

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

Diese 5 Verbindungen zeigen molekulare Drehungswinkel, die sich wie die Zahlen

$$4 : 5 : 6 : 12 : 16$$

verhalten; man hat nämlich:

$$\begin{aligned} 33.4 &= 4 \cdot 8.35 \\ 41.2 &= 5 \cdot 8.24 \\ 51.0 &= 6 \cdot 8.50 \\ 101.2 &= 12 \cdot 8.43 \\ 134.85 &= 16 \cdot 8.43. \end{aligned}$$

Der mittlere Werth der neuen Constante ist somit 8.4. Vergleicht man diesen mit der Zahl 3.8, welche für nichtamidartige Verbindungen gilt, zeigen die beiden Zahlen ungefähr das Verhältniss 9 : 4.

Der genaue Werth von $\frac{3.8 \times 9}{4}$ ist 8.55, und ich werde vorläufig, bis genauere Bestimmungen des Drehungsvermögens unter normalen Bedingungen (starker Verdünnung) vorliegen, diese Zahl als die Constante der Alkoholamide ansehen.

Allein auch die erstgenannten Verbindungen, deren molekulares Drehungsvermögen mit 3.8 theilbar sind, haben einen gemeinschaftlichen Charakter. Sie sind alle Alkohole, das heisst, sie enthalten alle eine oder mehrere Hydroxylgruppen an Alkoholradikale gebunden. Sehr deutlich tritt dieses in den Reihen der polyvalenten Säuren hervor. So ist z. B. die Bernsteinsäure inaktiv, während sowohl die Aepfelsäure als die Weinsäuren Drehungsvermögen besitzen können. Ueberhaupt wird man finden, wenn man die Reihe der aktiven Verbindungen durchläuft, wie sie in Landolt's „optisches Drehungsvermögen“ nach van't Hoff aufgestellt ist, dass alle die Verbindungen, welche in wässriger Lösung Drehungsvermögen gezeigt haben, entweder Alkoholamide oder Alkohole sind. Es ist dieses also wahrscheinlich eine Bedingung, wiewohl nicht die einzige.

Während man früher der Meinung gewesen ist, dass die modificirende Einwirkung inaktiver Substanzen auf aktive sich in einer Subtraktion zeige, wird es aus vielen Beispielen, die ich in einer folgenden Abhandlung anführen werde, klar, dass eine Multiplication (oder Division) stattfindet. Dieses ermöglicht eine systematische Zusammenstellung der optisch aktiven Verbindungen nach ihrem molekularen Drehungsvermögen, indem man das grösste Submultiplum der am letzten gefundenen Constanten 3.8 und 8.55

$$\frac{3.8}{4} = \frac{8.55}{9} = 0.95$$

als die einfachste Constante wählt. Man kann dann die oben besprochenen Verbindungen in folgender Weise aufstellen:

$$0.95 \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{4} \text{ Alkohole} \\ \mathbf{9} \text{ Alkoholamide} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \mathbf{2} \text{ (Weinsäure? u. s. w.)} \\ \mathbf{5} \text{ Kohlehydrate} \\ \mathbf{6} \text{ Mannitderivate. Viele Alkaloide.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{5} \text{ Dextrose} \\ \mathbf{6} \text{ Rohrzucker u. s. w.} \end{array} \right.$$

Die Constante **0.95** gehört also der ganzen „Classe“ von Verbindungen; die hervorgehobenen Zahlen (**4** und **9**) geben die „Familien“, die weniger hervorgehobenen Zahlen (**2**, **5**, **6**) die „Gattungen“ an, während die kleinsten Zahlen die „Arten“ und „Varietäten“ bezeichnen.

Es ist auffallend, dass die Faktoren der Gattungen der Kohlehydrate und Mannitderivate eben der Anzahl von Alkoholhydroxylen entsprechen und das Entsprechende ist mit den angeführten Amidverbindungen der Fall, indem sie alle den Faktor 1 haben und auch alle nur eine Amidgruppe an Alkoholradicale gebunden haben. Zu den Amidverbindungen gehören vielleicht als eine andere Gattung die Eiweissstoffe, deren Molekularformel es wohl nach dem oben Entwickelten nicht sehr schwierig sein wird zu bestimmen, und wenn die eben berührte Identität der Faktoren mit der Anzahl resp. der Alkohol- und Amidgruppen sich als gesetzmässig zeigt, wird es wohl auch möglich werden, die Anzahl von Amidgruppen in dem Eiweissmolekül zu finden. Es ist natürlich der Fall nicht ausgeschlossen, dass Alkohol- und Amidgruppen zusammen aktiv auftreten können, was freilich die Aufgabe compliciren würde.

In der Reihe der Kohlehydrate habe ich gezeigt, wie die laufenden Faktoren den verschiedenen Kohlehydraten und deren Modificationen entsprechen. In der Reihe der Albuminstoffe ist dasselbe der Fall, das Gesetz der Multipla tritt hier bei dem ersten Anblick deutlich hervor, und es wird die Auffindung des Faktors, welcher die „Gattung“ bestimmt, hierdurch bedeutend erleichtert. Ich werde später zeigen, wie auch die inaktiven Stoffe, so wie Säuren, organische und anorganische, ja selbst die Metalle auf die Grössen des molekularen Drehungsvermögens ihren multiplicirenden Einfluss ausüben.

Kopenhagen, den 10. December 1880.

537. J. V. Janowsky: Ueber optische Constanten.

[Mittheilung aus dem analyt. Laborat. der k. k. höheren Staatsgewerbeschule.]
(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Arbeit über chemische Constanten, die ich in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Jahrgang 1878, 1880 — I. und II. Folge) veröffentlichte, habe ich unter Anderem