[Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

von *H. Rupe*.

IX. Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler“ Rotationsdispersion;

von *L. Silberstrom*.

(Eingelaufen am 23. August 1916.)

Unlängst versuchte Tschugaeff¹⁾ Stellung zu nehmen zu der Frage nach den Ursachen der anomalen Rotationsdispersion. Nach ihm kann diese hervorgerufen werden 1. durch die Superposition der optischen Drehung von zwei oder mehr von verschiedenen Arten normal dispergierender Molekeln, welche sowohl durch ihre Rotationsdispersion als auch durch das Vorzeichen ihrer Drehung verschieden sind. Oder 2. durch das von Cotton beobachtete Phänomen, wonach jene Anomalie bedingt wird durch das Auftreten eines Absorptionsbandes im Spektrum, z. B. eines ultravioletten Absorptionsbandes in der Nähe des sichtbaren Spektrums. Der Scheitelpunkt der Dispersionskurve läge dann im Ultraviolett. Was den ersten Punkt betrifft, so ist schon in unserer vorhergehenden Abhandlung²⁾ die Möglichkeit der Superposition als sehr unwahrscheinlich abgelehnt worden. Die zweite Annahme jedoch wird noch einer

¹⁾ Tschugaeff, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 469 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2023 (1911); **45**, 2795 (1912). Transactions of the Faraday Society, Vol. X, 28 (1914).

²⁾ Diese Annalen **409**, 327 (1915).

sorgfältigen Prüfung bedürfen, da sie zweifellos von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

In der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ sind vier Substanzen beschrieben worden, welche eine „relativ anomale“ Rotationsdispersion besitzen. Darunter verstehen wir solche Körper, bei denen zwar die spezifische Drehung mit steigender Brechbarkeit zunimmt, welche aber eine beträchtlich verschobene „charakteristische Wellenlänge“ λ_a (um wenigstens 10—15 $\mu\mu$ von der für die zugehörige Körperklasse geltenden normalen abweichend) aufweisen. Es galt nun zu untersuchen, ob die anomalen Abweichungen der Rotationsdispersion von der normalen, die Verschiebung der λ_a bei diesen Verbindungen, auf einer selektiven Absorption in der Nähe des sichtbaren Spektrums beruht, im Sinne von Tschugaeffs, auf Cottons Phänomen gegründeter Annahme.

Diese vier Substanzen sind: 2,6-Dimethylundecatrien-2,5,10,

(aus Citronellal mit Magnesiumallylbromid), das 2,6-Dimethyl-8-phenyloctadien-2,7,

aus Citronellal mit Phenylmagnesiumbromid), β -Phenylzimtsäurementhylester:

und Diphenylmethylenecampher,

Die drei ersten Körper sind farblos, der vierte ist schwach gelb gefärbt. Die Verbindungen wurden spektro-

¹⁾ Diese Annalen 409, 327 (1915).

skopisch genau untersucht¹⁾, zum Vergleich wurden jedoch noch einige andere Substanzen herangezogen, welche chemisch zu derselben Reihe gehören oder ihnen wenigstens nahestehen, im übrigen aber normale Rotationsdispersion aufweisen. Das sind: einige Menthylester, dann die normal drehenden Kohlenwasserstoffe aus Citronellal und Grignardschen Salzen, welche seinerzeit von Jäger²⁾ untersucht wurden, und einige Ester des Myrtenols, welche, wie in der vorhergehenden Abhandlung³⁾ gezeigt werden konnte, sich alle durch eine ausgesprochen normale und gleichmäßige Rotationsdispersion auszeichnen, denn die Abweichungen der Werte von λ , vom Mittelwert betragen hier nur etwa $3,5 \mu\mu$. Dazu kommen noch einige Abkömmlinge des *Methylenecamphers* und das *Diphenylcamphomethan*.

Von den untersuchten Substanzen zeigte keine ein selektives Absorptionsvermögen, in allen Fällen verlief die Absorptionskurve mehr oder weniger kontinuierlich. Dabei ist zu bemerken, daß für die in Benzol gelösten Körper kein Urteil gefällt werden kann für Wellenlängen, welche kürzer sind als $270 \mu\mu$. Denn kleinere Wellenlängen würden, falls sie durchgingen, bei 2,5 mm Schichtdicke vom Benzol absorbiert. In den folgenden Tabellen der Absorptionskurven sind die Logarithmen der Schichtdicken (in Millimetern gemessen) als Funktion der Wellenlängen aufgetragen, zur bequemer Orientierung sind oben die Wellenlängen und unten die entsprechenden Schwingungszahlen aufgetragen.

Der zickzackförmige Verlauf mancher Kurven kann bedingt sein durch die Verwendung des Eisenbogens als

¹⁾ Die spektrographischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. A. Hagenbach ausgeführt. Wir freuen uns, Herrn Hagenbach hier nochmals unsern herzlichsten Dank aussprechen zu können für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

²⁾ Diese Annalen 402, 149 (1913).

³⁾ a. a. O. S. 344.

Lichtquelle; bei der sehr verschiedenen Intensität der Eisenlinien kann bei beginnender Absorption eine starke Linie, die sich gerade vorfindet, auf der Platte zur Wirkung kommen, eine schwache Linie aber nicht. Das führt dann zum steileren Ansteigen der Kurve an der betreffenden Stelle oder zu ihrer Verflachung.

Fig. 2.

Menthylester (Tabelle I).

Hier verläuft die Absorptionskurve am gleichmäßigsten für die beiden Phenylzimtsäureester. Bei ihnen zeigt sich deutlich die Zunahme des ungesättigten Charakters, denn die Kurven beider sind um 50–60 $\mu\mu$ weiter als die der gesättigten Ester nach dem sichtbaren Spektrum verschoben. Nun gehört der β -Phenylzimtsäureester zu denjenigen Abkömmlingen, welche eine ziemlich bedeutende relativ anomale Rotationsdispersion aufweisen, λ_a ist hier um 70 $\mu\mu$ von der für die Menthylester geltenden normalen Lage verschoben. Hätte das Cottonsche Phänomen hier seine Gültigkeit, so müßte die Absorptionskurve des β -Phenylesters weiter nach dem sichtbaren Teile des Spektrums verschoben sein, als die des Esters der α -Phenylzimtsäure. In Wirklichkeit liegt der Fall gerade umgekehrt. Zudem zeigt die Kurve des Esters der β -Säure nicht die geringste Andeutung einer selektiven Absorption.

Kohlenwasserstoffe aus Citronellal (Tabelle II).

Äthylderivat: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$,
Dimethyldekadien.

Allylderivat: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$
Dimethylundekatrien.

Phenylderivat: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
Dimethylphenyloktadien.

Die Absorptionskurven des Allyl- und Phenylderivats unterscheiden sich von der des gesättigteren Äthylderivats dadurch, daß sie um 35 bzw. 45 $\mu\mu$ nach dem sichtbaren Spektrum hin verschoben sind. Beide Körper besitzen relativ anomale Rotationsdispersion (λ_a um 25 bzw. 50 $\mu\mu$ verschoben), trotzdem bleiben ihre Kurven um wenigstens 150 $\mu\mu$ vom Messungsbereich der Polarisationskurve zurück.

Ester des Myrtenols (Tabelle III).

Crotonsäureester: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_{10}\text{H}_{18}$.

Hexahydrobenzoesäureester: $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_{10}\text{H}_{18}$.

Buttersäureester: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}$.

Fig. 3.

Fig. 4.

Vergleicht man die Kurven der anomal dispergierenden Kohlenwasserstoffe aus Citronellal mit denen der Myrtenolester, so sieht man, daß diese letzteren, welche optisch sich so normal wie nur möglich verhalten, genau so stark absorbieren wie jene; ein weiterer Beweis dafür, daß es sich bei der relativ anomalen Rotationsdispersion jener ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht um selektive Absorption handelt.

Campherderivate (Tabelle IV).

Die Absorptionskurve des Oxymethylencamphers verläuft sehr gleichmäßig wie die Kurve des gesättigten Diphenylcamphomethans.

Letztere ist, gemäß dem gesättigten Charakter der Verbindung, um etwa $20 \mu\mu$ nach dem Ultraviolett hin verschoben. Die Kurven des Phenylmethylencamphers (Benzylidencamphers) und des Diphenylmethylencamphers zeigen in ihrem mittleren Teile (von $345-390 \mu\mu$) bedeutende Einbuchtungen, welche als Ansätze zur selektiven Absorption betrachtet werden können. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, daß sich hier zwei Kurven addiert haben, von welchen eine selektiv verläuft. Die Absorptionskurve des Phenylmethylencamphers gleicht insofern der des Diphenylderivates, als sie beide bei kleineren Schichtdicken an der gleichen Stelle beginnen, dann eine längere Strecke flacher verlaufen, um bei höherer Schichtdicke wieder gleichmäßig und steil zu steigen. Beide Körper absorbieren bei großer Konzen-

tration bereits im violetten Teile des Spektrums (bei 397 und 427 $\mu\mu$). Von allen von uns bisher untersuchten Substanzen hat der Diphenylmethylenecampher, der schwach gelb gefärbt ist, die größte relativ anomale Rotationsdispersion, sie liegt wohl schon an der Grenze der vollkommen anomalen, da die Kurve, welche man beim Auftragen von $[\alpha]$ über ν erhält, eine Linie bildete, die in der Gegend von $\nu_c = 1830$ einen Wendepunkt besitzt.¹⁾ Würde nun hier das Cottonsche Phänomen zutreffen, so wäre es doch merkwürdig, daß die Kurve des Phenylmethylenecamphers ganz analog verläuft, obgleich die Rotationsdispersion dieses Körpers ganz normal ist und nicht im geringsten beeinflußt wird durch die Krümmung der Absorptionskurve und durch ihre Lage nahe am sichtbaren Teile des Spektrums.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß zur Erklärung der relativ anomalen Rotationsdispersion das Cottonsche Phänomen wenigstens bei diesen vier Substanzen nicht herangezogen werden kann.

Benzalcampher. Die Darstellung dieses Körpers geschah nach den Angaben von Haller²⁾; die Reinigung wurde dadurch vereinfacht, daß die Verunreinigungen durch Wasserdampf abgetrieben wurden.

Diphenylmethylenecampher wurde von Haller und Bauer erhalten³⁾, indem sie aus Campher und Natriumamid Natriumcampher bereiteten und darauf Benzophenon einwirken ließen. Wir arbeiteten bequemer nach folgendem Verfahren: Zu einer Lösung von 40 g Campher in 100 g trockenem Toluol setzt man 4 g Natrium, man erwärmt bis zum Schmelzen des Metalles, worauf bald eine starke Reaktion eintritt, das Natrium ist rasch gelöst. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, gießt das Toluol ab und fügt eine Lösung von 25 g Benzophenon in wenig Toluol dazu, schüttelt kräftig durch und er-

¹⁾ Diese Annalen 409, 352, 355 (1915).

²⁾ Haller, Compt. rend. 113, 22 (1891).

³⁾ Haller u. Bauer, Compt. rend. 142, 975 (1906).

wärmt 3 Stunden lang auf 120—130°. Unveränderter Campher, Borneol und Toluol werden mit Wasserdampf abgeblasen, der erkaltete Rückstand wird aus heißem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Ausbeute 32 g. Der Schmelzp. ist der von den Entdeckern angegebene: 113,5°. In genau 10prozentiger Benzollösung ergab bei der Polarisation die Substanz $\alpha_D = + 21,67^\circ$, während wir früher für eine mit Natriumamid dargestellte Probe $\alpha_D = + 21,77^\circ$ unter gleichen Bedingungen gefunden hatten.¹⁾

Diphenylcamphomethan

wurde ebenfalls zuerst von Haller und Bauer²⁾ dargestellt, und zwar sowohl durch Reduktion des Diphenylmethylenecamphers mit Natriumamalgam als durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalcampher. Nach beiden Methoden erhielten sie einen weißen, krystallinischen Körper, dessen Schmelzp. bei 106—107° lag. Die einzelnen dargestellten Proben besaßen verschiedenes Drehungsvermögen und zwar: $\alpha_D = + 62^\circ$, $+ 40^\circ 29'$, $+ 80^\circ 10'$.

Beim Wiederholen dieser Arbeiten erhielten wir nach beiden Verfahren den gleichen, einheitlichen Körper, der aber ganz andere Eigenschaften besaß, als sie von Haller und Bauer mitgeteilt wurden.

5 g Diphenylmethylencampher lösten wir in 50 ccm Alkohol von 85 Proz. und gaben dazu portionenweise unter beständigem Rühren 40 g 4prozentiges Natriumamalgam, wobei die Temperatur auf 60—70° gehalten wurde. Die Reduktion verläuft sehr glatt und ist nach 3 Stunden beendet. Die nach dem Erkalten (wenn nötig, setzt man etwas Wasser dazu) auskrystallisierte Substanz ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol vollkommen rein. Schöne glänzende Krystalle, anscheinend vierseitige Prismen mit abgeschägten Ecken, Schmelzp. 135,5—136,5°.

¹⁾ Diese Annalen **409**, 331 (1915).

²⁾ Haller u. Bauer, a. a. O. 965.

0,1667 g gaben 0,5301 CO₂ und 0,1213 H₂O.

	Ber. für C ₂₃ H ₁₆ O	Gef.
C	86,79	86,72
H	8,15	8,14

Nach dem zweiten Verfahren ließ man unter beständigem Umrühren zu einer Lösung von 40 g Benzalcampher in 300 ccm Äther eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 5 g Magnesium und 32 g Phenylbromid) langsam hinzutropfen. Es war nur eine schwache Reaktion zu beobachten, die Lösung wurde noch 9 bis 10 Stunden zum Sieden erwärmt. Das nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck destilliert, die unter 12 mm bei 225° übergehende Fraktion krystallisierte man nach dem Erstarren aus heißem Alkohol um. Schmelzp. 135,5—136,5°. Das Gemisch mit dem nach dem ersten Verfahren dargestellten Körper besaß den gleichen Schmelzpunkt. Die Bestimmung der Rotationsdispersion der nach den beiden Methoden gewonnenen Körper zeigt, daß sie beide identisch sind. Zur Polarisation benutzte man genau 10 prozentige Lösungen in Benzol.

I. Diphenylcamphomethan, erhalten durch Reduktion von Diphenylmethylenecampher mit Natriumamalgam. $d_4^{20} = 0,8954$; rechtsdrehend.

	C	D	E	F	F—C	$\frac{F}{C}$	λ_a
α^{20}	1,34	1,78	2,15	3,04			
$[\alpha]^{20}$	15,03	19,87	24,01	33,95	18,92	2,25	600,8

II. Diphenylcamphomethan aus Benzalcampher und Phenylmagnesiumbromid. $d_4^{20} = 0,8955$; rechtsdrehend.

	C	D	E	F	F—C	$\frac{F}{C}$	λ_a
α^{20}	1,33	1,37	2,09	2,94			
$[\alpha]^{20}$	14,85	19,32	23,34	32,83	17,92	2,21	610,8

Worauf die großen Unterschiede zwischen dem Verhalten des von uns und des von Haller und Bauer dargestellten Körpers beruhen, läßt sich vorläufig noch nicht sicher feststellen. Bei der Bildung des Diphenylcamphomethans aus Benzalcampher wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, die neue Verbindung könnte also in verschiedenen Formen auftreten. Während wir in beiden Fällen einheitliche Verbindungen erhielten, gewannen Haller und Bauer Substanzen, die zwar denselben Schmelzpunkt besaßen, aber optisch sich verschieden verhielten.

Haller und Bauer geben für *Diphenylmethylen-campher* an: $[\alpha]_D = 287^\circ$ (in Alkohol)¹⁾; obgleich wir stets den von diesen Autoren mitgeteilten Schmelzpunkt von $113,5^\circ$ beobachteten, konnten wir bei allen von uns dargestellten Präparaten niemals diese Drehung feststellen, sondern immer die schon oben angeführte Zahl.

Iselin²⁾ fand: $d_4^{20} = 0,8932$, p (in Benzol) 10,03.

	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α
α_{20}	16,99 ⁰	21,77 ⁰	25,94 ⁰	32,23 ⁰		
$[\alpha]_{20}$	189,64	242,99	289,53	359,74	1,89	687,8

Wir beabsichtigen deshalb, die Abkömmlinge des reduzierten Benzalcampfers (Benzylcampher) und des Diphenylcamphomethans einer gründlichen optischen Untersuchung zu unterziehen.

Die spektrographischen Untersuchungen wurden mit einem Quarzspektrographen von Schmidt & Hänsch ausgeführt, der Apparat besaß zwei einfache Quarzlinsen (Brennweite des Collimators: 22,55 cm, des Okulars: 24,10 cm) und ein Cornusches Prisma. Als Lichtquelle diente eine Eisenbogenlampe (220 Volt, 5 Amp.). Die Absorptionsgefäße bestanden aus zwei rechtwinklig drei-

¹⁾ Zentralbl. 1906, I, 1827.

²⁾ M. Iselin, Über einige Derivate des Methylenampfers, Dissert. Basel 1916.

eckigen Prismentrögen aus Quarz mit gleichen Winkeln, bei der Untersuchung jedes Körpers wurden 9 Absorptionsspektren von den Schichtdicken: 2,5, 3,5, 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25 mm aufgenommen. Die flüssigen Substanzen wurden unverdünnt gemessen, die festen Körper wurden in Benzol in molekularen Verhältnissen gelöst. Das sorgfältig gereinigte Benzol absorbierte bei 25 mm Schichtdicke nur bis in die Gegend der Wellenlänge 281,3. Bei den gelösten Substanzen waren die Grenzen der Absorption überall sehr scharf, bei den flüssigen Körpern trat zuerst meistens eine Schwächung ein, die allmählich in vollkommene Absorption überging. Hier wurden deshalb zwei Grenzen beobachtet: die der Schwächung und die der vollkommenen Absorption.

X. Optisch aktive Ketone und Diketone;

von *Samuel Wild.*

(Eingelaufen am 6. Oktober 1916.)

Die Möglichkeit, zahlreiche gesättigte und ungesättigte Abkömmlinge zu erhalten, von großer Brauchbarkeit für das Studium sterischer Einflüsse, bietet sich bei optisch aktiven Ketonen und Aldehyden. Mit solchen Körpern ist noch wenig gearbeitet worden, wir beabsichtigen deshalb, sie in Zukunft zu unseren Untersuchungen heranzuziehen und beginnen mit einer Studie über Derivate des *optisch aktiven Amylacetons*. Der von uns benützte Amylalkohol war, verglichen mit dem ganz optisch reinen von Marckwald¹⁾ dargestellten Präparate mit $[\alpha]_D^{20} = -5,90^\circ$ 96,6prozentig, da er die Drehung $[\alpha]_D^{20} = 5,70^\circ$ besaß.²⁾ Die von uns erhaltenen Körper sind also nicht vollkommen optisch rein,

¹⁾ Marckwald, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 479 (1901); Klages u. Sautter, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 651 (1904).

²⁾ Der Alkohol wurde seinerzeit von der Firma C. A. F. Kahlbaum dargestellt und in den Handel gebracht.