

Gesetze der einfachen Beziehungen ein ganz exakter Ausdruck der herrschenden Gesetzmässigkeit. Sie lässt sich aber für die Kohlehydrate einfacher auf folgende Weise ausdrücken: Das molekulare Drehungsvermögen $\frac{m(\alpha)_D}{100}$ ist für die Kohlehydrate und deren Verbindungen ein einfaches Multiplum einer gemeinschaftlichen Constanten = 19.0, und das Gesetz ist exakt für $c = \frac{1}{\infty}$.

535. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate.

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gruppierung der Kohlehydrate und ihrer Verbindungen nach dem optischen Drehungsvermögen. Bedeutung und Anwendung des Gesetzes der einfachen Beziehungen.

In meiner vorigen Mittheilung habe ich gezeigt, dass das optische Drehungsvermögen der drei am genauesten untersuchten Kohlehydrate Dextrose, Milchzucker und Rohrzucker, wenn es auf das Molekül anstatt wie gewöhnlich auf die Einheit der fraglichen Verbindung bezogen wird, einem sehr einfachen Gesetze folgen, indem das Produkt des specifischen Drehungsvermögens $(\alpha)_D$ mit der Molekülgrösse ein einfaches Multiplum der gemeinschaftlichen Constante 19.00 ist, und Krecke's molekulares Drehungsvermögen $\frac{\text{Mol.}}{100} \times (\alpha)_D$ bietet dann natürlich dieselbe Regelmässigkeit dar. Ich habe ferner gezeigt, dass dieses Gesetz der einfachen Beziehungen, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen nur annähernd Gültigkeit hat, ein reines und einfaches Naturgesetz wird, wenn man die Concentration bis in die Nähe von $c = 0$ hinabbringt. Dieses einfache Verhältniss ist ein specieller Fall der von Krecke aufgestellten Gesetze der einfachen Beziehungen, die er in Archives Neerlandaises 6 (1871) aufgestellt hat, und die im Journal für praktische Chemie (II), Bd. 5, p. 6 auf folgende Weise wiedergegeben werden:

1) Wenn ein optisch aktiver Körper mit einem optisch inaktiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert, oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

2) Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.

Diese Gesetze, denen Krecke zu grosse Allgemeingültigkeit gegeben hat, wenigstens was Concentration und Temperatur angeht, hat dieser nur auf eine sehr unvollkommene Weise bestätigen können, was zum Theil in dem damaligen Mangel an genau bestimmten Grössen seinen Grund hat, doch aber auch davon herrührt, dass er die genannten Schwankungen nicht hinlänglich berücksichtigt hat und ausserdem mit der Wahl der Constante nicht glücklich inspirirt gewesen ist. Es war daher leicht, dem Gesetze der einfachen Beziehungen jeden Werth abzusprechen.¹⁾

Mit der rechten Wahl der Constante ist das Gesetz der einfachen Beziehungen sehr leicht zu bestätigen, und ich habe ausser den 3 genannten Kohlehydraten etwa 50 Kohlehydrate und deren Verbindungen in einer Tabelle zusammengestellt, woraus die Richtigkeit des Gesetzes hinlänglich hervorgeht. Es erschien aber aus den Resultaten, dass die Mittelzahl der Werthe, welche von $(\alpha)_j$ durch Multiplication mit einem der üblichen Faktoren 0.9034 berechnet war, zu hoch waren, und zwar 19.37 als Mittel von 25 Zahlen, während 21 Zahlen, die durch direkte Beobachtung von $(\alpha)_n$ gewonnen waren, das Mittel 19.05 gaben. Der Faktor ist demnach mit $\frac{19.05}{19.37}$ zu multipliciren, was zufälliger Weise das folgende, einfache Verhältniss giebt:

$$\frac{0.9034 \times 1905}{1937} = 0.8885 = \frac{8}{9}.$$

Aus diesen Berechnungen geht somit hervor, da man annehmen kann, dass die Versuchsbedingungen einige zwanzig Zahlen auf beiden Seiten im Mittel ungefähr gleich sind, dass für die Kohlehydrate und deren Verbindungen das Verhältniss $\frac{(\alpha)_j}{(\alpha)_n} = \frac{9}{8}$ ist.

Durch diese Correktion habe ich eine sehr grosse Uebereinstimmung erreicht, wie es aus der in der nächsten Mittheilung erscheinenden Tabelle hervorgehen wird. Aus den Bestimmungen bei verschiedener Concentration habe ich die schwächsten Lösungen gewählt, doch ist die Gesetzmässigkeit bei den Schwefelsäureverbindungen auch bei mittlerer Concentration sehr bemerkenswerth. Dieses ist namentlich der Fall bei den von Claesson dargestellten Derivaten, wo dieser das Drehungsvermögen der Verbindung direkt in der Chlorschwefelsäure bestimmt hat, indem das Mittel der auf diese Weise gemachten Bestimmungen die Constante 19.05 ergibt, während für die aus wässriger Lösung bestimmten Werthe eine etwas höhere Zahl für die Constante berechnet wird. Es deutet dieses auf ein Verhalten,

¹⁾ Hesse, Ann. Chem. Pharm.

welches, wenn es sich allgemein gültig zeigen wird, von sowohl praktischer wie theoretischer Bedeutung sein wird. Es scheint, als ob ein Kohlehydrat, oder die Verbindung eines solchen, in der Flüssigkeit, worin sie dargestellt ist, das normale molekulare Brechungsvermögen zeigt. Wenn diese Vermuthung sich bestätigen sollte, würde die optische Untersuchung der Kohlehydrate in vielen Fällen eine ausserordentlich einfache werden (Glycosen z. B. liessen sich dann direkt in der zu ihrer Darstellung verwendeten sauren Lösung mit Genauigkeit optisch untersuchen), und ein solches Verhalten würde die Bedeutung der Concentration zu den feineren und wenig untersuchten chemischen Vorgängen hinführen. Es könnten dann die zwei Fälle, in denen das Gesetz der einfachen Beziehungen sich als exakt erweist, auf eine Ursache hinabgeführt werden, eine Wirkung des Ueberschusses. Eine Beobachtung, die in dieselbe Richtung zeigt, ist das Verhalten des von mir dargestellten Holzgummi in alkalischen Lösungen. Das Holzgummi wird aus dem Holze durch Einwirkung von Natron in Lösung gebracht, vielleicht durch eine Art Verseifung, denn es ist nicht als in kochendem Wasser lösliches Kohlehydrat im Holze zugegen — und diese Verbindung giebt als Mittelzahl einer grösseren Anzahl von Bestimmungen mit theils wässrigen Lösungen des Gummisalzes (mit etwa 4 pCt. Asche), theils Lösungen in verdünnter Natronlauge die Constante 19.05.

Die Bedeutung und Anwendung des Gesetzes der einfachen Beziehungen ist eine ausserordentlich grosse, und die unten angeführten Resultate sind nur Beispiele der vielen Beobachtungen, die bei Anwendung des Gesetzes gleich bei der Hand sind. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens, welches jetzt eine constante Eigenschaft der Verbindung wird, ist weit leichter geworden, indem man sich der Wahrheit um so mehr nähert, je dünnere Lösungen man verwendet (man ist früher der entgegengesetzten Meinung gewesen), wenn man nur eine hinlängliche Anzahl von Observationen hat. Die optische Untersuchung schwer- und leichtlöslicher Substanzen bietet dieselbe Genauigkeit. Das Gesetz zeigt uns ferner, wie wir die älteren Bestimmungen kritisiren und die wahren Formeln der Verbindungen ermitteln können.

Von allgemeiner Bedeutung ist die folgende Zusammenstellung der Faktoren, indem diese für jede Verbindung eine Gemeinsamkeit zeigt.

Dextrose zeigt von allen die einfachsten Zahlenverhältnisse, indem die Faktoren 5, 10 und 20 sind. Es scheint demnach auch hier eine Bestrebung nach den einfachen Verhältnissen zu sein, indem dieses Kohlehydrat aus vielen der anderen durch verschiedene Einwirkungen entsteht.

Milchzucker zeigt die Zahlen (3), 5, 8, 10, 12, 18, 32, Rohrzucker 6, 10 und 14, Zahlen, welche in einem ziemlich complicirten Verhältniss zu einander stehen, was die Schwierigkeit der Synthese des Rohrzuckers andeutet. Die Oktacetyldiglycose, welche von Demole behufs der Lösung dieser Aufgabe dargestellt ist, gehört noch zu der Glycosereihe, denn das molekulare Drehungsvermögen ist 20×18.5 , während der Oktacetylsaccharose die Zahl 14×18.6 zukommt. Die Zahlen geben aber Andeutungen in dieser Richtung. Galactose und Lactoglycose, woraus Demole den künstlichen Oktacetylmilchzucker dargestellt hat, entsprechen nämlich die Zahlen 12 und 18, die sich in der Milchzuckerreihe finden. Inulin und Holzgummi finden sich in einer Reihe von Modificationen mit den Zahlen für Inulin 3, 4, 5, 6, 7, 11 und für Holzgummi 5, 6, 7. Zwischen den Zahlen für Dextrin, Maltose und Dextrose herrscht das einfache Verhältniss $16 + 24 = 2 \times 20$.

Indem ich mich in dieser Mittheilung auf die angeführten Data beschränke, werde ich nächstens eine vollständige Tabelle über die Kohlehydrate und deren Verbindungen mittheilen und viele interessante Consequenzen des Gesetzes der einfachen Beziehungen mittheilen.

Kopenhagen, den 5. December 1880.

536. Th. Thomsen: Ueber Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen. Allgemeine Gültigkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen.

(Eingegangen am 13. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der werthvollen Arbeit von P. Claesson über Aetherschwefelsäuren (Journ. f. pr. Chemie (II) Bd. 20, p. 1) findet man unter anderen optischen Bestimmungen auch drei von Mannitderivaten, nämlich von der Hexaschwefelsäure, dem Calciumsalz derselben und von der Tetraschwefelsäure, als Baryumsalz untersucht. Es geht aus den Bestimmungen des Drehungsvermögens der beiden Mannitderivate hervor, dass auch diese Grössen unter sich in einem einfachen Zahlenverhältnisse stehen. Man hat nämlich:

	Mol.	$(\alpha)_D$	$\frac{M. (\alpha)_D}{100}$
Tetraschwefelsäure (Ba-Salz)	502	9.15 ⁰	45.93
Hexaschwefelsäure	662	24.10 ⁰	159.5
do. (Ca-Salz)	662	25.10 ⁰	166.2.

Die oben berechneten Werthe des molekularen Drehungsvermögens $\frac{M. (\alpha)_D}{100}$ verhalten sich ungefähr wie 2 : 7. Wählt man aber diejenige