

Nach allem ist nicht zu zweifeln, daß bei unseren Versuchen das Hämin als Ferrisalz die Oxydation des Anilins schon bei Zimmertemperatur bewerkstelligt hat, allerdings in sehr geringem Umfange: 2 kg Anilin geben ca. 1 g des rohen Dianilino-chinonanils, wobei jedesmal ca. 100 g Hämin verarbeitet wurden. Es war also ein unverhältnismäßig großer Aufwand an Zeit und auch an Geld nötig, um eine recht bescheidene Portion des gesuchten Körpers zu erhalten, weshalb denn auch die Bekehrung von einer vorgefaßten Meinung lange Zeit in Anspruch nahm. Bemerkenswert bleibt nunmehr doch, daß sich der Teil des Hämins, der die Oxydation bewirkt hat, zu erkennen gibt: das Eisen. Es tritt in das neue Produkt über, eine Beobachtung, der wir allzu großen Wert beigelegt haben, insofern sie uns in der Auffassung befangen machte, es müsse ein Hämin-derivat vorliegen, was ich nunmehr als eine irrige zu berichtigen habe, wonach der »Mouoäthylester der Anhydrohämaterinsäure«,  $C_{36}H_{36}O_2N_4$ , aus der Literatur zu streichen ist.

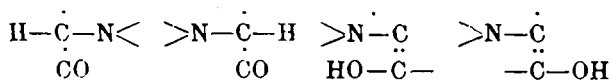
Stuttgart, im Oktober 1910.

**468. Paul Rabe: Über Mutarotation und elektrische Leitfähigkeit bei Zuckern. I. Mitteilung: Über den Traubenzucker; nach Versuchen von Charles Roy.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Jena; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

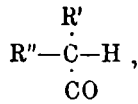
Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche sind aus stereochemischen Forschungen im Gebiete der Chinaalkaloide<sup>1)</sup> entsprungen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Rotationsvermögen einer frisch bereiteten Lösung von Cinchoninon sich mit der Zeit ändert und schließlich einen konstanten Endwert erreicht. Diese Änderung kann nach dem Stande unserer Theorien nur so gedeutet werden: beim Lösungsvorgange stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen stereoisomeren Keto- und Enolformen



her; das Wandern eines beweglichen Wasserstoffatoms verursacht das Werden und Vergehen von Asymmetrie und hat jene Erscheinung, die sogenannte Mutarotation, zur Folge.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 373, 85 [1910].

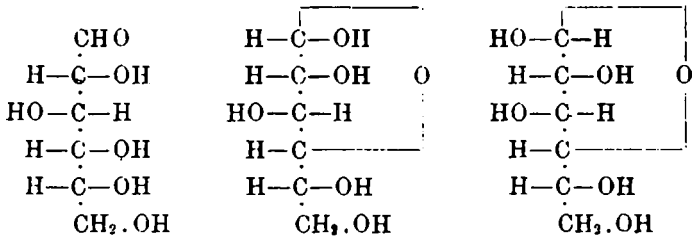
Wenn aber eine solche Wechselbeziehung zwischen Stereoisomerie und Tautomerie besteht<sup>1)</sup>, so soll man auch bei anderen optisch aktiven Verbindungen Mutarotation erwarten, nämlich bei denen, die ebenfalls ein asymmetrisches mit einem Wasserstoffatom beladenes Kohlenstoffatom benachbart zu einer Carbonylgruppe



enthalten. Von allen derartig gebauten Aldehyden, Ketonen und Säuren ist ohne Zweifel der *Traubenzucker* die wichtigste Verbindung. Dieser  $\alpha$ -Oxy-aldehyd ist ja, wie hier nicht näher zu erörtern ist, von fundamentaler Bedeutung für die Assimilation des Kohlenstoffs in der grünen Pflanze und für den Auf-, Ab- und Umbau von Kohlenhydraten in der lebenden Zelle.

Es erhebt sich die Frage: Strebt der Traubenzucker bei der Auflösung in analoger Weise wie das Cinchoninon einem dynamischen Gleichgewichte zu oder nicht? Und weiter — im bejahenden Falle — wie ist das Gleichgewicht zusammengesetzt? im verneinenden Falle — warum stellt sich ein derartiges Gleichgewicht wohl beim Cinchoninon, aber nicht beim Traubenzucker her?

Ich bemerke gleich von vornherein, daß die aufgeworfene Frage nichts mit der von Dubrunfaut<sup>2)</sup> im Jahre 1846 entdeckten »Biration« zu tun hat. Die Erscheinung besteht bekanntlich darin, daß das optische Drehungsvermögen einer frisch bereiteten, wäßrigen Lösung von Traubenzucker allmählich annähernd auf den halben Wert sinkt; hierbei bildet sich, wie man fast allgemein<sup>3)</sup> annimmt, ein Gleichgewicht zwischen den beiden stereoisomeren »Lactonformen« des Traubenzuckers.



<sup>1)</sup> Sie ist oft vermutet worden; s. z. B. P. Walden, Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe, diese Berichte **38**, 375 [1905].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **23**, 42 [1846].

<sup>3)</sup> Eine Literaturzusammenstellung findet man bei Behrend und Roth, Ann. d. Chem. **331**, 359 [1904], in der ausgezeichneten Monographie: Die Chemie der Zuckerarten von Edmund O. v. Lippmann, 3. Aufl. [1904] S. 294 und bei Bodenstein, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 413 [1909].

Es müßte denn sein, daß gerade infolge dieser »Lacton«-Bildung (oder ist auch schon der Traubenzucker ein Lacton und kein Aldehyd?) der charakteristische Atomkomplex  $-\text{CO}-\text{CH}<$  verschwindet und daher die gleich zu besprechenden Umlagerungen in andere Hexosen unmöglich gemacht werden.

Dagegen steht die Frage vielleicht in Beziehung zu den wichtigen Untersuchungen von Lobry de Bruyn und van Ekenstein über die wechselseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose<sup>1)</sup>. »Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflusse von Hydroxylionen<sup>2)</sup> (Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak usw.) über in die zwei andern«. Über den Mechanismus dieser Umwandlung haben sich außer Lobry de Bruyn und van Ekenstein auch noch Armstrong<sup>3)</sup>, E. Fischer<sup>4)</sup> und Wohl<sup>5)</sup> geäußert<sup>6)</sup>. Ich erwähne hier nur die Hypothesen von Armstrong und von Wohl, die als gemeinsames Zwischenprodukt<sup>7)</sup> den ungesättigten Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH})$  annehmen. Man gelangt so zu dem gleichen Schema, das die Verallgemeinerung<sup>8)</sup> der beim Cinchoninon experimentell begründeten Verhältnisse

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 3078 [1895]; Rec. trav. chim. **14**, 156, 203 [1895]; **15**, 92 [1896]; **16**, 257, 263, 275, 283 [1897]; **18**, 147 [1899].

<sup>2)</sup> Nach Prinsen-Geerligs, Chem. Zentralbl. **1898**, I, 712, soll diese Umwandlung auch durch die Salze starker Mineralsäuren, wenn auch nur in geringem Grade, herbeigeführt werden.

<sup>3)</sup> Henry E. Armstrong, Chem. Zentralbl. **1896**, I, 814; Chem. News **73**, 128 [1896]; Proc. Chem. Soc. **12**, 45 [1896].

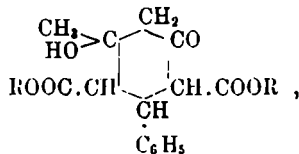
<sup>4)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. **26**, 85 [1898].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **33**, 3093 [1900].

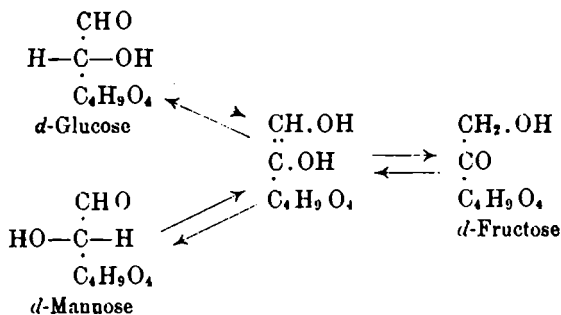
<sup>6)</sup> Auch hierüber gibt die erwähnte Monographie von Lippmann S. 343 eine gute Übersicht.

<sup>7)</sup> Dieses Zwischenprodukt bildet sich nach Armstrong durch Hydratation und Dehydratation, nach Wohl durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. Die für die Fructose noch mögliche zweite Enolform,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , soll nach v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [1904] S. 344 den Übergang in die »Glucose« vermitteln.

<sup>8)</sup> Bei den stereoisomeren Ketoestern des *Phenyl-methyl-cyclohexanon-dicarbonsäureesters*,



habe ich vergeblich nach einer experimentellen Verknüpfung von Tautomerie

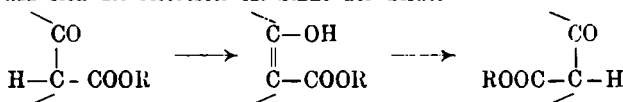


an die Hand gibt.

Nachdem wohl alle mit dem Thema in Verbindung stehenden Arbeiten erwähnt oder doch wenigstens zugänglich gemacht worden sind<sup>1)</sup>, wende ich mich zu den Resultaten der in Gemeinschaft mit Hrn. Roy durchgeführten optischen und elektrischen Prüfung von Traubenzucker-Lösungen.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens geschah mit Hilfe eines Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch-Berlin, die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe von blanken<sup>2)</sup> Platinelektroden. Da der Einfluß der Zeit studiert werden und die Versuche sich über relativ große Zeiträume erstrecken

und Stereoisomerie gesucht, Ann. d. Chem. 332, 24 [1904]. Man sollte vermuten, daß sich die Ketoester im Sinne der Bilder



in stereoisomere Ketoester umwandeln. Es zeigte sich aber, daß zu jedem Keto ein besonderes Enol gehört und umgekehrt. Ich werde diese Verhältnisse von neuem gründlich durcharbeiten.

<sup>1)</sup> Es sei nachträglich auf den Abschnitt »Ueber die Unhaltbarkeit der Tautomerie-Hypothese« einer eben erschienenen Arbeit von Nef, Ann. d. Chem. 376, 112 [1910], hingewiesen.

<sup>2)</sup> In einer ebenfalls am 15. Oktober 1910 bei der Redaktion eingegangenen und in der Sitzung mitgeteilten Abhandlung: »Über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei schwachen organischen Säuren und Basen« haben Hr. Roy und ich gezeigt, daß der Widerstand von wäßrigen Lösungen bestimmter organischer Verbindungen bei Berührung mit platinieren Elektroden mit der Zeit abnimmt; wir führten die Erscheinung ganz allgemein auf eine »katalytische« Wirkung des Platinschwarzes zurück. Hr. Geheimrat W. Nernst machte mich aber in liebenswürdiger Weise auf eine Lücke im experimentellen Material aufmerksam. Daher scheint es mir zweckmäßiger, mit der Drucklegung bis nach Ausfüllung dieser Lücke zu warten.

sollten, so benutzten wir Widerstandsgefäße, die ein Evakuieren und Zuschmelzen gestatteteten und setzten auch, um biochemische Prozesse wie Gärung nach Möglichkeit zu vermeiden, Toluol hinzu.

Es ergab sich für  $\frac{1}{10}$ -Lösungen bei 20°: Während der ersten 24 Stunden, in denen der Vorgang der Birotation zu Ende läuft, ist eine Änderung der Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit zu konstatieren. Der Zustand einer solchen 24 Stunden alten Traubenzucker-Lösung erleidet unter den subtilen Versuchsbedingungen selbst im Verlauf von 5 Monaten keine wesentlichen Veränderungen.

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  betrug anfangs  $0.032 \times 10^{-4}$  und stieg bei Gegenwart von Toluol auf  $0.095 \times 10^{-4}$ , bei Abwesenheit von Toluol auf  $0.661 \times 10^{-4}$ ; das spezifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20}$  fiel innerhalb der ersten 24 Stunden von  $+97.5^\circ$  auf  $+50.0^\circ$  und während 5 Monaten bei Abwesenheit von Toluol auf  $+49.7^\circ$ .

Demnach ist keine irgend erhebliche Menge des Traubenzuckers in *d*-Fructose oder *d*-Mannose umgelagert<sup>1)</sup>, und es ist kein experimenteller Anhaltspunkt für das Auftreten der hypothetischen Enolform  $C_4H_5O_4.C(OH):CH(OH)$  gewonnen worden.

Die Arbeit wird fortgesetzt; zunächst soll durch Untersuchung des *Glucosamins*,  $C_4H_9O_4.CH(NH_2).CHO$ , darüber Aufschluß gewonnen werden, ob das Auftreten von Mutarotation beim Cinchonion und das Ausbleiben derselben beim Traubenzucker auf die An- oder Abwesenheit eines basischen Stickstoffatoms zurückzuführen ist.

### Experimentelles.

Die Widerstandsbestimmungen geschahen nach der Methode von Kohlrausch unter Benutzung einer empfindlichen Meßbrücke von Hartmann & Braun, A.-G., Frankfurt a. M., mit Vergleichswiderständen von 1—10000 Ohm.

Als »blanke« Platinelektroden dienten konzentrische Zylinder mit sehr geringem Abstände (10 mm bzw. 12 mm im Durchmesser, 35 mm hoch). Die »plattinierten« Elektroden, zwei vertikal gestellte, rechtwinklige Bleche (Oberfläche 2.5 qcm, Entfernung 1.5 cm) waren nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum plattiniert.

Die Kapazitäten der Widerstandsgefäße wurden mittels  $\frac{1}{50}$ - und  $\frac{1}{100}$ -Kaliumchloridlösungen bestimmt. Die Versuchstemperatur betrug stets 20°. Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist in reziproken Ohm angegeben.

<sup>1)</sup> Nach Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. I, 987 [1893] ist  $[\alpha]_D$  von

<i>d</i> -Glucose	= + 52.5°
<i>d</i> -Mannose	= + 14.36°
<i>d</i> -Fructose	= - 93°.

Das Leitfähigkeitswasser war durch Destillation unter Zusatz von Permanganat und Schwefelsäure, dann unter Zusatz von Barythydrat gereinigt worden. Die Enddestillation geschah in kohlenstofffreier Luft.

Die Gefäße, in denen das Leitfähigkeitswasser aufbewahrt, oder in denen die Messung vorgenommen wurde, waren vorher 3 Tage mit konzentrierter Salzsäure behandelt und dann sorgfältig, zum Schluß mit Leitfähigkeitswasser ausgespült worden.

### I. Versuche mit platinieren Elektroden.

Obwohl die Verwendung von platinieren Elektroden nach später zu veröffentlichenden Versuchen (siehe Seite 2967, Fußnote 2) ausgeschlossen ist, haben wir doch die Änderungen im spezifischen Leitvermögen frisch bereiteter Traubenzucker-Lösungen<sup>1)</sup> bei Gegenwart von Platinschwarz verfolgt.

Bei den 6 ersten Versuchen wurde das Widerstandsgefäß durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen. Das benutzte Elektrodenpaar war vorher 15 Stunden mit kathodisch abgeschiedenem Wasserstoff behandelt. An die erste Messungsreihe<sup>2)</sup> schlossen sich die übrigen unmittelbar an. Bei allen 6 Versuchen nahm die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  in gleicher Weise zu; wir führen hier nur den ersten und sechsten Versuch an.

Tabelle 1.

<sup>1)</sup>/<sub>10</sub>-Traubenzucker-Lösungen; platinieren Elektroden; Versuchstemperatur 20°; die spezifische Leitfähigkeit des Wassers  $\kappa = 1.6 \times 10^{-6}$  bzw.  $= 2.07 \times 10^{-6}$  wurde nicht abgezogen.

Zeit in Stunden	$\kappa$	
	Versuch I	Versuch VI
—	$0.056 \times 10^{-4}$	$0.060 \times 10^{-4}$
2	$0.193 \times 10^{-4}$	$0.210 \times 10^{-4}$
4	$0.333 \times 10^{-4}$	$0.316 \times 10^{-4}$
24	$0.886 \times 10^{-4}$	$0.893 \times 10^{-4}$

Nunmehr wurden diese Elektroden mit 50 ccm einer neuen <sup>1)</sup>/<sub>10</sub>-Traubenzuckerlösung und 1 ccm Toluol nach dem Evakuieren eingeschmolzen. Bei 20° fiel im Verlauf von 5 Monaten  $\kappa$  von  $0.046 \times 10^{-4}$  auf  $5.44 \times 10^{-4}$ , und es stellte sich saure Reaktion auf Lackmus ein ( $\kappa$  des Wassers  $= 1.97 \times 10^{-6}$  wurde nicht abgezogen).

<sup>1)</sup> Wir verwandten Traubenzucker Marke »Kahlbaum«.

<sup>2)</sup> Vor jeder Ablesung wurde durch Umschütteln für gute Durchmischung gesorgt.

Die angegebenen Versuche beweisen die »katalytische« Zersetzung des Traubenzuckers durch Platinschwarz. Welche chemische Prozesse sich dabei abspielen, haben wir noch nicht näher verfolgt.

## II. Birotation und elektrische Leitfähigkeit.

Wir haben die von Dubrunfaut entdeckte Birotation der Traubenzucker-Lösungen auch auf elektrischem Wege messend verfolgt.

Zunächst stellten wir fest, daß der Rotationsrückgang von platinisiertem Platinblech nicht merkbar beeinflußt wird. Wir füllten eine frisch hergestellte  $\frac{1}{10}$ -Traubenzucker-Lösung in zwei 2 dcm lange Polarisationsröhren, von denen die eine ein solches Blech (75 mm  $\times$  16 mm) enthielt, rasch ein und prüften die Lösungen polarimetrisch.

Tabelle 2.

Zeit in Stunden	$[\alpha]_D^{20}$ ohne Platin	$[\alpha]_D^{20}$ mit platinisiertem Blech
—	+ 97.5	+ 97.5
$\frac{1}{2}$	+ 78.9	+ 80.0
1	+ 70.6	+ 70.6
2	+ 58.1	+ 57.8
3	+ 54.0	+ 53.6
4	+ 52.5	+ 52.3
6	+ 50.5	+ 50.5
24	+ 50.0	+ 50.0
72	+ 50.0	+ 50.0

Die Resultate der Parallelversuche sind also identisch. Vergleichen wir hiermit die Versuche des Abschnittes I, so sehen wir, daß die katalytische Wirkung des Platinschwarzes innerhalb der ersten 24 Stunden wohl elektrisch, aber nicht optisch wahrnehmbar ist.

Bei Benutzung von blanken Elektroden ist während der 24 Stunden, in denen der Vorgang der Birotation zu Ende läuft, eine Änderung in der Leitfähigkeit, wie die Tabelle 3 lehrt, nicht zu konstatieren.

Tabelle 3.

$\frac{1}{10}$ -Traubenzucker-Lösung; blank e Elektroden; Versuchstemperatur 20°; die spezifische Leitfähigkeit des Wassers  $\kappa = 1.6 \times 10^{-6}$  wurde nicht abgezogen.

Zeit in Stunden	K	
	Versuch I	Versuch II
—	$0.03388 \times 10^{-4}$	$0.03386 \times 10^{-4}$
4	$0.03390 \times 10^{-4}$	$0.03386 \times 10^{-4}$
24	$0.03390 \times 10^{-4}$	$0.03389 \times 10^{-4}$

## III. Dauerversuche im Vakuum mit blanken Elektroden.

Bei den Parallelversuchen der Tabelle 4 wurde eine frisch bereitete  $n_{10}$ -Traubenzucker-Lösung auf ihre Leitfähigkeit geprüft; von dieser Lösung wurden 50 ccm ohne Toluol und 50 ccm unter Zusatz von 1 ccm Toluol in Röhren aus Jenaer Verbrennungsglas, das vorher mit konzentrierter Salzsäure behandelt worden war, nach dem Evakuieren eingeschmolzen, 148 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt und endlich im Widerstandsgefäß mit den oben gekennzeichneten blanken Elektroden bei 20° geprüft; dabei wurde eine Berührung der Elektroden durch Toluol nach Möglichkeit vermieden. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers  $\kappa = 1.97 \times 10^{-6}$  wurde nicht in Abrechnung gebracht.

Tabelle 4.

	Ohne Toluol	Mit Toluol
* Anfangswert. . . . .	$0.046 \times 10^{-4}$	$0.046 \times 10^{-4}$
* nach 148 Tagen . . . . .	$0.643 \times 10^{-4}$	$0.091 \times 10^{-4}$
Reaktion auf Lakmus . . . . .	neutral	neutral
$[\alpha]_D^{20}$ nach 148 Tagen . . . . .	+ 49.72	—

Die in der Tabelle 5 enthaltenen Werte wurden mit Hilfe eines Widerstandsgefäßes gewonnen, in dem die eben erwähnten blanken Platinelektroden eingeschmolzen waren, und das sich nach oben verzüngte und so nach dem Evakuieren ein leichtes Zuschmelzen gestattete. Das bei dem einen Versuche hinzugesetzte Toluol kam mit den Elektroden nicht in direkte Berührung. Das verwandte Wasser besaß  $\kappa = 1.60 \times 10^{-6}$ ; kurz bevor es zur Auflösung des Traubenzuckers benutzt wurde, hatte es gesiedet und sich im Vakuum abgekühlt. Die Versuchstemperatur betrug 20°;  $\kappa$  des Wassers wurde nicht in Abrechnung gebracht.

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	50 ccm $n_{10}$ -Traubenzucker-Lösung in vacuo eingeschmolzen	
	ohne Toluol; $\kappa$ gleich	mit 1 ccm Toluol; $\kappa$ gleich
—	$0.032 \times 10^{-4}$	$0.032 \times 10^{-4}$
120	$0.120 \times 10^{-4}$	—
240	$0.228 \times 10^{-4}$	—
480	$0.332 \times 10^{-4}$	$0.045 \times 10^{-4}$
960	$0.508 \times 10^{-4}$	$0.059 \times 10^{-4}$
1440	$0.540 \times 10^{-4}$	$0.066 \times 10^{-4}$
2804	$0.603 \times 10^{-4}$	$0.083 \times 10^{-4}$
3560	$0.661 \times 10^{-4}$	$0.095 \times 10^{-4}$