

Das gelbe Pikrat des Diphenyl-dimethyl-tetramethylen-diamins aus $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgCl$ erwies sich durch eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung als identisch mit dem aus $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgBr$ zuvor in dieser Untersuchung gewonnenen. Auch das rote Pikrat des Amino-carbinols, $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_2.CH(OH).[CH_2]_2.CH_3$, aus $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgCl$ erwies sich durch eine Mischschmelzpunkts-Bestimmung als identisch mit dem aus $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.MgBr$ erhaltenen.

Mesityl-magnesiumbromid.

Die Reaktion zwischen 18 g (0.09 Mol.) *Bz*-Brom-mesitylen in Äther und 2.4 g (0.1 Atom) Magnesium wurde durch aktivierte 12³/₄-proz. Kupfer-Magnesium-Legierung in Gang gebracht¹²). Wir ließen die träge verlaufende Reaktion dann 3 Stdn. gehen. Hiernach gaben 2 ccm der 130 ccm Lösung sofort eine Farbenreaktion, ganz ähnlich derjenigen, die das Phenylmagnesiumbromid gibt. Ein Teil zeigte bei der Analyse nach der Säure-Titrations-Methode, daß die Grignard-Verbindung in 50% Ausbeute erhalten worden war; wahrscheinlich wird eine höhere Ausbeute zu erzielen sein, wenn man das Halogenid länger mit dem Magnesium reagieren läßt. Die übrige Lösung wurde in der für die Darstellung von Carbonsäuren¹⁵) üblichen Weise mit Kohlendioxyd behandelt; hierbei wurde 2.4.6-Tri-methyl-benzoessäure mit 50% Ausbeute, bezogen auf die Menge des vorhandenen Mesityl-magnesiumbromids, erhalten.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß die Grignard-Verbindungen aus [β -Chlor-äthyl]- und [β -Brom-äthyl]-methyl-anilin mit Michlerschem Keton eine positive Farbenreaktion geben. Indessen bildet die Langsamkeit, mit der die Farbenreaktion eintritt, eine Stütze für die Annahme einer sterischen Hinderung durch diese Molekülgruppierungen seitens anderer Autoren.

Mesityl-magnesiumbromid gibt trotz der beiden *ortho*-Substituenten sofort eine Farbenreaktion.

Für die in dieser Untersuchung verwendeten Halogenalkyl-amine wird eine allgemein anwendbare, verbesserte Darstellungsmethode angegeben.

Ames, Iowa, U. S. A.

214. Wilhelm Schneider und Herbert Leonhardt: Über Schwefel-Zucker und ihre Abkömmlinge, XIV.: Zur Kenntnis der α -Glucosiose.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]
(Eingegangen am 8. April 1929.)

In der XII. Abhandlung¹) war gezeigt worden, daß das leicht rein darstellbare, krystallisierte Natriumsalz der β -Glucosiose zur Ermittlung der optischen Eigenschaften dieses Schwefel-Zuckers benutzt werden kann.

¹⁵) Gilman und Parker, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2816 [1924]. Diese Arbeit weist auf frühere Veröffentlichungen hin; siehe auch Organic Syntheses **5**, 75 [1925].

¹) B. **61**, 1244 [1928].

Setzt man zu dem in Wasser gelösten Salz Mineralsäure in geringem Überschuß, so erhält man eine Lösung der freien β -Glucosiose, deren schwach positives spezif. Drehungsvermögen bei Zimmer-Temperatur im Laufe von ungefähr 3 Tagen zu etwa der $3\frac{1}{2}$ -fachen Höhe ansteigt.

Die Vermutung, daß es sich hierbei um die Einstellung eines Mutarrotations-Gleichgewichts handelt, legte den Gedanken an die präparative Isolierung der bisher noch unbekanntem α -Form der Glucosiose nahe. Ein Vorversuch hatte ergeben, daß man durch Acetylierung des in der Gleichgewichts-Lösung vorliegenden Schwefel-Zuckers ein Gemisch zweier verschiedener Pentaacetate erhält, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation neben der bekannten β -Pentaacetyl-glucosiose in geringerer Menge ein um wenige Grade höher schmelzendes und erheblich höher rechts drehendes, isomeres Acetat gewinnen ließ.

Inzwischen ist von uns die Reindarstellung der α -Pentaacetyl-glucosiose auf dem gekennzeichneten Wege unter Verwendung größerer Mengen von Natrium- β -glucosiosat als Ausgangsmaterial durchgeführt worden. Das Drehungsvermögen der reinen Verbindungen erwies sich noch um ein Erhebliches höher als das des im Vorversuche beschriebenen Präparates. Die Natriummethylat-Verseifung führte zum krystallisierten α -Glucosiosium-natrium, das wieder die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_5SNa + 2H_2O$ aufweist und eine hohe Rechtsdrehung besitzt. Das Drehungsvermögen der freien α -Glucosiose wurde wie im Falle des β -Zuckers nach Umsetzung des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Mineralsäure in Wasser bestimmt. Hier dreht, umgekehrt wie bei der β -Form, die undissoziierte Verbindung noch stärker als ihr Ion. Wie erwartet, fällt der Drehungswinkel einer mit geringem Überschuß an freier Säure versetzten Lösung der α -Glucosiose mit der Zeit ab und stellt sich, allerdings erst nach etwa 5 Tagen, auf einen konstanten Endwert ein, der jedoch um $15-20^\circ$ höher liegt als der von der Rotation der β -Verbindung im Ansteigen erreichte.

Durch Jod lassen sich die Glucosiosen, wie zunächst an der β -Form sichergestellt wurde, in der schwach angesäuerten Lösung ihrer Natriumsalze glatt und quantitativ zum entsprechenden Diglucosyldisulfid oxydieren. Das Drehungsvermögen des β , β -Disulfids wurde in seiner so bereiteten Lösung um wenige Grade größer gefunden, als es in der Literatur angegeben ist²⁾. Behandelt man in gleicher Weise die α -Glucosiose mit Jod, so nimmt die Lösung eine ungewöhnlich hohe Rechtsdrehung an, die man ohne Zweifel dem bisher in Substanz noch nicht isolierten α , α -Diglucosyldisulfid zuschreiben muß.

Die nachfolgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die Werte für $[\alpha]_D$ in den beiden Glucosiosen-Reihen, wie sie für Zimmer-Temperatur von rund 20° bisher ermittelt worden sind³⁾.

²⁾ F. Wrede (B. 52, 1760 [1919]) fand bei einem isolierten, aber nicht krystallisierten Präparat $[\alpha]_D = -144.4^\circ$.

³⁾ Die Zahlen für die α -Reihe stellen Mittelwerte aus jeweils mindestens 2 Einzelbestimmungen des Versuchsteils der vorliegenden Arbeit dar; die für die β -Reihe sind, mit Ausnahme der auch neu ermittelten Drehung des Pentaacetats, aus der XII. Abhandlung (a. a. O.) entnommen. Sie gelten für Wasser, nur jene der beiden Pentaacetate für Acetyltetrachlorid als Lösungsmittel.

Verbindung	α -Reihe	β -Reihe
Glucothiose-natrium + 2H ₂ O	+ 141.8 ⁰	+ 15.5 ⁰
Glucothiose-Ion	+ 183.8 ⁰	+ 20.2 ⁰
Glucothiose (Anfangswert)	+ 212.8 ⁰	+ 16.5 ⁰
Glucothiose (Endwert)	+ 76.8 ⁰	+ 58.4 ⁰
Pentaacetat	+ 132.4 ⁰	+ 10.0 ⁰
Diglucoxydisulfid	+ 530.8 ⁰	- 149.3 ⁰ 2)

Daß die konstante Enddrehung nach Ablauf der Mutarotation bei der α -Glucothiose höher ist als bei dem β -Zucker, ist möglicherweise auf eine geringe Verunreinigung des α -Natriumsalzes durch infolge Luft-Oxydation daraus entstandenes α, α -Disulfid zurückzuführen⁴⁾.

Wenn im Prinzip die Frage nach der Mutarotation der Glucothiose auch gelöst erscheint, so werden erst weitere sorgfältige Untersuchungen, vor allem mit größeren Materialmengen an α -Salz, die endgültigen Zahlenwerte für die optische Charakteristik des Schwefel-Zuckers festzulegen gestatten.

Beschreibung der Versuche.

α -Glucothiose-pentaacetat.

Als Ausgangsmaterial dienten insgesamt 120 g β -Glucothiose-natrium⁵⁾, die in 8 Ansätzen von je 15 g verarbeitet wurden. Jeder Ansatz wurde in drei Einzelportionen zu je 5 g, gelöst in 20 ccm Wasser, nach Zusatz überschüssiger Salzsäure zumeist bei Zimmer-Temperatur, gelegentlich auch bei 50⁰, der Mutarotation überlassen. Im ersteren Falle wurde die neutralisierte Lösung mit einem Überschuß von 8.5 ccm n_{10} -Salzsäure 3 $\frac{1}{2}$ Tage aufbewahrt, im letzteren unter Verwendung von nur 6.5 ccm Säure-Überschuß 1 Stde.⁶⁾ erwärmt. Die 3 Portionen wurden sodann gemeinsam unter

⁴⁾ Da das α -Glucothiose-natrium wegen des mühseligen Gewinnungs-Verfahrens vorläufig nur in recht geringer Menge zur Verfügung stand, war es zu den Versuchen nicht noch einmal umkristallisiert worden. Eine Beimengung von etwa 3% α, α -Disulfid würde genügen, um den zu hohen Enddrehwert zu erklären. In diesem Falle würde auch die Anfangsdrehung der α -Glucothiose nur bei rund +200⁰ anzunehmen sein.

⁵⁾ Bei der Darstellung des Natriumsalzes erwies sich eine Vereinfachung des Verseifungsverfahrens von Zemplén als zweckmäßig, die darin bestand, daß das Chloroform als Lösungsmittel in Wegfall kam. Man hat dadurch den Vorteil, daß man sich das Einengen der vom Chloroform abgehobenen methylalkoholisch-essigsäuren Flüssigkeit ersparen kann. Die Acetoxanthogen-glucose bzw. auch das Glucothiose-pentaacetat wurden in dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen der üblichen Menge kalten Methanols gelöst bzw. suspendiert, mit der erforderlichen Natriummethylat-Lösung bei -15⁰ versetzt und nach eingetretener völliger Lösung noch einige Minuten in Eiswasser aufbewahrt. Sodann wurde nötigenfalls filtriert und mit stark verdünnter wäßriger Essigsäure unter Tüpfeln gegen Phenol-phthalein genau neutralisiert. Beim Anreiben tritt alsbald Kristallisation des Natriumsalzes in einer Ausbeute von mehr als 90% d. Th. ein. Der Reinheitsgrad ist der gleiche wie der früher erzielte ($[\alpha]_D^{21} = +15.38^0$, Na gef. 9.17 (grav.), ber. 9.05). Die Abscheidung einer Anlagerungsverbindung wurde bei dieser Methode nicht beobachtet.

Betr. weiterer Einzelheiten und spezieller Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften der in dieser Abhandlung erwähnten Glucothiose-Verbindungen vergl. die demnächst im Druck erscheinende Dissertation von H. Leonhardt, Die Mutamerie der Glucothiose, Jena 1929.

⁶⁾ Bei 50⁰ ist die Mutarotation der Glucothiose schon nach 1 Stde. zu Ende.

vermindertem Luftdruck bei 30–40° zum Sirup eingeengt und dieser mehrmals mit wasser-freiem Methanol abgedampft, bis schließlich eine trockne, schaumige Masse zurückblieb. Sie wurde in 60 ccm Pyridin gelöst und die Lösung bei 0° mit dem gleichen Volumen Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach 24 Stdn. wurde in etwa 1 l Eiswasser gegossen, wobei sich ein Öl abschied, das allmählich fest wurde. War die Masse selbst nach mehrmaligem Verreiben mit frischem Wasser nicht zum Erstarren zu bringen, so wurde sie in wenig Eisessig gelöst und nochmals in Eiswasser gegossen; dann erhielt man stets ein festes Produkt. Die Ausbeute an dem nach sorgfältigem Zerreiben und gründlichem Auswaschen mit Wasser über Phosphorpentoxyd getrockneten Präparat betrug 21–23 g pro Ansatz, die Drehung $[\alpha]_D$ war +29.5–34.7° (in Acetylentetrachlorid).

Das rohe Acetat-Gemisch wurde nunmehr zur Zerlegung in die beiden Komponenten umkrystallisiert, indem man die Ausbeute aus je 15 g Natriumsalz in 60–70 ccm 96-proz. Alkohol unter Erwärmen auflöste. Beim Abkühlen krystallisierte zuerst die in überwiegender Menge vorhandene β -Form fast rein und in reichlichem Betrage (ca. 8 g) aus. Die Mutterlauge blieb an einem warmen Ort zur Eindunstung auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens stehen. Dabei wurden ca. 2.5 g einer 1. Krystallisation mit erheblich erhöhtem Drehwinkel (etwa +85°), die unscharf zwischen 108° und 115° schmolz, erhalten. Diese wurde nun der fraktionierten Krystallisation aus 18 ccm Alkohol unterworfen, derart, daß die zuerst anfallenden Krystalle jeweils aus der gleichen Volummenge Alkohol weiter fraktioniert wurden. Die 4. Krystallisation bestand dann aus 0.12 g eines Präparates vom Schmp. 128–129° und $[\alpha]_D = +131.6^\circ$. Die aus der Gesamtzahl von Mutarotations-Ansätzen unter Aufarbeitung der jeweiligen Mutterlauge gewonnenen, dieser Krystallisation in ihrem Reinheitsgrad entsprechenden Präparate wurden vereinigt und noch ein 5. Mal aus wenig Alkohol umkrystallisiert. So wurden schließlich insgesamt 2.5 g einer reinen α -Pentaacetyl-glucosiose isoliert.

$$[\alpha]_D^{25} \text{ in Acetylentetrachlorid } (c = 0.832) = +2.20^\circ \times 100/2 \times 0.832 = +132.2^\circ.$$

Zur Kontrolle wurden davon 0.4 g nochmals aus 18 ccm Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten 0.2 g von fast gleichem Drehwert.

$$[\alpha]_D^{25} \text{ in Acetylentetrachlorid } (c = 0.988) = +2.62^\circ \times 100/2 \times 0.988 = +132.6^\circ.$$

Die Verbindung bildet farblose, feine, weiche, oft verfilzende Nadelchen vom Schmp. 128–129°. Sie ist in Alkohol und auch in Methylalkohol schwerer löslich als das β -Pentaacetat.

2.301 mg Sbst.: 4.011 mg CO₂, 1.149 mg H₂O. — 3.025 mg Sbst.: 5.220 mg CO₂, 1.491 mg H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 0.1067 g BaSO₄.

C₁₆H₂₂O₁₀S. Ber. C 47.27, H 5.46, S 7.89. Gef. C 47.54, 47.06, H 5.58, 5.51, S 7.68.

Natrium- α -glucosiothiosat (α -Glucosiothiosat-natrium),
C₆H₁₁O₅SNa + 2 H₂O.

2 g der wie oben beschrieben dargestellten α -Pentaacetyl-glucosiose wurden ohne Verwendung von Chloroform⁷⁾ als Lösungsmittel direkt in 6 ccm Methylalkohol suspendiert und mit dem gleichen Volumen einer auf –15° abgekühlten Natriummethylat-Lösung von 3 g Na:100 verseift. Nach häufigem Umschütteln trat Lösung ein. Es wurde filtriert

⁷⁾ vergl. Fußnote 5.

und mit verd. Essigsäure unter Tüpfeln gegen Phenol-phthalein neutralisiert. Nach wiederholtem Anreiben der Glaswand erfolgte allmählich fortschreitende Krystallisation. Sobald sie beendet war, wurden die Krystalle abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 0.5 g = 45% d. Th. Aus der Mutterlauge ließ sich eine zweite Fraktion gewinnen, die aber zu den folgenden Versuchen nicht verwandt wurde. Die Krystalle haben das Aussehen von tetragonalen Täfelchen und sind z. T. kreuz- und sternförmig verwachsen. Die wasser-haltige Verbindung sintert bei raschem Erhitzen (1° je 3 Sek.) bei 100° und schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei $129-130^{\circ}$. Die wasser-freie Substanz färbt sich bei 130° gelb und schmilzt bei 155° unt. Zers. Das Krystallwasser läßt sich im Vakuum bei 15 mm und 80° über Phosphorpentoxyd leicht entfernen, ohne daß das Salz eine Veränderung erleidet. Der Gehalt an Natrium ist durch Titration mit Methylorange als Indicator bestimmbar. Gegen Phenol-phthalein jedoch erweist sich die α -Glucithiose als schwache Säure und verhält sich in dieser Beziehung, namentlich auch wenn Luft zutreten kann, ganz ähnlich wie die β -Verbindung⁸⁾. In wäßriger Lösung ist das α -Salz bei Luft-Ausschluß ebenfalls recht beständig. Die Drehung wurde in ausgekochtem Wasser bestimmt, die Anwesenheit von Schwefel nur qualitativ mit alkalischer Bleilösung nachgewiesen.

3.208 mg Sbst.: 3.334 mg CO_2 , 1.735 mg H_2O . — 4.880 mg Sbst.: 1.360 mg Na_2SO_4 .
— 0.0488 g Sbst.: 1.90 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-HCl}$. — 10.619 mg Sbst.: 1.496 mg H_2O (nach 6 Stdn.).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{SNa} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 28.33, H 5.95, Na 9.05, H_2O 14.18.
Gef. „ 28.35, „ 6.05, „ 9.02 (grav.), 8.97 (titr.), „ 14.10.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} \text{ in Wasser (0.976)} = + 2.79^{\circ} \times 100 / 2 \times 0.976 = + 142.93^{\circ}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} \text{ in Wasser (1.020)} = + 2.87^{\circ} \times 100 / 2 \times 1.020 = + 140.69^{\circ}$$

umgerechnet auf $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S} = + 185.28^{\circ}$ und $+ 182.38^{\circ}$.

Optisches Verhalten der α -Glucithiose.

Die aus dem α -Natriumsalz durch Mineralsäure in Freiheit gesetzte Glucithiose zeigt ein starkes positives Drehungsvermögen. Ein Überschuß an Wasserstoff-Ionen scheint auf die Rotation der frisch bereiteten Lösung von keinem nennenswerten Einfluß zu sein, beschleunigt jedoch den Ablauf der Mutarotation, die hier in einem Absinken des Drehwinkels besteht. Wieder aber ist die Umlagerungs-Geschwindigkeit des Schwefel-Zuckers von einem ziemlich niedrigen Minimalwert der Säure ab von deren Konzentration unabhängig.

Vers. I: 0.0525 g krystallwasser-haltiges Natriumsalz wurden mit 2.065 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-HCl}$ (1 Äquivalent!) und Wasser zu 5 ccm gelöst. Sofort beobachtet:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} (c = 0.810 \text{ Glucithiose}) = + 3.41^{\circ} \times 100 / 2 \times 0.810 = + 210.5^{\circ}$$

Vers. IIa: 0.0572 g ders. Sbst. mit 2.25 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-HCl}$ (0.1 ccm Überschuß) und Wasser zu 5 ccm (n_{500}° an freier HCl) gelöst. Sofort beobachtet:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} (c = 0.8825 \text{ Glucithiose}) = + 3.79^{\circ} \times 100 / 2 \times 0.8825 = + 214.72^{\circ}$$

⁸⁾ vergl. B. 61, 1255 [1928]. Es sei hier ergänzend darauf hingewiesen, daß der eine von uns (H. Leonhardt) die Dissoziationskonstante der β -Glucithiose mit Hilfe der Sörensenschen Indicatoren-Methode bei 20° zu $k = 2.8 \times 10^{-8}$ bestimmt hat. Bei der Ausführung der Bestimmung wurde er in freundlichster Weise von Hrn. Privatdozenten Dr. Carl Wagner beraten, dem wir dafür zu herzlichem Danke verpflichtet sind.

Vers. IIb: 0.0550 g ders. Sbst. mit 2.60 ccm n_{10} -HCl (0.43 ccm Überschuß) und Wasser zu 5 ccm (n_{100} an freier HCl) gelöst. Sofort beobachtet:

$$[\alpha]_D^{18} (c = 0.8486 \text{ Glucothiose}) = +3.62^0 \times 100/2 \times 0.8486 = +213.30^0.$$

Die Mutarotation wurde im bei Zimmer-Temperatur aufbewahrten geschlossenen Polarisationsrohr beobachtet.

Vers. I		Vers. IIa		Vers. IIb	
t Stdn.	α_D^{18}	t Stdn.	α_D^{18}	t Stdn.	α_D^{18}
0	+3.41 ⁰	0	+3.79 ⁰	0	+3.62 ⁰
24	+2.15 ⁰	24	+2.16 ⁰	22	+2.30 ⁰
49	+1.62 ⁰	48	+1.62 ⁰	42	+1.74 ⁰
73	+1.41 ⁰	—	—	91	+1.39 ⁰
—	—	120	+1.35 ⁰	120	+1.35 ⁰
145	+1.11 ⁰	144	+1.31 ⁰	145	+1.35 ⁰
Endwert	$[\alpha]_D^{18} = +68.52^0$ ⁹⁾	$[\alpha]_D^{18} = +74.22^0$	$[\alpha]_D^{18} = +79.35^0$		

Oxydation der Glucothiosen durch Jod: Das spezifische Drehungsvermögen der Disulfide. β , β -Diglucosyldisulfid.

Versetzt man eine wäßrige Glucothiose-Lösung mit einer Jodlösung, so verschwindet die Jodfarbe augenblicklich. Die Reaktion verläuft quantitativ und eignet sich zur Bestimmung des Reinheitsgrades der Natriumsalze.

0.2387 g β -Glucothiose-natrium (krystallwasser-haltig, $[\alpha]_D^{21} = +15.38^0$) wurden im 25-ccm-Kölbchen in wenig Wasser gelöst und mit 10.5 ccm n_{10} -HCl (1.1 ccm Überschuß) versetzt. Nach sofortigem kurzem Umschütteln wurden unverzüglich 12.00 ccm n_{10} -Jodlösung zugegeben. Bei der Rücktitration mit Thiosulfat ergab sich ein Jodverbrauch von 9.37 ccm anstatt des theoretisch erforderlichen von 9.39. Das Salz hatte also einen Reinheitsgrad von 99.8%.

Die farblose Lösung wurde nun im Kölbchen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und ihr Drehwinkel bestimmt.

$$[\alpha]_D^{18} (c = 0.7330 \text{ Disulfid}) = -2.19^0 \times 100/2 \times 0.733 = -149.3^0.$$

α , α -Diglucosyldisulfid.

Die Bildung des Disulfids wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge α -Salz nur optisch verfolgt.

Vers. I: 0.0614 g krystallwasser-haltiges α -Glucothiose-natrium im 10-ccm-Kölbchen in 1 ccm Wasser gelöst, mit 2.80 ccm n_{10} -HCl (0.38 ccm Überschuß) vermischt und mit Jodlösung wie oben oxydiert. Der geringe Jodüberschuß wurde wieder mit Thiosulfat weggenommen und die Lösung mit Wasser aufgefüllt.

$$[\alpha]_D^{18} (c = 0.4714 \text{ Disulfid}) = +5.05^0 \times 100/2 \times 0.4714 = +535.5^0.$$

Vers. II: 0.0572 g ders. Sbst. in gleicher Weise behandelt:

$$[\alpha]_D^{18} (c = 0.4391 \text{ Disulfid}) = +4.61^0 \times 100/2 \times 0.4391 = +526.0^0.$$

⁹⁾ Der Endwert von Vers. I wurde zur Mittelbildung (siehe Zusammenstellung im theoretischen Teil) nicht mitbenutzt, ebensowenig wie dies im Falle des Endwerts der β -Glucothiose in genau neutralisierter Lösung (vergl. B. 61, 1258 [1928], Vers. I) der Fall gewesen ist, weil die Mutarotation in neutralem Medium offenbar von Nebenreaktionen begleitet ist. Daß bei der α -Verbindung in Vers. I die Umlagerungs-Geschwindigkeit nur verhältnismäßig wenig kleiner ist als in den Vers. IIa und b, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß hier infolge der sehr geringen Substanzmenge die Äquivalenz des Säure-Zusatzes nicht genügend genau getroffen worden war und die Lösung doch schon eine Spur freier Säure enthielt.