

säure ist sie in der Hitze leicht löslich, dagegen in 75-proz. Schwefelsäure schwer löslich. Das hellgelbe Chlorhydrat ist in konz. Salzsäure schwer löslich, in Wasser löslich.

0.1113 g Sbst.: 0.3228 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O. — 0.1222 g Sbst.: 7.50 ccm N (18°, 708 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 78.87, H 7.04, N 6.67.

Gef. » 79.11, » 7.15, » 6.57.

c) Versuch zur Verkokung der Diazoverbindung.

0.3 g freie Base wurden in 4 ccm Wasser und 2 ccm 98-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0.12 g Natriumnitrit diazotiert. Dann wurde 1/2 Sde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Verharzung eintrat (ein Vorversuch zeigte beim Kochen noch stärkere Verharzung). Die heiße Lösung wurde vom Harz abfiltriert und mit Natronlauge neutralisiert. Beim Erkalten schied sie nichts ab. Auch Versuche, durch Ausäthern ein einheitliches Produkt zu fassen, schlugen fehl. Der gelbbraune, nicht krystallinische Rückstand der Äther-Lösung war wie das Harz glatt alkali-löslich. Der Körper vom Schmp. 124° war somit sicher nicht entstanden. Bei einem weiteren Versuch mit 1 g Amin ließ man die Diazolösung sofort in kochende verd. Schwefelsäure, die mit Glaubersalz gesättigt war, laufen, um das entstehende Phenol gleich mit Wasserdampf überzutreiben. Auch so war weder der Körper vom Schmp. 124°, der mit Wasserdampf hätte übergehen müssen, noch sonst ein krystallinisches Produkt zu fassen.

### 341. C. N. Riiber: Über Mutarotation (I. Mitteilung).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Dronthelm.]

(Eingegangen am 25. Juli 1922.)

Die Erscheinung der Mutarotation, die schon 1846 von Dubrunfaut<sup>1)</sup> beobachtet wurde, besteht bekanntlich darin, daß viele optisch aktive organische Körper, wenn sie in festem Zustande schnell gelöst und im Polarimeter untersucht werden, ein Drehungsvermögen besitzen, welches sich mit der Zeit allmählich ändert, bis es nach kürzerer oder längerer Zeit einen konstanten Wert annimmt.

Die Bezeichnung »Mutarotation« sollte jedoch auf solche Fälle begrenzt werden, wo die ursprüngliche Substanz sich durch Auskrystallisieren aus ihrer alten Lösung zurückgewinnen läßt. Chemische Änderungen, die nicht in der genannten Weise rückgängig gemacht werden können, gehören nicht hierzu.

Trotzdem also diese Erscheinung schon seit 76 Jahren bekannt ist, herrscht über die Ursache derselben noch große Unsicherheit.

<sup>1)</sup> C. r. 23, 42.

Man kann auch heute nicht mit Sicherheit sagen, ob sie durch die langsame Bildung von Molekül-Aggregaten oder durch den Übergang eines Körpers in einen isomeren bedingt ist oder ob das Lösungsmittel mit dem aktiven Körper allmählich irgend eine Verbindung eingeht, die ein anderes Drehungsvermögen besitzt.

Es erscheint auffallend, daß es bisher nicht gelungen ist, mit Sicherheit nachzuweisen, ob die Mutarotation von einer zeitlichen Änderung anderer physikalischer Eigenschaften begleitet ist; denn man sollte doch erwarten, daß — gleichgültig welche der oben genannten Reaktionen auch die Ursache der Mutarotation ist — z. B. die Dichte und das Brechungsvermögen sich gleichzeitig ändern.

Allerdings hat F. Stolle<sup>1)</sup> vor vielen Jahren mitgeteilt, daß er bei der Mutarotation des Glucose-anhydrids eine nicht unbedeutende Erhöhung des Brechungsexponenten beobachtet habe. So hat er z. B. bei einer Konzentration von 25.0168 (g pro Deciliter) 10 Min. nach dem Lösen in Wasser 1.36825 und nach 24 Stdn. 1.36863 angegeben. Zu dem entgegengesetzten Resultate kamen Guye und König<sup>2)</sup>, die mittels eines Pulfrichschen Refraktometers bei Glucose und Lävulose keine Variationen fanden, während sie bei Galaktose einige Minuten Unterschied beobachteten.

Ich habe die Untersuchung der Glucose wiederholt und kann die Angaben von Guye und König insofern bestätigen, als man mit einem gewöhnlichen Pulfrichschen Refraktometer keinen Unterschied mit Sicherheit feststellen kann. Allerdings beobachtete ich bei einer 25-proz. Lösung eine kleine Abnahme des Winkels von etwa 1' (was einer Zunahme des Brechungsindex entsprechen würde); es ist aber unmöglich, die Temperatur während mehrerer Stunden so konstant zu halten, daß man bestimmt behaupten kann, der genannte kleine Unterschied sei nicht durch eine Temperaturänderung verursacht. Auch ist eine kleine Zunahme in der Konzentration der Lösung infolge Verdampfung von Lösungsmitteln schwer zu verhindern. Günstiger liegt die Sache, wenn man ein Prisma mit Doppeltrog verwendet, wodurch es möglich ist, eine alte und eine frisch bereitete Lösung gleichzeitig zu beobachten.

Bei einer Konzentration von etwa 25.3 fand ich einen Unterschied von 0.027°, wenn man die Lösung nach 10 Min. und nach 24 Stdn. untersuchte. Die entsprechenden Brechungsexponenten sind 1.36946 und 1.36961, also eine Differenz von 0.00015.

<sup>1)</sup> Ztschr. Ver. Zuckerrüb.-Ind. 1901, 335, 469. Leider ist es mir nicht möglich gewesen, von seiner Originalabhandlung in extenso Kenntnis zu nehmen; nur die Referate im »Zentralblatt« und das Resumé in E. von Lippmanns bekanntem Werk: »Die Chemie der Zuckerarten« (3. Aufl., I, 299) sind mir zugänglich gewesen.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 19, 1033 [1895].

Dieses Resultat wurde durch Versuche mit dem Hallwachs-schen Prisma bestätigt. In die linke Kammer dieses Prismas wurde eine frische Lösung mit einer Konzentration von etwa 28,0 und in die rechte Kammer eine alte Lösung von einer solchen Stärke gegossen, daß der Ablenkungswinkel  $\alpha$  nur etwa  $6^\circ$  betrug. Bekanntlich nimmt bei dieser Methode die Genauigkeit mit abnehmendem Winkel zu. Ich konnte dann für  $2\alpha$  einen Unterschied von  $15'$  feststellen, wenn man nach 10 Min. und nach 6 Stdn. beobachtete. Die entsprechenden Brechungsexponenten sind 1.37380 und 1.37397; die Differenz ist also 0.00017. Wenn man zu der frischen Lösung ein wenig Ammoniak setzt, tritt die Änderung so schnell ein, daß man sie mit den Augen verfolgen kann.

Durch die erwähnten Versuche ist sicher festgestellt, daß der Brechungsexponent während der Mutarotation des Glucose-anhydrids steigt, wie schon Stolle behauptet hat; ich finde jedoch nur etwa ein Drittel von den Werten, die Stolle (l. c.) als Zunahme angegeben hat.

Die benutzten beiden Methoden geben jedoch keine so genauen Zahlen, daß man mit Erfolg die zeitliche Veränderung des Brechungsindex verfolgen könnte. Zu diesem Zwecke muß man vielmehr ein weit exakteres Verfahren anwenden; ich hoffe, hierüber recht bald Näheres berichten zu können.

Was die Änderung der Dichte während der Mutarotation betrifft, so gibt F. Stolle (l. c.) an, daß bei dem Glucose-anhydrid eine Kontraktion eintrete. So hat er z. B. bei einer Konzentration von 12.0252 nach 10 Min. das spez. Gewicht ( $_{40}^{17.50}$ ) 1.04413, nach 24 Stdn. 1.04417 beobachtet. E. von Lippmann (l. c.) sagt aber von seinen Versuchen, daß sie »in verschiedener Hinsicht Anlaß zu Zweifeln geben und vielleicht durch irgend einen kleinen konstanten Fehler beeinflußt worden sind«.

Trey<sup>1)</sup> gibt an, daß Lösungen von Glucose-Hydrat eine Kontraktion (entspr. den spez. Geww. 1.0689 und 1.0693 nach 15 Min. bzw. 24 Stdn.) erleiden, während bei dem Anhydrid eine kleine Dilatation (entspr. 1.0657 bzw. 1.0656) eintritt; die letzte Differenz dürfte jedoch innerhalb der Grenze der Versuchsfehler liegen.

Ich habe das Verhalten des Glucose-anhydrids genau untersucht und im Gegensatz zu Stolle mit Sicherheit festgestellt, daß eine Dilatation stattfindet.

So fand ich mit einem Pyknometer, welches eine Genauigkeit von etwa einer Einheit in der 6. Dezimalstelle gibt, nach 10 Min. das spez. Gew. ( $_{40}^{20}$ ) = 1.036321 und nach 24 Stdn. 1.036187. Setzt man

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 18, 193.

zu der frischen Lösung so viel Ammoniak, daß sie 0.05 % davon enthält, so ist die Konstanz schon nach  $\frac{1}{2}$  Stde. erreicht.

Da jedoch das Pyknometer weniger für die Untersuchung der Änderung der Dichte mit der Zeit geeignet ist, habe ich ein Dilatometer konstruiert, welches die direkte Beobachtung der Änderung des Volumens mit der Zeit gestattet, und zwar mit einer bedeutend größeren Genauigkeit. Die Versuche haben ergeben, daß die Volumenzunahme dem Gesetze der unimolekularen, vollständig verlaufenden Reaktionen folgt, ganz wie es bekanntlich mit der Abnahme des Drehungswinkels der Fall ist.

Die beiden Reaktionen besitzen auch dieselben Geschwindigkeitskonstanten, also auch dieselben Halbierungsperioden. So fand ich für die Volumenzunahme die Halbierungszeit 47.6 Min., bei einer zweiten Versuchsreihe 45.1 Min., während ich mit demselben Präparat für die Abnahme des Drehungswinkels 45.2 Min. feststellte. Der verhältnismäßig kleine Unterschied zwischen den beiden Parallelversuchen kann nicht wundernehmen, da bekanntlich Spuren von Verunreinigungen, ja sogar die wechselnde Alkalinität des Glases der Gefäße, einen merkbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit ausüben.

Extrapoliert man mittels der gefundenen Formel die Größe des Volumens bei der Zeit 0, so findet man, daß die gesamte relative Volumenzunahme von dem Augenblick des Lösens bis zum Eintreten der Volumenkonstanz 0.0001446 beträgt, wenn die betreffende Lösung das spez. Gew. 1.03619 besitzt. Das Volumen 1.0000000 dehnt sich also zu dem Volumen 1.0001446 aus.

Obschon die Werte, die man mit dem Dilatometer für die Ausdehnung bekommt, innerhalb der Versuchsfehler mit denjenigen stimmen, die man mit der Formel der unimolekularen, vollständig verlaufenden Reaktionen ausrechnen kann, so darf man nicht vergessen, daß dieselbe Kurve auch eine unvollständig verlaufende Reaktion ausdrücken kann. In der Tat läßt sich experimentell zeigen, daß hier ein Gleichgewichtszustand vorliegt. Konzentriert man nämlich eine alte Glucose-Lösung, so nimmt das Drehungsvermögen mit der Zeit ein wenig zu; verdünnt man dagegen eine alte, konzentrierte Lösung, so nimmt die Drehung allmählich ab, während das Volumen sich ein wenig ausdehnt.

Die Mutarotation ist also offenbar eine Gleichgewichts-Erscheinung.

Die genannten Versuche zeigen auch, daß die Änderung der Konzentration des Wassers die Ursache ist, warum das Gleichgewicht sich ein wenig verschiebt. Das könnte dahin deuten, daß vielleicht das Wasser in irgend einer Weise bei der Reaktion mitwirkt.

Ich erinnere hier an die Versuche von Rothé<sup>1)</sup>, der gefunden hat, daß die Gefrierpunktsdepression der Glucose-Lösungen mit der Zeit ein wenig steigt und erst nach 3—4 Tagen konstant wird. Diese Erscheinung könnte man auch durch irgend eine Art von Hydratation erklären.

Der oben erwähnte zahlenmäßige Parallelismus der Mutarotation und der Volumenänderung läßt keinen Zweifel daran, daß die beiden Erscheinungen eine gemeinsame Ursache haben.

Bevor man jedoch eine theoretische Erklärung dieser Erscheinungen geben kann, sind vor allem folgende Fragen experimentell zu beantworten:

1. Findet man bei allen optisch aktiven Substanzen, die Mutarotation zeigen, auch die Änderung des Volumens und des Brechungsvermögens wieder?

2. Findet man bei allen optisch aktiven Substanzen, die keine Mutarotation zeigen, auch keine Änderung des Volumens und des Brechungsvermögens?

Um zu entscheiden, ob die Mutarotation nur einen Spezialfall einer viel allgemeineren Erscheinung darstellt, muß untersucht werden:

3. ob auch bei Substanzen, die nicht optisch aktiv sind, ähnliche Änderungen des Volumens und des Brechungsvermögens auftreten,

4. ob man durch Einführen von asymmetrischen Gruppen in solche Substanzen die Erscheinung der Mutarotation hervorrufen kann.

Selbstverständlich sind umfangreiche Versuche erforderlich, um diese Fragen erschöpfend und endgültig zu beantworten. Ich hoffe, später darüber berichten zu können; doch habe ich schon jetzt einige orientierende, vorläufige Versuche angestellt, die ich hier mitteilen möchte.

Die Lösung der Lactose, deren Drehungswinkel, wie man weiß, allmählich sinkt, zeigte eine Dilatation, die Lösung der Maltose dagegen, deren Drehung bekanntlich mit der Zeit steigt, erleidet eine Kontraktion des Volumens. Die Lösung der Galaktose, die eine Abnahme der Drehung zeigt, erfährt auffallenderweise in den ersten 20 Min. eine Dilatation, dann eine Kontraktion. Die Lösung der Saccharose, die keine Mutarotation zeigt, ändert auch ihr Volumen nicht. Dasselbe ist auch mit Mannit der Fall. Dulcitol, der optisch inaktiv ist, zeigt keine Volumenänderung. Acetaldehyd zeigt als 30-proz. wäßrige Lösung eine bedeutende Dilatation. Aceton erleidet dagegen unter ähnlichen Umständen eine starke und schnelle Kontraktion. Äthylalkohol läßt unter denselben Verhältnisse eine kleine Dilatation erkennen. Man nimmt also hier die eigentümliche Erscheinung wahr, daß zwar, wenn man Alkohol mit Wasser mischt,

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 43, 552.

wie bekannt, eine bedeutende Kontraktion eintritt, die so bereitete Lösung aber in einigen Stunden eine kleine Dilatation erleidet. Harnstoff zeigt dagegen in wäßriger Lösung keine Volumenänderung.

Abgesehen von den hier angedeuteten Untersuchungen ist es auch notwendig, das Verhalten der verschiedenen Modifikationen und Hydrate der Zuckerarten bezüglich einer Änderung des Volumens, des Brechungsvermögens und der Drehung zu untersuchen. Solche Versuche über die Hydrate und die Modifikationen der Glucose beabsichtige ich demnächst durchzuführen. Höchst wahrscheinlich wird man bei weiteren Untersuchungen finden, daß auch andere physikalische Änderungen als die oben erwähnten die Mutarotation begleiten.

Die Anwendbarkeit des beschriebenen Dilatometers ist jedoch nicht auf die Mutarotations-Erscheinungen beschränkt; da wahrscheinlich bei allen chemischen Umsetzungen Volumenänderungen eintreten, läßt sich der Apparat auch zur Untersuchung vieler Reaktionen verwenden, die sich im Bereich der gewöhnlichen Temperatur abspielen. Die Genauigkeit ist mindestens eine ebenso große wie bei den polarimetrischen und refraktometrischen Methoden; das Dilatometer hat jedoch den großen Vorteil, keine durchsichtigen und farblosen Lösungen zu erfordern.

So hat es sich bei der Untersuchung der Zucker-Inversion mittels Invertins und der Verzuckerung der Stärke mittels Ptyalins als sehr geeignet erwiesen. In diesen beiden Fällen tritt eine starke Kontraktion ein, wie auch zu erwarten ist.

Hr. Dozent E. Berner hat die große Liebenswürdigkeit gehabt, einige der unten erwähnten schwierigen Versuche auszuführen. Für seine sehr wertvolle Hilfe spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

### Beschreibung der Versuche.

Versuch 1. Brechungsbestimmung einer Glucose-Lösung im Pulfrichschen Refraktometer (»Neukonstruktion«) mit Doppeltrög: 7.5 g Glucose-anhydrid wurden in 25.0 ccm Wasser gelöst und bei 20.0° mit Natriumlicht untersucht. Konzentrat. 25.3 g pr. Del. 10 Min. nach dem Lösen wurde 59.670° abgelesen, nach 24 Stdn. 59.643°. Eine alte Lösung, die zur Kontrolle in den Nebentrog gegossen wurde, zeigte 59.570° bzw. 59.570°. Brechungsindex des Prismas  $N = 1.61877$ . Nach der Formel:  $n = \sqrt{N^2 \div \sin^2 \alpha}$  berechnet sich für  $n$  nach 10 Min. 1.36946 und nach 24 Stdn. 1.36961.

Versuch 2. Brechungsbestimmung mittels des Hallwachs-schen Prismas: 8.5 g Glucose-anhydrid wurden in 25 ccm Wasser gelöst

(Konzentration 28.0 g pro Del.). Die Lösung wurde in die linke Kammer des Prismas eingefüllt, während in die rechte Kammer eine alte Lösung ( $n_1 = 1.36962$ ) gegossen wurde. 10 Min. nach dem Lösen wurde abgelesen:  $2\alpha = 12^\circ 17.5'$  und 6 Stdn. nachher  $12^\circ 32.5'$ . Nach der Formel  $n_2 = \sqrt{\sin^2 \alpha + n_1^2}$  findet man: nach 10 Min.  $n_2 = 1.37380$  und nach 6 Stdn.  $n_2 = 1.37397$ .

Ein ähnlicher Versuch wurde unter Ammoniak-Zusatz ausgeführt, indem zu der frischen Lösung 1 Tropfen Salmiakspiritus von solcher Stärke zugesetzt wurde, daß die Lösung 0.05 %  $\text{NH}_3$  enthält. Vorher wurde festgestellt, daß 1 Tropfen Salmiakspiritus in eine alte Lösung ein Zurückgehen des Winkels von  $12'$  bewirkte. Die frische Lösung zeigte 10 Min. nach dem Lösen und ohne Ammoniak-Zusatz  $10^\circ 10'$ . Dann wurde ein Tropfen Salmiakspiritus zugesetzt, sofort umgerührt und der Winkel  $10^\circ 0'$  beobachtet. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. war der Winkel  $10^\circ 13'$  und blieb dann unverändert. Man hat also die Differenz:  $10^\circ 13' \div (10^\circ 10' \div 12') = 15'$ .

### Das Dilatometer,

welches bei den folgenden Versuchen angewandt wurde, ist in der Hauptsache wie das Sprengelsche Pyknometer eingerichtet. Es besteht aus 2 vertikalen gläsernen Zylindern von etwa 15 mm Weite und 20 cm Länge. Unten sind sie durch ein gebogenes Glasrohr verbunden, oben ist jeder der Zylinder mit einem rechteckig gebogenen Capillarrohr verschmolzen, ganz wie es auch bei dem Sprengelschen Pyknometer der Fall ist. Die eine dieser Röhren ist zu einer Spitze ausgezogen, die mit einer kleinen Gummiplatte dicht verschlossen werden kann. Das andere Rohr bleibt offen; es hat einen inneren Durchmesser von genau 1.00 mm und dient zur Bestimmung der Volumenänderung durch Beobachtung des Meniscus der Flüssigkeit. Dazu dient ein mit Filament versehenes Mikroskop, welches mittels einer Mikrometerschraube parallel zum Capillarrohr verschoben werden kann. In dieser Weise kann man ohne Schwierigkeit eine Verschiebung des Meniscus um 0.005 mm feststellen, was einer Änderung des Volumens um weniger als 0.0000001 entspricht. Vor jedem Versuche müssen die Capillarröhren mittels Chromschwefelsäure gereinigt werden. Das Dilatometer faßt etwa 66.7 ccm Flüssigkeit. Es hat eine solche Form, daß es leicht auf die Wage gebracht werden kann, und ist deshalb auch als Pyknometer verwendbar.

Als Thermostat für das Dilatometer dient ein kupfernes, mit dickem Filz bekleidetes Gefäß, das mit etwa 15 l Wasser gefüllt ist. Es ist mit einem elektrisch betriebenen Rührwerk versehen. Die Temperatur wird mit der Hand reguliert, indem man das Wasser des Gefäßes nach Bedarf kühlt oder erwärmt. Die Kühlung besorgt ein kleiner, aus Kupferblech verfertigter Kühler, der mit Hilfe eines Zahn-

rades bequem flach oder tief in das Wasser des Gefäßes getaucht werden kann. Die Erwärmung geschieht elektrisch durch einen im Wasser angebrachten Platindraht-Widerstand, der bei 10 Volt einen Strom von 1 Ampère braucht. Der Strom läßt sich leicht ein- und ausschalten.

Es gelingt nach einiger Übung, ohne Mühe die Temperatur unterhalb einer Grenze von  $0.001^{\circ}$  zu halten, was bei den untersuchten Lösungen einer Verschiebung von etwa 0.02 mm des Meniscus entspricht.

Versuch 3. Dilatometer-Messungen einer Glucose-Lösung. 8 g Glucose-anhydrid wurden in 75 ccm Wasser von  $23^{\circ}$  gelöst; die filtrierte und — um das Entstehen von Luftbläschen während der Ausdehnungsmessungen zu verhindern — einige Augenblicke im Vakuum bei  $20^{\circ}$  ausgekochte Lösung wird dann schnell in das Dilatometer eingesaugt, welches sofort in den Thermostaten gebracht wird. Temperatur  $20.000^{\circ}$ .

Die Messungen ergaben:

| Zeit<br>nach dem Lösen | Stand<br>des Meniscus<br>× gefunden | Konstante k<br>für $t_2 - t_1$ | Stand<br>des Meniscus<br>× berechnet | Differenz<br>× gefunden<br>÷ × berechn. |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---|
| 0 Min.                 | —                                   |                                | 6.66 mm                              |   |
| 30 »                   | 11.00 mm                            | 0.00622                        | 11.00 »                              | 0.00 mm                                 |
| + 10 »                 | 12.06 »                             | 0.00638                        | 12.08 »                              | ÷ 0.02 »                                |
| + 10 »                 | 13.00 »                             | 0.00654                        | 13.01 »                              | ÷ 0.01 »                                |
| + 10 »                 | 13.83 »                             | 0.00640                        | 13.81 »                              | + 0.02 »                                |
| + 10 »                 | 14.53 »                             | 0.00612                        | 14.51 »                              | + 0.02 »                                |
| + 10 »                 | 15.11 »                             | 0.00634                        | 15.11 »                              | 0.00 »                                  |
| + 10 »                 | 15.63 »                             | 0.00619                        | 15.63 »                              | 0.00 »                                  |
| + 10 »                 | 16.07 »                             | 0.00628                        | 16.07 »                              | 0.00 »                                  |
| + 30 »                 | 17.08 »                             | 0.00634                        | 17.09 »                              | ÷ 0.01 »                                |
| + 30 »                 | 17.74 »                             |                                | 17.74 »                              | 0.00 »                                  |
| 24 Std. n. d. L.       | 18.94 »                             |                                | 18.94 »                              | 0.00 »                                  |

Die dritte Kolonne ist mittels der Formel:  $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$  berechnet. (Statt des log. nat. ist der Bequemlichkeit halber log. benutzt.) Die vierte Kolonne ist mit  $k = 0.006320$  berechnet, wodurch die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird.

Die Halbierungsperiode ist  $t_{1/2} = \frac{\log 2}{0.00632} = 47.6$  Min. Der Meniscus hat sich von  $t = 0$  bis  $t = \infty$  um  $18.94 - 6.66 = 12.28$  mm verschoben. Da der Durchmesser des Capillarrohres 1.00 mm beträgt, wird die Volumenvermehrung:  $12.28 \times 0.5^2 \times \pi = 9.645$  cmm. Da das Dilatometer 66719 cmm bei  $20^{\circ}$  faßt, beträgt die relative Volumenvermehrung  $9.645 : 66719 = 0.0001446$ . Nach der Ausführung der Dilatometermessungen wurde das spez. Gew. der benutzten Lösung mittels des Pyknometers bei  $20^{\circ}$



sehr genau bestimmt. Für das bei 20.000° gefüllte Pyknometer betrug das Gewicht, auf das Vakuum reduziert, 64.797715 g. Das leere Pyknometer wog 39.079565 g, das mit Wasser von 20.000° gefüllte 63.855651 g. Rechnet man mit diesen Zahlen und setzt das spez. Gew.  $\frac{20}{4}$  des Wassers gleich 0.998232, so bekommt man für

$$d_4^{20} \text{ Vak.} = 1.036188.$$

Versuch 4. Ein zweiter Versuch wurde ganz wie Versuch 3 ausgeführt und soll daher hier nicht mit allen Einzelheiten beschrieben werden. Als mittlerer Wert für k wurde gefunden:  $k = 0.00668$ , welche Zahl eine Halbierungszeit von 45.1 Min. gibt.

Versuch 5: Drehung einer Glucose-Lösung. 8 g Glucose wurden in 75 ccm Wasser gelöst und weiter in ähnlicher Weise behandelt, wie bei Versuch 3 beschrieben, dann in ein 20 cm langes Polarimeterrohr eingefüllt und bei 20.0° untersucht.

Die Messungen ergaben für  $\alpha_D$ :

| Zeit<br>nach dem Lösen | Drehungs-<br>winkel<br>× gefunden | Konstante k<br>für $t_2 \div t_1$   | Drehungs-<br>winkel<br>× berechnet | Differenz<br>× gefunden<br>÷ × berechnet |
|------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------------|--|
| 0 Min.                 | —                                 |   | 44.27°                             |  |
| 10 »                   | 40.90°                            | } 0.00649<br>0.00673<br>0.00661<br>0.00666<br>0.00661<br>0.00663<br>0.00700<br>0.00652<br>0.00622<br>0.00753<br>0.00632 | 40.95°                             | ÷ 0.05°                                  |
| + 10 »                 | 38.13°                            |   | 38.11°                             | + 0.02°                                  |
| + 10 »                 | 35.66°                            |   | 35.66°                             | 0.00°                                    |
| + 10 »                 | 33.58°                            |   | 33.57°                             | + 0.01°                                  |
| + 10 »                 | 31.78°                            |   | 31.77°                             | + 0.01°                                  |
| + 10 »                 | 30.25°                            |   | 30.23°                             | + 0.02°                                  |
| + 10 »                 | 28.93°                            |   | 28.91°                             | + 0.02°                                  |
| + 10 »                 | 27.74°                            |   | 27.77°                             | ÷ 0.03°                                  |
| + 10 »                 | 26.79°                            |   | 26.80°                             | ÷ 0.01°                                  |
| + 10 »                 | 26.02°                            |   | 25.97°                             | + 0.05°                                  |
| + 10 »                 | 25.21°                            |   | 25.25°                             | ÷ 0.04°                                  |
| + 10 »                 | 24.63°                            |   | 24.64°                             | ÷ 0.01°                                  |
| 24 Std. n. d. L.       | 20.93°                            |   | 20.93°                             | 0.00°                                    |

Die dritte Kolonne ist mittels der Formel  $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{x_1 - a}{x_2 - a}$ , die vierte mit  $k = 0.006660$  berechnet. Die Halbierungsperiode ist  $t_{1/2} = 45.2$  Min.

Versuch 6: Drehung einer eingeeengten Glucose-Lösung (von E. Berner ausgeführt). 250 ccm einer 10-proz. alten Glucose-Lösung wurden im Vakuum möglichst schnell (in 70 Min.) bis auf 110 ccm eingeeengt. Höchste Temperatur 22°. Die in dieser Weise dargestellte Lösung wurde filtriert und in das Polarimeterrohr eingefüllt. Temp. 19.5°.

Die Beobachtungen ergaben:

|                          |        |        |        |         |         |
|--------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Nach 6                   | 10     | 15     | 35     | 65 Min. | 17 Std. |
| $\alpha_D = 23.68^\circ$ | 23.71° | 23.74° | 23.82° | 23.90°  | 23.99°  |

Versuch 7. Drehung einer eingeeengten Glucose-Lösung (E. Berner). Bei einem neuen Versuch wurden 75 ccm einer 10-proz. Lösung in 33 Min. zu 18 ccm bei etwa 20° eingeeengt. Temperatur des Polarimeterrohrs 17.5°.

|                          |        |         |          |
|--------------------------|--------|---------|----------|
| Nach 17                  | 22     | 67 Min. | 16 Stdn. |
| $\alpha_D = 35.20^\circ$ | 35.25° | 35.42°  | 35.60°.  |

Versuch 8: Drehung und Dilatation einer verdünnten Glucose-Lösung. Eine 10-proz. Glucose-Lösung wurde bis etwa 85% eingedampft und nach einigen Tagen wieder mit Wasser bis auf die Stärke von 10% verdünnt. Die Lösung wurde dann bei 20° im Polarimeter beobachtet:

|                          |          |          |
|--------------------------|----------|----------|
| Nach 20                  | 100 Min. | 24 Stdn. |
| $\alpha_D = 24.38^\circ$ | 23.28°   | 22.56°.  |

20 g desselben Sirups wurden in 80 ccm Wasser gelöst (was nur langsam ausführbar war) und in das Dilatometer eingesaugt. Bei 20° stand der Meniscus nach 100 Min. bei 14.88 mm, nach 6 Stdn. bei 15.75 mm. Während dieses Zeitintervalls hat also das Volumen (66719 cmm) sich um  $0.87 \times 0.785 = 0.68$  cmm vermehrt.

Versuch 9: Untersuchung einer Maltose-Lösung im Dilatometer bei 20°. 8 g krystallisierte Maltose ( $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ) wurden in 75 ccm Wasser gelöst und weiter wie früher behandelt und in das Dilatometer gebracht.

Die Messungen ergaben den Stand des Meniscus nach

|       |       |       |       |       |       |         |           |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-----------|
| 20    | 30    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80 Min. | 18 Stdn.  |
| 25.48 | 25.28 | 24.92 | 24.75 | 24.62 | 24.49 | 24.38   | 23.03 mm. |

Zu der letzten Zahl ist wegen der Verdunstung 0.15 mm hinzuzufügen. In dem Zeitintervall zwischen 20 Min. und 18 Stdn. nach dem Lösen hat das Volumen der Lösung sich also um  $2.30 \times 0.785 = 1.81$  cmm vermindert. Das spez. Gewicht der Lösung war  $d_4^{20}$  Vak. = 1.03873.

Versuch 10: Untersuchung einer Lactose-Lösung mittels des Pyknometers. Eine frisch bereitete Lösung von Lactose ( $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ), die in 100 ccm 7.6 g des Zuckers enthält, wurde bei 15° im Pyknometer untersucht.

$\frac{1}{2}$  Stde. nach dem Lösen zeigte sie eine Drehung  $\alpha_D = 5.90^\circ$  und das spez. Gew.  $d_{15}^{15}$  Vak. = 1.028611. 24 Stdn. nach dem Lösen war  $\alpha_D = 3.98^\circ$  und das spez. Gew.  $d_{15}^{15}$  Vak. = 1.028574. Das Volumen hat sich also vermehrt in dem Verhältnis 1:1.000036.

Versuch 11: Galaktose-Lösung im Dilatometer (E. Berner). 8.5 g Galaktose wurden in 80 ccm Wasser gelöst und in das Dilatometer eingesaugt.

Die bei 20° ausgeführten Messungen gaben folgende Zahlen:

|      |       |          |          |           |       |       |       |          |
|------|-------|----------|----------|-----------|-------|-------|-------|----------|
| Nach | 15    | 20       | 25       | 30        | 35    | 40    | 50    | 60 Min.  |
|      | 13.81 | 13.93    | 13.73    | 13.60     | 13.34 | 13.07 | 12.59 | 12.17 mm |
| nach | 70    | 80       | 90       | 100       | 110   | 120   | 130   | 140 Min. |
|      | 11.85 | 11.58    | 11.38    | 11.18     | —     | 10.92 | 10.81 | 10.73 mm |
|      | nach  | 150 Min. | 6½ Stdn. | 24 Stdn.  |       |       |       |          |
|      |       | 10.68    | 10.34    | 10.30 mm. |       |       |       |          |

Die Lösung dehnt sich also in den ersten 20 Min. nach dem Lösen aus; dann tritt eine Kontraktion ein. In dem Zeitintervall von 20 Min. bis 24 Stdn. hat das Volumen (66719 cmm) sich um 2.85 cmm vermindert.  
 $d_4^{20} \text{ Vak.} = 1.03614$ .

**Versuch 12: Galaktose-Lösung im Dilatometer bei 20°**  
 (E. Berner). 16 g Galaktose wurden in 80 ccm Wasser gelöst.

|      |       |       |       |           |       |       |          |          |
|------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|----------|----------|
| Nach | 20    | 25    | 30    | 40        | 50    | 60    | 70       | 80 Min.  |
|      | 24.95 | 24.92 | 24.61 | 23.87     | 23.22 | 22.58 | 22.14    | 21.76 mm |
| nach | 90    | 100   | 110   | 120       | 130   | 140   | 150 Min. |          |
|      | 21.49 | 21.26 | 21.06 | 20.88     | 20.77 | 20.66 | 20.56 mm |          |
|      |       | nach  | 4½    | 24 Stdn.  |       |       |          |          |
|      |       |       | 20.30 | 20.17 mm. |       |       |          |          |

In dem Zeitintervall von 20 Min. bis 24 Stdn. hat das Volumen sich um 3.75 cmm vermindert.  $d_4^{20} \text{ Vak.} = 1.06375$ .

**Versuch 13: Saccharose-Lösung im Dilatometer.** 20 g Saccharose wurden in 80 ccm Wasser gelöst. Die bei 20° ausgeführten Versuche ergaben Volumkonstanz:

|      |                                     |         |         |           |
|------|-------------------------------------|---------|---------|-----------|
| Nach | 45 Min.                             | 65 Min. | 8 Stdn. | 24 Stdn.  |
|      | 10.94                               | 10.94   | 10.90   | 10.95 mm. |
|      | $d_4^{20} \text{ Vak.} = 1.07725$ . |         |         |           |

**Versuch 14: Mannit-Lösung im Dilatometer bei 20°**  
 (E. Berner). 8 g Mannit wurden in 80 ccm Wasser gelöst.

|      |       |       |       |       |       |          |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Nach | 15    | 20    | 25    | 30    | 35    | 80 Min.  |
|      | 21.90 | 21.92 | 21.91 | 21.91 | 21.90 | 21.91 mm |

und nach 17 Stdn. 21.92 mm.

**Versuch 15: Dulcit-Lösung im Dilatometer bei 20°.**  
 3 g Dulcit wurden in 75 ccm Wasser gelöst.

|      |       |       |       |          |       |       |       |          |
|------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|----------|
| Nach | 30    | 40    | 50    | 60       | 70    | 80    | 90    | 100 Min. |
|      | 22.10 | 22.10 | 22.11 | 22.12    | 22.12 | 22.11 | 22.12 | 22.11 mm |
|      |       | nach  | 110   | 120 Min. |       |       |       |          |
|      |       |       | 22.11 | 22.12 mm |       |       |       |          |

und nach 24 Stdn. 22.11 mm.  $d_4^{20} \text{ Vak.} = 1.01007$ .

Versuch 16: Harnstoff-Lösung im Dilatometer (E. Berner). 15 g Harnstoff wurden in 80 ccm Wasser gelöst.

|      |       |       |       |           |
|------|-------|-------|-------|-----------|
| Nach | 25    | 35    | 105   | 245 Min.  |
|      | 17.87 | 17.87 | 17.87 | 17.88 mm. |

Versuch 17: Acetaldehyd + Wasser im Dilatometer bei 20°. 30 ccm Acetaldehyd wurden in 70 ccm Wasser gelöst.

|      |       |       |       |       |           |       |       |          |
|------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|----------|
| Nach | 15    | 20    | 25    | 30    | 35        | 40    | 45    | 50 Min.  |
|      | 18.75 | 20.12 | 20.80 | 21.35 | 21.72     | 22.15 | 22.46 | 22.73 mm |
| nach |       | 55    | 60    | 65    | 70 Min.   |       |       |          |
|      |       | 22.96 | 23.31 | 23.54 | 23.75 mm. |       |       |          |

Versuch 18: Äthylalkohol + Wasser im Dilatometer bei 20°. 30 ccm Äthylalkohol wurden in 70 ccm Wasser gelöst und im Vakuum gut ausgekocht.

|      |       |       |       |       |           |
|------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Nach | 19    | 22    | 27    | 37    | 47 Min.   |
|      | 18.30 | 18.44 | 18.52 | 18.68 | 18.80 mm. |

Versuch 19. Aceton + Wasser im Dilatometer bei 20°. 30 ccm Aceton wurden in 70 ccm Wasser gelöst. Die Lösung kontrahierte sich so schnell und stark, daß sie für die Messung nicht geeignet war. Man wird daher bei späteren Versuchen weniger Aceton nehmen müssen.

### 342. L. Smith und B. Platon: Kinetische Konstitutionsbestimmungen bei Oxy- und Amino-chlor-propanen.

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Es scheint eine allgemeine Ansicht zu sein, daß beim Austausch einer Aminogruppe gegen Hydroxyl durch salpetrige Säure in bekannter Weise die Hydroxylgruppe immer den Platz des Amino-Radikals einnimmt. Davon zeugen, außer den zahlreichen bekannten Fällen, in welchen die genannte Reaktion eigens für Konstitutionsbestimmungen im eigentlichen Sinne benutzt worden ist, vielleicht am meisten die Studien über die Waldensche Umkehrung. Von Untersuchungen der letzten Zeit, welche neue synthetische Methoden auf diese Reaktion gegründet haben, mögen zwei erwähnt werden: Die Darstellung von optisch-aktivem  $\beta$ -Propylenchlorhydrin aus  $\beta$ -Chlor-*n*-propylamin durch Abderhalden und Eichwald<sup>1)</sup> und die Synthese von  $\alpha, \beta$ -Diglyceriden aus acylierten  $\gamma$ -Amino-propylenglykolen durch M. Bergmann und dessen Mitarbeiter<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 51, 1312 [1918].

<sup>2)</sup> M. Bergmann, E. Brand und F. Dreyer, B. 54, 936 [1921].