

Dieser krystallisiert aus Alkohol in langgestreckten, spindelförmigen Prismen vom Schmp. 180°.

0.1464 g Sbst.: 0.3287 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 712.8 mm). — 0.1720 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.1029 g H₂O.

C₁₂H₁₅NO₄. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 61.23, 61.16, » 6.63, 6.69, » 6.15.

Löslich in Alkohol, Essigäther und Äther, unlöslich in Wasser.

Beim Kochen des Esters mit konzentrierter Salzsäure entsteht hier ein krapproter Farbstoff, der möglicherweise identisch ist mit dem bei der Darstellung des Esters ausfallenden dunkelroten Pulver. Im übrigen sind die Eigenschaften der beiden Ester sehr ähnlich.

Die Untersuchung soll fortgesetzt und auch auf andere Acetylverbindungen des Pyrrols und seiner Homologen ausgedehnt werden.

344. J. Böeseken: Über die Lagerung der Hydroxyl-Gruppen von Polyoxy-Verbindungen im Raum. Die Konfiguration der gesättigten Glykole und der α- und β-Glykose.

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Delft.]

(Eingegangen am 19. Juli 1913.)

Der gegenseitige Einfluß von Polyalkoholen und Borsäure auf einander schien mir bei systematischer Erforschung sehr geeignet, einen tieferen Einblick zu geben über die Lagerung der an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen im Raum. Diese Vermutung hat sich bestätigt.

Die Wirkung der Borsäure auf Polyoxy-Verbindungen und vice versa ist schon längst bekannt. Einerseits wird die Verstärkung der Borsäure durch Glycerin und Mannit dazu benutzt, um die sonst sehr schwache Borsäure titrieren zu können, andererseits wird die sehr kleine Drehung der Polarisationssebene von Mannit und Sorbit durch Hinzufügen von Borsäure bedeutend erhöht.

Die ersten systematischen Untersuchungen sind von Magnanini¹⁾, der die Leitfähigkeitsänderung von Borsäure durch Mannit bestimmte und die Bildung von Komplex-Ionen nachwies. Er zeigte, daß diese Verbindungen in wäßriger Lösung weitgehend dissoziiert sind.

Weiter hat er gefunden, daß der Einfluß, welchen Glycerin und Erythrit auf die Leitfähigkeit der Borsäure ausüben, geringer ist als

¹⁾ R. A. L. 6, 260, 411, 457. G. 20, 428, 441, 448 und 453; 21, II, 134, 215. Zeitschr. für phys. Chem. 6, 58; 9, 230; 11, 281.

bei Mannit und Dulcit. Auch wurde von ihm festgestellt, daß eine Reihe von Säuren, wie Salicylsäure, Milchsäure, Glycerinsäure, Gallussäure, Glykolsäure und Weinsäure die Leitfähigkeit der Borsäure mehr erhöhte, als aus der eigenen Leitfähigkeit dieser Säuren berechnet wurde, während hydroxylfreie Säuren unwirksam waren.

Montani¹⁾ fand schließlich, daß Aldehyde eine Leitfähigkeits-erhöhung verursachen, wenn sie wenigstens eine Hydroxylgruppe besitzen.

Daß sich aus Borsäure und organischen Polyoxy-Derivaten Verbindungen bilden, wurde auch wahrscheinlich gemacht durch die Wahrnehmungen von Jehn²⁾ und Sülzer³⁾, daß Borsäure nur bei Zusatz von Mannit, Erythrit und Traubenzucker (nicht aber von Rohrzucker) aus NaHCO_3 Kohlendioxyd entwickelt. Wir begegnen in der Literatur auch einigen Salzen von komplexen Verbindungen, welche abgeschieden und analysiert wurden; die Angaben bedürfen aber sehr der Bestätigung.

Zum weiteren Studium schienen mir nun die Hydroxyl-Derivate des Benzols die geeignetsten Polyoxy-Derivate zu sein, weil wir über die Stellung ihrer Hydroxylgruppen einigermaßen orientiert sind.

Wie ich in einer Abhandlung über die Konfiguration des Benzols³⁾ gezeigt habe, kann man aus dem Prinzip der gleichmäßig im Raum verteilten Affinität (Werner) herleiten, daß die sechs Kohlenstoffatome mit den daran gebundenen Gruppen in einer Ebene liegen müssen unter der Bedingung, daß die Gruppen sich an der Außenseite des Kernes befinden. Denn nur bei dieser Raumverteilung der zwölf Atome kann sich an jeder Ecke des Kernes eine stabile Gruppe von vier Atomen bilden, nämlich von einem Zentralatom, das durch drei andre eingeschlossen ist, so daß die Linien, welche diese letzteren mit den ersteren verbinden, den Gleichgewichtswinkel von 120° einschließen⁴⁾. Die aromatischen Kohlenstoffatome und die direkt daran gebundenen Atome (und zweiatomige Gruppen) werden gewissermaßen in einer Ebene festgehalten, weil jede andre Lage weniger stabil ist.

Betrachten wir nun unter dieser Voraussetzung die Polyphenole, dann nehmen die *ortho*-Derivate eine hervorragende Sonderstellung ein, weil nur bei ihnen eine gleichmäßige weitere Ring-

¹⁾ Montani, Ref. Zeitschr. für phys. Chem. **38**, 380.

²⁾ Abeggs Handbuch III, I, 37.

³⁾ Koninkl. Akad. v. Wet. Amsterdam. Proc. March **30**, 1070 [1912].

⁴⁾ R. **81**, 76 [1912].

bildung möglich ist. Hat die Leitfähigkeitserhöhung der Borsäurelösungen etwas zu tun mit der gegenseitigen Lage der Hydroxylgruppen, dann war zu erwarten, daß der Einfluß von Brenzcatechin und Pyrogallol ganz anders sein würde, wie von Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin.

In Gemeinschaft mit meinen Schülern habe ich nun diesen Einfluß gemessen. Die Messungen wurden in bekannter Weise ausgeführt mittels Brücke und Telephon bei 25°. Einige Messungsreihen gebe ich vollständig mit den zugehörigen Kurven wieder.

Die Leitfähigkeit ist angegeben in Kohlrausch-Holborn-Einheiten. Die Konzentration der Borsäure war halbnormal.

Leitfähigkeit von halbnormaler Borsäure II.

» » Resorcin I.

» » Resorcin und $\frac{1}{2}$ -Borsäure IV.

» » Hydrochinon I α .

» » Hydrochinon und $\frac{1}{2}$ -Borsäure IV α .

Konzentration	$K \times 10^6$ Resorcin I	$K \times 10^6$ Resorcin + $H_3BO_3 \frac{1}{2}$ -n. IV	$K \times 10^6$ Hydrochinon I α	$K \times 10^6$ Hydrochinon + $H_3BO_3 \frac{1}{2}$ -n. IV α	$K \times 10^6$ Phloroglucin	$K \times 10^6$ Phloroglucin + $H_3BO_3 \frac{1}{2}$ -n.
$\frac{1}{32}$ -n.	1.5	25.9	—	25.7	2.5	24.2
$\frac{1}{16}$ -n.	2.1	25.9	1.8	26.4	3.5	24.8
$\frac{1}{8}$ -n.	2.9	24.9	1.5	25.3	4.5	24.8
$\frac{1}{4}$ -n.	3.8	24.9	2.4	24.9	—	—
$\frac{1}{2}$ -n.	5.7	25.0	6.4	24.3	—	—
1-n.	9.8	21.6	—	—	—	—

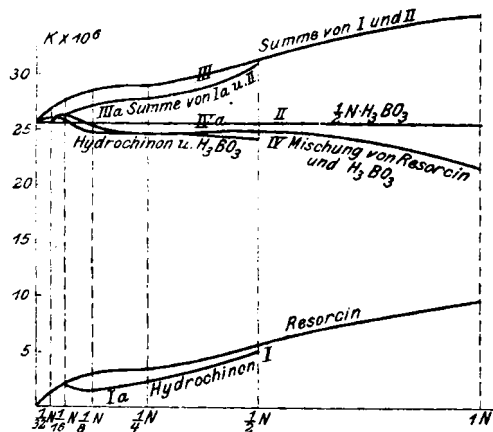


Fig. 1. Resorcin, Hydrochinon und Borsäure.

Leitfähigkeit von Brenzcatechin I.

(Die Leitfähigkeit von Pyrogallol fällt in der Zeichnung fast damit zusammen.)

Leitfähigkeit von Brenzcatechin und $\frac{1}{2}$ -Borsäure III.

» » Pyrogallol » » IV.

Konzentration	$K \times 10^6$ Brenzcatechin I	$K \times 10^6$ Brenzcatechin + $H_3BO_3 \frac{1}{2}n$. III	$K \times 10^6$ Pyrogallol I	$K \times 10^6$ Pyrogallol + $H_3BO_3 \frac{1}{2}n$. IV
$\frac{1}{32}n$.	2.4	116.0	2.0	131.0
$\frac{1}{16}n$.	3.2	166.1	3.4	165.3
$\frac{1}{8}n$.	5.1	244.0	4.7	251.6
$\frac{1}{4}n$.	7.5	363.1	9.1	386.6
$\frac{1}{2}n$.	13.5	553.2	10.2	608.9
$1n$.	21.3	730.0	18.9	955.9

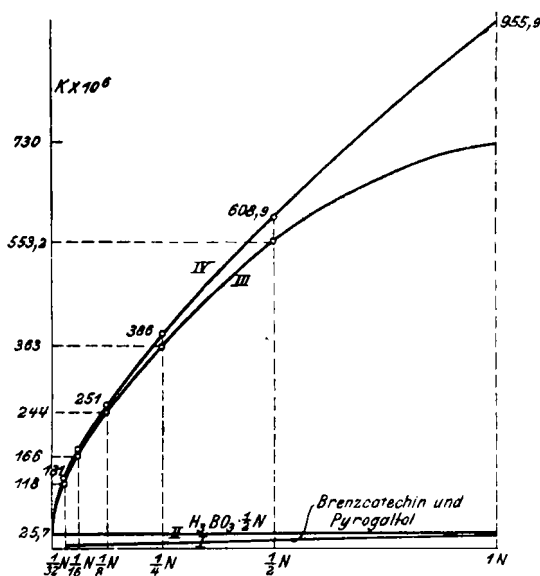


Fig. 2.

Aus diesen Messungen geht schon mit Gewißheit hervor, daß die *ortho*-Derivate die erwartete Sonderstellung einnehmen. Der Einfluß ist bei ihnen positiv und sehr groß, während die andren Phenole eine kleine negative Wirkung ausüben.

Diese und andre Messungen sind in der folgenden Tabelle so geordnet, daß nur wenige Konzentrationen aufgenommen sind. Unter Leitfähigkeitsänderung wird die Differenz verstanden zwischen

der Leitfähigkeit der Mischung von Phenol + Borsäurelösung und die Summe der beiden Leitfähigkeiten, jede für sich gemessen.

Die Borsäure ist wieder halbnormal.

Polyphenol und $n/2\text{-H}_3\text{BO}_3$	Konzentration	Leitfähigkeitsänderung $\times 10^6$	Polyphenol und $n/2\text{-H}_3\text{BO}_3$	Konzentration	Leitfähigkeitsänderung $\times 10^6$
Phenol	$n/2$	— 9	Pyrogallol	$n/2$	+ 573
Brenzcatechin	n	+ 516	»	$n/32$	+ 103
»	$n/32$	+ 87	1.2-Dioxy-naphthalin	n	+ 112
Resorcin	$n/2$	— 6	Pyrocatechusäure	$n/8$	+ 119
Hydrochinon	n	— 8	Gallussäure	n	+ 141
Phloroglucin	$n/8$	— 5			

Nach diesen Zahlen ist es nicht zweifelhaft, daß nur die Orthodioxy-Derivate einen sehr starken Einfluß auf die Borsäure ausüben.

Obleich dieses Resultat in Übereinstimmung war mit unseren Erwartungen, konnten wir uns nicht damit begnügen.

Es wäre nämlich möglich, daß 1. zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen gebundene Hydroxylgruppen die Leitfähigkeit von Borsäure immer erhöhen, und

2. daß eine positive Wirkung immer ausbleibt, wenn die Hydroxylgruppen nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Wir haben deshalb einerseits eine Reihe α -Glykole, andererseits Pentaerythrit und Nitro-tricarbinol-methan ($\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_4$ resp. $\text{NO}_2.\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$), weiter auch einige Polyalkohole auf ihre Wirkung auf Borsäure-Lösungen untersucht.

Ich gebe erstens wie oben einige vollständige Messungsreihen mit zugehörigen Kurven und ferner die Tabelle der Leitfähigkeitsänderungen.

Leitfähigkeit von Glykol I.

» » halbnormaler Borsäure II.

» der Mischung IV.

Konzentration	I $K \times 10^6$ Glykol	K $\times 10^6$ von IV $1/2\text{-n. H}_3\text{BO}_3$ + Glykol	Konzentration	I $K \times 10^6$ Glykol	K $\times 10^6$ von IV $1/2\text{-n. H}_3\text{BO}_3$ + Glykol
$1/32\text{-n.}$	4.4	27.0	$1/2\text{-n.}$	7.5	28.3
$1/16\text{-n.}$	4.2	27.9	1-n.	9.1	27.4
$1/8\text{-n.}$	5.2	27.4	2-n.	11.5	25.3
$1/4\text{-n.}$	5.8	28.7 •	4-n.	14.7	23.0

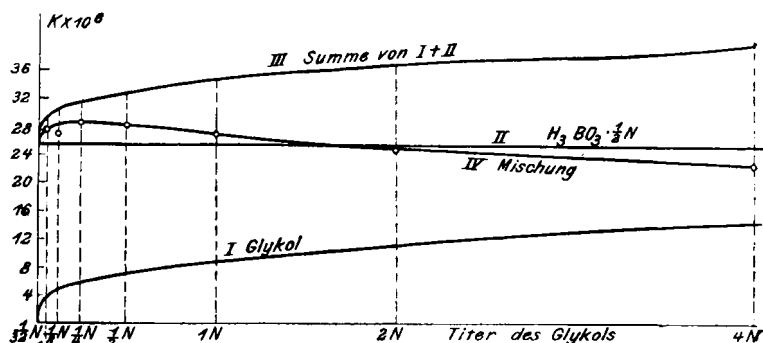
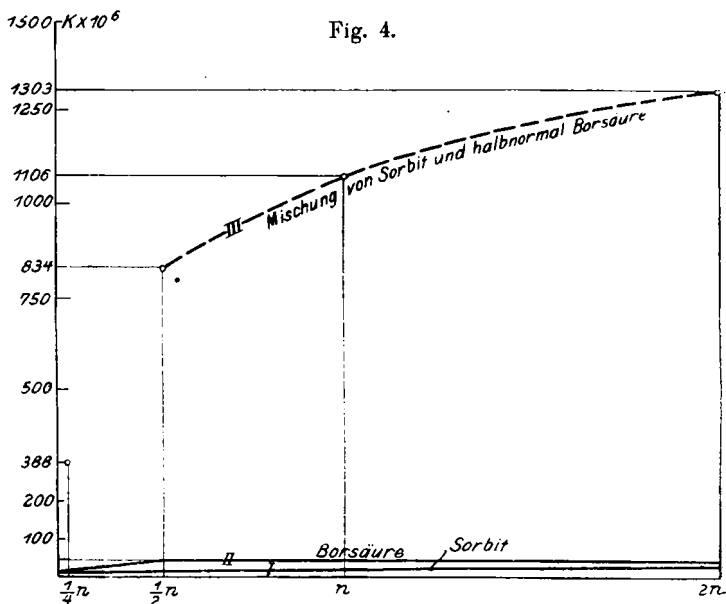


Fig. 3.

Leitfähigkeit von Sorbit I.
 » der Borsäurelösung II.
 » Mischung III.

Konzentration Sorbit	$K \times 10^6$ Sorbit	$K \times 10^6$ von H_3BO_3 + Sorbit	Konzentration H_3BO_3
$\frac{1}{16}-n.$	8.7	79.1	$\frac{1}{16}-n.$
$\frac{1}{8}-n.$	9.7	183.0	$\frac{1}{8}-n.$
$\frac{1}{4}-n.$	11.1	388	$\frac{1}{4}-n.$
$\frac{1}{2}-n.$	14.0	834	} $\frac{1}{2}-$
$1-n.$	19.0	1106	
$2-n.$	23.1	1303	



Leitfähigkeit von Nitro-tricarbinol-methan I.

» » Borsäure.

» einer Mischung von $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$.

Das Nitro-tricarbinol-methan war aus Nitromethan und Formaldehyd nach Henry¹⁾ erhalten und aus trockenem Äther umkrystallisiert, bis die Leitfähigkeit nicht mehr abnahm.

Konzentration $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$	$K \times 10^6$ $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$	$K \times 10^6$ Borsäure + $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$	Konzentration H_3BO_3
$\frac{1}{8}$ -n.	4.7	26.8	$\frac{1}{8}$ -n.
$\frac{1}{4}$ -n.	9.1	66.6	$\frac{1}{4}$ -n.
$\frac{1}{2}$ -n.	12.8	160	{ $\frac{1}{2}$ -n.
0.92-n.	50.4	248	
1.66-n.	65.1	341	

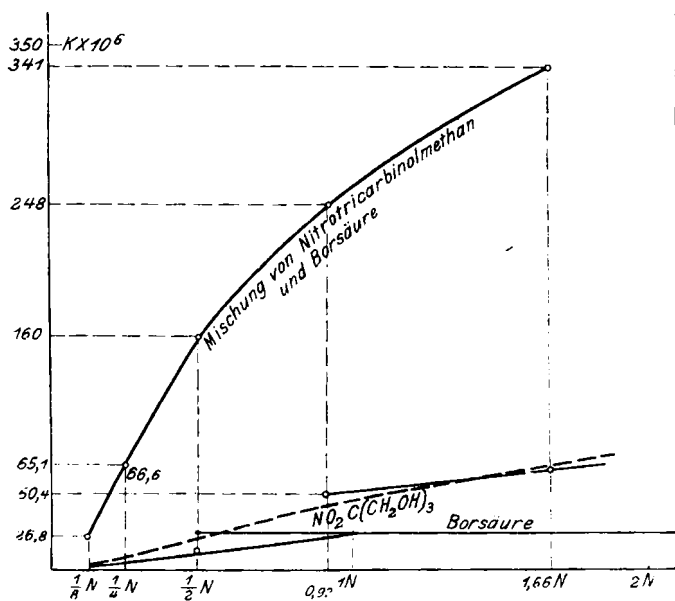


Fig. 5.

¹⁾ C. r. 121, 210.

Tabelle einiger Leitfähigkeitsänderungen.

Glykol usw. + $n/2$ -H ₃ BO ₃	Konzentration des Glykols	Leitfähigkeitsänderung $K \times 10^6$
Glykol	$n/2$	- 4
Monochlorhydrin	»	} Wie beim einfachen Glykol: eine geringe negative Änderung
Propan-1.3-diol	»	
Butan-1.4-diol	»	
Divinyl-glykol	»	
Pinakon	$n/8$	
Glycerin	$n/2$	+ 9
»	n	+ 19
Erythrit	$n/2$	+ 64
Mannit	»	+ 685 ¹⁾
Dulcit	x	+ 717 ¹⁾
Sorbit	»	+ 794
Pentaerythrit	»	+ 231
Nitro-tricarbinol-methan	»	+ 122

Aus diesen Messungen kann nun, in Zusammenhang mit dem was bei den Benzolderivaten gefunden ist, geschlossen werden:

1. Eine einzige Hydroxylgruppe hat nur einen kleinen negativen Einfluß.

2. Der starke positive Einfluß der aromatischen Orthodioxy-Derivate kann nicht ausschließlich dem Vorkommen von zwei Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen zugeschrieben werden, denn sonst würden die einfachen gesättigten Glykole die Leitfähigkeit erhöhen.

3. Das Fehlen einer Leitfähigkeitserhöhung bei Resorcin, Hydrochinon usw. kann nicht ausschließlich dem Kohlenstoffatom zwischen den beiden hydroxyltragenden Kohlenstoffatomen zugeschrieben werden, denn sonst würden Pentaerythrit und Nitro-tricarbinol-methan keinen positiven Einfluß ausüben.

Aus diesen Tatsachen folgt, daß zwei Hydroxylgruppen allein nicht genügen, um eine Erhöhung der Leitfähigkeit hervorzurufen.

Weil diese Erhöhung sicher auf der Bildung von komplexen Molekülen beruht, nehme ich an, daß die Hydroxylgruppen eine Stellung im Raum einnehmen müssen, welcher das Festhalten der Borsäure ermöglicht.

Obleich über den Bau dieser komplexen Verbindungen noch nichts mit Gewißheit bekannt ist²⁾, werden sie von mehreren Seiten als Fünfringe betrachtet³⁾.

¹⁾ Nach den Angaben Magnaninis (loc. cit.).

²⁾ Ich habe einige Salze der Brenzcatechin-borsäure abgeschieden; die Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen.

³⁾ Magnanini, G. 20, 453; Großmann und Wieneke, Ztschr. phys. Chem. 54, 385; van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raume. 5. Aufl., S. 90.

Ich will vorläufig annehmen, daß die positive Wirkung besonders deutlich sein wird, wenn die Hydroxylgruppen sich in derartiger Nähe zu einander befinden, daß eine weitere Ringbildung leicht stattfinden kann.

Sehr leicht wird das geschehen, wenn die Hydroxylgruppen an derselben Seite und in derselben Ebene an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Diese sehr günstige Lage haben vermutlich die Hydroxylgruppen der *ortho*-Dioxy-benzol-Derivate, und diese erhöhen in der Tat die Leitfähigkeit von Borsäure-Lösungen sehr bedeutend.

Dagegen werden die Ecken des Benzolringes in den *meta*- und *para*-Dioxy-Derivaten, gerade weil auch hier die Hydroxylgruppen in derselben Ebene des Kernes liegen, eine gleichmäßige weitere Ringbildung jedenfalls sehr erschweren: sie üben dann auch höchstens eine kleine negative Wirkung aus.

In den gesättigten Glykolen werden die Hydroxylgruppen nicht mehr, wie in den aromatischen Verbindungen, an derselben Seite der benachbarten Kohlenstoffatome festgehalten.

In diesen beweglichen Molekülen können sie jeden Stand einnehmen, und, weil es sehr wahrscheinlich ist, daß gleichnamige Atome oder Atomgruppen einander abstoßen, werden die Hydroxylgruppen so weit als möglich auseinander weichen; ihre wahrscheinlichste Lage ist dann in derselben Ebene aber nun an der einander gegenüber liegenden Seite der benachbarten Kohlenstoffatome.

Für die Bindung der Borsäure ist diese Lage die möglichst ungünstigste, und in der Tat üben sämtliche von uns untersuchten α -Glykole nur eine geringe negative Wirkung aus.

Den α -Glykolen werden sich mutmaßlich die einfachen β - und γ -Glykole anschließen, weil auch hier dieselbe Ursache die beiden Hydroxylgruppen auseinander treibt.

Nur das Propan-diol ist genau untersucht; es hat eine kleine negative Wirkung.

Das Butan-diol hatten wir noch nicht in genügender Quantität zur Verfügung, um damit eine ganze Serie von Messungen auszuführen.

Eine $n/2$ -Lösung hatte aber auf $n/2$ -Borsäure keine Wirkung. Wenn eine Erhöhung eintritt, ist sie jedenfalls sehr klein.

In den Alkoholen mit mehr als zwei Hydroxylgruppen kann man eine größere Wirkung erwarten. Die obengenannte gegenseitige Abstoßung der Hydroxylgruppen wird sie auch hier so weit als möglich von einander entfernen, aber es ist einleuchtend, daß die drei Hydroxylgruppen des Glycerins und a fortiori die vier des Erythrits und

Pentaerythrits usw., paarweise betrachtet, nicht so ungünstig liegen können, wie die zwei Hydroxylgruppen der einfachen Glykole.

Je größer die Zahl der Hydroxylgruppen in den gesättigten, nicht-cyclischen Polyalkoholen ist, desto günstiger wird ihre Lage sein: Vom Erythrit aufwärts kann auch mehr als ein Molekül Borsäure gebunden werden. Es ist also zu erwarten, daß die Leitfähigkeitserhöhung steigen wird mit der Zahl der Hydroxylgruppen.

Auch diese Erwartung wird durch die Messungen an Glykol, Glycerin, Nitro-tricarbinol-methan, Pentaerythrit, Erythrit und den Hexiten sehr überzeugend bestätigt. (Siehe Tabelle S. 2619).

Man ist über die Konfiguration von ungesättigten Molekülen, wie Fumar- und Maleinsäure, Zimtsäure und Allozimtsäure ziemlich genau unterrichtet. Dies ist erstens die Folge von der Lagerung der wichtigsten Atome oder Gruppen in einer Ebene (welche auch hier wie beim Benzol die wahrscheinlichste Materien-Verteilung ist¹⁾), zweitens von den hervorragenden chemischen Eigenschaften der an die ungesättigten Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen, wodurch der Unterschied zwischen den *cis-trans*-Isomeren verhältnismäßig groß wird.

Sobald dieser Unterschied weniger ausgesprochen ist, wird die Feststellung der Konfiguration unsicher. (Elaidin- und Ölsäure, Croton- und Isocrotonsäure, usw.).

Bei den gesättigten Molekülen fehlte jede Methode, und man mußte sich zufriedengeben mit mehr oder weniger wahrscheinlichen Annahmen über Abstoßung oder Anziehung von Atomgruppen, ohne sie anders als durch rohen Eingriff (wie z. B. mittels NaOC_2H_5 auf Brom-bernsteinsäuren) bekräftigen zu können. Ein solcher Eingriff kann uns aber über die Lagerung der Gruppen im freien Molekül nichts sagen. Ich meine nun mittels der Erhöhung der Leitfähigkeit von Borsäurelösungen eine Methode gefunden zu haben, welche uns in den Stand setzt, ohne das Gleichgewicht im Molekül erheblich zu ändern, etwas zu erfahren über die Lagerung im Raum der (Hydroxyl)-Gruppen ebensogut von gesättigten als von ungesättigten Molekülen.

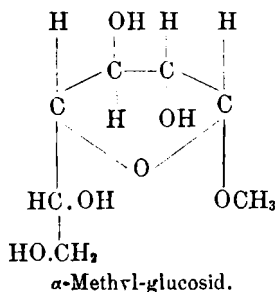
Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen, wurde die Leitfähigkeit von Borsäure-Lösungen unter Hinzufügung von α - und β -Methyl-glucosid, Saccharose und Raffinose gemessen.

Betrachtet man die Moleküle dieser Saccharidide²⁾ im Raum, so sieht man, daß keine ihrer zahlreichen Hydroxylgruppen, zu je zwei

¹⁾ R. 31, 76.

²⁾ Saccharidide nenne ich alle Stoffe, welche durch einfache Hydrolyse eine Monose liefern können.

genommen, günstig liegen. Denn die Hydroxylgruppen, an Kohlenstoffatome der verschiedenen Ringsysteme gebunden, liegen abwechselnd über und unter dem Ringe, und die Hydroxylgruppen, die an die Kohlenstoffatome außerhalb des Ringsystems gebunden sind, liegen wie im einfach substituierten α -Glykol, also wahrscheinlich nicht günstig.



Als Beispiel gebe ich das Symbol des α -Methyl-glucosides, die Symbole der genannten Zucker schließen sich hieran an.

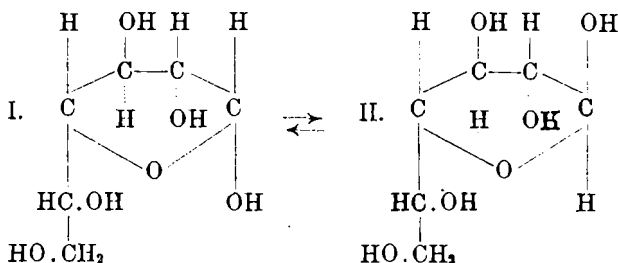
In der Tat übten diese Substanzen nur eine kleine negative Wirkung auf die Leitfähigkeit von Borsäure-Lösungen aus.¹⁾

Weil die Messungen übrigens nichts Besonderes aufweisen, habe ich sie hier nicht weiter angegeben; die Leitfähigkeitsänderung, welche eine Normal-Rohrzuckerlösung auf $\frac{1}{2}$ -Borsäure ausübt, ist z. B. $= -1 \times 10^{-6}$ K.Hb.

Nachdem mit diesem Resultat an hydroxylreichen Verbindungen die Methode genügend gestützt war, habe ich das Problem der definitiven Konfigurationsbestimmung der reduzierenden Zucker in Angriff genommen.

Durch die genaueren Untersuchungen der letzten Jahre über die Mutarotation ist wohl endgültig bewiesen, daß die reduzierenden Zucker mit vier und mehr Kohlenstoffatomen keine Oxyaldehyde (resp. Oxyketone) sind, sondern daß sie einen Ring von vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom besitzen.

Die beiden isomeren Glykosen z. B. und ihr gegenseitiger (monomolekular-umkehrbarer) Übergang können nun durch die folgenden Schemata wiedergegeben werden:



Welches dieser Symbole die Formel der α -Glykose ist, blieb aber eine offene Frage.

¹⁾ Vom Rohrzucker war das schon längst bekannt.

Die oben beschriebene Leitfähigkeitsmethode konnte auch diese letzte Frage beantworten. Man hat dazu Folgendes zu erwägen:

A. Die Glucose mit Formel I muß einen größeren Einfluß auf die Leitfähigkeit der Borsäure ausüben als die stereoisomeren Zucker, denn zwei Hydroxylgruppen, welche an benachbarte C-Atome gebunden sind, befinden sich in I an derselben Seite, in II an der einander gegenüberliegenden Seite der Ringebene.

B. Die beiden Glucose-Borsäure-Lösungen müssen im Anfang eine größere resp. kleinere Leitfähigkeit haben als nach einiger Zeit, denn durch die Mutarotation muß die Leitfähigkeit von I + H_3BO_3 sinken, von II + H_3BO_3 steigen.

C. Diese Leitfähigkeitsänderungen müssen gleichen Schritt halten mit der polarimetrisch bestimmten Mutarotation.

Die Messungen haben nun das Folgende ergeben:

Lösungen von n - α -Glucose in $n/2$ - H_3BO_3 bei 25.0° ,

Leitfähigkeit der α -Glucose = 6×10^{-8} K-Hb,

» » $n/2$ - H_3BO_3 = 26×10^{-8} »

t min	Leitfähigkeit $\times 10^6$				K + K' ¹⁾				
	1. Reihe	2. Reihe	3. Reihe	4. Reihe	1	2	3	4	Mittel
20	148	147	145	148	—	—	—	—	0.0099
40	144	143	138	142	0.0054	0.0062	0.0115	0.0102	
60	138	137	134	137	0.0088	0.0106	0.0113	0.0126	
90	134	134	130	134	0.0093	0.0104	0.0113	0.0129	
120	132	132	130	132	0.0100	0.0120	0.0092		
210	131	—	128	—	0.0065				
Ende	130	131	128	132					

Die regelmäßige Leitfähigkeitsabnahme der Glucose-Borsäure-Lösung ist sehr evident.

Bei der Beurteilung der für K + K' gefundenen Werte hat man in Betracht zu ziehen, daß die auf der Brücke durchlaufene Strecke sehr gering ist (im Ganzen 40 mm) und die daraus berechnete Abnahme der Leitfähigkeit noch kleiner: der Einfluß der Versuchsfehler auf K + K' wird dadurch sehr groß.

Auch ist in die Reaktionsgleichung die totale Leitfähigkeit eingeführt; diese letztere ist aber die Summe der Leitfähigkeiten von der

¹⁾ Diese Konstante ist berechnet aus der Beziehung einer monomolekularen umkehrbaren Reaktion:

$$K + K' = \frac{1}{t} \lg \frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\lambda_t - \lambda_\infty}.$$

λ_0 , λ_t und λ_∞ sind die Leitfähigkeiten am Anfang, zur Zeit t und am Ende. Zur Berechnung der wirklichen Konstante muß die gefundene mit 2.3026 multipliziert werden.

hydrolytisch ungespaltenen Glucose-Borsäure und von ihren Spaltungsprodukten, und es ist wenig wahrscheinlich, daß das Hydrolyse-Gleichgewicht während des Versuches ungeändert bleibt.

Messungen von Lösungen von n - α -Glucose + $\frac{n}{4}$ -, $\frac{n}{8}$ - und $\frac{n}{16}$ - H_3BO_3 gaben übereinstimmende Resultate; desgleichen war der Fall für eine Lösung von 2- n -Glucose auf $\frac{n}{4}$ -Borsäure. Wir erhielten für $K + K'$ im Mittel: 0.01, 0.009, 0.008, 0.012, 0.011, 0.01, 0.012, 0.012 und 0.011.

Den Versuch von 2- n - $C_6H_{12}O_6 + \frac{n}{4}$ - H_3BO_3 geben wir vollständig.

t min	Ables. $\frac{n}{4}$ Brücke	Leitf. $\times 10^6$	K + K'	Mittel
20	504	11.7	—	0.011
40	517	11.1	0.0122	
60	525 ^s	10.7	0.0134	
90	528 ^s	10.6	0.0096	
120	531	10.5	0.0085	
Ende	536 ^s	10.3		

Leitfähigkeit von β -Glucose + H_3BO_3 .

Die β -Glucose wurde nach den Angaben von Behrend¹⁾ durch Umkrystallisieren von α -Glucose aus kochendem Pyridin bereitet, und vom Pyridin durch wiederholtes Auswaschen mit absolutem Alkohol befreit.

Es war sehr schwer, die letzten Spuren Pyridin zu entfernen, was aber unbedingt nötig war, weil diese Base eine sehr starke Leitfähigkeitszunahme der Glucoselösungen bewirkt²⁾. Es wurde schließlich ein Präparat erhalten, dessen Leitfähigkeit nur 2×10^{-6} KHe ($t=25^\circ$) von derjenigen von α -Glucose abwich. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden wie mit α -Glucose ausgeführt.

n - β -Glucose + $\frac{n}{2}$ - H_3BO_3 ; $T = 25.0^\circ$.

t	Ables. $\frac{n}{4}$ Brücke	Leitf. $\times 10^6$	K' + K	Mittel
20	519	111	—	0.0127
40	508	116	0.0131	
60	502	118	0.0110	
90	497 ^s	121	0.0149	
120	495	122		
Ende	495			

¹⁾ A, 377, 220 [1910].

²⁾ Diese Leitfähigkeitszunahme ist ein direkter Beweis von der Existenz der von Behrend (l. c.) vermuteten Pyridin- β -Glucose-Verbindung; ich komme später darauf zurück.

Die gleichmäßige Leitfähigkeitszunahme der β -Glucose-borsäure ist sehr deutlich.

n - β -Glucose auf $\frac{1}{4}$ -Borsäure gab für $K' + K$ im Mittel = 0.0117

» » $\frac{1}{8}$ - » » » » » » = 0.0101.

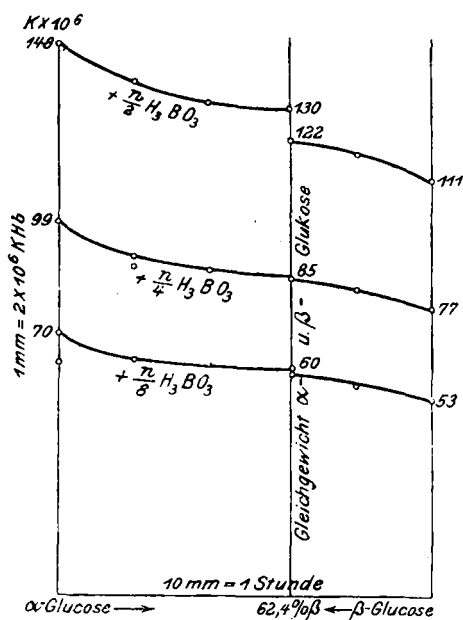


Fig. 6.

In der obenstehenden graphischen Darstellung sind die wichtigsten Messungen zusammengefaßt.

Es sind von links nach rechts die Leitfähigkeitsänderungen von n - α -Glucose-borsäure-Lösungen, von rechts nach links die korrespondierenden Änderungen von β -Glucose-borsäure-Lösungen angegeben (bei 25.0°).

Weil das Gleichgewicht nach rechts in ± 3 Stunden, nach links in ± 2 Stunden erreicht war, habe ich absichtlich eine Scheidungslinie beim Teilstrich 62.4 eingezeichnet.

Das Mutarotations-Gleichgewicht ist nämlich ein Gemisch von 62.4% β -Glucose und 37.6% α -Glucose.

Aus dieser Figur sieht man sehr deutlich die Leitfähigkeits-Abnahme der α -Glucose-borsäure und die Zunahme der β -Glucose-borsäure, auch die Zusammengehörigkeit dieser beiden Erscheinungen mit der Mutarotation ist unverkennbar.

Allein die Leitfähigkeit am Ende bei einer Lösung in $\frac{1}{2}$ -Borsäure ist, je nachdem man von α - oder β -Glucose ausgeht, nicht ganz gleich; vorläufig schreibe ich das Unreinheiten der β -Glucose zu.

Die Konstante der Leitfähigkeitsänderung: $K' + K$ einer Lösung von n - β -Glucose und $^{1}/_2$ - H_3BO_3 war auch etwas größer (0.0127 gegen 0.01) als $K + K'$ von n - α -Glucose + $^{1}/_2$ - H_3BO_3 .

Wir haben schließlich die Mutarotations-Konstante, $K_1 + K_1'$ bei 25° und in Gegenwart von Borsäure bestimmt:

n - α -Glucose + 0.45- n - H_3BO_3 .

t_{min}	Rotation	$K_1 + K_1'$	Rotation	$K_1 + K_1'$
10	108.5	—	101.8	—
20	92.7	0.0109	91.2	0.0108
30	84.3	0.0109	83.0	0.0109
40	77.7	0.0109	76.7	0.0109
50	72.7	0.0109	71.7	0.0110
60	68.5	0.0110	61.7	0.0111
90	61.2	0.0110	60.6	0.0113
120	—	—	57.3	0.0117
Ende	54.8	—	54.8	—
	Mittel = 0.01 (1)		Mittel = 0.01 (1)	

Ohne Zusatz von Borsäure wurden im Mittel für $K_1 + K_1' = 0.0109$ und 0.0104 gefunden

$$\left[K_1 + K_1' = \frac{1}{t} \log \frac{r_\alpha - r_\infty}{r_t - r_\infty} \right].$$

Für β -Glucose ohne Borsäure fanden wir: $K_1' + K_1 = 0.0103$!).

Die Mutarotationskonstante und die Konstante der Leitfähigkeitsänderungen sind gleich.

Diese Versuche entsprechen also genau den unter A, B und C auf Seite 2623 genannten Bedingungen der Art, daß

- I. die Formel der α -Glucose und
- II. die Formel der β -Glucose ist.

Damit ist die Konfiguration der beiden Glucosen und der zugehörigen Glucoside vollständig erkannt.

Ich möchte noch die folgenden Bemerkungen hinzufügen:

1. Die gleichmäßigen Leitfähigkeitsänderungen der beiden Glucose-borsäure-Lösungen gestatten einen Schluß zu ziehen auf den Reaktionsmechanismus der Mutarotation.

Der Übergang der beiden Stereoisomeren in einander kann ohne oder mit vorübergehender Öffnung des Ringes stattfinden.

¹⁾ Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Julius Meyer, Ph. Ch. 62, 59—88 [1908], gefundenen.

Im letzteren Fall würde das Molekül während der Öffnung eine bewegliche Kette mit fünf OH-Gruppen bilden; es würde in dieser Periode, der Borsäure gegenüber mit einem Pentit zu vergleichen sein. Betrachtet man nun den Einfluß von Erythrit und Sorbit auf $\frac{1}{2}$ -H₃BO₃, dann wäre beim Anfang der Mutarotation eine starke Zunahme der Leitfähigkeit zu erwarten. Davon ist aber nichts wahrgenommen worden; die Mutarotation verläuft also wahrscheinlich ohne Ringöffnung.

Ich schließe mich also der Auffassung E. F. Armstrongs¹⁾ an, daß diese Umwandlung ohne Zerstörung des γ -Oxydrings stattfindet, welche durch diese Untersuchungen gestützt wird.

Ob dabei ein Oxoniumhydrat als erste Stufe in diesem Prozeß anzunehmen sei²⁾, bleibe unbesprochen.

Diese Annahme ist jedenfalls möglich und macht die schnelle Mutarotation im Vergleich mit dem langsamen Übergang der Methylglucoside in einander begreiflich.

2. Magnanini (l. c.) und Montani (l. c.) haben gefunden, daß sowohl Monoxy-säuren als Monoxy-aldehyde eine positive Wirkung auf die Leitfähigkeit von Borsäure ausüben. (Diese weichen also in diesem Punkte von den einfachen Glykolen ab, und es scheint, als ob die Carbonylgruppe die Bildung von Komplexen erleichtert; die Untersuchung ist auch in dieser Richtung in Angriff genommen).

Man könnte nun geneigt sein anzunehmen, daß die Glucosen einfach als Oxyaldehyde auf Borsäure reagierten; dies ist aber sehr unwahrscheinlich, denn eine offene Kette mit fünf Hydroxylgruppen und einer Carbonylgruppe sollte eine sehr viel größere Zunahme der Leitfähigkeit verursachen, als die von uns gefundene (s. o.).

3. Außer der Leitfähigkeitsänderung könnten auch Änderungen von sonstigen physikalischen Konstanten zur Konfigurationsbestimmung in Betracht gezogen werden.

In der Tat hat dies schon seit 1874³⁾ mit der Entdeckung des Einflusses von Borsäure auf die Drehung der Polarisationssebene von Mannit stattgefunden; ein ähnlicher Einfluß wurde später auch bei Sorbit gefunden.

Vergleichen wir aber den geringfügigen Betrag der Drehungsänderung mit dem außerordentlich großen der Leitfähigkeitserhöhung, welche diese Alkohole auf Borsäure ausüben, dann ist es deutlich,

¹⁾ E. F. Armstrong, Studies on Enzyme Action, Soc. 83, 1305 [1903] und »Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside«, 1913.

²⁾ E. F. Armstrong, l. c. S. 24.

³⁾ Vignon, A. ch. [5] 2, 433 [1874].

daß die Methode, welche auf der letzteren Erscheinung beruht, den Vorzug hat. Die Rotationsänderungen sind eben nur gefunden bei Mannit und Sorbit, welche die Leitfähigkeit von $\frac{1}{2}$ -H₃BO₃ mit fast oder mehr als 1000×10^{-6} K.Hb erhöhen; die Drehung von Glucose wird (wie zu erwarten war und aus unseren Messungen der Rotations-Konstante hervorgeht) kaum beeinflußt, obgleich die Leitfähigkeitsänderung ungefähr 120×10^{-6} K.Hb beträgt.

Schließlich danke ich meinen Schülern, und besonders den HHrn. A. van Rossem und C. E. Klammer, für ihre ausgezeichnete Hilfe.
Delft, Juli 1913.

345. A. Windaus und A. Schneckenburger: Über Gitonin, ein neues Digitalis-Glykosid.

[Aus der Mediz. Abt. d. Chem. Universitäts-Laboratoriums zu Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 9. August 1913.)

Bei der Untersuchung der Digitalisblätter hatte Kraft ein gut krystallisierendes Glykosid gefunden, welches er anfänglich¹⁾ für identisch mit Kilianis krystallisiertem Digitonin hielt; der direkte Vergleich mit einem Originalpräparat Kilianis überzeugte ihn aber dann²⁾ von der Verschiedenheit beider Substanzen. Bei dieser Gelegenheit hatte Kraft das Digitonin, welches Kiliani ihm übersandt hatte, nochmals umkrystallisiert, aber nicht, wie Kiliani seinerzeit vorschrieb, aus heißem 85-prozentigem Alkohol, sondern aus 63-prozentigem Alkohol. Diese Abweichung führte ihn zu der Entdeckung, daß dieses vermeintliche reine Digitonin noch ein andersartiges, amorphes Glykosid beigemischt enthielt. Beim Erkalten schieden sich zuerst gallertartige Flocken ab, erst über Nacht kamen dann die schönen Nadeln des Digitonins zum Vorschein. Diese Beobachtung Krafts gab den Anstoß zu der folgenden Untersuchung. Wir benutzten zunächst eine größere Probe von Digitonin, welches Kiliani selbst aus Digitalinum germanicum nach seiner Vorschrift³⁾ dargestellt hatte; später bedienten wir uns des von E. Merck in den Handel gebrachten Digitonins⁴⁾, welches nach unserer Unter-

¹⁾ Schweizer Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1911, Nr. 12, 13.

²⁾ ebenda, Nr. 17. — Ar. 250, 139 [1912].

³⁾ B. 43, 3563 [1910].

⁴⁾ Es ist dies das Material, das zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins dient.