

Wie man sieht, liegt die Frage keineswegs so einfach wie Nölting und Kohn annehmen; vielmehr bedarf dieselbe einer allseitigen Prüfung, mit welcher ich beschäftigt bin. Ich habe zunächst die isomeren Dibenzoylbenzole und Acetophalone in Angriff genommen und hoffe, bald weiteres in der Frage mittheilen zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

38. Ferd. Tiemann: Specificsches Drehungsvermögen und Krystallform des bromwasserstoffsauen Glucosamins.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor Kurzem habe ich über bromwasserstoffsaurer Glucosamin¹⁾ berichtet. Hr. Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specificsches Drehungsvermögen dieser Verbindung zu ermitteln; Hr. Dr. A. Fock hat dieselbe krystallographisch untersucht. Die genannten Herren, denen ich zu besonderem Danke verpflichtet bin, machen mir über die Ergebnisse der von ihnen angestellten Versuche die folgenden Mittheilungen, welche ich mich beeile ebenfalls in diesen Berichten zu registriren.

Specificsches Drehungsvermögen des bromwasserstoffsauren Glucosamins.

Die Bestimmung der optischen Drehung des bromwasserstoffsauren Glucosamins in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration hat bei Anwendung eines Halbschattenapparates mit Lipich'schem Polarisator und einer Röhre von 200.0 mm Länge folgende Zahlen ergeben:

Lösung No.	Procentgehalt der Lösung an Substanz	Spec. Gewicht der Lösung bei 20°	Beob. Drehungswinkel für Natriumlicht bei 20°
I.	22.555	1.1146	29.85°
II.	12.505	1.0601	15.81
III.	5.312	1.0237	6.55

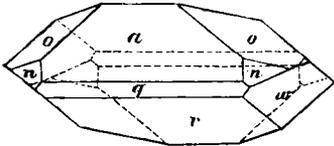
¹⁾ Diese Berichte XIX, 51.

Man erhält hiernach als spezifische Drehung:

- Aus Lösung I (Wassergehalt 77.445 pCt.) $[\alpha]_D = 59.37$
 » » II (» 87.495 ») $[\alpha]_D = 59.63$
 » » III (» 94.688 ») $[\alpha]_D = 60.23$.

Die spezifische Drehung der Substanz nimmt also mit steigender Verdünnung der Lösungen zu und für ihre Abhängigkeit von der Procentmenge an Wasser (q) ergibt sich aus den obigen Zahlen die Formel: $[\alpha]_D = 55.21 + 0.053053 q$.

Krystallform des bromwasserstoffsäuren Glucosamins.



monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.5889 : 1 : 0.7786$$

$$\beta = 85^\circ 30'.$$

Sehr kleine glänzende, gleichmässig ausgebildete Krystalle (siehe Figur). Isomorph mit dem von Bücking untersuchten chlorwasserstoffsäuren Salz. (Groth. Zeitschr. f. Krystallogr. u. Mineral. I, p. 304 und Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1880, IV, 142.)

Beobachtete Formen:

$$a = \infty P \infty (100), r = + P \infty (\bar{1}01), q = + 3 P \infty (301)$$

$$n = \infty P 2 (210), o = - P (111), \omega = + P (\bar{1}11).$$

	Beobachtet	Berechnet
$a : r = \bar{1}00 : \bar{1}01 = 67^\circ 34'$		—
$\omega : \omega = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1 = 71^\circ 29'$		—
$a : q = \bar{1}00 : \bar{3}01 = 35^\circ 37'$		—
$a : \omega = \bar{1}00 : \bar{1}11 = 71^\circ 55'$		$71^\circ 57'$
$q : \omega = \bar{3}01 : \bar{1}11 = 46^\circ 13'$		$46^\circ 25'$
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 68^\circ 23'$		$68^\circ 8'$
$a : o = 100 : 111 = 66^\circ —'$		$65^\circ 46'$
$n : n = 210 : \bar{2}\bar{1}0 = 76^\circ 58'$		$76^\circ 46'$
$n : r = \bar{2}10 : \bar{1}01 = 72^\circ 25'$		$72^\circ 36'$
$n : q = \bar{2}10 : \bar{3}01 = 50^\circ 32'$		$50^\circ 25'$
$o : r = 111 : \bar{1}01 = 59^\circ 20'$		$59^\circ 26'$
$o : q = 11\bar{1} : \bar{3}01 = 84^\circ 52'$		$85^\circ 6'$
$o : \omega = 111 : \bar{1}11 = 42^\circ 14'$		$42^\circ 17'$
$o : \omega = 111 : 11\bar{1} = 95^\circ 6'$		$94^\circ 54'$
$\omega : n = \bar{1}11 : 110 = 52^\circ 31'$		$52^\circ 44'$
$\omega : n = \bar{1}11 : \bar{1}10 = 83^\circ 15'$		$83^\circ 7'$

Spaltbar vollkommen nach $a(100)$.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. — Erste Mittellinie in der Symmetrieebene und nur wenig gegen die Normale zu $a(100)$ geneigt.

Durch $a(100)$ gesehen sind die optischen Axen ganz am Rande des Gesichtsfeldes erkennbar. — Starke horizontale Dispersion. — Weitere optische Untersuchung war wegen der Kleinheit der Krystalle nicht ausführbar.

39. H. Landolt: Ueber das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Picolins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In diesen Berichten¹⁾ hat kürzlich A. Hesekiel die Mittheilung gemacht, dass das durch Erhitzen eines Gemenges von Acetamid und Glycerin mit Phosphorsäureanhydrid dargestellte β -Picolin optische Activität zeige, und zwar beobachtete er unter Benutzung eines Laurentschen Halbschattenapparates den Drehungswinkel $15' 30'' = 0.26^\circ$ nach links für eine Schicht von 100 mm Länge. Ebenso ist schon früher von H. Weidel²⁾ bei dem aus Knochenöl genommenen β -Picolin mit Anwendung einer 200 mm langen Röhre Linksdrehung um 1° wahrgenommen worden.

Hesekiel hebt hervor, dass hiermit eine Ausnahme von der van't Hoff'schen Hypothese vorzuliegen scheine, indem das Picolin keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält. In der That wäre diese Beobachtung von grossem Interesse, da bis jetzt kein einziger Fall bekannt ist, welche jener Hypothese widerspricht; sie würde aber auch deshalb von besonderer Wichtigkeit sein, weil man bis jetzt noch niemals an einer aus inactivem Material direct dargestellten Substanz optisches Drehungsvermögen aufgefunden hat. Der Grund dieses letzteren Verhaltens kann, wie wenigstens bezüglich der künstlichen Traubensäure und der Mandelsäure nachgewiesen worden ist, darin liegen, dass bei der synthetischen Darstellung stets eine gleiche Anzahl rechts- und linksdrehender Moleküle entstehen, welche zunächst ein optisch neutrales Product bilden.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3091.

²⁾ Diese Berichte XII, 2010.