

3. Erstmals konnte eine Zweiteilung des Mechanismus dieses Viskositätsanstieges mit steigender Aufladung des Hb-Ions direkt festgestellt werden, indem erst eine sanfte Erhebung von η bis zu einem kritischen Schwellenwert der Aufladung erfolgt, dem sich ein steiler Anstieg von η anschliesst. Die erste Phase würde einer fortschreitenden Hydratation, die zweite einem intraionischen Desaggregationseffekt der Hb-Ionen entsprechen. Der letztere tritt am positiven Hb-Ion bei niedrigerer Aufladung ein ($Lz' \sim 26$ gegen $Lz' \sim 47$) und ist beträchtlicher als an negativen Hb-Ionen gleicher Wertigkeit.

4. Aus der Gleichheit des Viskositätsbildes von K- und Li-Hb kann für beide auf die gleiche Gestalt und Hydratation der entsprechenden negativen Hb-Ionen und damit auf gleiche Grenzbeweglichkeit v_{∞} derselben geschlossen werden. Der grosse Beweglichkeitsunterschied der Gegenionen K^+ und Li^+ gestattet dann aus den Leitfähigkeiten ihrer Hämoglobinate die Grenzbeweglichkeiten der zugehörigen Hb-Ionen aller Wertigkeitsstufen bis zur maximalen Lz auf einfache Weise abzuleiten.

5. Auch bei anderen Proteinen konnten Analogien bezüglich der Zweiteilung des Ionisationseinflusses auf η und hinsichtlich der quantitativen Unterschiede bei positiven und negativen Eiweissionen im Gange von Viskosität, optischer Drehung u. a. nachträglich festgestellt werden. Die konstitutiven Unterlagen dafür werden kurz erörtert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

83. *d*-Idose aus *d*-Galaktose (Nachtrag)

von E. Sorkin und T. Reichstein.

(13. IV. 45.)

Kurz nach Erscheinen unserer ersten Mitteilung¹⁾ erreichte uns das Oktober-Heft des Journ. Chem. Soc. London mit einer ausführlichen Arbeit von *Wiggins*²⁾ über denselben Gegenstand. Soweit darin gleiche Reaktionen und Verbindungen beschrieben sind, stimmen die Resultate mit den unseren gut überein. Auf eine Abweichung wird später eingegangen³⁾. Ferner ist uns leider entgangen, dass das 2,3-Ditosylat des 4,6-Benzal- β -methyl-*d*-galaktosids- $\langle 1,5 \rangle$ bereits von *Bacon* und Mitarb.⁴⁾ beschrieben wurde⁵⁾.

Wir haben inzwischen das krystallisierte *d*-Idose-pentacetat (vermutlich die α -Pyranose-Form) mit $Ba(OH)_2$ in Methanol vorsichtig verseift. Die bisher nur als farbloser Syrup erhaltene *d*-Idose zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{13} = +15,8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,274$ in

¹⁾ *E. Sorkin, T. Reichstein, Helv.* **28**, 1 (1945).

²⁾ *L. F. Wiggins, Soc.* **1944**, 522.

³⁾ Vgl. eine demnächst erscheinende Mitteilung von *F. Reber, T. Reichstein*.

⁴⁾ *I. S. D. Bacon, D. L. Bell, I. Lorber, Soc.* **1940**, 1147.

⁵⁾ Wir fanden für diesen Stoff eine etwas höhere Drehung als die englischen Autoren, nämlich $[\alpha]_D^{14} = +39,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,336$ in $CHCl_3$). Die Kontrolle ergab $[\alpha]_D^{13} = +35,9^\circ + 2^\circ$ ($c = 0,973$ in $CHCl_3$). *Bacon* und Mitarbeiter⁴⁾ fanden $[\alpha]_D = +29,5^\circ$ ($c = 3$ in $CHCl_3$). Dieser kleine Unterschied blieb bisher unabgeklärt und stellt, soweit wir feststellen konnten, die einzige geringe Diskrepanz in den von *Wiggins* und von uns für gleiche Stoffe gefundenen Konstanten dar.

Wasser) und besass gegenüber *Fehling'scher* Lösung ein Reduktionsvermögen, das ca. 78% desjenigen einer entsprechenden Menge *d*-Glucose entsprach. Obgleich die völlige Reinheit dieses Präparates nicht gesichert ist, sehen wir darin eine Bestätigung unserer früher ausgesprochenen Vermutung, dass *d*-Idose in Wasser eine schwache Rechts-drehung zeigt. Wir vermuten daher, dass der von *Wiggins* als Sirup beschriebene *d*-Idose-3-methyläther, der in Wasser $[\alpha]_D^{22} = -44,5^\circ$ ($c = 1,24$) zeigte, trotz stimmender Analysenwerte eine erhebliche Menge *d*-Idosan-3-methyläther enthielt, denn es ist anzunehmen, dass *d*-Idose-3-methyläther beim Erwärmen mit Säuren mit ähnlicher Leichtigkeit anhydriert wird, wie dies für freie *d*-Idose von uns festgestellt wurde. Der von *Lake* und *Peat*¹⁾, sowie von *Wiggins* beschriebene *d*-Idose-2,3,4,6-tetramethyläther, bei dem eine solche Anhydrierung nicht möglich ist, zeigte dementsprechend auch eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{14} = +21,8^\circ$ (Methanol)¹⁾ bzw. $[\alpha]_D^{13} = +18,6^\circ$ ($c = 1,448$ in Methanol)²⁾.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.)

d-Idosan³⁾ aus 4,6-Benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle^3$).

8,15 g 4,6-Benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ vom Smp. 162—164° wurden mit 2,5-proz. H₂SO₄ zu 163 cm³ gelöst und bis zur Konstanz der Drehung ($[\alpha]_D^{15} = -50^\circ$ auf Ausgangsmaterial berechnet) erhitzt (8 Stunden). Aufarbeitung wie früher³⁾ lieferte 3,1 g (67%) kristallisiertes Idosan, Smp. 124—127°, sowie 1,3 g sirupöse Mutterlauge.

d-Idosan- $\langle 1,5 \rangle \langle 1,6 \rangle$ -triacetat (neue Modifikation).

3,0 g *d*-Idosan- $\langle 1,5 \rangle \langle 1,6 \rangle$ vom Smp. 124—127° wurden wie früher³⁾ acetyliert und gaben 5,1 g Rhomboeder, Smp. 86—87°, $[\alpha]_D^{15} = -73,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,335$ in Chloroform). Das früher bei 65—66° schmelzende Präparat hatte sich beim Liegen auch in die höher schmelzende Modifikation umgewandelt.

α -Pentacetyl-*d*-idose- $\langle 1,5 \rangle^3$ (verbesserte Vorschrift).

3,4 g Idosan-triacetat vom Smp. 86—87° wurden in einem Gemisch von 34 cm³ Acetanhydrid, 17 cm³ Eisessig und 0,7 cm³ konz. H₂SO₄ gelöst und 20 Stunden bei 15° stehen gelassen. Aufarbeitung³⁾ gab 4,4 g Rohprodukt und daraus durch direkte Krystallisation 2,2 g Krystalle, Smp. 90—92°. Die amorphe Mutterlauge (2,2 g) wurde mit 12 cm³ Isomerisierungsreagens nach *Montgomery* und *Hudson*⁴⁾ 16 Stunden bei 16° stehen gelassen, worauf die Aufarbeitung wieder 0,9 g Krystalle gab. Zwei Wiederholungen dieser Behandlung gaben noch 0,4 g Krystalle; total 3,5 g (= 76%).

d-Idose.

3,2 g α -Pentacetyl-*d*-idose vom Smp. 91—92° wurden in 15 cm³ Methanol gelöst und unter Umschwenken bei 12° tropfenweise mit einer 8-proz. Lösung von reinstem Ba(OH)₂ · 8H₂O in Methanol versetzt. Der nächste Tropfen wurde erst zugegeben, nach-

¹⁾ *W. H. G. Lake, S. Peat, Soc. 1939, 1069.*

²⁾ *L. F. Wiggins, Soc. 1944, 522.*

³⁾ *E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).*

⁴⁾ *E. Montgomery, C. S. Hudson, Am. Soc. 56, 2463 (1934).*

dem die Tüpfelprobe auf Phenolphthalein keine Rötung mehr gab. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung von Bariumacetat, und nach 2 Stunden war die Reaktion beendet. (Reaktion blieb eben alkalisch.) Es wurde mit CO_2 neutralisiert, im Vakuum auf ca. 10 cm^3 eingengt und mit ca. 20 cm^3 Aceton versetzt. Nach Filtration und Nachwaschen mit Aceton wurde eingedampft. Der mit wenig absolutem Alkohol verflüssigte Rückstand wurde vorsichtig mit trockenem Aceton versetzt, und solange noch sirupöses Material auszufallen drohte, noch wenige Tropfen absoluter Alkohol zugegeben, bis weiterer Acetonzusatz nur noch eine leichte, pulvrige Fällung erzeugte, und schliesslich mit ca. 50 cm^3 Aceton versetzt. Die nach einstündigem Stehen bei 0° klar abdekantierte Lösung gab beim Eindampfen $1,4 \text{ g}$ ($94,6\%$) farblosen Sirup, der sich als völlig aschefrei erwies. Zur Reinigung wurde in wenig Wasser gelöst, die leicht opaleszierende Lösung mit einer Spur gewaschener Kohle geklärt, im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum bei 35° getrocknet. $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +15,8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,274$ in Wasser).

$57,3 \text{ mg}$ Subst. zu $2,5197 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_{\text{D}}^{13} = +0,36^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde frisch im Hochvakuum 5 Stunden bei 60° über P_2O_5 nachgetrocknet und im Schweinchen eingewogen.

$3,434 \text{ mg}$ Subst. gaben $5,046 \text{ mg}$ CO_2 und $2,073 \text{ mg}$ H_2O

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (180,15)	Ber. C 40,00	H 6,71%
	Gef. ,, 40,10	,, 6,76%

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens wurden 55 mg getrockneter Sirup mit 40 cm^3 Fehling'scher Lösung gekocht und das ausgeschiedene Cu_2O nach Bertrand¹⁾ titriert. Verbr. $12,25 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n. KMnO}_4$. Ein gleicher Parallelversuch mit 55 mg Glucose verbrauchte $15,70 \text{ cm}^3$ $0,1\text{-n. KMnO}_4$. Reduktionsvermögen = 78% (Glucose = 100%).

Die Mikroanalyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

84. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

IV. Bemerkungen zu einer Arbeit von G. Hägg²⁾

von Werner Nowacki.

(2. IV. 45.)

In der Festschrift³⁾, welche zum 60. Geburtstage von *The Svedberg* von seinen Kollegen herausgegeben worden ist, befindet sich ein interessanter Artikel von G. Hägg²⁾ über optisch aktive organische Molekeln in Krystallgittern, welcher in engem Zusammenhang mit unseren früheren Veröffentlichungen der Jahre 1942 (I) und 1943 (II)⁴⁾ über die Verteilung der Krystallstrukturen organi-

¹⁾ G. Bertrand, Bl.[3] 35, 1293 (1906); vgl. K. Josephson, B. 56, 1758 (1923).

²⁾ G. Hägg, Optically active organic molecules in crystal lattices, S. 140—154 in

³⁾ *The Svedberg*, 1884 30/8 1944; *Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB*, Uppsala 1944, 731 S.

⁴⁾ W. Nowacki, I. Helv. 25, 863 (1942); II. ib. 26, 459 (1943).