

### 37. Th. Thomsen: Die Kohlehydrate und ihre Derivate, durch das molekulare Drehungsvermögen beleuchtet.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der in meiner vorigen Mittheilung (diese Berichte XIV, 135) gegebenen tabellarischen Zusammenstellung der Kohlehydrate und ihrer Derivate nach dem molekularen Drehungsvermögen geht es hervor, dass viele dieser in mehreren Modificationen auftreten, welchen die verschiedenen Faktoren entsprechen. Wir finden ein solches Verhältniss bei Dextrose, Milchzucker, Amylum, Dextrin, Holzgummi und Inulin; für die zwei erstgenannten in der sogenannten „Birotaion“ und „Halbrotaion“<sup>1)</sup>, Worte, die zwar für die Dextrose passen, deren Molekularrotation durch die Zahlen  $95 = 5 \times 19$  und  $190 = 10 \times 19$  ausgedrückt wird, für Milchzucker aber, dessen Faktoren 6, 10 und 16 sind, das wirkliche Verhalten gar nicht bezeichnen.

Die Dextrose ist unter den näher untersuchten Kohlehydraten dasjenige, welches auch in den Derivaten die einfachsten Verhältnisse darbietet (Birotaion und Quadrirotation, durch die Zahlen 5, 10 und 20 bezeichnet), und es ist interessant, dass viele der übrigen Kohlehydrate Neigung zeigen, in diese einfache Reihe hinüberzugehen. Es ist dieses mit Dextrin (14, 15, 16), Amylum (14, 16) und Maltose (24) der Fall, und ein ähnliches Verhalten treffen wir bei der Arabin-säure (16), welche mit verdünnten Säuren gekocht Arabinose (10) liefert.

Der Milchzucker ist in Modificationen mit den Faktoren 6, 10 und 16 bekannt, während seinen Derivaten die Zahlen 10, 12 und 32 entsprechen (welche letzte hohe Zahl noch verdoppelt wird, wenn man es auf  $C_{12}$  bezieht). Die für Laktoglykose und Galaktose gefundene Molekularrotation  $6 \times 18.8$  und  $9 \times 18.6$  spricht für die Richtigkeit der Angabe Fudakowski's<sup>2)</sup>, und der Faktor 9 für die Galaktose stimmt mit dem Faktor 18, welcher für das Galaktosetetraschwefelsäurechlorid Claësson's gefunden ist (s. unten); es geht aber ferner aus der Zahl 6 der Laktoglykose hervor, dass diese Zuckerart mit der Dextrose nicht identisch ist. Bekanntlich hat Demole<sup>3)</sup> aus dem durch die Umbildung des Milchzuckers durch verdünnte Säure gewonnenen Gemisch aus Galaktose und Laktoglykose den Oktocetyl-milchzucker dargestellt; eine derartige Synthese des Milchzuckers auf Galaktose und Dextrose würde sich aber nach dem oben Entwickelten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1922.

<sup>2)</sup> Hoppe-Seyler's med.-chem. Untersuchungen S. 164 (1866).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1935.

wahrscheinlich nicht bewerkstelligen lassen, was übrigens auch Demole in der citirten Mittheilung andeutet.

Dem Rohrzucker und seinen Derivaten entsprechen die Zahlen (10) 12 und 14. Die von Schützenberger<sup>1)</sup> durch Condensation zweier Glykosemoleküle dargestellte Oktacetylverbindung, welche dieser als ein Rohrzuckerderivat deutet, ist nach Demole's Bestimmung (l. c.) das Diglykoseoktacetat; die Molekularrotation dieser Verbindung ist  $20 \times 19$ , und sie gehört somit noch der Dextrosereihe. Dasselbe ist wahrscheinlich auch mit dem aus Rohrzucker dargestellten Tetraschwefelsäurechlorid der Fall, indem man wohl annehmen muss, dass hier eine Invertzuckerbildung stattgefunden hat; die Molekularrotation ist hier  $10 \times 19$  (oder auf die Verbindung  $C_{12}$  bezogen  $20 \times 19$ ).

Während wir für Amylum die Faktoren 14 oder 16 finden, je nach der Natur des Lösungsmittels (Alkali oder Wasser), entsprechen dem Dextrin in wässriger Lösung die Zahlen 14, 15 und 16. Ob auch jetzt viele Chemiker mit O'Sullivan geneigt sein können, nur ein Dextrin anzunehmen (mol. R =  $16 \times 19$ ), ist es doch bei der Genauigkeit, mit welcher die von Bondonneau<sup>2)</sup> dargestellten Dextrine dem Gesetze der einfachen Beziehungen gehorchen, schwierig, sie nicht als wirklich chemische Individuen zu betrachten. Man findet nämlich:

|                  | $(\alpha)_D$ | $\frac{(\alpha)_D \cdot m}{101}$ |
|------------------|--------------|----------------------------------|
| Dextrin $\alpha$ | + 186        | 302 = 16 18.9                    |
| - $\beta$        | + 176        | 285 = 15 19.0                    |
| - $\gamma$       | + 164.2      | 266 = 14 19.0                    |

Die Zahlen 4, 5, 6 (und 11?) für das Inulin erklären den Streit über die Rotationsverhältnisse dieser Verbindung. Verschiedene Experimentatoren haben mit verschiedenen Modificationen gearbeitet, und dass Lescoeur und Morelle<sup>3)</sup> für Inulin aus verschiedener Herkunft dasselbe Drehungsvermögen gefunden haben, muss wahrscheinlich davon herrühren, dass das Inulin in der warmen concentrirten Lösung immer in dieselbe Modification (6) übergegangen ist. Mit Schützenberger<sup>4)</sup> habe ich die Inulinformel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  gewählt, und die ungleichen Ziffern unter den Faktoren zeigen die Nothwendigkeit dieser Verdoppelung der Formel.

Das Holzgummi findet sich in verschiedenen Modificationen in verschiedenen Hölzern. Aus Birke, Buche und Birnenholz dargestellt, hat es die Molekularrotation  $7 \times 19$ , aus Eschen- und Weidenholz

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [4] 21, p. 235.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 81, 1210.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 87, 216.

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [4] 21, p. 235.

habe ich eine Modification mit der Molekularrotation  $5 \times 19$  dargestellt, und wenn die erste Modification bei  $100^\circ$  getrocknet wird, nimmt das Drehungsvermögen ab, indem wahrscheinlich eine dritte Modification (6) gebildet wird, welche doch in alkalischer Lösung nach einiger Zeit das frühere Drehungsvermögen wieder erreicht.

Die Glykoside, Salicin und Papulin (10) enthalten die Dextrose negativ birotirend. Man sieht aus diesem Beispiele, wie aus mehreren anderen, dass die Drehungsrichtung für die Beurtheilung der Verwandtschaftsverhältnisse chemischer Verbindungen von geringerer Bedeutung ist, als die Zahlenverhältnisse; und ferner, dass „birotirende“ Modificationen nicht immer optisch instabil sind<sup>1)</sup>.

Eine nähere Betrachtung der von Claësson<sup>2)</sup> dargestellten Tetraschwefelsäurechloride, welche gemeinschaftliche Zusammensetzung, aber verschiedenes Drehungsvermögen besitzen, wird zeigen, dass die optischen Bestimmungen vorzüglich geeignet sind, die Natur dieser Verbindungen und ihrer Mutterstoffe zu beleuchten. Wie schon früher besprochen, stimmen die gefundenen Drehungen grösstentheils sehr gut mit dem Gesetze der einfachen Beziehungen überein, und es ist daher kein Grund vorhanden mit Claësson grössere Abweichungen zu vermuthen, welche von Observationsfehlern oder Decomposition der Lösungen herrühren sollten. Für die aus Cellulose dargestellte Verbindung findet Claësson  $(\alpha)_D = 60.2$ , während das specifische Drehungsvermögen für die aus Dextrose, Dextrin und Amylum dargestellte Isomere 71.5 — 73.1 ist, und die Molekularrotation berechnet sich aus diesen Grössen beziehungsweise zu  $16 \times 19.5$  und  $20 \times 18.7$ . Es giebt also einen ausgeprägten Unterschied zwischen den besprochenen Verbindungen, und der Cellulose entspricht ein eigenes Derivat mit der Molekularrotation  $16 \times 19$ . — Aus Inulin hat Claësson ein Derivat mit der Molekularrotation  $3 \times 19.5$  dargestellt. Wenn wir diese Grösse mit den für das Inulin selbst gefundenen vergleichen wollen, wählt man am natürlichsten die Inulinmodification, in welche die anderen nach den Bestimmungen von Lescoeur und Morelle (l. c.) übergeführt werden, und der die Zahl 6 entspricht. Berechnet man die Molekularrotation des Derivats auf dieselbe Kohlenstoffmenge  $C_{12}$ , erhalten wir denselben numerischen Werth 6, und es ist nur eine „Invertirung“ in einfachster Form geschehen, d. h. eine Aenderung der Drehungsrichtung. (Alle die von Claësson dargestellten Verbindungen sind rechtsdrehend.) Dass man hier eine Levuloseverbindung haben sollte, ist nicht sehr wahrscheinlich; dem Rohzuckerderivat, in dessen Faktor man ebensowohl eine Zahl der Levulose erwarten kann, entspricht

<sup>1)</sup> Vgl. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 176, 116.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] 20, p. 1.

die Zahl 10 (oder für  $C_{12}$ , 20), und diese Verbindung scheint somit der Dextrosereihe anzugehören. Es deutet dieses darauf, dass auch die Levulose der Dextrosereihe angehört, und dass diese Zuckerart, welche sich von den übrigen Kohlehydraten durch die grosse Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Temperatur unterscheidet, ihr normales Drehungsvermögen in der Nähe der Kochtemperatur hat, wo es bekanntlich demjenigen der Dextrose numerisch gleich und wo der Invertzucker somit factisch inaktiv ist. — Von Milchzuckerderivaten hat Claësson zwei untersucht, denen zwei verschiedene Werthe des Drehungsvermögens gehören. Eine Lösung von Milchzucker in Chlorschwefelsäure direkt in dem Polarimeter untersucht, hat die Molekularrotation  $32 \times 19$  gegeben; das aus der Lösung auskrystallisirende Tetrachwefelsäurechlorid hat aber eine Molekularrotation von nur  $18 \times 19$  gezeigt. Die Molekularrotation der Galaktose ist aber  $9 \times 19$  und die auskrystallisirende Verbindung daher wahrscheinlich das Galaktosetetrachwefelsäurechlorid, obgleich es mit Wasser gekocht ein Drehungsvermögen gezeigt hat, welches von demjenigen der Dextrose nur um 4 pCt. abweicht. Wenn man mit Claësson annehmen wollte, dass die besprochene Verbindung das Dextrosederivat sei, müsste man einen Fehler von 10 pCt. in der optischen Bestimmung annehmen (18 statt 20), welche Voraussetzung aber ganz unbegründet ist bei einer Arbeit, deren experimentelle Genauigkeit aus den Resultaten der vielen optischen Bestimmungen hinlänglich hervorgeht. Die von Claësson ausgeführte Berechnung des specifischen Drehungsvermögens seines „Galaktosederivats“ stimmt deshalb auch mit dem Gesetze der einfachen Beziehungen nicht überein. Er findet nämlich

$$(\alpha)_D = +163.1^\circ, \text{ und man hat also}$$

$$\frac{(\alpha)_D \cdot m}{100} = 846 = 44.5 \times 19.$$

Unter den übrigen in der Tabelle zusammengestellten Verbindungen werde ich noch das Saccharin, die Mycose und die Trehalose berühren. Das von Peligot<sup>1)</sup> entdeckte Saccharin sollte nach seiner Angabe mit dem Rohrzucker isomer sein. Mit dem von Peligot selbst und später von Scheibler<sup>2)</sup> gefundenen Drehungsvermögen würde diese Voraussetzung zu der Molekularrotation  $318 = 16 \times 19.9$  oder  $17 \times 18.7$  führen, und die Stellung des Saccharins war somit zweifelhaft. Scheibler hat aber (l. c.) aus sechs übereinstimmenden Analysen die Formel  $C_8H_{10}O_5$  berechnet, und die hieraus berechnete Molekularrotation ist  $152 = 8 \times 19.0$ . — Im Jahre 1857 wurden ungefähr gleichzeitig von Berthelot und Mitscherlich die zwei iso-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 89, 918; 90, 1141.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2212.

meren Zuckerarten Trehalose und Mycose entdeckt, welche Berthelot<sup>1)</sup> als identisch betrachtet. Die optischen Untersuchungen der genannten Forscher führen aber zu der Molekularrotation beziehungsweise  $36 \times 19$  und  $30 \times 19$ , welche Werthe sich wie 6:5 verhalten. Beide Namen sind deshalb zu behalten.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 20. Januar 1881.

### 38. O. Wallach und Iwan Kamenski: Ueber amidinartige Basen aus zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Wir haben vor einiger Zeit<sup>2)</sup> mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf camphersaures Aethylamin in reichlicher Quantität eine flüssige, chlorfreie, sauerstoffhaltige, zwischen  $284-286^{\circ}$  unzersetzt siedende Base entsteht. Das schön krystallisirende Platinsalz derselben gab bei der Analyse gut übereinstimmende Zahlen, aus denen sich für die Base die Formel  $C_{14}H_{24}N_2O$  mit Sicherheit berechnen liess, während die Analyse der freien Base für diese Formel nicht ausreichend stimmende Werthe lieferte. Wir haben den Grund für die letztere Thatsache von vorn herein in einer der freien Base anhaftenden Verunreinigung gesucht und es gelang uns auch bald zu finden, dass diese Verunreinigung durch das Vorhandensein eines nichtbasischen Körpers bedingt werde, welcher einen der Base naheliegenden Siedepunkt hat.

Um diese Beimengung abzuscheiden, wurde die durch Rektification gereinigte Base in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet. Dadurch wird das chlorwasserstoffsäure Salz der Base als weisse, krystallinische Masse gefällt und der die Base begleitende Fremdkörper bleibt in Lösung.

Aus dem auf diese Weise abgeschiedenen Chlorhydrat wurde die Base wieder in Freiheit gesetzt. Die in üblicher Weise getrocknete und rektificirte Verbindung zeigte sich in ihrer physikalischen Beschaffenheit so gut wie unverändert, siedete constant zwischen  $285-286^{\circ}$  und zeigte alle früher schon beschriebenen Eigenschaften: die Analyse dieses Produkts ergab aber nun völlig befriedigend stimmende Zahlen.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [5] 12, p. 437.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 520.