

teilungsvorsteher an demselben fachwissenschaftlichen Institut berufen, in dem von einer großen Anzahl von Schülern die Darstellung von Betain aus Melasse-Schlempe nach meinen Angaben als Übungsbeispiel regelmäßig mit bestem Erfolge durchgeführt wurde.

Im übrigen überlasse ich das Urteil über Wert oder Unwert meines Verfahrens getrost der chemischen Praxis, die danach bereits seit 8 Jahren technisch in großem Maßstabe Betain-hydrochlorid von großer Reinheit gewinnt und sich meines Wissens bisher nicht veranlaßt gefühlt hat, von dieser Methode abzugehen.

363. L. Tschugaeff und A. Glebko:
Zur Kenntnis der optischen Superposition.

[Aus dem chemischen Laboratorium der K. Universität St. Petersburg.]
(Eingegangen am 7. August 1913.)

Als Prinzip der optischen Superposition wird bekanntlich der folgende, von van't Hoff zuerst im Jahre 1875 angedeutete¹⁾ und in bestimmter Form 20 Jahre später in der zweiten Auflage seines berühmten Werkes »Lagerung der Atome im Raum« ausgesprochene Satz bezeichnet: Für jede aktive Substanz ist die gesamte, von derselben bewirkte Drehung gleich der algebraischen Summe, der von den einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen herrührenden Partialdrehungen. Hierbei wird also »die von einem gegebenen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Drehung als unabhängig betrachtet von der Konfiguration der Gruppen um die anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül.«

Die viel umstrittene Frage über die Stichhaltigkeit dieses Prinzips darf auch jetzt noch keineswegs als definitiv entschieden gelten. Obschon die ausführlichen experimentellen Untersuchungen von Pb. A. Guye²⁾ mit seinen Schülern und von P. Walden³⁾ keine Zweifel an der Richtigkeit der van't Hoff'schen Hypothese zu lassen schienen, haben neuerdings Rosanoff⁴⁾ und Patterson⁵⁾ fast gleichzeitig Einwände gegen die Stichhaltigkeit der von den eben genannten Forschern geübten Beweisführung erhoben und darauf hingewiesen, daß die vorliegenden Tatsachen vielmehr gegen als für die Zulässigkeit des Superpositionsprinzips zu sprechen vermögen.

¹⁾ Bl. [2] 23, 298 [1875].

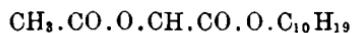
²⁾ C. r. 119, 790, 953 [1894]; Bl. 11, 1170 [1894]; 13, 457 [1895].

³⁾ Ph. Ch. 15, 638 [1894]; 17, 720 [1895].

⁴⁾ Ph. Ch. 56, 565 [1906].

⁵⁾ Soc. 87, 40 [1905]; 89, 1884 [1906]; 91, 705 [1907].

Patterson¹⁾ hat darauf eine experimentelle Kritik veröffentlicht, deren Resultate ebenfalls für die Richtigkeit der von ihm und Rossa-noff vertretenen Ansicht sprechen. Er hat nämlich die den beiden optisch-aktiven Weinsäuren und der Mesoweinsäure entsprechenden Dimenthyl-diacetylester dargestellt und sie auf ihr Drehungs-vermögen untersucht.



Ist M die jedem der beiden Menthylradikale entsprechende Par-tialdrehung, und A diejenige, welche von jedem der beiden asymme-trischen Kohlenstoffatome der Weinsäuren herröhrt, so müssen wir haben, falls das Superpositionsprinzip richtig ist:

$$\text{für den } d\text{-Weinsäureester } [\alpha]^l = +2A + 2M$$

$$\Rightarrow \quad \text{»} \quad l \cdot \quad \text{»} \quad [\alpha]^l = -2A + 2M$$

$$\Rightarrow \quad \text{»} \quad i \cdot \quad \text{»} \quad [\alpha]^l = +A - A + 2M = 2M.$$

Daraus ergibt sich nun aber, daß $[\alpha]^d + [\alpha]^l = 4M$, und daß folglich $[\alpha]^d + [\alpha]^l = 2[\alpha]^l$, daß also die Drehung des Mesowein-säureesters die Hälfte von der Summe der Drehungen der beiden anderen aktiven Ester ausmachen würde. Tatsächlich erhielten aber Patterson und Kye²⁾ je nach dem verwendeten Lösungsmittel für den Mesoweinsäureester um 8–18 % höhere Drehungen, als die nach obigem theoretisch berechneten Werte. Da sich ähnliche Resultate auch aus den von P. Walden an Weinsäure-amylestern angestellten Messungen ergaben, so schließen Patterson und Kye, daß das Prinzip der optischen Superposition mit den Tatsachen nicht in Ein-klang steht.

Dieser Ansicht schließt sich auch M. Lowry³⁾ auf Grund einiger Beobachtungen in der Campherreihe an, wogegen Ph. A. Guye und M. Gautier⁴⁾ in einer neueren Publikation an ihrem ursprüng-lichen Standpunkt festhalten. Ganz besonders sei noch hervorgehoben, daß van't Hoff in der dritten Auflage seines klassischen Werkes die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen zur Klärung der Frage betont und sich dahin ausspricht, daß es verfrüht wäre, auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials das Prinzip der Superposition als unzutreffend zu verwerfen.

Vor kurzem hat der eine von uns auf einen eigentümlichen Typus der anomalen Rotationsdispersion aufmerksam gemacht⁵⁾, bei welchem gerade der optischen Superposition eine entscheidende Rolle

¹⁾ Vergl. Fußnote 5, S. 2752.

²⁾ Soc. 91, 705 [1907].

³⁾ Soc. 89, 1039 [1906].

⁴⁾ Ph. Ch. 58, 659 [1907].

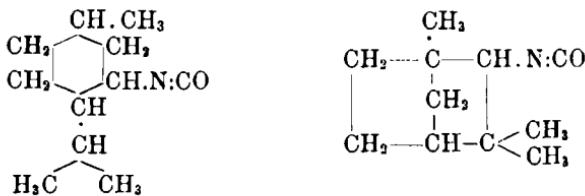
⁵⁾ L. Tschugaeff, B. 44, 2023 [1911].

beizumessen ist, und zwar wird hierbei das Auftreten der Anomalie dadurch erklärt, daß innerhalb eines Moleküls zwei (oder auch mehrere) asymmetrische Kohlenstoffatome bzw. Aktivitätszentren vorhanden sind, deren Partialdrehungen entgegengesetztes Vorzeichen und verschiedene Dispersion besitzen. Nehmen wir nun an, daß die betreffenden Partialdrehungen für jeden Lichtstrahl sich wenigstens annähernd gegenseitig addieren, so kann unter gewissen Umständen anomale Dispersion zustandekommen, welcher demzufolge die Bezeichnung intramolekulare Dispersionsanomalie bzw. anomale Rotationsdispersion durch intramolekulare Superposition erteilt wurde.

Bei der näheren Untersuchung dieses neuen Typus der anomalen Dispersion kamen wir in die Lage, Versuche über den Gültigkeitsbereich des van't Hoff'schen Superpositionsprinzips anstellen zu müssen.

Die ersten in dieser Richtung erzielten Resultate bilden den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

In methodischer Hinsicht schließen sich unsere Versuche unmittelbar an diejenigen von Patterson und Kye an. Auch wir bedienten uns der drei isomeren Weinsäuren als Prüfstein, doch führten wir die aktiven Substituenten nicht wie die englischen Forscher in die Carboxylgruppe, sondern in die Hydroxylgruppe des Weinsäuremoleküls ein. Wir gingen nämlich von den Äthylestern der *d*-, *l*- und Mesoweinsäure aus, kombinierten sie mit dem *l*-Menthyl- bzw. *D-l*-Fenchyl-isocyanat (aus *d*-Fenchon),



zu den entsprechenden Urethanen:

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}.\text{NH.CO.O.CH.COOC}_2\text{H}_5$ $\text{C}_{10}\text{H}_{17}.\text{NH.CO.O.CH.COOC}_2\text{H}_5$,
 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}.\text{NH.CO.O.CH.COOC}_2\text{H}_5$ $\text{C}_{10}\text{H}_{17}.\text{NH.CO.O.CH.COOC}_2\text{H}_5$,
deren polarimetrische Untersuchung uns das nötige Material zur Prüfung des Superpositionsprinzips lieferte. Wie leicht ersichtlich, muß, falls das fragliche Prinzip richtig ist, die Drehung des Mesoweinsäureurethans die Hälfte ausmachen von der Summe der Drehungen der entsprechenden *d*- und *l*-Weinsäure-urethane.

In den folgenden Tabellen sind die tatsächlichen Resultate (die spezifischen Drehungen $[\alpha]$) der polarimetrischen Messungen zusammengestellt.

Die *l*-Menthyl-urethane in Acetonlösung; $t = 22^\circ$.
(Kurventabelle I).

Fraunhoferlinien	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
<i>d</i> -Weinsäure	-58.31°	-74.34°	-96.77°	-119.97°	2.06
<i>l</i> -Weinsäure	-31.04°	-38.76°	-48.64°	-57.44°	1.85
Mesoweinsäure exp. . .	-45.14°	-57.78°	-74.16°	-89.77°	1.99
» theor.	-44.68°	-56.55°	-72.71°	-88.71°	1.998
Δ	0.46°	1.23°	-1.45°	1.06°	—
Δ in %	1	2.2	2	1.2	—

Die *D-l*-Fenchyl-urethane in Acetonlösung; $t = 21^\circ$.
(Kurventabelle II.)

Fraunhoferlinien	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
<i>d</i> -Weinsäure	-27.41°	-35.29°	-46.76°	-58.58°	2.14
<i>l</i> -Weinsäure	$+ 5.82^\circ$	$+ 7.80^\circ$	$+ 11.25^\circ$	$+ 13.52^\circ$	2.32
Mesoweinsäure exp. . .	-11.24°	-14.35°	-18.80°	-23.07°	2.05
» theor.	-10.80°	-13.75°	-17.76°	-22.53°	2.05
Δ	0.44°	0.60°	1.04°	0.54°	—
Δ in %	4	4.3	5.8	2.4	—

Dieselbe Substanz in Chloroformlösung; $t = 21^\circ$.

Fraunhoferlinien	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
<i>d</i> -Weinsäure	-35.59°	-45.40°	-59.47°	-74.01°	2.08
<i>l</i> -Weinsäure	$+ 1.03^\circ$	$+ 1.91^\circ$	$+ 3.53^\circ$	$+ 5.59^\circ$	5.43
Mesoweinsäure exp. . .	-16.51°	-20.63°	-26.41°	-32.74°	1.98
» theor.	-17.28°	-21.75°	-27.97°	-34.21°	1.98
Δ	0.77	1.12	1.56	1.52	—
Δ in %	4.5	5.1	5.6	4.3	—

In den Tabellen sind die Werte des spezifischen Drehungsvermögens, die den vier Fraunhofer-Linien C, D, E, F entsprechen, enthalten. Für die Mesoweinsäure-Derivate sind außerdem die theoretisch auf Grund des Superpositionsprinzips berechneten Drehungen, sowie (sub Δ) die Differenzen zwischen diesen letzteren und den tatsächlich für die entsprechenden Mesoweinsäure-urethane ermittelten Zahlen angeführt.

Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir die betreffenden Messungen in verdünnten Lösungen¹⁾ ausgeführt, indem

jedesmal das gleiche Lösungsmittel (Aceton bzw. Chloroform) zur Verwendung kam.

Wie sofort ersichtlich, kommen die unmittelbaren Messungsergebnisse den theoretisch berechneten $[\alpha]$ -Werten ziemlich nahe und zwar in allen Regionen des sichtbaren Spektrums.

In recht anschaulicher Weise lassen sich diese Verhältnisse an der Hand der beiliegenden Kurventabellen verfolgen, in welchen die beiden mit II bezeichneten gezogenen Kurven die tatsächlich beobachtete Dispersion der Mesoweinsäureurethane, die gestrichelten Kurven IV dagegen die entsprechende »theoretische« Dispersion darstellen^{2).}

Vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist hier allerdings nicht vorhanden, doch sind die Unterschiede so gering, daß wir auf die Gültigkeit des Prinzips

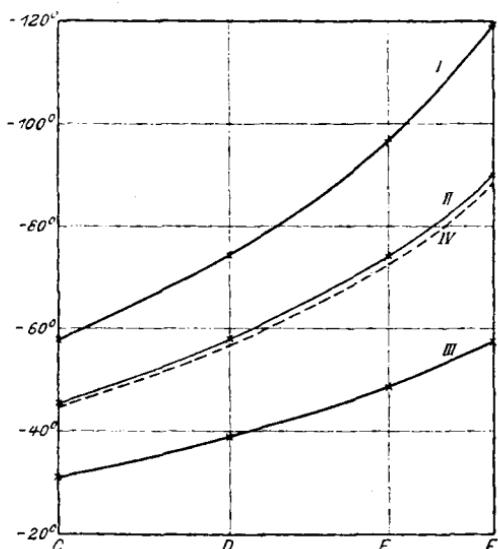


Fig. 1.

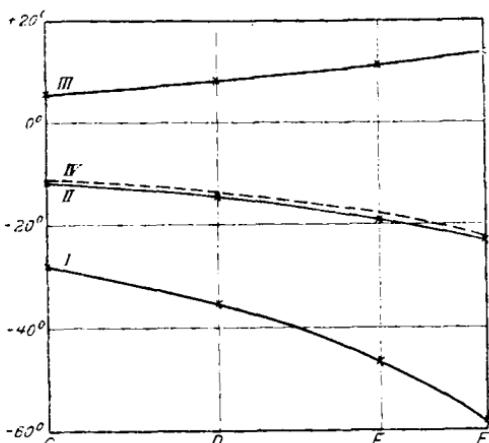


Fig. 2.

der optischen Superposition wenigstens in erster Annäherung schließen dürfen. Ob die vorhandenen Differenzen dadurch bedingt sind, daß die

¹⁾ Vergl. vant'Hoff, a. a. O.

²⁾ In beiden Kurventabellen entsprechen die mit I bezeichneten Kurven den Derivaten der *d*-Weinsäure und diejenigen mit III bezeichneten den Derivaten der *l*-Weinsäure.

fraglichen Verbindungen nicht in vollkommen vergleichbaren Verhältnissen untersucht wurden, wie es van't Hoff anzunehmen scheint, wird vorerst unentschieden bleiben müssen. Es sei jedoch hervorgehoben, daß das Vorzeichen der Differenz Δ in einer und derselben Reihe (der Fenchyl-urethane) durch die Natur des verwendeten Lösungsmittels bedingt werden kann.

Ziehen wir speziell die Dispersionsverhältnisse in Betracht, so ist es ersichtlich, daß die berechneten Werte der Dispersionskoeffizienten für die Mesoweinsäure-urethane mit den tatsächlich gefundenen vollkommen übereinstimmen. Es tritt ferner ganz besonders deutlich hervor, daß die abnorm hohen Werte der Dispersionskoeffizienten, welche beim Fenchyl-urethan des *l*-Weinsäure-äthylesters auftreten, gerade durch die Superposition der einzelnen optischen Effekten verursacht werden.

Wir haben somit eine unmittelbare Bestätigung, der von dem einen von uns geäußerten Ansicht über die Existenz eines kausalen Zusammenhangs zwischen anomaler Rotationsdispersion und der optischen Superposition der partiellen Drehungen, welche einzelnen Aktivitätszentren entsprechen.

Experimentelles.

Die Weinsäureester. Die zur Untersuchung nötige Mesoweinsäure wurde nach Angaben von A. Holleman¹⁾ und C. Winter²⁾ durch katalytische Isomerisierung der *d*-Weinsäure dargestellt. Ihre Reinheit haben wir in folgender Weise geprüft und bestätigt:

1) durch die polarimetrische Untersuchung, welche vollkommene Inaktivität ergab;

2) durch mikroskopische Untersuchung des Calciumsalzes nach den Angaben von Holleman. Es konnten ausschließlich die charakteristischen Krybstalle des Mesoweinsäuresalzes nachgewiesen werden;

3) durch krystallographische Analyse, welche nach der ausgezeichneten von Prof. E. v. Fedoroff geschaffenen Methode von Hrn. B. Orelkin mit einer größeren Anzahl Krystallindividuen ausgeführt wurde. Es konnte ausschließlich die krystallinische Form der Mesoweinsäure nachgewiesen werden.

Die *l*-Weinsäure wurde nach dem von W. Marckwald angegebenen Verfahren aus Traubensäure gewonnen und durch die numerische Größe des Drehungsvermögens identifiziert.

Die Darstellung der Äthylester der drei isomeren Weinsäuren geschah nach den von A. Pictet und R. Anschütz³⁾ und von Freud⁴⁾ ausgearbeiteten Verfahren. Die durch wiederholte

¹⁾ R. 17, 66 [1898]; 21, 155 [1900].

²⁾ Ph. Ch. 56, 465 [1906].

³⁾ B. 18, 1176 [1880]; 18, 1399 [1885]; A. Pictet, thèse de doctorat, Genève 1882.

⁴⁾ Thèse de doctorat, Paris 1894.

Destillation unter verminderter Druck gereinigten Ester der *d*- und der *l*-Weinsäure zeigten in Einklang mit den Angaben von A. Pictet den Sdp. 162° bei 19 mm und das übereinstimmende spezifische Gewicht $d_4^{19.7} = 1.2054$. Die polarimetrische Untersuchung ergab für den *d*-Ester $[\alpha]_D = +7.57^\circ$ und für den *l*-Ester $[\alpha]_D = -7.55^\circ$ bei 19.7°. Nach Chr. Winther beträgt die spezifische Drehung des *d*-Weinsäure-äthylesters $[\alpha]_D = +7.43^\circ$ bei 20°, Patterson gibt dagegen eine höher liegende Zahl $+7.87^\circ$ an.

Auch die Rotationsdispersion der beiden Ester ist untersucht worden, doch soll darüber in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden.

Der durch Destillation gereinigte Mesoweinsäure-äthylester erwies sich als vollkommen inaktiv und erstarrte alsbald zu einer aus bei 55° schmelzenden Nadelchen bestehenden Krystallmasse, also in vollkommenem Einklang mit den Angaben der Literatur. Eine nach L. Tschugaeff und Th. Zerewitinooff ausgeführte Hydroxylbestimmung ergab:

0.1576 g Sbst.: 35.5 ccm CH₄ (korr.¹), woraus sich die Hydroxylzahl 2.08, statt der theoretischen 2 berechnet.

Das zur Darstellung der beiden Isocyanate nötige *l*-Menthylamin und Fenchylamin haben wir durch Reduktion der entsprechenden Oxime mit Natrium in Äthylalkohol-Lösung nach den von O. Wallach¹) und von N. Kijner²) angegebenen ausgezeichneten Vorschriften gewonnen und durch systematisches Umkrystallisieren ihrer Chlorhydrate aus heißem Wasser gereinigt. Die so erhaltenen Präparate zeigten die folgenden optischen Eigenschaften:

l-Menthylamin-chlorhydrat³),
 $t = 19.7^\circ$; Lösungsmittel Wasser; $c = 4.834$; $l = 2$ dm.

Fraunhoferlinie	C	D	E	F	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
Menth. α	— 2.80°	— 3.50°	— 4.44°	— 5.35°	—
Deriv. $[\alpha]$	— 28.96°	— 36.20°	— 45.93°	— 55.34°	1.91

D-l-Fenchylamin-chlorhydrat,
 $t = 20.2^\circ$; Lösungsmittel Wasser; $c = 10.211$; $l = 2$ dm.

Fench. α	— 0.82°	— 0.98°	— 1.25°	— 1.55°	—
Deriv. $[\alpha]$	— 4.02°	— 4.80°	— 6.12°	— 7.59°	1.89

¹) A. 272, 105; 276, 300. ²) N. Kijner, Inaug.-Diss. 1895 (russisch).

³) Tuttin und Kipping (Soc. 75, 63 [1904]) geben für das reinste *l*-Menthylamin-Chlorhydrat $[\alpha]_D = -36.6^\circ$ an.

Die dem *l*-Menthylamin und dem Fenchylamin entsprechenden Isocyanate haben wir durch dreistündiges Erhitzen der betreffenden Aminchlorhydrate mit Phosgen in 20-prozentiger Toluollösung in zugeschmolzenen Röhren auf 140–150° erhalten¹⁾. Die durch Fraktionieren im luftverdünnten Raum gereinigten Präparate zeigten die folgenden Konstanten:

l-Menthyl-isocyanat, C₁₀H₁₉.NCO.

d₄^{18.4} = 0.9355. Drehungsvermögen ohne Lösungsmittel (t = 18.4°).

λ in $\mu\mu$	656	589	527	486	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
$[\alpha]_D$	— 47.08°	— 59.26°	— 75.60°	— 90.87°	1.93

Die Reinheit des Präparats ist durch eine Analyse bestätigt worden:

0.1588 g Sbst. ergaben 11.0 ccm N (23°, 759 mm), woraus sich der Stickstoffgehalt zu 7.79% statt der berechneten Zahl 7.73 ergibt.

Fenchyl-isocyanat, C₁₀H₁₇NCO. d₄^{19.7} = 0.9860. Polarisation bei 19.7°.

λ in $\mu\mu$	656	589	527	486	$[\alpha]_F$ $[\alpha]_C$
$[\alpha]_D$	+ 15.34°	+ 19.47°	+ 25.00°	+ 30.35°	1.98

Eine Kontrollanalyse ergab auf die theoretische Zusammensetzung scharf stimmende Resultate.

0.2280 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 765 mm). — 0.1822 g Sbst.: 12.7 ccm N (24°, 765 mm).

Ber. N 7.82. Gef. N 7.98, 7.87.

Die Urethane. Die Reindarstellung der Menthyl- und Fenchyl-urethane der drei isomeren Weinsäure-äthylester machte uns zum Teil nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten, welche namentlich dadurch bedingt wurden, daß es nicht immer leicht ist, die Urethane von einer Spur anhaftender Schmieren, welche ihre Krystallisierungsfähigkeit in hohem Grade beeinträchtigen, zu befreien und ein geeignetes Krystallisationsmittel zu finden.

Um die für sich sehr träge verlaufende Anlagerung der Isocyanate an die Weinsäureester zu beschleunigen, bedienten wir uns, den Angaben von Vallée²⁾ folgend, der katalytischen Einwirkung von metallischem Natrium.

¹⁾ Das *l*-Menthyl-isocyanat ist auf diese Weise von Vallée (Thèse de doctorat, Paris 1908, S. 81 u. ff.) erhalten worden. Vergl. über die Methode Vittenet, Thèse de doctorat, Paris 1900.

²⁾ a. a. O.

Die theoretischen Mengen der Ingredienzen (Ester und Isocyanat) wurden unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ —1% Natrium in Benzollösung kurze Zeit (15—30 Minuten) auf dem Wasserbade erwärmt, sodann das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand bis zum Festwerden über Paraffin unter Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrt. Die auf Ton abgepreßte Krystallmasse wird dann durch mehrmalige Krystallisation gereinigt.

Bei der Darstellung des *l*-Menthyl-urethans des Mesoweinsäure-äthylesters muß man die Reaktion ohne Wärmezufuhr verlaufen lassen, da man sonst zu keinem krystallinischen Produkt gelangt.

I. Derivate des *l*-Menthyl-amins.

1. *d*-Weinsäure-urethan. Zur Reinigung wurde das nach obigen dargestellte Rohprodukt mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen und aus stark wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 160° in Einklang mit den Angaben von Vallée¹⁾.

0.2226 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 760 mm).

Ber. N 4.92. Gef. N 5.15.

Lösungsmittel Aceton; c = 7.80; t = 22°; l = 1 dem.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α	— 4.55°	— 5.80°	— 7.55°	— 9.36°	—
$[\alpha]$	—58.31°	—74.34°	—96.77°	—119.97°	2.06

2. *l*-Weinsäure-urethan läßt sich in ganz ähnlicher Weise wie das vorstehende darstellen und reinigen, doch geht die Krystallisation viel weniger leicht von statthen. Der Schmelzpunkt der mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Verbindung liegt bei 168°.

0.1796 g Sbst.: 7.5 ccm N (22°, 766 mm). — 0.1793 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 766 mm).

Ber. N 4.92. Gef. N 4.74, 4.86.

Lösungsmittel Aceton; c = 6.48; t = 22°; l = 1 dem.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α	— 2.01°	— 2.51°	— 3.15°	— 3.72°	—
$[\alpha]$	—31.04°	—38.76°	—48.64°	—57.44°	1.85

3. Mesoweinsäure-urethan läßt sich nur außerordentlich schwer in krystallisierbaren Zustand überführen, und zwar wegen seiner außerordentlich großen Löslichkeit in den meisten organischen Solvenzien. Schließlich wurde ein geeignetes Krystallisationsmittel in einem Gemisch von käuflichem Hexan mit etwas Aceton gefunden. Durch wiederholte Krystallisation erhält man ein bei 97° schmelzendes Präparat, dessen Analyse ergab:

¹⁾ a. a. O.

0.2640 g Sbst.: 12 ccm N (13°, 744 mm).

Ber. N 4.92. Gef. N 5.06.

Lösungsmittel Aceton; c = 7.75; t = 22°; l = 1 decm.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α	- 3.50°	- 4.48°	- 5.75°	- 6.96°	-
$[\alpha]$	-45.14°	-57.78°	-74.16°	-89.77°	1.99

II. D-l-Fenchyl-urethane.

1. d-Weinsäure-urethan wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Hexan-Aceton gereinigt. Schmp. 132°.

0.1940 g Sbst.: 0.4561 g CO₂, 0.1519 g H₂O. — 0.3702 g Sbst.: 15.5 ccm N (24°, 769 mm).

Ber. C 63.78, H 8.57, N 4.97.

Gef. » 64.12, » 8.70, » 4.76.

Lösungsmittel Aceton; c = 5.58; t = 21°; l = 2 decm.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α	- 3.06°	- 3.94°	- 5.22°	- 6.54°	-
$[\alpha]$	-27.41°	-35.29°	-46.76°	-58.58°	2.14
Lösungsmittel Chloroform; c = 4.23; t = 21°; l = 2 decm.					
α	- 3.01°	- 3.84°	- 5.03°	- 6.26°	-
$[\alpha]$	-35.59°	-45.40°	-59.47°	-74.01°	2.08

2. l-Weinsäure-urethan wurde in gänz ähnlicher Weise wie der vorstehende Körper erhalten und gereinigt. Schmp. 131°.

0.1064 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1858 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 764 mm).

Ber. C 63.78, H 8.57, N 4.97.

Gef. » 63.93, » 8.49, » 5.10.

Lösungsmittel Aceton; c = 4.809; t = 21°; l = 2 decm.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α	+ 0.56°	+ 0.75°	+ 1.08°	+ 1.30°	-
$[\alpha]$	+ 5.82°	+ 7.80°	+11.25°	+18.52°	2.32
Lösungsmittel Chloroform; c = 3.397; t = 21°, l = 4 decm.					
α	+ 0.14°	+ 0.26°	+ 0.48°	+ 0.76°	-
$[\alpha]$	+ 1.03°	+ 1.91°	+ 3.53°	+ 5.59°	5.43

3. Mesoweinsäure-urethan läßt sich verhältnismäßig leicht erhalten und reinigen. Aus Hexan-Aceton mehrmals umkristallisiert, zeigt es den Schmp. 154°.

0.1309 g Sbst.: 0.3059 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 0.2218 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.1734 g Sbst.: 7.9 ccm N (24°, 768 mm).

Ber. C 63.78, H 8.57, N 4.97.

Gef. » 63.73, 64.01, » 8.45, 8.68, » 5.15.

Lösungsmittel Aceton; c = 5.159; t = 21°; l = 2 dem.

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
α	— 1.16°	— 1.48°	— 1.94°	— 2.38°	—
$[\alpha]$	-11.24°	-14.35°	-18.80°	-23.07°	2.05
Lösungsmittel Chloroform:	c = 3.64;	t = 21°;	l = 2 dem.		
α	— 1.20°	— 1.50°	— 1.92°	— 2.38°	—
$[\alpha]$	-16.51°	-20.63°	-26.41°	-32.74°	1.98

Zusammenfassung.

Es sind *l*-Menthyl-urethane und *D-l*-Fenchyl-urethane der *d*-, *l*- und *i*-Weinsäure-äthylester dargestellt und ihre optischen Konstanten bestimmt worden. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmen mit den Forderungen des Prinzips der optischen Superposition wenigstens in erster Annäherung überein.

Es ist gezeigt worden, daß gewisse Anomalien in der Rotationsdispersion durch Superposition von Partialdrehungen bewirkt werden können, welche den einzelnen Aktivitätszentren des fraglichen Moleküls entsprechen.

Ende Juli 1913.

364. E. Besthorn: Über eine neue Klasse von Chinolin-Farbstoffen. III.

[Mitteilung aus d. Chem. Labor. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. August 1913.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ habe ich zusammen mit meinem damaligen Mitarbeiter Dr. Ibele gezeigt, daß die gleichen Chinolin-Farbstoffe, sowohl beim Erhitzen von Chinolin- α -carbonsäuren mit Essigsäure- oder Benzoesäure-anhydrid als auch bei der Einwirkung

¹⁾ B. 37, 1236 [1904] und 38, 2127 [1905].