

# Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole

Von

Adolf Grün

Experimentell bearbeitet mit I. Husmann und H. Nossowitsch

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1916)

Die mehrwertigen Alkohole besitzen die Fähigkeit, sich an Metalloxyde und Salze unter Bildung von Komplexverbindungen zu addieren. Solche Additionsverbindungen sind von 1, 2-Glykolen, von Glycerin, Erythrit, Mannit, Sorbit, Dulcitol, den hydroaromatischen Verbindungen Quercitol und Inositol sowie von derivierten Polyalkoholen, fast allen Zuckerarten, beschrieben.

Von den zahlreichen Vertretern dieser Verbindungsklassen sind nur die Additionsverbindungen der zweiwertigen Alkohole und solche des dreiwertigen Glycerins konstitutionell aufgeklärt.

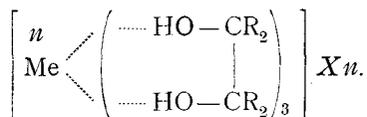
Wie ich gemeinschaftlich mit Bockisch<sup>1</sup> und Boedecker<sup>2</sup> zeigte, sind die zweiwertigen Alkohole auch koordinativ zweiwertig, d. h. jede Hydroxylgruppe besitzt die Fähigkeit, eine Nebervalenz an einem Metallatom abzusättigen, so daß sich entsprechend der maximalen Koordinationszahl 6, bis zu 3 Moleküle Glykol mit einem Salzmolekül zu einer Verbindung höherer Ordnung vereinigen können. Ein solches Komplex-

---

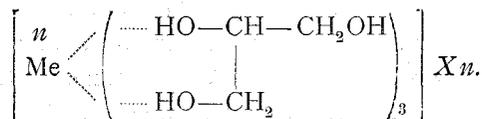
<sup>1</sup> Berichte, 41, 3465 (1908).

<sup>2</sup> Berichte, 43, 1051 (1910).

salz besteht aus einem Tri-Glykol-Metallkation und den betreffenden Säureradikalen, es entspricht dem allgemeinen Formelschema:



Während demnach die Konstitutionsverhältnisse der Komplexsalze zweiwertiger Alkohole infolge ihrer Einfachheit völlig aufgeklärt sind, zeigen sich bei den Additionsverbindungen des Glycerins bereits Komplikationen, welche die Klarlegung erschweren. Trotzdem das Glycerin drei Hydroxylgruppen enthält, die fast in jeder Beziehung gleich reaktionsfähig sind, ist es koordinativ höchstens zweiwertig, d. h. nur zwei Hydroxylgruppen vermögen Nebervalenzen zu betätigen. Die reinen Glycerinmetallkomplexsalze (Glycerinate) enthalten daher wenigstens 3 Moleküle Glycerin an ein Metallatom gebunden und entsprechen konstitutionell dem allgemeinen Formelschema:<sup>1</sup>



Es wurden aber auch einige Abweichungen von diesem Haupttypus gefunden: z. B. addiert Calciumnitrat 4 Moleküle Glycerin, Strontiumchlorid 7, Strontiumnitrat sogar 8 Moleküle.<sup>2</sup> Ob in diesen Verbindungen einzelne Glycerinmoleküle nur je eine Koordinationsstelle besetzen oder ob sie polymere Glycerinmoleküle enthalten, die wie die Monomeren koordinativ zweiwertig sind, ist nicht entschieden.

Ist schon der Koordinationswert des Glycerins in einigen Fällen zweifelhaft und daher die Konstitution der betreffenden Glycerinate nicht aufgeklärt, so liegen die Verhältnisse bei den höheren Polyalkoholen bis zu den Hexiten völlig im Dunkeln.

<sup>1</sup> Grün und Bockisch, Berichte, 41, 3468 (1908).

<sup>2</sup> Grün und Husmann, Berichte, 43, 1292 (1910).

Ebensowenig gestatten die zahlreichen Repräsentanten der Metall- und Metallsalzverbindungen aus allen Klassen der Zuckergruppe irgendwelche einheitliche, zusammenfassende Vorstellung über den Bau dieser Körper abzuleiten.

Bevor an diese Aufgabe herangetreten werden kann, die besonders im Hinblick auf die Saccharate von größtem Interesse ist, ist es nötig, zunächst überhaupt erst den Koordinationswert der Zuckeralkohole (Tetrite, Pentite, Hexite) festzustellen.

Für den Koordinationswert eines mehrwertigen Alkohols dürften hauptsächlich drei Faktoren in Betracht kommen:

- die Zahl der Hydroxylgruppen,
- die Stellung derselben,
- ihre Lagerung im Raume.

In dieser Beziehung läßt sich nach den Beobachtungen an Glykolen und Glycerin voraussehen, daß Verbindungen mit benachbarten Hydroxylgruppen besonders reaktionsfähig sind und stabile Komplexe geben. Es läßt sich aber nicht absehen, ob in Verbindungen mit zwei oder mehreren Paaren von benachbarten Hydroxylgruppen jedes Hydroxylpaar an das gleiche Metallatom addiert werden kann.

In dieser Beziehung dürfte sowohl die Form der Kohlenstoffkette in Betracht kommen als auch im speziellen die Konfiguration des Moleküls, die Richtung der Hydroxylgruppen.

Es ist nicht möglich, aus dem vorliegenden Material an Komplexverbindungen irgendwelche Schlüsse auf den Einfluß der genannten Faktoren auf den Koordinationswert der höheren Polyalkohole zu ziehen, zu diesem Zwecke bedarf es noch systematischer Untersuchungen.

Zur Untersuchung der Polyalkohole auf ihre Fähigkeit zur Komplexbildung schienen nun die Erdalkalien besonders geeignet. Sie zeigen eine ausgesprochene Tendenz zur Anlagerung, geben schon mit Glycerin krystallisierte, genügend stabile Verbindungen, sie sind farblos, was die Bestimmung der optischen Aktivität erleichtert. Es kommt auch in Betracht, daß die Erdalkalihydroxyde die Fähigkeit mit Zucker Saccharate zu bilden, am ausgeprägtesten zeigen.

In der Literatur finden sich auch bereits einige Angaben über Erdalkali-Mannitverbindungen, sie sind jedoch ungenau und stimmen untereinander wenig überein.

Hirzel<sup>1</sup> beschrieb einen »Mannitkalk«,  $3 \text{CaO} \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ , dem aber nach Ubaldini<sup>2</sup> die Formel  $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$  zukommt, und eine Barytverbindung  $\text{BaO} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Ferner wird eine Strontianitverbindung von dem einen<sup>2</sup> als  $\text{SrO} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ , vom anderen als  $\text{SrO} \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  beschrieben.<sup>1</sup> Aus diesen Angaben läßt sich nicht einmal feststellen, ob Additions- oder Substitutionsverbindungen vorliegen.

(Nachdem die Zucker mit den Erdalkalien in dem einen wie im anderen Sinne reagieren können, muß auch in Betracht gezogen werden, daß bei der Einwirkung eines Erdalkalihydroxyds oder Oxyds auf ein Saccharid unter geeigneten Bedingungen an einer Hydroxylgruppe Substitution durch Metall erfolgen kann und zugleich andere Hydroxyle koordinativ gebunden werden, so daß innere Metallkomplexe entstehen können.)

Es kommt folglich zunächst darauf an, die Existenz reiner Additionsverbindungen der Zuckeralkohole mit Erdalkalihydroxyden überhaupt erst sicherzustellen und den Haupttypus dieser Verbindungen zu bestimmen.

Im Anschluß an die Glycerinate wurde eine Verbindung eines vierwertigen Alkohols, des Erythrits, dargestellt und hierauf unter vorläufiger Übergehung der Pentite einige Verbindungen von sechswertigen Alkoholen, des Mannits und Dulcits.

### Tri-Erythrit-Bariumhydroxyd.

In die konzentrierte Lösung von 6 g Erythrit werden 3 g Bariumhydroxyd (d. i. 1 Molekül auf 6 Moleküle Erythrit) eingeführt. Das Hydroxyd löst sich anfangs nur teilweise, beim Konzentrieren der Mischung durch Stehen über Schwefelsäure geht jedoch fast alles in Lösung.

Nach weiterem 15 Stunden langen Einengen über Phosphorpentoxyd wird filtriert und die Lösung mit Aceton ver-

<sup>1</sup> Hirzel, *Annalen*, 131, 50.

<sup>2</sup> Ubaldini, *Annales chim.* (3), 57, 213.

setzt. Beim Umrühren fällt ein dünnflüssiges Öl aus, das nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit über Phosphorpentoxyd evakuiert wird. Die Substanz gibt hierbei Wasser und Aceton ab, wird dickflüssiger und schließlich fest. Man erhält die Verbindung trocken in Form einer gelbstichig-weißen Masse von wachsartiger Konsistenz, bei längerem Lagern oder Verreiben mit absolutem Alkohol als mikrokristallinisches Pulver; sie löst sich spielend in Wasser, in Methyl- oder Äthylalkohol gar nicht. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch. Die Verbindung ist hygroskopisch und nimmt an der Luft rasch  $\text{CO}_2$  auf. Beim Erhitzen entzündet sie sich, ein Teil brennt langsam ab, während der Rest verpufft.

0·2275 g Substanz gaben 0·0983 g  $\text{BaSO}_4$ .

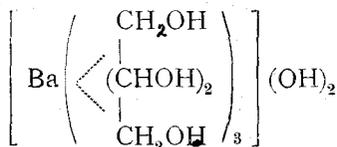
0·3325 g » verbrauchten 11·30  $\text{cm}^3$   $n_{10}^{20}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

0·1635 g » gaben 0·1577 g  $\text{CO}_2$  und 0·0876 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{14}\text{Ba}$  Molekulargewicht = 537·65

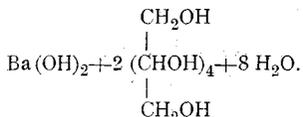
	Ba	OH	C	H
Berechnet .....	25·550 <sub>10</sub>	6·320 <sub>0</sub>	26·780 <sub>0</sub>	5·980 <sub>0</sub>
Gefunden.....	25·45	5·78	26·30	5·95

Die Analyse zeigt, daß das Bariumhydroxyd 3 Moleküle Erythrit addiert. Es ist daher anzunehmen, daß nur je zwei Hydroxylgruppen eines Erythritmoleküls Nebenvalenzen am Bariumatom absättigen und die Verbindung konstitutionell folgendem Formelbild



entspricht.

Es zeigt sich somit, daß in bezug auf Additionsreaktionen die zwei-, drei- und vierwertigen Alkohole mit benachbarten Hydroxylgruppen gleichwertig sind. Ihr Koordinationswert ist (wenn man von den durch Polymerieerscheinungen bedingten Anomalien absieht) doppelt so groß wie der eines einwertigen Alkohols.

**Di-Mannit-Bariumhydroxyd**

Diese Verbindung bildet sich leicht beim Vereinigen der wässrigen Lösungen ihrer Komponenten. Es ist nur mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, sie in reiner Form abzuscheiden.

Nachdem verschiedene Versuche gezeigt hatten, daß sich Bariumhydroxyd tatsächlich mit höchstens 2 Molekülen Mannit vereinigt, wurden gute Resultate nach folgendem Verfahren erzielt:

6 g krystallisiertes Bariumhydroxyd wurden in der nötigen Menge Wasser gelöst und in diese Lösung 8 g Mannit eingetragen. Der Mannit löst sich vollkommen auf, nach zwölfstündigem Stehen krystallisiert aber der größte Teil des Überschusses wieder aus. Aus dem Filtrat kann die komplexe Verbindung direkt in analysenreiner Form gefällt werden. Mannit ist zwar in Aceton unlöslich, aber aus wässriger Lösung fällt Aceton, wie einige angestellte Versuche ergaben, den Mannit erst nach längerem Stehen, während sich die Additionsverbindung sofort nach Einrühren von Aceton in ihre wässrige Lösung ausscheidet. Die Menge des zugesetzten Acetons kann dabei innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die Fällung wird momentan abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Acetons und der Feuchtigkeit über Phosphorpentoxyd und Natronkalk evakuiert.

Nach 10 bis 12 Tagen ist die ursprünglich zähe, halb-feste Verbindung absolut trocken und bildet ein weißes, krystallinisches Pulver; sie ist außerordentlich hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. In Gegenwart von überschüssigem Mannit ist sie in Wasser ohne Zersetzung löslich, in sämtlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es gelang nicht, die Substanz umzukrystallisieren, da sich ihre wässrigen Lösungen alsbald zersetzen, die Analysen zeigen jedoch, daß durch die Fällung unzweifelhaft eine Verbindung von Bariumhydroxyd und Mannit im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 erhalten wird.

Die Analyse der wasserhaltigen Substanz ergab:

0·1240 g Substanz gaben 0·0428 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0·2175 g » » 0·0746 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0·1568 g » » 0·1207 g CO<sub>2</sub> und 0·0936 g H<sub>2</sub>O.  
 0·2072 g » » 0·1620 g CO<sub>2</sub> » 0·1262 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>46</sub>O<sub>22</sub>Ba (Molekulargewicht = 679·4)

	Berechnet	Gefunden	
Ba.....	20·23 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	20·31 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	20·19 <sub>0</sub> <sup>0</sup>
C.....	21·19	21·00	21·32
Gesamt-H ...	6·77	6·69	6·82
Mannit-H....	4·46	4·27	—
H <sub>2</sub> O.....	21·20	21·20	--

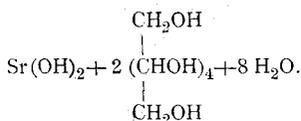
Analyse der wasserfreien Verbindung:

0·3068 g Substanz gaben 0·1337 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0·2056 g » » verbrauchten 7·8 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  norm. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 0·2676 g » » gaben 0·2602 g CO<sub>2</sub> und 0·1355 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>Ba (Molekulargewicht = 535·4)

	Ba	OH	C	H
Berechnet ...	25·66 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	6·34 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	26·89 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	5·64 <sub>0</sub> <sup>0</sup>
Gefunden ....	25·68	6·55	26·51	5·62

### Di-Mannit-Strontiumhydroxyd



Eine konzentrierte Lösung von 20 g Mannit wurde mit 10 g feingepulvertem Strontiumhydroxyd (molekulares Verhältnis 3:1) 2 Stunden digeriert, die Lösung nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert und mit dem halben Volumen an Aceton gefällt. Die Isolierung erfolgte in der oben beschriebenen Weise und ergab eine weiße, mikrokristallinische Substanz, die an der Luft unter Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd zu einer sirupösen Masse zerfließt und auch in jeder anderen Beziehung dasselbe Verhalten wie die analoge Bariumverbindung zeigte.

## Analyse:

0·3126 g Substanz gaben 0·0926 g  $\text{SrSO}_4$ .  
 0·2670 g » » 0·2248 g  $\text{CO}_2$  und 0·1700 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0·2182 g » » 0·1822 g  $\text{CO}_2$  » 0·1416 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{46}\text{O}_{22}\text{Sr}$  (Molekulargewicht = 629·6)

	Berechnet	Gefunden	
Sr .....	13·920%	13·810%	—
C .....	22·88	22·97	22·780%
H .....	7·30	7·12	7·26

Analyse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

0·2962 g Substanz gaben 0·1120 g  $\text{SrSO}_4$ .  
 0·2643 g » » 0·2894 g  $\text{CO}_2$  und 0·1635 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0·3431 g » » verbrauchten 10·2  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{Sr}$  (Molekulargewicht = 487·3)

	Sr	OH	C	H
Berechnet....	18·050%	6·990%	29·640%	6·210%
Gefunden....	17·89	7·21	29·86	6·87

### Calciumhydroxyd-Mannitverbindung



Wegen der geringeren Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser wurden die Versuche zur Isolierung einer Additionsverbindung mit Mannit abweichend von den bereits beschriebenen Darstellungen der Barium- und Strontiumverbindungen angestellt.

7 g frisch gefälltes Calciumhydroxyd wurden mit einem beträchtlichen Überschuß von Mannit (zirka 15 g) und etwas Wasser zu einem Brei verrieben und über Natronkalk stehen gelassen. Nach 10 Stunden wurde abgesaugt, wobei nur geringe Mengen von Calciumhydroxyd als unlöslicher Rückstand blieben. Alkohol fällte aus der Lösung eine ölige, zähe Flüssigkeit, welche alsbald erstarrte. Die Ausbeute an dieser Substanz war nur gering; auch gaben verschiedene Kontrollversuche immer nur geringe Mengen der gleichen Substanz.

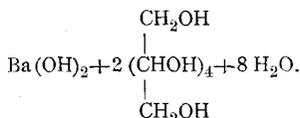
Die Analysen der bis zur Gewichtskonstanz scharf getrockneten Substanz ergaben, daß die Verbindung Calciumhydroxyd und Mannit im molekularen Verhältnis 2 : 3 enthält.

0·1038 g Substanz gaben 0·0523 g  $\text{CaSO}_4$ .  
 0·1038 g > verbrauchten  $6\cdot5 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  norm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 0·1372 g > gaben 0·1540 g  $\text{CO}_2$  und 0·0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_{22}\text{Ca}_2$  (Molekulargewicht = 694·5)

	Ca	OH	C	H
Berechnet . . .	11·58%	9·71%	31·10%	6·67%
Gefunden . . .	12·16	10·10	30·63	6·53

### Di-Dulcit-Bariumhydroxyd



Zur Darstellung der Dulcitverbindung wurde die konzentrierte Lösung von je 4 g krystallisiertem Bariumhydroxyd mit nur 3 g Dulcit versetzt, 18 Stunden über Natronkalk stehen gelassen und aus der filtrierten Lösung das Reaktionsprodukt wie bei der Darstellung der isomeren Mannitverbindung isoliert. Die Substanz gleicht äußerlich und in allen anderen Eigenschaften vollkommen der Mannitverbindung.

0·2468 g Substanz gaben 0·0846 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 0·2076 g > > 0·1622 g  $\text{CO}_2$  und 0·1273 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{46}\text{O}_{22}\text{Ba}$  (Molekulargewicht = 679·4)

	Ba	C	H
Berechnet . . .	20·23%	21·19%	6·77%
Gefunden . . .	20·18	21·30	6·86

Wenn auch das vorliegende Tatsachenmaterial noch nicht ausreicht, um weitergehende Schlüsse zu ziehen, so wird man immerhin auf dem eingeschlagenen Wege unschwer zu der noch erforderlichen Ergänzung gelangen können. Die auf diese Weise erhaltenen Komplexkörper dürfen als wohldefinierte Verbindungen angesehen werden, denn wenn auch keine Kontrolle ihrer Zusammensetzung durch Umkrystallisieren

möglich war, so zeigt doch die absolute Eindeutigkeit der analytischen Werte und die vorzügliche Übereinstimmung der einzelnen Verbindungen untereinander, daß dieselben keine Zufallsprodukte sind.

Wie schon bei den Glycerinaten konstatiert wurde, zeigen Barium- und Strontiumhydroxyd die größte Anlagerungstendenz, während Calciumhydroxyd nicht den Grenztypus erreicht. Bemerkenswert ist auch, daß die beiden ersteren Hydroxyde bei der Anlagerung der 2 Moleküle Mannit oder Dulcitol die 8 Moleküle »Hydratwasser« nicht abspalten; die Bindung derselben wird aber immerhin gelockert (sie werden offenbar in die zweite Sphäre des Metallatoms verschoben), so daß leicht Deshydratisierung erfolgt.

Es ist anzunehmen, daß beide Mannitmolekel mit dem Metallatom ein komplexes, koordinativ gesättigtes Kation  $[\text{Me} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6]^{++}$  bilden, der Koordinationswert des Mannits demnach größer ist als jener der hydroxylärmeren Polyalkohole.

Aus der Formel  $[\text{Me} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6](\text{OH})_2$  kann aber nicht ohne weiteres gefolgert werden, daß jedes der beiden koordinierten Mannitmoleküle mit drei Hydroxylgruppen an das Zentralatom gebunden ist. Es wäre ja auch denkbar, daß Mannit koordinativ vierwertig ist, also eine der beiden Mannitmolekel zwei Paare von Hydroxylgruppen anlagert und von der zweiten Molekel zur koordinativen Sättigung des Zentralatoms nur mehr zwei Hydroxylgruppen angelagert werden.

Was die koordinative Gleichwertigkeit von Mannit und Dulcitol anbetrifft, so darf aus derselben noch nicht geschlossen werden, daß die stereochemische Konfiguration auch bei anderen optischen Isomeren ohne Einfluß ist. Darüber wird erst die Darstellung weiterer Komplexverbindungen entscheiden.

Wie bereits angegeben wurde, können die komplexen Mannitverbindungen aus rein wässriger Lösung nicht umkrystallisiert werden, sind also gegen Wasser nicht beständig. Es sollte deshalb noch festgestellt werden, ob die Verbindungen in Wasser vollständig in ihre Komponenten zerfallen oder ob nur eine partielle Abspaltung von Mannit, beziehungsweise ein teilweiser Austausch von Mannit gegen

»Krystallwasser« erfolgt. Das einfachste Mittel zur Entscheidung schien mir die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Lösungen zu sein, vorausgesetzt, daß beim vollständigen Zerfall der gelösten Komplexe die Lösungen nur die den Mannitkonzentrationen entsprechenden Drehungen, im anderen Falle höhere Drehungswerte zeigen würden.

Die Bestimmungen wurden im Landolt-Lippich'schen Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld, im 200 mm-Rohr, bei Natriumlicht und 25° Tagestemperatur ausgeführt.

#### Drehung der Mannitlösung:

1. Konzentration = 7·110/10

$$\alpha = -0\cdot07^{\circ},$$

berechnet nach der Formel  $[\alpha]_D = \frac{\alpha \times 100}{l \times c}$

$$[\alpha]_D = -0\cdot49^{\circ}.$$

2. Konzentration = 9·420/10

$$\alpha = -0\cdot09^{\circ},$$

$$[\alpha]_D = -0\cdot48^{\circ}.$$

#### Drehung der Di-Mannit-Bariumhydroxydlösung:

Konzentration = 17·600/10

(9·420/10 Mannit + 8·180/10 Bariumhydroxyd-Oktahydrat)

$$\alpha = -0\cdot475^{\circ}.$$

Auf die ursprüngliche Substanz bezogen:<sup>1</sup>

$$[\alpha]_D = -1\cdot35^{\circ}.$$

Auf Mannit bezogen:<sup>1</sup>

$$[\alpha]_D = -2\cdot4^{\circ}.$$

---

<sup>1</sup> Die zur Vergleichung der gefundenen Drehungswerte unvermeidliche Umrechnung auf das spezifische Drehungsvermögen einer bestimmten Verbindung, des Ausgangsproduktes oder des Mannits, ist ganz willkürlich; wie unten gezeigt wird, enthalten ja die Lösungen mindestens zwei optisch aktive Verbindungen, freien Mannit und eine komplexe Mannitverbindung. Für den Vergleich kommt dies aber nicht in Betracht, wenn die berechneten Zahlen nur nicht als absolute Werte angesehen werden.

## Drehung der Di-Mannit-Strontiumhydroxydlösung:

$$\text{Konzentration} = 12 \cdot 30\%$$

$$(7 \cdot 11\% \text{ Mannit} + 5 \cdot 19\% \text{ Strontiumhydroxyd-Oktohydrat})$$

$$\alpha = -0 \cdot 325^\circ.$$

Auf die ursprüngliche Substanz bezogen:

$$[\alpha]_D = -1 \cdot 32^\circ.$$

Auf Mannit bezogen:

$$[\alpha]_D = -2 \cdot 3^\circ.$$

Die Lösungen zeigen somit wesentlich höhere Drehungsvermögen als reine Mannitlösungen von relativ gleichen Konzentrationen. Daraus läßt sich im Sinne der Voraussetzung schließen, daß bei der Auflösung der Komplexe kein vollständiger Zerfall derselben in Erdalkalihydroxyd und freien Mannit eintritt, sondern nur eine teilweise Spaltung. Bemerkenswert ist, daß die Lösungen der Barium- und Strontiumverbindung das gleiche spezifische Drehungsvermögen zeigen. Wenn Analogieschlüsse aus dem Verhalten anderer Komplexverbindungen, wie z. B. der Metalllake erlaubt sind, so liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindungen unter Abspaltung von einem Molekül Mannit — d. h. Austausch desselben gegen mehrere Moleküle »Hydratwasser« — in hydratisierte Monomannit-Erdalkalihydroxyde übergehen. In diesem Falle wäre das Drehungsvermögen der Lösungen das Mittel aus dem Drehungsvermögen der Spaltungsprodukte: der Monomannit-Erdalkaliverbindung und des freien Mannits; das spezifische Drehungsvermögen der reinen Monomannitverbindung müßte größer sein. Ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Es wurde die spezifische Drehung einer Lösung ermittelt, die bei gleicher Mannitkonzentration Bariumhydroxyd und Mannit ungefähr im Verhältnis 1:1·3 enthält.

$$\text{Konzentration} = 15 \cdot 30\%$$

$$(7 \cdot 11\% \text{ Mannit} + 8 \cdot 19\% \text{ Bariumhydroxyd-Oktohydrat})$$

$$\alpha = -0 \cdot 57^\circ.$$

Auf Mannit bezogen:

$$[\alpha]_D = -4 \cdot 0^\circ$$

Wie Bariumhydroxyd und Strontiumhydroxyd infolge der Komplexbildung die Drehung von Mannitlösungen verstärken, so wirkt auch Calciumhydroxyd im gleichen Sinne ein. Der Einfluß ist aber quantitativ geringer; dies stimmt damit überein, daß Calciumhydroxyd mit Mannit eine Komplexverbindung von niedrigerem Typus bildet als die beiden anderen Basen.

Zum Zwecke des Vergleiches mit der Barium- und der Strontiumverbindung wurden statt der isolierten Calciumverbindung Lösungen von Calciumhydroxyd und Mannit im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 polarisiert. Auffallend ist der geringe Unterschied im Drehungsvermögen der beiden Lösungen:

1. Konzentration = 7·11% Mannit + 1·49% Calciumhydroxyd

$$[\text{Verhältnis } \text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 = 1 : 2]$$

$$\alpha = -0\cdot135^\circ.$$

Auf Mannit bezogen:

$$[\alpha]_D = -0\cdot95^\circ.$$

2. Konzentration = 7·11% Mannit + 2·99% Calciumhydroxyd

$$[\text{Verhältnis } \text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 = 1 : 1]$$

$$\alpha = -0\cdot165^\circ.$$

Auf Mannit bezogen:

$$[\alpha]_D = -1\cdot16^\circ.$$

Nachdem sich ergeben hatte, daß alle drei Erdalkali-hydroxyde die Drehung der Mannitlösungen verstärken, wurden diesbezügliche Versuche auch mit den Salzen der Erdalkalien angestellt.

Der Gehalt der Lösungen an Mannit war der gleiche wie bei den oben beschriebenen Versuchen; das Molekularverhältnis von Salz zu Mannit wurde 1 : 2, in einem Falle 1 : 1 gewählt.

Es wurden Lösungen von folgenden Konzentrationen polarisiert:

In 100  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ :

1. 7·11 g  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  + 4·76 g  $\text{BaCl}_2$

$$\text{Gesamtkonzentration} = 11\cdot87\%.$$

2. 7·11 g  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  + 4·12 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

$$\text{Gesamtkonzentration} = 11\cdot23\%.$$

3. 7·11 g  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  + 4·60 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Gesamtkonzentration} = 11\cdot71\%.$$

4. 7·11 g  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  + 9·20 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$$\text{Gesamtkonzentration} = 16\cdot31\%.$$

Die Polarisationen ergaben nun ein sehr überraschendes Resultat:

Alle Lösungen von Mannit mit Bariumchlorid, Strontium- und Calciumnitrat erwiesen sich als inaktiv. Diese Beobachtungen sind ohne Analogie. Es war nicht etwa eine scheinbare Inaktivierung erfolgt, d. h. eine durch Umkehrung des Drehungssinnes hervorgerufene Verminderung der Drehungen auf so kleine Werte, daß diese sich der Beobachtung entzogen. Eine Polarisierung der Strontiumnitrat-Mannitlösung im 400 *mm*-Rohr ergab das gleiche negative Resultat; daraus geht hervor, daß durch den Salzzusatz nicht etwa bloß eine Verringerung der Drehung der Mannitlösung, sondern vollkommene Inaktivierung erfolgte.

Nunmehr mußte ermittelt werden, ob der Mannit nach der Entfernung der Salze wieder optische Aktivität zeigt. Zu diesem Zwecke wurde die Strontiumnitrat-Mannitlösung mit wenig Aceton geschüttelt, der ausgefallene Mannit abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in ungefähr fünfprozentiger wässriger Lösung polarisiert. Die Lösung war inaktiv. Eine nur vierprozentige Lösung des gleichen Mannits, der zur Darstellung der Lösungen verwendet worden war, zeigte hingegen die normale Linksdrehung.

Demnach war in der Strontiumnitrat-Mannitlösung Inaktivierung des Mannits eingetreten.

Auch dieses Resultat zeigt, daß der Mannit in der Lösung mit den Salzen reagiert. Wahrscheinlich erfolgt auch in diesen Fällen Komplexbildung. Welcher Art dieselbe ist und wie sie mit der Inaktivierung des Mannits zusammenhängt, wurde noch nicht untersucht.

Die vorliegende Untersuchung wurde vor etwa 5 Jahren im Chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt. Daneben wurden die Komplexverbindungen der Hexite mit borsaurigen Salzen untersucht, über die demnächst berichtet werden soll. Der ursprünglich beabsichtigte weitere Ausbau des Gebietes mußte aus äußeren Gründen unterbleiben.

---