

tetrol, aus dem sich durch Verseifung mit verd. Essigsäure leicht der Isopropyliden- und ein Essigsäurerest abspalten lassen, so daß man Monacetyl-dioxy-aceton erhält. Dieses Monacetyl-derivat der Ketose dient zur Bereitung des normalen Diäthylacetals des Dioxy-acetons, indem es mit Orthoameisensäureester nach Claisen acetalisiert und mit Baryt seiner Acetylgruppe beraubt wird. Auffallend ist, daß das bekannte Diacetyl-dioxy-aceton nicht mit Orthoameisensäureester reagiert, während freies Dioxy-aceton mit diesem Mittel das Cyclo-acetal liefert. Die Verseifung des Monacetyl-derivats zu freiem Dioxy-aceton läßt sich nur in mäßiger Ausbeute mit Bariumcarbonat oder Leberlipase durchführen. Immerhin führt die angeführte Reaktionsfolge bis auf den letzten Schritt in guter Ausbeute vom  $\alpha$ -Chlorhydrin zum Dioxy-aceton<sup>6</sup>.

Unter Benutzung analoger Reaktionen gelangt man vom  $\beta$ -Chlorhydrin bzw. vom 1,3-Benzyliden-2-toluolsulfo-glycerin zum Glycerinaldehyd. 1,3-Benzyliden-glycerin nach Hibbert und Hill wird toluolsulfoniert, mit Ätzkali unter bestimmten Bedingungen destilliert, und die so erhaltene Benzylidenverbindung des enolisierten  $\beta$ -Oxy-propionaldehyds mit Benzopersäure oxydiert. Nach der Verseifung des Zwischenprodukts mit Essigsäure erhält man kristallisierten Glycerinaldehyd. Die Benzaldehydverbindung des Enols läßt sich durch katalytisch erregten Wasserstoff zur bekannten Benzaldehydverbindung des Trimethylenglykols reduzieren<sup>7</sup>.

Glatt gelingt auch die Abspaltung von Toluolsulfosäure unter Bildung einer Doppelbindung beim Toluolsulfoester des Glycerin-aldehyd-methyl-cycloacetals. Sie führt hier zum Methylcycloacetal eines enolisierten Methyl-glyoxals, das insofern ein gewisses Interesse verdient, als hier zum ersten Male ein einfaches Derivat des Ketoaldehyds mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom bereitet wurde. Nach C. Neuberg, der die zentrale Rolle des Methyl-glyoxals beim Zuckzerfall in der Gärung sichergestellt hat, könnten Formen desselben mit asymmetrischem C-Atom dabei eine Rolle spielen. Das neue Methyl-cycloacetal wird von Emulsion nicht angegriffen und von den verschiedensten Heferassen nicht vergoren<sup>8</sup>.

Die toluolsulfonierte Cycloacetale der beiden Triosen lassen sich durch Kochen mit Hydrazin in Hydrazinoverbindungen überführen. Diejenige des Glycerinaldehyds liefert mit Salzsäure Pyrazol, während die vom Dioxy-aceton sich ableitende nur Zersetzungprodukte gibt. Damit ist die 1,3-Stellung der freien OH-Gruppe zur verkappten Aldehydgruppe im Cycloacetal des Glycerinaldehyds bewiesen<sup>9</sup>. Die gleiche Methode wandten s. Z. Freudenberg und Doser an, um die Stellung des freien Hydroxyls in der Diacetonglucose zu bestimmen.

Wegen der physiologischen Bedeutung der Triosen war es von Interesse, zu wissen, in welcher Form beide in verdünnten wässrigen Lösungen enthalten sind. P. Niederhoff, Berlin, bestimmte die Absorptionsspektren solcher Lösungen im Ultraviolet. Man muß danach annehmen, daß Dioxy-aceton als reines Keton in wässriger Lösung vorliegt, während Glycerin-Aldehyd-Lösung die charakteristische Absorption einer Carbonylgruppe nicht zeigt und demnach in 1,2-oxydischer Form in Lösung sein muß, wenn man nicht mit einer Hydratisierung der Aldehydgruppe rechnen will.

Nach Beobachtungen von B. Mendel in Berlin-Wannsee hemmt Glycerinaldehyd schon in einer Konzentration von 10 mg in 100 cm<sup>3</sup> Ringer-Lösung die Gärung des Jensensarkoms um mehr als 85%, Dioxy-aceton dagegen ist in vielfach höherer Konzentration ohne Wirkung auf die Gärung eines solchen überlebenden Gewebeschchnittes<sup>10</sup>). Da man zu den Messungen im Warburg-Apparat nur  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup> braucht, so lassen sich noch 0,05 mg Aldehyd neben Dioxy-aceton biologisch sicher nachweisen. Die Wirkung des Glycerinaldehyds auf die Carcinomzelle ist reversibel. Da die Körperflüssigkeiten den Aldehyd

<sup>6)</sup> Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, ebenda 63, 1732 [1930].

<sup>7)</sup> Fischer, L. Ahlström u. H. Richter, erscheint denächst in den „Berichten“.

<sup>8)</sup> Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1732 [1930].

<sup>9)</sup> Fischer u. E. Baer, ebenda 63, 1744 [1930].

<sup>10)</sup> Bruno Mendel, Klin. Wchschr. 8, 169 [1929].

rasch zerstören, war ein therapeutischer Effekt bisher damit nicht erreichbar.

Die vorstehend erwähnten Derivate des Glycerinaldehyds leiten sich zum allergrößten Teil von dessen dimolekularer Form ab. Durch Behandeln des Aldehyds mit einer Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Aceton läßt sich monomolekularer Aceton-glycerin-aldehyd, in dem die Aldehydgruppe frei und die beiden Hydroxyle acetalartig durch Aceton gesperrt sind, gewinnen<sup>11</sup>). Orthoameisensäureester führt die Verbindung in das bekannte Diäthylacetal des Aceton-glycerin-aldehyds über, und durch Verseifung mit verd. Essigsäure gibt sie leicht Glycerinaldehyd zurück.

Unter der Wirkung sehr verdünnten wässrigen Alkalis kondensieren sich zwei Moleküle Aceton-glycerin-aldehyd aldolartig zu einem Gemisch von Diacetohexosiden, denen eine verzweigte Kohlenstoffkette zugrunde liegt. Denn die freien Zucker geben mit essigsaurer Phenylhydrazin kein Osazon, und das aus ihnen erhältliche Hexonsäuregemisch, dessen Ammoniumsalz schön kristallisiert, wird durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Methyl-propyl-essigsäure übergeführt. Die Verzweigung der Kohlenstoffkette ist somit dieselbe wie in der Hamamelose, die Otto Th. Schmidt aus dem Hamamelitann isoliert hat<sup>12</sup>).

Im Laufe des Vortrags wurde die Darstellung und Reinigung von monomerem Methylglyoxal vorgeführt. Anschließend an den Vortrag Diskussion.

### Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland.

Die Versammlung fand am 6. Februar im Hotel Prinz Albrecht in Berlin statt. Der 1. Vorsitzende, Rittergutsbesitzer von Negenborn-Klonau, betonte in seiner Ansprache die trostlose Lage des landwirtschaftlichen Brennereigewerbes. Die großen Kartoffelernten der letzten drei Jahre haben zu starker Spirituserzeugung und hierdurch sowie durch verringerten Absatz zu außerordentlich hohen Spiritusbeständen geführt, so daß im laufenden Betriebsjahr ein Jahresbrennrecht von nur 70% festgesetzt worden sei. Voraussetzung für ein größeres Jahresbrennrecht sei die Erhöhung der Spiritusquote für die Beimischung zum Treibstoff gewesen, die gegenüber dem Widerstande der Treibstoffinteressenten, der Automobilindustrie und der Kraftfahrerverbände nicht durchgesetzt werden konnte. —

Über die wissenschaftlichen Arbeiten der Versuchsanstalt des Vereins berichtete der Direktor des Instituts für Gärungsgewerbe, Prof. Dr. F. Hayduck. Von größter Wichtigkeit sind die Versuche zur Verbilligung der Spirituserzeugung aus der Kartoffel, und zwar entweder durch Verbilligung der Kartoffelgewinnung oder durch bessere Ausnutzung der Kartoffelsubstanz im Brennereiverfahren. Wie weit hierzu insbesondere die Benutzung anderweitiger Mikroorganismen in Frage kommt, wird zur Zeit geprüft. —

Reg.-Rat a. D. Kretsch sprach an Hand der einschlägigen Verordnungen über die Treibstofffrage. Die Bemühungen des Verwertungsverbandes deutscher Spiritusfabrikanten haben zu der in das Zollgesetz vom 15. April 1930 eingefügten Bestimmung über die Bezugspflicht von Spiritus für Treibstoffhersteller und -importeure geführt; leider sei die Verordnung über Treibstoffbeimischung vom 4. Juli 1930 dieser Bestimmung nicht gerecht geworden. Gemeindegetränkesteuer und Gaststättengesetz haben dem Brennereigewerbe im höchsten Maße geschadet.

### Karlsruher Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 11. Februar 1931.

Prof. Dr. W. Schoeller, Berlin: „Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Hormonforschung\*.“

Vortr. erläuterte unter Vorführung zahlreicher Bilder zunächst die Wirkung der beiden weiblichen Sexualhormone, des Follikelhormons „Progynon“ und des Corpus-luteum-Hormons. Beide Hormone stellt die Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, dar. Die Isolierung des Progynons, das aus dem Harn gravider Frauen gewonnen wird, in reinem kristallisierten

<sup>11)</sup> Fischer u. E. Baer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1749 [1930].

<sup>12)</sup> Otto Th. Schmidt, LIEBIGS Ann. 476, 250 [1929].

\* Vgl. hierzu auch diese Ztschr. 44, 162 [1931].