

263. L. Tschugaeff: Über einen neuen Typus der anomalen Rotationsdispersion. Ein Beitrag zur Kenntnis der optischen Superposition.

[Vorläufige Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Kais. Univers. St. Petersburg.]
(Eingegangen am 19. Juni 1911.)

Die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion, welche sich bekanntlich am schärfsten dadurch kennzeichnet, daß die betreffende Dispersionskurve durch ein Maximum geht, anstatt nach dem violetten Ende des Spektrums regelmäßig zu steigen, kann auf zwei verschiedenen Ursachen beruhen, bezw. zwei verschiedenen Typen angehören. Der erste bereits von Biot¹⁾ entdeckte Typus tritt bei Gemischen von zwei optisch-aktiven Substanzen auf, welche entgegengesetztes Drehungsvorzeichen und verschiedene Dispersion aufweisen. Diesem Typus schließen sich auch bei gewissen chemisch individuellen Substanzen vorkommende Anomalien an, insofern man bei derartigen Körpern gleichzeitiges Vorhandensein verschiedener Molekülarten anzunehmen berechtigt ist (wie z. B. in dem Falle von Weinsäure, Apfelsäure und deren Derivaten).

Der zweite Typus der anomalen Rotationsdispersion ist von A. Cotton²⁾ 1896 entdeckt worden und ist mit selektiver Lichtabsorption unmittelbar verbunden, indem das optische Drehungsvermögen in der Nähe des Absorptionsbandes stark ansteigt und durch ein Maximum geht. Aus diesem Grunde kommen Anomalien dieser Art (soweit das sichtbare Spektrum in Frage kommt) bei gefärbten Verbindungen vor.

In dieser Mitteilung soll auf einen dritten Typus der anomalen Rotationsdispersion die Aufmerksamkeit gelenkt werden, welcher, wie es aus dem Nachstehenden zu entnehmen ist, mit dem sogenannten Prinzip der optischen Superposition in kausalem Zusammenhang steht. Das Prinzip der optischen Superposition besteht bekanntlich darin, daß sich für jedes mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltende Molekül die von den einzelnen asymmetrischen Atomen stammenden »Partialdrehungen« zu dem Drehungswerte des gesamten Moleküls algebraisch summieren, indem »die von einem gegebenen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Drehung als unabhängig betrachtet wird von der Konfiguration der Gruppen um die anderen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül«. Eine Sub-

¹⁾ Vergl. z. B. in H. Landolts »Optischem Drehungsvermögen organischer Substanzen« II. Aufl. 1908, S. 135.

²⁾ A. ch. [7] 8, 347 [1896]; L. Tschugaeff, B. 42, 2244 [1909]; L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff, Ph. Ch. 74, 503 [1910]; A. ch. 1911, 137.

stanz mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann somit gewissermaßen als ein Gemisch von ebensoviel verschiedenen Körpern betrachtet werden, in welchen je ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom als Ursache der Drehung zur Geltung kommt.

Die allgemeine Gültigkeit dieses zuerst von van 't Hoff postulierten¹⁾, seitdem von Ph. A. Guye²⁾ und P. Walden³⁾ einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogenen und als einwandfrei anerkannten Prinzips, ist neuerdings durch die interessanten Untersuchungen von Rosanoff⁴⁾ und Patterson⁵⁾ in Frage gestellt worden. Ohne dieser, wie es scheint, noch nicht völlig geklärten Frage⁶⁾ an dieser Stelle näher zu treten, möchte ich nur bemerken, daß die von Rosanoff und Patterson hervorgehobene gegenseitige Beeinflussung der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome im Molekül, nach dem vorliegenden allerdings nur sehr dürftigen Tatsachenmaterial zu urteilen, nur relativ unbedeutende Abweichungen von einfachen additiven Verhältnissen zur Folge hat. Es wird deshalb wohl der Wahrheit nicht allzu sehr widersprechen, wenn wir das Prinzip der optischen Superposition dennoch als in erster Annäherung gültig betrachten werden.

Betrachten wir nun eine Substanz AB mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül, deren Partialdrehungen $+x$ und $-y$ entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Nach dem Obigen werden wir annehmen müssen, daß sich diese Drehungen für jeden gegebenen Lichtstrahl annähernd algebraisch summieren werden ($\alpha = x - y$). Machen wir ferner die Annahme, daß die beiden Partialdrehungen mit der Brechbarkeit der betreffenden Lichtstrahlen in verschiedenem Maße zunehmen (z. B. $\frac{x_F}{x_C} = K_I$ und $\frac{y_F}{y_C} = K_{II}$ in dem $K_I > K_{II}$), so ist es klar, daß wir ganz ähnliche Verhältnisse haben werden, wie bei einem Körperpaar, welches nach Biot, v. Wyß, Nasini und Gennari⁷⁾ u. a. anomale Rotationsdispersion aufweist (z. B. *d*-Campher und links drehendes, also *l*-Pinen haltendes Terpentinöl usw.).

1) Bl. [2] 23, 298 [1874], Lagerung der Atome im Raume, I. Aufl. [1877], S. 37.

2) C. r. 119, 953 [1894]; 120, 632 [1895]; 121, 827 [1895]; 122, 932 [1896].

3) Ph. Ch. 17, 721 [1895].

4) Ph. Ch. 56, 565 [1906].

5) Soc. 87, 40 [1905]; 89, 1884 [1906]; 91, 705 [1907]; vergl. Ph. A. Guye, Ph. Ch. 58, 659 [1907].

6) Vergl. van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, III. Aufl. [1908], S. 95 u. ff.

7) Vergl. das bereits zitierte Werk von H. Landolt.

Theoretisch läßt sich also in der Tat außer den von Biot und Cotton aufgefundenen Typen der anomalen Rotationsdispersion noch ein dritter voraussehen. Bei diesem letzteren liegt offenbar die Ursache der Anomalie in der (inneren) Superposition der entgegengesetzten optischen Effekte der einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche das in Frage stehende Molekül ausmachen, und ich möchte aus diesem Grunde für diesen neuen Typus die Bezeichnung: anomale Rotationsdispersion durch intramolekulare Superposition, oder kurzweg intramolekulare Dispersionsanomalie, für den von Biot entdeckten Typus dagegen die Bezeichnung: extramolekulare Dispersionsanomalie in Vorschlag bringen. Die beiden Typen stehen offenbar zueinander gewissermaßen in ähnlichen Verhältnissen wie ein Racement zu einer isomeren, durch innere Kompensation inaktiven Verbindung.

Wie leicht ersichtlich, lassen sich im Falle der intramolekularen Anomalie Dispersionskurven von ganz ähnlicher Form voraussehen, wie solche bereits mehrfach an verschiedenen Beispielen für den Fall der extramolekularen Anomalie beobachtet worden sind.

Ein wesentlicher Unterschied soll indessen hervorgehoben werden, welcher zwischen diesen beiden Fällen besteht.

Bei der extramolekularen Superposition wird die Anomalie in einem bestimmten Konzentrationsgebiet regelmäßig auftreten müssen, wogegen man bei der intramolekularen Superposition an die stöchiometrischen Verhältnisse, in welchen die das betreffende Molekül bildenden Radikale in Verbindung treten, angewiesen ist. Selbstverständlich ist es die Sache eines reinen Zufalls, wenn die absoluten Drehungswerte und die Dispersionsverhältnisse so ausfallen, daß die beiden sich addierenden Kurven eine typische anomale Dispersionskurve ergeben.

Um einen derartigen Fall verwirklichen zu können, schien es mir am geeignetsten, eine Reihe von Estern, Amiden usw. darzustellen, deren Komponenten verschiedene Dispersion und entgegengesetztes Drehungsvorzeichen aufweisen, und die erhaltenen Körper auf ihr optisches Verhalten zu untersuchen. Es kommt hierbei natürlich nicht darauf an, ob die beiden in Frage stehenden Substanzen nur je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, es ist aber wesentlich, daß ihre Dispersionskoeffizienten möglichst weit auseinander liegen.

Nach einigem Suchen ist es mir auch in der Tat geglückt, eine Kombination aufzufinden, welche zu einer anomal dispergierenden Substanz führte, und zwar konnte der Beweis erbracht werden, daß ein Fall intramolekularer Anomalie vorlag. Als Komponenten benutzte ich einerseits die von Reychler¹⁾ entdeckte und später be-

¹⁾ Bl. [3] 19, 120.

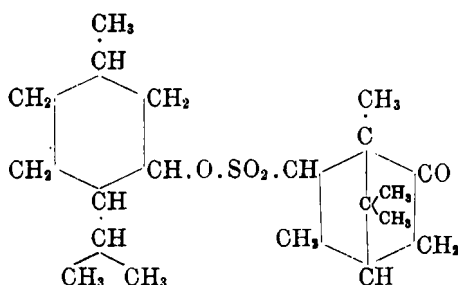
sonders von Armstrong und Lowry¹⁾ studierte β -Campher-sulfonsäure, andererseits das natürliche *l*-Menthol.

Durch vorläufige Versuche konnte festgestellt werden, daß

1) die aliphatischen ebenso wie die aromatischen Mentholester, welche ohne Ausnahme²⁾ nach links drehen, normale Dispersion aufweisen (und zwar bewegen sich die betreffenden Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ in den engen Grenzen 1.94—2.00);

2) daß die Ester der *d*- β -Camphersulfonsäure³⁾ nach rechts drehen und eine bedeutend stärkere Dispersion ($\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = \text{ca. } 2.4$) besitzen als die Mentylester inaktiver Säuren.

Der β -Campher-sulfonsäure-*l*-Menthylester



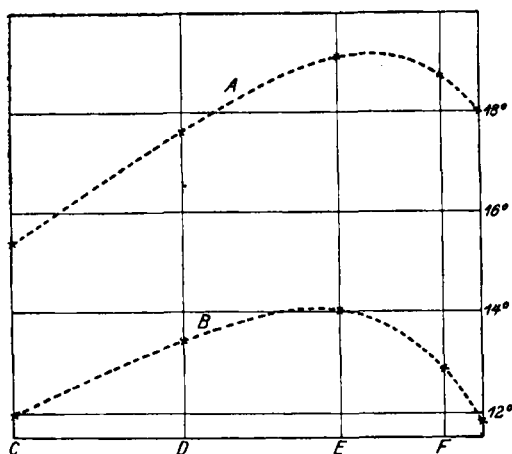
läßt sich unschwer aus dem Sulfochlorid der Reychlerschen Säure und *l*-Menthol am besten nach der Pyridinmethode (auch mit Hilfe des Natriummentholats) erhalten. Die schön krystallisierende Substanz zeigte schwache Linksdrehung und deutlich anomale Rotationsdispersion, wie es aus der folgenden Zusammenstellung und aus der Kurventabelle I ersichtlich ist (die obere Kurve A bezieht sich auf die Acetonlösung $C = 7.54$, die untere B auf die Toluollösung $C = 9.76$).

¹⁾ Soc. 81, 1441 [1902].

²⁾ Die betreffenden Messungen, deren Resultate an anderer Stelle publiziert werden sollen, beziehen sich natürlich auf Mentylester inaktiver Säuren.

³⁾ Hierbei werden wiederum Ester der Reychlerschen Säure mit inaktiven Alkoholen gemeint. Derartige Ester sind bereits für das gelbe Natriumlicht von S. R. Edminson und Th. P. Hilditch gelegentlich ihrer interessanten Studien über optische Aktivität (Soc. 97, 223 [1910]) gemessen worden.

Tafel I.



d,β-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester. Auf der Abszissenachse sind die Wellenlängen, auf der Ordinatenachse die Drehungswerte aufgetragen.

d,β-Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester ¹⁾.

Lösungsmittel Toluol; C = 9.76.

C	D	E	F	$\lambda = 472 \mu\mu$
[α] - 12.04°	- 13.45°	- 13.95°	- 12.86°	- 12.04°

Lösungsmittel Aceton; C = 7.54.

C	D	E	F	$\lambda = 472 \mu\mu$
[α] - 15.38°	- 17.57°	- 19.08°	- 18.73°	- 18.03°

Lösungsmittel Chloroform; C = 9.66.

C	D	E	F	$\lambda = 472 \mu\mu$	$\lambda = 457$
[α] - 17.87°	- 20.63°	- 22.92°	- 23.30°	- 22.76°	- 21.46°

¹⁾ Die sämtlichen Messungen sind bei 20° ausgeführt worden und beziehen sich auf die Fraunhofer-Linien: C (656), D (589), E (527), F (486 $\mu\mu$) und ferner auf die Wellenlängen 472 und (bei der Chloroformlösung) 457 $\mu\mu$. Die Berechnung geschah nach der üblichen Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$, in welcher α den beobachteten Drehungswinkel, l die Länge der Beobachtungsröhre in Dezimetern und C die Volumenkonzentration bedeutet.

Die numerischen Werte des Drehungsvermögens ebenso wie die Dispersion werden durch die Natur des Lösungsmittels stark beeinflusst, was ebenfalls für anomale Dispersion charakteristisch ist. Der allgemeine Typus der Kurven ist dagegen von dem Lösungsmittel unabhängig.

In Anbetracht der normalen Dispersion der übrigen Menthyl- bzw. *d*- β -Camphersulfonsäureestern, sind wir berechtigt, den Schluß zu ziehen, daß wir hier höchstwahrscheinlich mit einem Fall intramolekularer Dispersionsanomalie zu tun haben. Um indessen die vorliegenden Verhältnisse in möglichst scharfer Weise hervortreten zu lassen, habe ich noch zum Vergleich den *l*-Menthylester der *l*- β -Camphersulfonsäure, also des Antipoden der *d*-Reychler'schen Säure, hergestellt und auf sein optisches Verhalten geprüft. Der Ester erwies sich als stark linksdrehend und zeigte vollkommen normale Rotationsdispersion. Sein Dispersionskoeffizient $-\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2.12$ liegt, wie zu erwarten, in der Mitte zwischen den entsprechenden Werten für die Mentholester einerseits und die β -Camphersulfonsäureester andererseits (vergl. Kurventabelle II, S. 2029)¹⁾.

l- β -Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester.

Lösungsmittel Toluol; C = 9.70.

	C	D	E	F	$\lambda = 472 \mu\mu$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
[α]	-57.9°	-74.7°	-98.3°	-122.0°	-131.3°	2.11

Lösungsmittel Aceton; C = 11.05.

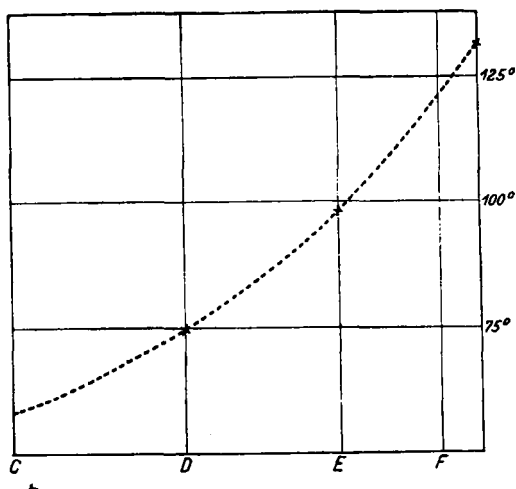
	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
[α]	-57.3°	-74.1°	-97.8	-121.4°	2.12

Auch werden hier weder die absoluten Drehungswerte, noch die Dispersion von der Natur des gewählten Lösungsmittels in merklicher Weise beeinflusst.

Aus dem Vergleich der beiden stereoisomeren Ester erhellt es somit zur Evidenz, daß die beim *d*- β -Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester auftretende Anomalie tatsächlich einer teilweisen Kompensation der Partialdrehungen in seinem Molekül zu verdanken ist; denn ist die Möglichkeit einer derartigen Kompensation ausgeschlossen, so bleibt die Anomalie gleicherweise aus.

¹⁾ Die Kurventabelle bezieht sich auf die Toluollösung.

Tafel II.



α, β -Camphersulfonsäure-*l*-Menthylester (Lösungsmittel Toluol).

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, die intramolekulare anomale Dispersion an anderen Beispielen zu verfolgen und zugleich die Mannigfaltigkeit der hierbei möglichen Fälle näher zu studieren. Vor allem sollen aber neue Versuche zeigen, in welchen Grenzen man hierbei die Richtigkeit des Prinzips der optischen Superposition anzunehmen berechtigt ist.

Zum Schluß sei mir noch die folgende Bemerkung gestattet. Die beiden Typen der anomalen Rotationsdispersion — die extra- und die intramolekulare Anomalie — verdanken ihren Ursprung dem Umstande, daß es überhaupt aktive Körper bezw. imaginäre Partialdrehungen mit verschiedener Dispersion geben kann. Nun ist es aber sehr wahrscheinlich, daß wenigstens verhältnismäßig größere Unterschiede in der Dispersion mit dem Vorhandensein selektiver Absorption in benachbarten unsichtbaren Spektralregionen bei den betreffenden Substanzen in kausalem Zusammenhang stehen, wie solches vor kurzem für den Fall des Camphers von mir ausgesprochen¹⁾ und gleichzeitig von E. Darmois²⁾ auf experimentellem Wege bewiesen worden ist.

¹⁾ L. Tschugaeff, Ph. Ch. 76, 469 [1911].

²⁾ E. Darmois, Thèse, Paris 1910. Darmois hat nämlich feststellen können, daß die Dispersionskurve des Camphers im Ultraviolett durch ein Maximum geht. Die hohe Dispersion dieser Verbindung entspricht somit dem Anfang einer anomalen Dispersionskurve.

Nehmen wir nun aber diesen Standpunkt an, so erwächst von selbst die Frage, ob in dem von Cotton entdeckten Typus der anomalen Rotationsdispersion nicht etwa ein Grundtypus vorliegt, und ob man nicht die beiden anderen Typen als sekundäre Unregelmäßigkeiten in der allgemeinen Dispersionskurve zu betrachten hat.

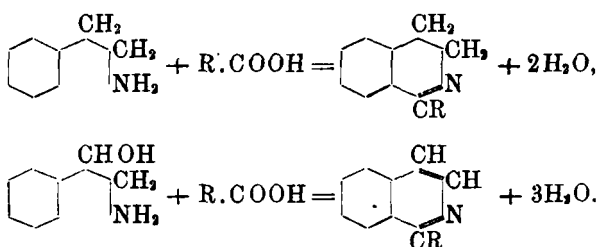
St. Petersburg, Ende Mai 1911.

264. Amé Pictet und Theod. Spengler:

Über die Bildung von Isochinolin-derivaten durch Einwirkung von Methylal auf Phenyl-äthylamin, Phenyl-alanin und Tyrosin.

(Eingegangen am 20. Juni 1911.)

Die zwei bis jetzt zur Synthese von Opiumalkaloiden benutzten Methoden von Bischler und Napieralski und von Pictet und Gams beruhen auf der Kondensation von substituierten ω -Phenyl-äthyl-aminen mit organischen Säuren. Beide führen, unter Austritt von 2 resp. 3 Molekülen Wasser zu Isochinolinen, welche im Pyridinkerne ungesättigt sind:



Nun sind aber bekanntlich die meisten natürlichen Alkaloide dieser Gruppe Derivate eines im Pyridinkerne vollständig hydrierten Isochinolins. Bei Anwendung obiger Verfahren zu ihrer synthetischen Darstellung ist es also notwendig, das zuerst erhaltene Kondensationsprodukt einer nachfolgenden Hydrierung zu unterziehen, was in gewissen Fällen (siehe die folgende Abhandlung) mit Schwierigkeiten verknüpft sein dürfte.

Es war also wünschenswert, ein Verfahren zu finden, welches zur direkten Bildung von Tetrahydro-isochinolinen führen konnte. Dieses Ziel schien uns dadurch erreichbar, daß man in der Bischler-