

**422. C. N. Riiber und J. Minsaas: Über die Mutarotation der Mannose (VIII. Mitteilung über Mutarotation).**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]  
(Eingegangen am 6. Oktober 1927.)

Bis jetzt sind zwei Modifikationen der Mannose isoliert worden: die schon lange bekannte, als  $\beta$ -Mannose bezeichnete Form (Anfangsdrehung in Wasser  $\div 17^\circ$ ) und die vor einigen Jahren von P. A. Levene<sup>1)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Mannose (Anfangsdrehung in Wasser  $+30^\circ$ ). Wenn eine dieser beiden Formen in Wasser gelöst wird, so ändert sich die Drehung der Lösung mit der Zeit, bis die spez. Drehungskonstante den Endwert  $+14.6^\circ$  angenommen hat.

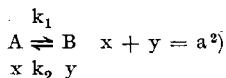
Es ist nun die theoretisch wichtige Frage zu beantworten, ob in einer wäßrigen Lösung von Mannose neben den beiden genannten Modifikationen noch kleine Mengen anderer Modifikationen vorhanden sind. Liegen nur 2 Modifikationen vor, also der Fall  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , so verlangt bekanntlich das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage, daß folgende eingliedrige Exponentialfunktion die Änderung einer physikalischen Eigenschaft der Lösung mit der Zeit ausdrückt:  $\Delta = ae \div (k_1 + k_2)t$ . Untersuchen wir nun z. B. die Änderung der Polarisation der Mannose-Lösung, so finden wir, wie aus den unten mitgeteilten Zahlen hervorgeht, daß sie dieser Gleichung insofern folgt, als die Werte von  $(k_1 + k_2)$  zu verschiedenen Zeiten miteinander innerhalb der Größe der Versuchsfehler übereinstimmen.

Etwas anders liegt die Sache bei der Änderung des Volumens und des Lichtbrechungsvermögens der Lösung, da hier die Werte von  $(k_1 + k_2)$  sich unzweifelhaft mit der Zeit ändern. Schon diese Tatsache mußte den Verdacht erwecken, daß neben den bekannten beiden Modifikationen noch andere, wenn auch in untergeordneter Menge, auftreten.

Man konnte diese Vermutung in der Weise nachprüfen, daß man eine gewisse Menge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose in dem Verhältnis, wie sie nach den Polarisationswerten neben einander vorkommen sollten, in Wasser löste und dann untersuchte, ob sich die physikalischen Eigenschaften mit der Zeit änderten. Diese Prüfung ist gewiß theoretisch einwandfrei, aber die Änderungen, die bei Gegenwart geringer Mengen weiterer Modifikationen entstehen würden, sind in den meisten Fällen so klein, daß sie sich schwer mit Sicherheit feststellen lassen.

Dagegen gibt es eine andere, eher ausschlaggebende Methode, um diese Frage zu entscheiden, wenn man über Beobachtungen mehrerer additiver physikalischer Eigenschaften der Zucker-Lösungen verfügt.

Nennt man die  $\alpha$ -Mannose A, die  $\beta$ -Mannose B, so hat man bekanntlich:



<sup>1)</sup> Journal biol. Chemistry 57, 329 [1923], 59, 129 [1924]. — Es sei hier bemerkt, daß die  $\alpha$ -Mannose einige Wochen vor dem Erscheinen der ersten Mitteilung von Levene in unserem Laboratorium spontan entstand, und zwar beim Umkristallisieren der gewöhnlichen  $\beta$ -Mannose aus Alkohol. Später bildete sich bei solchen Umkristallisationen immer  $\alpha$ -Mannose (vergl. Levene, 1. c.), wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden.

<sup>2)</sup> Streng gerechnet, sind  $x + y$  nicht immer genau gleich der Gesamtkonzentration a, weil das Volumen der Lösung sich mit der Zeit ändert. Diese Änderung ist aber so klein, daß sie für das Endresultat keine nennenswerte Bedeutung hat.

Hier bedeuten  $x$  und  $y$  die Konzentrationen (g/dl) von  $\alpha$ -Mannose bzw.  $\beta$ -Mannose, die bei der Zeit  $t$  in der Lösung vorhanden sind.

Für den Fall, daß die Substanz A (Fall I) in Wasser gelöst wird, hat man nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$x = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} + \frac{ak_1}{k_1 + k_2} e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{k_1 + k_2}} \quad y = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} + \frac{ak_2}{k_1 + k_2} e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{k_1 + k_2}}$$

Wird dagegen B gelöst (Fall II), so hat man:

$$x = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} + \frac{ak_2}{k_1 + k_2} e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{k_1 + k_2}} \quad y = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} + \frac{ak_2}{k_1 + k_2} e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{k_1 + k_2}}$$

Nach unendlich langer Zeit tritt Gleichgewicht ein; dann ist:

$$x_\infty = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} \quad y_\infty = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} \quad \frac{x_\infty}{y_\infty} = \frac{k_2}{k_1}$$

Betrachtet man nun eine physikalische Eigenschaft der Zucker-Lösungen, z. B. das spez. Drehungsvermögen,  $[\alpha]$ , so hat man wegen der Additivität:

$$[\alpha]_{A,t}^a = [\alpha]_A x + [\alpha]_B y.$$

Hier bedeutet:

$$\begin{aligned} [\alpha]_A & \text{ das spez. Drehungsvermögen der Modifikation A} \\ [\alpha]_B & \text{ " " " " " B} \\ [\alpha]_{A,t} & \text{ " " " " des Zucker-Gemisches} \end{aligned}$$

bei der Zeit  $t$ , wenn man die Modifikation A gelöst hat (Fall I). Setzt man nun die oben genannten Werte von  $x$  und  $y$  ein, so hat man für den Fall I:

$$[\alpha]_{A,t} \div [\alpha]_\infty = ([\alpha]_A \div [\alpha]_B) \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{k_1 + k_2}}$$

und für den Fall II:

$$[\alpha]_{B,t} \div [\alpha]_\infty = ([\alpha]_B \div [\alpha]_A) \frac{k_2}{k_1 + k_2} e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{k_1 + k_2}}$$

Betrachtet man nunmehr den Fall, daß  $t = 0$  ist, und erinnert sich, daß  $[\alpha]_{A,0} = [\alpha]_A$  und  $[\alpha]_{B,0} = [\alpha]_B$  ist, so hat man:

$$\div \frac{[\alpha]_A \div [\alpha]_\infty}{[\alpha]_B \div [\alpha]_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

Nun ist, wie unten angeführt:

$$[\alpha]_A = 29.92^\circ, [\alpha]_B = -16.33^\circ, [\alpha]_\infty = 14.54^\circ.$$

Die Polarisationsmessungen geben also:

$$K = \div \frac{15.38^\circ}{30.87} = 0.50.$$

Betrachten wir nun weiter eine andere additive Eigenschaft, nämlich das molekulare Lösungsvolumen, so hat man in ganz ähnlicher Weise:

$$v_{mA,t}^a = v_{mA}x + v_{mB}y \text{ und } \div \frac{v_{mA} \div v_{m\infty}}{v_{mB} \div v_{m\infty}} = K$$

und für die Molekularrefraktion, die ebenfalls von additiver Art ist:

$$\div \frac{M_A \div M_\infty}{M_B \div M_\infty} = K.$$

Wenn also nur 2 Modifikationen vorliegen, verlangt die Theorie, daß die Konstante  $K$  immer die gleiche sein muß, welche physikalische Eigenschaft man auch in Betracht zieht, sobald sie nur von additiver Natur ist. Anderseits läßt sich leicht mathematisch zeigen, daß die oben genannten Quotienten im allgemeinen nicht gleich sind, wenn mehr als 2 Modifikationen vorliegen.

Wie man aus den unten mitgeteilten Zahlen errechnen kann, bekommt man mit den Werten der Lösungsvolumina  $K = 0.47$ , also fast dieselbe Zahl wie bei der Polarisation. Dagegen geben die Zahlen des Lichtbrechungsvermögens einen ganz anderen Wert:  $K = 0.64$ .

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß in einer wäßrigen Mannose-Lösung mehr als 2 Modifikationen auftreten, die  $\alpha$ -Mannose und  $\beta$ -Mannose jedoch in überwiegenden Mengen<sup>3)</sup>.

Die untersuchten physikalischen Konstanten: das mol. Lösungsvolumen ( $v_{m\infty}$ ), die Molekularrefraktion ( $M$ ) und das spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]$  haben nach unseren Bestimmungen folgende Zahlenwerte:

	$v_{m\infty}$	$M_{\infty}$	$[\alpha]_D^{20}$
$\alpha$ -Mannose .....	111.69 ml	62.33	+ 29.92°
$\beta$ -Mannose .....	108.77 ml	62.69	- 16.33°
Differenz .....	+ 2.92 ml	÷ 0.36	+ 46.25°

Für das Gleichgewichtsgemisch bei  $20^0$  fanden wir:

	$v_{m\infty}$	$M_{\infty}$	$[\alpha]_D^{20}$
⇒ Mannose .....	110.75 ml	62.47	+ 14.54°

Zum Vergleich seien die entsprechenden Zahlen für Glucose aufgeführt:

	$v_{m\infty}$	$M_{\infty}$	$[\alpha]_D^{20}$
$\alpha$ -Glucose .....	110.80 ml	62.53	+ 110.12°
$\beta$ -Glucose .....	111.22 ml	62.92	+ 19.26°
Differenz .....	÷ 0.42 ml	÷ 0.39	+ 90.86°
⇒ Glucose .....	111.06 ml	62.77	+ 52.17°

Das am meisten Bemerkenswerte bei diesen Zahlen sind die große Differenz zwischen den Lösungsvolumina der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose und der niedrige Wert, 108.77 ml, des Lösungsvolumens der  $\beta$ -Mannose; dies deutet darauf hin, daß der Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose von einer anderen Art sein muß, als zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose.

C. S. Hudson<sup>4)</sup> hat die Zucker-Modifikationen je nach der Größe und Richtung ihrer optischen Drehung in eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Reihe eingeteilt. Diejenige Modifikation eines *d*-Zuckers, welche im Vergleich mit der anderen die höchste Drehung — in positiver Richtung gerechnet — besitzt, gehört der  $\alpha$ -Reihe, diejenige mit der niedrigsten Drehung der  $\beta$ -Reihe an. Infolgedessen hat Hudson die längst bekannte Modifikation der Mannose (Anfangs-

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Untersuchung für den Fall der Glucose führt zu demselben Resultat, nämlich daß in einer wäßrigen Glucose-Lösung neben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose geringe Mengen anderer Modifikationen vorkommen.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 73 [1909].

drehung  $\div 17^0$ ) als  $\beta$ -Mannose bezeichnet, weil die Drehung ihrer wäßrigen Lösung mit der Zeit steigt (Enddrehung  $+14.6^0$ ).

Berücksichtigt man aber nicht nur die Drehung dieser Zucker-Modifikation, sondern auch ihre anderen physikalischen Eigenschaften, so kommt man zu widersprechenden Resultaten.

Gewiß hat  $\beta$ -Mannose eine höhere Refraktionskonstante als die  $\alpha$ -Mannose, was dem Verhalten der  $\beta$ -Glucose entspricht. Auch das Leitvermögen unter Borsäure-Zusatz zeigt nach Böeseken<sup>5)</sup>, daß die Mannose mit der Anfangsdrehung  $\div 17^0$  der  $\beta$ -Reihe zugehört.

Andererseits enthält  $\beta$ -Mannose mehr Energie als  $\alpha$ -Mannose, während  $\alpha$ -Glucose die energie-reichere Modifikation ist. Infolgedessen steigt die Temperatur einer frischen Lösung von  $\beta$ -Mannose mit der Zeit, wie dies auch bei einer Lösung von  $\alpha$ -Glucose der Fall ist. Aus demselben Grunde wird das Gleichgewicht einer Mannose-Lösung beim Erhitzen zugunsten der  $\beta$ -Mannose verschoben, während bei der Lösung von Glucose das Gleichgewicht nach der  $\alpha$ -Glucose hin verschoben wird<sup>6)</sup>.

Eine alte, sich im Gleichgewicht befindende, 10-proz. wäßrige Lösung von Glucose enthält etwa 38 %  $\alpha$ -Glucose und 62 %  $\beta$ -Glucose, eine Mannose-Lösung dagegen etwa 33 %  $\beta$ -Mannose und 67 %  $\alpha$ -Mannose. Löst man  $\beta$ -Mannose in Wasser auf, so vergrößert sich das Volumen der Lösung mit der Zeit, während eine  $\beta$ -Glucose-Lösung eine Kontraktion erleidet.  $\beta$ -Mannose ist (in 80-proz. Alkohol) schwerer löslich als  $\alpha$ -Mannose<sup>7)</sup>,  $\beta$ -Glucose dagegen leichter löslich als  $\alpha$ -Glucose<sup>8)</sup>. Auch krystallisiert die  $\alpha$ -Mannose unter Umständen aus, unter welchen  $\beta$ -Glucose entsteht<sup>7)</sup>. Diese Tatsachen zeigen zur Genüge, daß das optische Drehungsvermögen allein nicht genügt, um eine befriedigende Klassifikation der Zuckerarten aufzustellen.

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1 + k_2$  während der Mutarotation der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose haben wir als Mittelwert  $0.0180 \times 2.302585$ . Die bisher untersuchten Hexosen zeigen folgenden Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Wärmetönung:

	$k_1 + k_2$	$Q$
$\beta$ -Glucose .....	0.0064	$\div 0.27$ cal
$\beta$ -Galaktose .....	0.0083	$\div 0.77$ ..
$\alpha$ -Mannose .....	0.0180	$\div 1.00$ ..
$\beta$ -Fructose .....	0.0862	$\div 4.64$ ..

$Q$  bedeutet hier die Wärmemenge, die aufgenommen wird, wenn 1 g der betreffenden Modifikation als 10-proz. wäßrige Lösung in das Gleichgewichtsgemisch übergeht. Wie man sieht, steigt die Geschwindigkeit mit steigender Wärmeaufnahme.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß auch ein physiologischer Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose besteht:  $\alpha$ -Mannose schmeckt rein süß, während  $\beta$ -Mannose neben dem süßen Geschmack einen bitteren Nachgeschmack hervorruft<sup>8a)</sup>. Daß dieser Nachgeschmack nicht etwa von schwer entfernbaren Verunreinigungen verursacht wird, geht daraus hervor,

<sup>5)</sup> J. Böeseken: „The Configuration of the Saccharides“, Leyden 1923, S. 60.

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 80 [1909].

<sup>7)</sup> Levene, I. c. — Siehe auch H. Pringsheim: Zuckerchemie 1923, S. 152—153.

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1017 [1917]. <sup>8a)</sup> vergl. ibidem **39**, 474 [1917].

daß, wenn man die bitter schmeckende  $\beta$ -Mannose durch einfaches Umkristallisieren in  $\alpha$ -Mannose überführt, der bittere Geschmack verschwindet. Wird nun weiter diese  $\alpha$ -Mannose durch Umkristallisieren wieder in  $\beta$ -Mannose zurückverwandelt, so tritt der bittere Nachgeschmack wieder auf.

Wir beabsichtigen, auch einige Aldo-pentosen in derselben Weise zu untersuchen, um eventuelle Analogien mit den Hexosen festzustellen.

Die drei Zuckerarten: *d*-Mannose, *d*-Rhamnose und *d*-Lxylose besitzen alle drei denselben Ring mit derselben Konfiguration der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen. Dies ist der Fall, sowohl wenn ein Butylenoxyd-Ring, als wenn ein Amylenoxyd-Ring vorliegt. Aus diesem Grunde sind bei diesen drei Zuckerarten analoge physikalische Eigenschaften zu erwarten. Dasselbe gilt für die Reihen: *d*-Galaktose — *d*-Fucose — *l*-Arabinose und *d*-Glucose — *d*-Isorhamnose — *d*-Xylose. Wir haben bei vorläufigen, orientierenden Versuchen gefunden, daß  $\alpha$ -Rhamnose sich in physikalischer Hinsicht wie  $\alpha$ -Mannose verhält,  $\beta$ -*l*-Arabinose entspricht der  $\alpha$ -*d*-Galaktose, während  $\alpha$ -Xylose der  $\alpha$ -Glucose entspricht. Wir hoffen, bald Näheres hierüber veröffentlichen zu können.

Wir möchten auch an dieser Stelle Hrn. Dozenten Dr. E. Berner für die mühevolle und schwierige Ausführung der Präzisionsbestimmungen der Refraktion unseren besten Dank sagen. Ferner danken wir Hrn. Chemie-Ingenieur L. Erlandsen bestens für seine vorläufige Untersuchung der Mannose und namentlich für seine Entdeckung der  $\alpha$ -Mannose, was unsere Arbeit sehr erleichtert hat.

### Beschreibung der Versuche.

Verhältnis zwischen dem spez. Gewicht und dem Trockengehalt wäßriger (alter, sich im Gleichgewicht befindender) Mannose-Lösungen.

Das bei der Bestimmung der Konzentration und Refraktion benutzte Präparat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren von reinster käuflicher Mannose erhalten. Auch haben wir Mannose in bekannter Weise aus Steinäpfeln über das Phenyl-hydrazen dargestellt. Die Umkristallisationen geschahen aus 96-proz. Alkohol. Wenn nötig, wurde mit etwas Blutkohle entfärbt. Nach dem Filtrieren der in Siedehitze gesättigten Lösung und Abkühlen derselben bis auf 50° wurde mit etwas krystallisierter  $\alpha$ -Mannose geimpft. Sollte das Auskrystallisieren nach dem Reiben der Wände mit einem Glasstäbe auch nach längerer Zeit ausbleiben, so empfiehlt es sich, die Lösung langsam in einem Wasserbade zu erhitzen. In den meisten Fällen tritt dann die Krystallisation ein, bevor die Temperatur 50° erreicht hat. Das Umkristallisieren wurde 12-mal wiederholt. Das in dieser Weise erhaltene Präparat besaß eine Anfangsdrehung von +23° und bestand aus einem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose.

0.18223 g Sbst.: 0.26680 g CO<sub>2</sub>, 0.11080 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 39.98, H 6.72. Gef. C 39.93, H 6.80.

Die Bestimmung des Trockengehaltes einer Mannose-Lösung wurde in meinem früher<sup>8b)</sup> beschriebenen Vakuum-Zirkulationsapparat bei 50° aus-

<sup>8b)</sup> C. N. Riiber: Die quantitative Bestimmung des Trockenextraktes. Christiania 1897, S. 9-16.

geführt; hierbei trat nach 3 Wochen Gewichtskonstanz ein. Eine Lösung von  $d_4^{20} = 1.040942$  besaß einen Trockensubstanz-Gehalt von 10.693 g pro 100 g, also eine Konzentration (c) von 11.131 g pro 100 ml (g/dl).

Es wurde dann weiter eine Mannose-Lösung von etwa 20% bereitet und das spez. Gewicht derselben genau bestimmt. Hiernach wurden, wie früher eingehend erklärt worden ist, durch Verdünnen Lösungen von 15, 10 und 5% hergestellt, deren spez. Gewicht festgestellt wurde. Mittels der in dieser Weise ermittelten Werte wurden die unten gegebenen Gleichungen aufgestellt (alle Wägungen sind auf Luftleere reduziert):

$$c = az + bz^2 \dots \dots \dots \quad (I)$$

$$\log a = 2.4132859, \log b = 1.5800594$$

$$z = a'c \div b'c^2 + e'c^3 \dots \dots \dots \quad (II)$$

$$\log a' = 0.5867141 \div 3, \log b' = 0.3406705 \div 6, \log e' = 0.37616 \div 9.$$

Die erste Gleichung gibt beispielsweise folgende Werte für c:

$d_4^{20}$	c	$d_4^{20}$	c
0.998232	0.0000	1.050000	13.5095
1.010000	3.0531	1.060000	16.1427
1.020000	5.6558	1.070000	18.7834
1.030000	8.2661	1.080000	21.4318
1.040000	10.8840	1.090000	24.0878

Mittels der zweiten Gleichung findet man z. B.:

c	$d_4^{20}$	c	$d_4^{20}$
0	0.998232	15	1.055664
5	1.017483	20	1.074597
10	1.036627	25	1.093428

Für die Richtigkeit dieser Gleichungen sprechen folgende Belegversuche:

c	$d_4^{20}$	c	$d_4^{20}$
gef.	gef.	ber. nach (I)	ber. nach (II)
19.7439	1.073630	19.7439	1.073630
9.4574	1.034553	9.4571	1.034554
4.7007	1.016335	4.7010	1.016334

### Verhältnis zwischen Brechungsindex und Konzentration.

Um eine möglichst große Genauigkeit bei den Refraktions-Bestimmungen zu erzielen, sind wir zu der Anwendung der Hallwachsschen Prismen<sup>9)</sup> übergegangen, und zwar unter Anwendung der höchsten Präzision. Das benutzte Prisma war von C. Zeiß geliefert und auf einem Präzisions-Spektrometer von A. Hillger montiert, das eine Genauigkeit der Ablesung von 1 Bogen-Sekunde gestattete. Hr. Dozent E. Berner hat die große Liebenswürdigkeit gehabt, die unten angeführten Messungen auszuführen.

Es hat sich gezeigt, daß wenn man sich mit einer Genauigkeit von 0.000006 bei dem Werte von n begnügt und, wenn eine 10-proz. Lösung vorliegt, man mit einer linearen Gleichung auskommt:

$$n_D^{20} - \nu = c \times 0.00141793 \dots \dots \dots \quad (I)$$

<sup>9)</sup> Ann. Physik. 68, 1 [1899].

Wünscht man aber eine größere Genauigkeit, so muß man folgende quadratische Gleichung benutzen:

$$n_D^{20} - \nu = c \times 0.00142099 \div c^2 \times 0.000000363 \dots \dots \dots \quad (II)$$

$\nu$ , der Brechungsindex des Wassers bei  $20^\circ$  und D-Licht, ist gleich 1.33300 gesetzt<sup>10)</sup> (statt des früher benutzten Wertes 1.33298).

c in g/dl	n gef.	n ber. nach (II)	n ber. nach (I)
0	1.3330000	1.3330000	1.3330000
5.09087	1.3402247	1.3402247	1.3402185
10.04124	1.3472317	1.3472319	1.3472378
10.18557	1.3474361	1.3474359	1.3474424

Eine 10-proz., alte Lösung von Mannose besitzt hiernach die folgenden physikalischen Konstanten:

$$p = 10.00000, d_4^{20} = 1.038080, n_D^{20} = 1.3477119.$$

Tabelle I: Dilatometer-Versuch mit  $\alpha$ -Mannose<sup>11)</sup>.  
Bad-Temperatur  $20.000^\circ$ . Kontraktion.

I. Zeit nach dem Lösen in Min.	2. Stand des Meniscus beobachtet mm	3. Stand des Meniscus korrigiert mm	4. Konstante $k_1 + k_2$ für $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Mannose	5. Stand des Meniscus berechnet mm
0	—	—		15.755
10	10.38	10.35	0.018166	10.36
15	8.43	8.40	0.018162	8.40
20	6.84	6.82	0.018244	6.81
25	5.54	5.52	0.018252	5.52
30	4.49	4.48	0.019204	4.48
35	3.60	3.59	0.017888	3.63
40	2.93	2.92	0.019152	2.95
45	2.35	2.34	0.019864	2.39
50	1.87	1.86	0.020004	1.94
60	1.18	1.18		1.27
24 Stdn.	0.00	0.00		0.00

Bei  $t = \infty$  ist  $d_4^{20} = 1.034415$ , entspr.  $c = 9.42095$ .

Da 1 g  $\alpha$ -Mannose als 10-proz. wäßrige Lösung 0.67 cal aufnimmt, wenn sie in das Gleichgewichtsgemisch übergeht, wird die Kontraktion ein wenig vergrößert, weshalb der Stand des Meniscus korrigiert werden muß<sup>12)</sup>. Die korrigierten Zahlen sind in der Kolumne 3 aufgeführt. Die Kolumne 5 ist nach der Gleichung:  $\log x = \log a \div (k_1 + k_2)t$  ausgerechnet, wobei  $a = 15.755$  und  $k_1 + k_2 = 0.018207$  ist.

Inhalt des Dilatometers: 35.110 ml; Durchmesser des Capillarrohres: 1.1806 mm.

Berechnung des mol. Lösungsvolumens für  $\alpha$ -Mannose, wenn  $t = 0$ :

Das Volumen der Flüssigkeit bei  $t = 0$  ist 35.127247 ml, bei  $t = \infty$  35.110000 ml. Wenn bei  $t = \infty$   $d_4^{20} = 1.034415$  ist, so wird bei  $t = 0$   $d_4^{20} = 1.033907$  und  $c = 9.41632$ . Hiernach:  $v_m = 112.062$  ml. Umgerechnet für unendliche Verdünnung:  $v_m = 111.690$  ml.

<sup>10)</sup> Landolt-Börnstein: Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl. [1923], S. 956.

<sup>11)</sup> Darstellung reiner  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose s. S. 2411.

<sup>12)</sup> B. 57, 1600 [1924].

Tabelle II: Dilatometer-Versuch mit  $\beta$ -Mannose.

Bad-Temperatur 20.000°. Dilatation.

1. Zeit nach dem Lösen in Min.	2. Stand des Meniscus beobachtet mm	3. Stand des Meniscus korrigiert mm	4. Konstante $k_1 + k_2$ für $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Mannose	5. Stand des Meniscus berechnet mm
0	—	—		÷ 36.139
10	÷ 23.72	÷ 23.67		÷ 23.67
15	÷ 19.22	÷ 19.18	} 0.018274	÷ 19.16
20	÷ 15.51	÷ 15.48	} 0.018632	÷ 15.50
25	÷ 12.57	÷ 12.54	} 0.018254	÷ 12.55
30	÷ 10.08	÷ 10.06	} 0.019178	÷ 10.15
35	÷ 8.09	÷ 8.07	} 0.019102	÷ 8.22
40	÷ 6.48	÷ 6.47	} 0.019280	÷ 6.65
45	÷ 5.19	÷ 5.18	} 0.019278	÷ 5.38
50	÷ 4.16	÷ 4.15	} 0.019220	÷ 4.36
60	÷ 2.68	÷ 2.67	} 0.019100	÷ 2.85
24 Stdn.	0.00	0.00		0.00

Bei  $t = \infty$  ist  $d_4^{20} = 1.037287$ , entspr.  $c = 10.1730$ .

1 g  $\beta$ -Mannose als 10-proz. Lösung entwickelt 1.06 cal, wenn sie in das Gleichgewichtsgemisch übergeht. Die wegen dieser Wärmeentwicklung korrigierten Zahlen sind in der Kolumne 3 aufgeführt. Die Kolumne 5 ist nach der Gleichung:  $\log x = \log a \div (k_1 + k_2)t$  ausgerechnet, wobei  $a = \div 36.139$  und  $k_1 + k_2 = 0.018380$  ist.

Inhalt des Dilatometers: 35.110 ml; Durchmesser des Capillarrohres: 1.1806 mm.

Berechnung des mol. Lösungsvolumens für  $\beta$ -Mannose, wenn  $t = 0$ :

Das Volumen der Flüssigkeit bei  $t = 0$  ist 35.070439 ml, bei  $t = \infty$ : 35.110000 ml. Wenn bei  $t = \infty$   $d_4^{20} = 1.037287$  ist, so wird bei  $t = 0$   $d_4^{20} = 1.038457$  und  $c = 10.18448$ . Hiernach:  $v_m = 109.157$  ml. Umgerechnet für unendliche Verdünnung:  $v_m = 108.767$  ml.

Tabelle III: Polarimeter-Versuch mit  $\alpha$ -Mannose.

Versuchs-Temperatur 20.000°. Rohrlänge 40 cm. D-Licht.

1. Zeit nach dem Lösen in Min.	2. Drehungswinkel (°) beobachtet	3. Konstante $k_1 + k_2$ für $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Mannose	4. Drehungswinkel (°) berechnet
0	—		11.865
10	9.75	} 0.019110	9.75
15	8.95	} 0.017310	8.98
20	8.37	} 0.018316	8.36
25	7.87	} 0.018066	7.86
30	7.47	} 0.018384	7.46
35	7.14	} 0.019382	7.13
40	6.86	} 0.018036	6.86
45	6.65	} 0.019144	6.65
50	6.47	} 0.018208	6.47
60	6.22		6.22
24 Stdn.	5.74		5.74

Die Kolumne 4 ist nach der Gleichung:  $\alpha = 6.125^0 \times e^{\frac{1}{0.018436} \times 2.33.. \times t} + 5.74^0$  ausgerechnet. Bei  $t = \infty$  ist  $d_4^{20} = 1.036319$ , entspr.  $c = 9.9195$  und  $\alpha = 5.74^0$ ; also  $[\alpha]_D^{20}$  (für  $t = \infty$ ) = + 14.47°. Bei  $t = 0$  ist  $d_4^{20} = 1.035783$ ,  $c = 9.9143$  und  $\alpha = 11.865^0$ ; also  $[\alpha]_D^{20}$  (für  $t = \infty$ ) = + 29.92°.

Tabelle IV: Polarimeter-Versuch mit  $\beta$ -Mannose.  
Versuchs-Temperatur 20.00°. Rohrlänge 40 cm. D-Licht.

1.	2.	3.	4.
Zeit nach dem Lösen in Min.	Drehungswinkel (°) beobachtet	Konstante $k_1 + k_2$ für $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Mannose	Drehungswinkel (°) berechnet
0	—		÷ 6.614
10	÷ 2.37		÷ 2.36
15	÷ 0.83	}, 0.017946	÷ 0.81
20	+ 0.47	}, 0.018524	+ 0.45
25	+ 1.47	}, 0.017804	+ 1.47
30	+ 2.32	}, 0.018378	+ 2.30
35	+ 2.98	}, 0.017548	+ 2.98
40	+ 3.51	}, 0.017586	+ 3.53
45	+ 3.99	}, 0.019174	+ 3.97
50	+ 4.38	}, 0.019960	+ 4.33
60	+ 4.93	}, 0.019471	+ 4.87
24 Stdn.	+ 5.905		+ 5.905

Die Kolumne 4 ist nach der Gleichung:  $\alpha = \div 12.519^0 \times e^{\frac{1}{0.018024} \times 2.33.. \times t} + 5.905^0$ . Bei  $t = \infty$  ist  $d_4^{20} = 1.037062$ , entspr.  $c = 10.1141$  und  $\alpha = 5.905^0$ , also  $[\alpha]_D^{20}$  (für  $t = \infty$ ) = + 14.60°. Bei  $t = 0$  ist  $d_4^{20} = 1.038224$ ,  $c = 10.1254$  und  $\alpha = \div 6.614^0$ , also  $[\alpha]_D^{20}$  (für  $t = 0$ ) = + 16.33°.

Tabelle V: Interferenz-Versuch mit  $\alpha$ -Mannose.  
Versuchs-Temperatur 20.00°. Kammerlänge 40 mm. Alte Lösung in der linken, frische Lösung in der rechten Kammer. Steigende  $n$ .

1.	2.	3.	4.
Zeit nach dem Lösen in Min.	Trommelteile beobachtet	Konstante $k_1 + k_2$ für $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Mannose	Trommelteile berechnet
0	—		616.8
10	409.5	}, 0.019142	408.0
15	328.5	}, 0.016874	331.8
20	270.5	}, 0.017752	269.9
25	220.5	}, 0.017870	219.5
30	179.5	}, 0.017644	178.5
35	146.5	}, 0.017694	145.2
40	119.5	}, 0.018568	118.1
45	96.5	}, 0.017932	96.0
50	78.5	}, 0.017471	78.1
60	52.5		51.6
24 Stdn.	0.0		0.0

Bei  $t = \infty$  ist  $d_4^{20} = 1.033858$ , entspr.  $c = 9.27517$ ,  $n_D^{20} = 1.3461487$ . — Kolumne 4 ist nach der Gleichung:  $\log x = \log a \div (k_1 + k_2)t$  ausgerechnet, in welcher  $a = 616.8$

und  $k_1 + k_2 = 0.017952$  ist. Bei  $t = 0$  ist  $d_4^{20} = 1.033358$ ,  $c = 9.27069$ .  $n_D^{20} = 1.3461487 \div 616.8 \times 3.882 \times 10^{-7} = 1.3459092$ . Hieraus findet man:  $M = 62.3929$ , welcher Wert, umgerechnet für unendliche Verdünnung, ergibt:  $M_\infty = 62.334$ .

Tabelle VI: Interferenz-Versuch mit  $\beta$ -Mannose.

Versuchs-Temperatur 20.00°. Kammerlänge 40 mm. Alte Lösung in der rechten, frische Lösung in der linken Kammer. Abnehmende  $n$ .

1. Zeit nach dem Lösen in Min.	2. Trommelteile beobachtet	3. Konstante $k_1 + k_2$ für $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Mannose	4. Trommelteile berechnet
0	—		1309.2
10	874.5	{ 0.017430	875.8
15	715.5	{ 0.017268	716.3
20	586.5	{ 0.017134	585.9
25	481.5	{ 0.017752	479.2
30	392.5	{ 0.018010	391.9
35	319.0	{ 0.018434	320.5
40	258.0	{ 0.018712	262.2
45	208.0	{ 0.018292	214.4
50	168.5	{ 0.018521	175.4
60	110.0		117.3
24 Stdn.	0.0		0.0

Bei  $t = \infty$  ist  $d_4^{20} = 1.037090$ , entspr.  $c = 10.12139$ .  $n_D^{20} = 1.3473452$ . — Kolumne 4 ist nach der Gleichung:  $\log x = \log a \div (k_1 + k_2)t$  ausgerechnet, in welcher  $a = 1309.2$  und  $k_1 + k_2 = 0.017461$  ist.

Bei  $t = 0$  ist  $d_4^{20} = 1.038244$ ,  $c = 10.13275$ ,  $n_D^{20} = 1.3473452 + 1309.2 \times 3.882 \times 10^{-7} = 1.3478535$ . Hieraus findet man:  $M = 62.755$ , umgerechnet für unendliche Verdünnung:  $M_\infty = 62.690$ .

#### Darstellung reiner $\alpha$ - und $\beta$ -Mannose.

Die für die Versuche im Dilatometer, Interferometer und Polarimeter dienende  $\beta$ -Mannose wurde in der Weise dargestellt, daß eine in der Siedehitze fast gesättigte alkohol. Lösung von der wie auf S. 2406 beschriebene gereinigte Mannose mit krystallisierter  $\beta$ -Mannose geimpft, dann unter Fernhalten von fremden Krystallkeimen abgekühlt und eingedunstet wurde. Die zum Impfen bestimmte  $\beta$ -Mannose wird mit etwa dem gleichen Gewicht 96-proz. Alkohol angesetzt, das Gemisch zum Sieden erhitzt, um Spuren von  $\alpha$ -Mannose zu entfernen, und nun das Gemisch der heißen Mannose-Lösung rasch zugefügt. Das Gefäß, welches die Lösung enthält, wird möglichst rasch mit Filtrierpapier überbunden und der Inhalt einige Augenblicke im Sieden erhalten. Man muß jedoch darauf achten, daß nicht die ganze Menge der zugesetzten krystallisierten  $\beta$ -Mannose gelöst wird. Man läßt nun erkalten und bringt sodann das stets mit Filtrierpapier sorgfältig zugedeckte Gefäß in einen mit Chlorcalcium beschickten Vakuum-Exsiccator. Allmählich krystallisiert dann die  $\beta$ -Mannose in mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Werden die beschriebenen Vorsichtsmaßregeln nicht sorgfältig beachtet, so fällt hauptsächlich  $\alpha$ -Mannose aus.

Die in dieser Weise erhaltene Krystallmasse wird 2-mal bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Tln. 94-proz. Alkohol 2 Tage lang behandelt. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit absol. Alkohol und Trocknen im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium erhält man ein Präparat, welches eine Anfangsdrehung von  $\div 16^\circ$  bis  $\div 17^\circ$  besitzt.

Reine  $\alpha$ -Mannose stellten wir in folgender Weise dar: Das Mannose-Präparat, welches in der früher erwähnten Weise aus 94-proz. Alkohol mehrmals umkristallisiert war, wurde in der Siedehitze in absol. Alkohol gelöst. Der gesättigten Lösung wurde ihr gleiches Gewicht reinen absoluten Alkohols zugesetzt und das Ganze in einer weiten Porzellanschale bei gewöhnl. Temperatur dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Dann und wann wird mit ein wenig reiner  $\alpha$ -Mannose geimpft. Es setzen sich hiernach an den Wänden der Schale allmählich harte, krystallinische Krusten ab, die in feuchtem Zustande mit ihrem doppelten Gewicht absoluten Alkohols fein verrieben werden. Nach dem Abnutschen wird der Rückstand mit 5 Tln. absolutem Alkohol 1 Stde. geschüttelt. Nach dem Abnutschen, Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen über Chlorcalcium ist das Präparat fertig. Die höchste Anfangsdrehung, die beobachtet wurde, war  $+29.81^\circ$ . Nur selten jedoch wurde eine so hohe Drehung erzielt; gewöhnlich betrug sie nur  $27-28^\circ$ .

---

#### 423. M. Schenck und H. Kirchhof: Notiz über die Schmelzpunkte der Chloroplatinate von Monomethyl- und *asymm.* Dimethylguanidin.

Aus d. Physiol.-chem. Abteil. d. Veterinär-physiolog. Instituts d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

Vor kurzem haben E. Philippi und K. Morsch<sup>1)</sup> in dieser Zeitschrift über die Darstellung von Methyl-guanidin (und Nebenprodukten) aus Dicyandiamid und Methyl-ammoniumchlorid nach dem Verfahren von Werner und Bell<sup>2)</sup> berichtet. Philippi und Morsch fanden in Übereinstimmung mit Werner und Bell als Schmelzpunkt des Methyl-guanidin-Chloroplatinats  $175^\circ$ . Von M. Schenck<sup>3)</sup> war früher etwa  $194-195^\circ$  bzw.  $190-192^\circ$  beobachtet worden. Im Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung hatten wir vor etwa 2 Jahren<sup>4)</sup> eine Probe von Monomethyl-guanidin aus *S*-Methyl-*ps*-thiolarnstoff und Methylamin frisch bereitet und in der üblichen Weise in das Goldsalz übergeführt, das nach 2-maligem Umkristallisieren in das Chloroplatinat verwandelt wurde. Dieses Platinsalz schmolz unter Aufschäumen bei  $190-192^\circ$ , nachdem es wenige Grade vorher ( $186-187^\circ$ ) schwach zu sintern begonnen hatte. Wir halten den Schmelzpunkt:  $190-192^\circ$  für den richtigen und glauben, daß der von Werner und Bell einerseits, von Philippi und Morsch andererseits beobachtete Wert ( $175^\circ$ ) durch eine kleine, analytisch nicht in die Erscheinung tretende Beimengung bedingt war, wie ja erfahrungsgemäß bei Gold- und Platinsalzen solche geringfügige Verunreinigungen den Schmelzpunkt oft nicht unwesentlich beeinflussen.

<sup>1)</sup> B. 60, 2120 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, II 1790 [1922]. — Vergl. auch M. Schenck und H. Kirchhof, Ztschr. physiol. Chem. 155, 308, 309 [1926] und R. Kapeller, B. 59, 1652 [1926].

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. 248, 385 [1910] und Ztschr. physiol. Chem. 77, 335 [1912].

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 153, 158, Fußnote [1926].