthe aus 2 Beobachtungen an verschiedenen Präparaten.

Das Gesetz der constanten Molekularrotation findet somit auch in dieser Reihe die vollste Bestätigung.

Tabelle II.

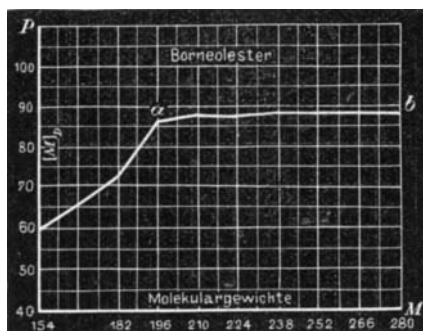
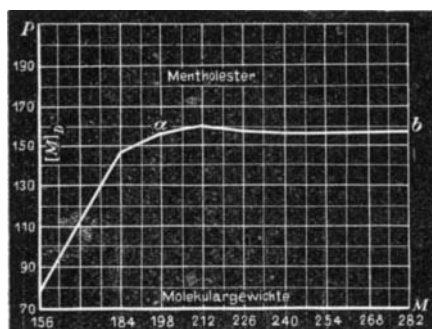


Tabelle III.



In den beiden Curventabellen II und III ist zum Vergleich der Gang der Molekularrotation in den beiden von mir untersuchten homologen Reihen veranschaulicht. Es ergibt sich, dass der Theil *ab* der beiden Curven durch eine Gerade, welche der Coordinatenaxe *M* parallel ist, dargestellt wird.

Um den Gegenstand vorläufig abzuschliessen, erlaube ich mir nur noch eine Beobachtung, welche ich den Untersuchungen von Vesterberg¹⁾ und Hesse²⁾ über das β -Amyrin, $C_{31}H_{50}.OH$, entnehme, kurz zu erwähnen. Für die zwei aliphatischen Ester dieses complexen und in seiner Constitution kaum bekannten, optisch-activen Alkohols haben die eben genannten Forscher folgende Werthe gefunden:

	$[\alpha_D]$	$[M_D]$
Essigsäureester	78.6	351.8
Palmitinsäureester	54.5	367.8.

¹⁾ Vesterberg, diese Berichte 20, 1246.

²⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 271, 216. Vgl. auch: Landolt, Das optische Drehungsvermögen. II. Aufl. 1898, S. 578.

Trotz eines ganz enormen Zuwachses in dem Molekulargewichte überschreitet hier die Veränderung in der Molekularrotation nicht die Grenzen der gewöhnlichen Versuchsfehler.

II.

Nachdem das Constantwerden der Molekularrotation in homologen Reihen als eine Thatsache festgestellt war, schien es mir ganz natürlich, auch nach der Ursache einer so unerwarteten Erscheinung zu fragen. Diese Frage ist aber mit einer anderen unmittelbar verbunden, welche ich von Anfang an als das eigentliche Ziel meiner Untersuchungen betrachtete, nämlich: Wie wird das optische Drehungsvermögen einer activen Substanz durch den Eintritt eines inactiven Substituenten beeinflusst?

Bei der Beurtheilung dieser Frage ist nun in erster Linie an zwei Faktoren zu denken: an die Natur des eintretenden Substituenten und an die Stellung (im structurchemischen Sinne), welche er in dem resultirenden activen Molekül einnimmt.

Wenn also das Drehungsvermögen in einer homologen Reihe constant bleibt, so kann diese Erscheinung zwei Ursachen haben: Entweder bleibt dabei die Natur der Substituenten, insofern sie das optische Aequivalent derselben beeinflussen, unverändert; oder es wird der Einfluss einer solchen Veränderung durch die entgegengesetzte Wirkung der ebenfalls veränderten Stellung verdeckt.

Um diese Alternative in irgend welchem Sinne entscheiden zu können, habe ich einige Mentholderivate aus der aromatischen Reihe auf ihr optisches Verhalten untersucht.

Es ist seit längerer Zeit bekannt¹⁾, dass die Phenylgruppe einen unter Umständen sehr starken Einfluss auf das Drehungsvermögen auszuüben vermag.

Nun war es mir von Interesse, zu entscheiden, ob es für das Drehungsvermögen gleichgültig sei, wenn die Phenylgruppe unmittelbar mit dem asymmetrischen Complexe des Menthol, $C_{10}H_{19}O$, verbunden, oder durch eine oder mehrere CO- resp. CH_2 -Gruppen von demselben getrennt ist.

Um diese Frage zu beantworten, habe ich folgende Mentholester dargestellt, den Benzoësäureester, den Phenyllessigester, den Phenylpropionsäureester und die drei stellungsisomeren Toluylsäureester. Sämmtliche Ester wurden aus den entsprechenden Säurechloriden durch Zusammenwirkung derselben mit Menthol, Destillation des Productes mit Wasserdampf in Gegenwart von 10 proc. Soda-Lösung

¹⁾ Vergl. besonders die in der ersten Abhandlung citirten Arbeiten von Guye, Freundler und Walden, auch J. H. van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume [1894], 123.

und sorgfältiger Rectification des Rückstandes unter stark vermindertem Druck erhalten. Der Benzoësäureester, welcher schon früher von Arth¹⁾ dargestellt und beschrieben wurde, der Paratoluylsäureester und der Phenylpropionsäureester sind fest. Die beiden ersteren wurden in Benzollösung, der letztere auch in überschmolzenem Zustande untersucht. Die übrigen Ester sind flüssig und konnten selbst durch starke Abkühlung bisweilen nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Die Constanten der Ester sind in der Tabelle IV angegeben²⁾.

Tabelle IV.
Mentholester.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d_{20}^4	Sdp. (15 mm) (i. D.)
Menthol	— 50.0 ⁰	— 78.0	—	—
Benzoyl ester	— 90.9 ⁰	— 236.3	—	180 ⁰
Phenylacetyl ester	— 69.57 ⁰	— 190.7	0.9874	197 ⁰
Phenylpropionyl ester . .	— 56.21 ⁰	— 161.9	0.9851	203 ⁰
<i>o</i> -Tolyl ester	— 84.42 ⁰	— 231.3	0.9972	191 ⁰
<i>m</i> -Tolyl ester	— 87.94 ⁰	— 241.0	0.9931	197 ⁰
<i>p</i> -Tolyl ester	— 92.15 ⁰	— 252.5	—	200 ⁰
Normale Constante der aliphatischen Reihe . .	—	— 157.8	—	—

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Stellung der Phenylgruppe zu dem optisch activen Complexe einen sehr starken Einfluss auf die Molekularrotation der entsprechenden Ester ausübt.

Am bedeutendsten ist die Vergrößerung des Werthes $[M]_D$ im Benzoësäureester, wo das Phenyl von dem Complexe $C_{10}H_{19}O$ nur durch eine Carbonylgruppe CO getrennt ist. Wenn wir den erhaltenen Werth 236 mit der Constante der normalen aliphatischen Reihe vergleichen, so beträgt das Increment $236 - 158 = 78$ Einheiten.

Im Phenyllessigester, wo die Phenylgruppe von dem Mentholradical durch eine Kette $— CO \cdot CH_2 —$ von zwei Kohlenstoffatomen getrennt ist, wird ihr Einfluss bedeutend abgeschwächt. Das Increment beträgt hier nur $191 - 158 = 33$ Einheiten.

Endlich haben wir für den Phenylpropionsäureester einen Werth für $[M]_D$, welcher mit der Reihenconstante fast übereinstimmt.

Dagegen übt der Eintritt von CH_3 -Gruppen in den Benzolkern entweder überhaupt keinen oder sogar einen steigenden Einfluss auf

¹⁾ Arth, Ann. Chim. Phys. [6] 7, (1886). Vergl. Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 17.

²⁾ Näheres über die Eigenschaften der von mir untersuchten activen Verbindungen werde ich später in einer ausführlicheren Abhandlung mittheilen.

das Drehungsvermögen aus, wie dieses aus den Angaben für die drei isomeren Toluylsäureester hervorgeht. Wir haben somit die Möglichkeit, die echt aromatischen Säuren nach ihrem optischen Verhalten von denjenigen, welche die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthalten, und auch sonst durchaus aliphatischen Charakter aufweisen, zu unterscheiden.

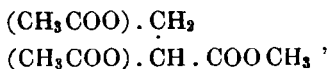
Genau dieselben Resultate ergeben sich aus den Molekularrotationen der aromatischen Ester des *l*-Amylalkohols, wenn man sie nach den Angaben von Guye und Chavanne¹⁾ berechnet. Sie sind in der Tabelle V enthalten.

Tabelle V.
Derivate des *l*-Amylalkohols.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Amylalkohol	— 4.5 ⁰	— 3.96
Benzoyl ester	+ 4.96 ⁰	+ 9.52
Phenacetyl ester	+ 3.84 ⁰	+ 7.91
Phenylpropionyl ester	+ 2.15 ⁰	+ 4.73
<i>o</i> -Toluy l ester	+ 4.55 ⁰	+ 9.37
<i>p</i> -Toluy l ester	+ 5.20 ⁰	+ 10.71
Normale Constante	—	+ 4.33
Phenylamyläther	+ 4.01 ⁰	+ 6.58
Benzylamyläther	+ 1.83 ⁰	+ 3.26
<i>o</i> -Kresylamyläther	+ 3.86 ⁰	+ 6.87
<i>p</i> -Kresylamyläther	+ 4.26 ⁰	+ 7.58
Mittelwerth	—	+ 1.04
(von <i>i</i> -Amyl- bis Cetyl-Amyl- äther)		

Nicht minder deutlich treten ähnliche Verhältnisse in den Derivaten der optisch activen Glycerinsäure²⁾ hervor.

Die trisubstituirten Ester vom rein aliphatischen Typus sind linksdrehend. Z. B. der Methyl diacetyl ester,



zeigt $[\alpha]_D = -12.04^0$; $[M]_D = -24.5$. Dagegen ist der Methyl di-benzoyl ester rechtsdrehend $[\alpha]_D = +26.89^0$; $[M]_D = +87.2$. Nun ist aber der Methyl diphenacetyl ester trotz der vorhandenen Phenylgruppe linksdrehend und gehört somit dem aliphatischen Typus an. $[\alpha]_D = -16.06^0$; $[M]_D = -57.2$.

¹⁾ Guye und Chavanne, Bull. Soc. Chimique [3] 15, S. 177; Ida Welt: Ann. chim. phys. [7] 6, S. 115.

²⁾ Frankland und Mac-Gregor, Journ. Ch. Soc. 1896, S. 104.

So stark kann unter Umständen die »schützende« Wirkung der Methylengruppe¹⁾ gegenüber dem verstärkenden Einflusse des Benzolkerns werden!

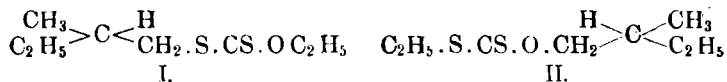
Für weitere Beispiele analoger Verhältnisse sei noch auf die Beobachtungen Freundler's (Thèse 1894) verwiesen.

Aus allen soeben zusammengestellten Thatsachen kommen wir naturgemäss zum Schlusse, dass das Maass der steigernden Wirkung, welche der Eintritt der Phenylgruppe auf das Drehungsvermögen einer activen Verbindung ausübt, durch die Entfernung dieser Gruppe von dem activen Complexe in hohem Grade bedingt wird. Unter Umständen kann der Benzolkern auch ganz wirkungslos werden, nämlich wenn er zu weit von dem activen Complexe abgetrennt liegt.

III.

Es schien mir a priori sehr unwahrscheinlich, dass der Einfluss der Stellung sich nur gegenüber der Phenylgruppe äussere. Vielmehr konnte man erwarten, dass der oben entwickelte Satz sich als allgemein gültig erweisen würde. Diese Vermuthung konnte auch wirklich auf experimentelle Weise vollkommen bestätigt werden.

Vor einigen Jahren wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Zelinsky in Moskau von Hrn. Brjuchonenko²⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass der Eintritt des Schwefels in das Molekül des optisch activen Amylalkohols starke Steigerung in dem Drehungsvermögen der resultirenden Verbindungen hervorruft. Von dieser Beobachtung ausgehend, habe ich zur Entscheidung der mich interessirenden Frage zwei metamere Xanthogensäureester aus einem optisch activen Amylalkohol, welcher $[\alpha]_D = -4.45^0$ zeigte, dargestellt.



In dem Ester I ist der schwefelhaltige Rest — S . CS — unmittelbar mit dem activen Radical C_5H_{11} verbunden, im II dagegen durch die Vermittelung eines Sauerstoffatoms, und zwar im entgegengesetzten Sinne. Nach der Erfahrung in der aromatischen Reihe könnte man erwarten, dass die Molekularrotation des Esters I sich bedeutend grösser erweisen würde, als die des Esters II. Das Experiment bestätigte diese Erwartung in ganz entscheidender Weise, wie aus den nachstehenden Zahlen erhellt:

¹⁾ Diese Wirkung erinnert gewissermaassen an einige Beobachtungen, welche W. H. Perkin kürzlich bei der Untersuchung der magnetischen Drehung in der aromatischen Reihe gemacht hat.

²⁾ Journ. Russ. Ph. Chem. Ges. 1894.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d^{20}_4
Ester I	+ 15.02°	+ 28.8	1.0184.
Ester II	+ 6.32°	+ 12.1	1.0167.

Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Untersuchung einer anderen Schwefelverbindung, nämlich des Schwefligsäureamylesters, $\text{SO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$. Derselbe wurde aus SOCl_2 und Amylalkohol von $[\alpha]_D = -4.45^\circ$ dargestellt und durch Fractioniren in Vacuo leicht rein erhalten. Er siedete unter 15 mm Druck bei 127° . Folgende Constanten wurden für ihn ermittelt.

$$[\alpha]_D = +4.03^\circ. \quad [M]_D = +8.95. \quad d^{20}_4 = 0.9841.$$

Da im Molekül $\text{SO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ zwei optisch active Amylradicale enthalten sind, so berechnet sich nach dem Gesetze der optischen Superposition, welches von GUYE¹⁾ entdeckt und von WALDEN²⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen worden war, für dieselbe Verbindung mit einem activen Radical $\text{SO} < \begin{smallmatrix} \text{OC}_5\text{H}_{11}^a \\ \text{OC}_5\text{H}_{11}^i \end{smallmatrix}$ der Werth $[M]_D = +4.48$, welcher mit der Mittelconstante der aliphatischen Ester $[M]_D = +4.33$ fast übereinstimmt.

Unter Umständen kann also der Eintritt eines Schwefelatoms überhaupt keinen merklichen Einfluss auf das Drehungsvermögen ausüben³⁾.

Somit kann mit grosser Wahrscheinlichkeit der oben für die Phenylgruppe entwickelte Satz verallgemeinert und in folgender Form ausgesprochen werden: Je näher ein inactiver Substituent zu einem asymmetrischen Complexe sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung. Mit allmählicher Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schliesslich ganz zu verschwinden.

Von dem Standpunkte dieses »Stellungsgesetzes« ist die Ursache der in homologen Reihen auftretenden Constanz der Molekulardrehung ganz verständlich und lässt sich aus dem Gesetze leicht herausfolgern.

Wenn der Einfluss der in das active Molekül eintretenden Atomgruppen auf das Drehungsvermögen eine räumliche Grenze hat, so ist es ganz verständlich, dass für die Molekularrotation eines beliebigen Gliedes einer homologen Reihe nur diejenigen Atomgruppen maass-

¹⁾ GUYE und GAUTIER, *Compt. rend.* 119, 740 (1894); *ibid.* 120 (1895).

²⁾ WALDEN, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 17, 705 (1895). Vgl. van't Hoff, *Lagerung der Atome im Raume.* [1894], S. 119.

³⁾ Allerdings kann hier auch der Zustand des Schwefels eine gewisse Rolle spielen. Mit dieser Frage habe ich mich indessen nicht beschäftigt, da nach gefl. Privatmittheilung die Arbeit über die optische Activität der Schwefelverbindungen von dem Verf. fortgesetzt wird, und andererseits mich dieselben nur insofern interessirten, als sie mir die Möglichkeit boten, an einem anderen Beispiel das für die Phenylgruppe gefundene Verhältniss zu prüfen.

gebend sein können, welche in der unmittelbaren Nähe des asymmetrischen Complexes sich befinden; alle anderen sind dagegen ohne oder fast ohne Bedeutung. Jenseits gewisser Grenzen wird somit weiterer Eintritt der CH_2 -Gruppen keine merklichen Veränderungen in den Werthen von $[\text{M}]_D$ verursachen können. Eine andere praktische Folgerung, welche sich aus demselben Gesetze ergibt, besteht darin, dass es unumgänglich nothwendig ist, um eine vergleichbare optische Untersuchung verschiedener inactiver Atome resp. Radicale auszuführen, dieselben möglichst unmittelbar an den betreffenden asymmetrischen Complex zu binden, wenn man nicht Gefahr laufen will, die Wirkung des zu untersuchenden Substituenten mit derjenigen der Atomgruppen, welche ihn von dem asymmetrischen Complex abtrennen, zu verwechseln.

Das bisher nur in qualitativer Form aufgestellte Stellungsgesetz zu präcisiren und dasselbe in verschiedenen Fällen zu prüfen, soll die nächste Aufgabe meiner Untersuchungen werden. Von besonderem Interesse ist für mich auch das optische Studium solcher (namentlich der metallorganischen) Verbindungen¹⁾, in welchen verschiedene Atome unmittelbar mit dem activen Theile des Moleküls verbunden sind. In solchen Fällen sind besonders starke, und was noch wichtiger ist, unter einander vergleichbare Veränderungen im Drehungsvermögen zu erwarten. Somit wird auch die Entscheidung der Frage über den Zusammenhang des »optischen Aequivalentes« eines chemischen Elements mit der Stellung desselben im periodischen System ermöglicht.

292. J. T. Hewitt und H. E. Stevenson: Ueber einige von Wroblewski's Bromparatoluidin ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, 1 : 3 : 6)²⁾ ableitbare Azophenole.

[IV. Mittheilung von J. T. Hewitt über Azoverbindungen.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Wir werden hier in aller Kürze einige Verbindungen beschreiben, welche wir zur Indulinbildung benutzt haben.

Bromtoluolazophenol,

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ($\text{Br} : \text{CH}_3 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6$).

60 g Bromtoluidinchlorhydrat werden in heisser verdünnter Salzsäure (70 g Salzsäure von 36 pCt. und 500 ccm Wasser) gelöst, schnell unter Umschwenken erkalten gelassen — man sorgt für mög-

¹⁾ Diesbezügliche Untersuchungen einiger Quecksilberverbindungen sind bereits in Angriff genommen.

²⁾ Ann. d. Chem. 168, 183.