

## 4. Katalytische Wirkungen (L. Brann).

Mit Benzidin als Acceptor sind in schwach essigsaurer Lösung Dihydro- und Perhydro-hämin sehr stark peroxydatisch wirksam. Ersetzt man das Hydroperoxyd durch Trimethylamin-N-oxyd, so wird, wenn auch langsamer, ebenfalls ein schöner blauer Farbstoff gebildet. Quantitativ wurde die Katalase-Wirkung unter verschiedenen Bedingungen verglichen.

A. In wässriger Lösung. 3 mg Katalysator, in 3 ccm 2.5-proz. Pyridin kalt gelöst, zu 200 ccm 0.017-n. Hydroperoxyd, das  $m_{50}$ -prim.-Kaliumphosphat enthält. Pyridin-Gehalt des Reaktionsgemisches 0.005-n. Die Zahlen geben Hydroperoxyd-Zersetzung in ccm  $n_{10}$ -Kaliumpermanganat an. 0°.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin
10	12.4	10.8	1.4
15	15.7	11.5	6.2
30	21.5	18.2	9.2

B1. In 75-proz. Pyridin. 0.6 mg Katalysator in 25 ccm 75-proz. reinstem Pyridin; Hydroperoxyd-Konzentrat. = 0.017-n. Ohne Puffer bei 0°. Nach den angegebenen Zeiten wurden Proben von je 5 ccm entnommen, angesäuert und mit  $n_{100}$ -Kaliumpermanganat titriert.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin
5	—	0.25	2.05
10	0.40	1.39	3.38
15	0.60	2.01	3.88

B2. Alle Bedingungen wie im vorstehenden Versuch, aber 1.8 mg Katalysator.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro- hämin	Meso- hämin	Perhydro- hämin
5	3.10	5.78	6.49	—
10	4.22	7.58	7.69	0.05
15	5.02	9.53	8.47	0.15

## 213. Heinz Ohle und Gertrud Berend: 2-Keto-gluconsäure.

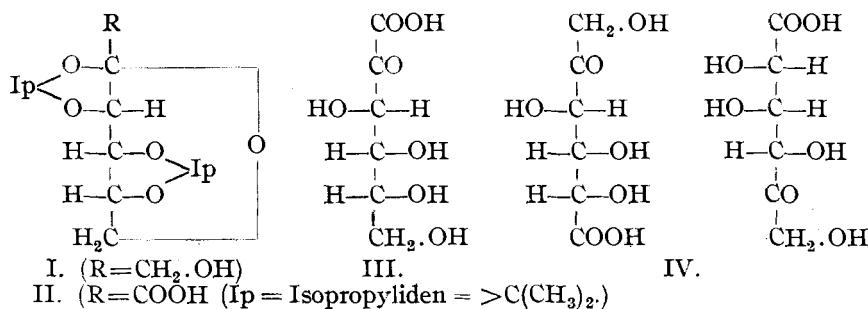
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. März 1927.)

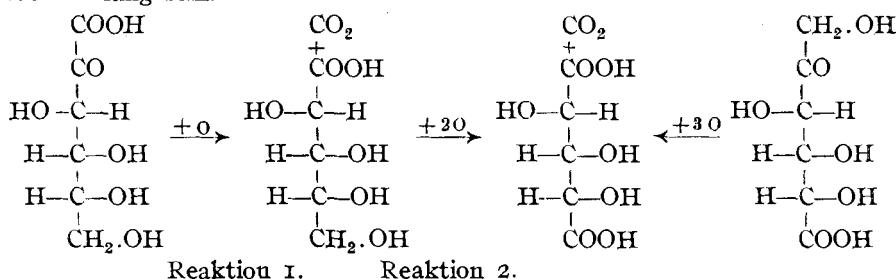
Wie wir früher<sup>1)</sup> mitgeteilt haben, erhält man durch Oxydation der  $\beta$ -Diaceton-fructose (I) mit Kaliumpermanganat eine noch acetonhaltige Säure  $C_{12}H_{18}O_7$  (II), die nach der Hydrolyse eine neue Keto-hexonsäure lieferte. Für diese Säure kommen auf Grund ihrer Genese nur die Formeln einer 2-Keto-gluconsäure (III) oder die einer 5-Ketomannonsäure in Frage. Wir haben seinerzeit ohne nähere Begründung der I. Formulierung den Vorzug gegeben und können nunmehr den Beweis für diese Auffassung erbringen.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten mußte sich durch die Oxydation unserer Säure treffen lassen. Nimmt man sie in saurer Lösung vor, so war zu erwarten, daß 2-Keto-gluconsäure in 1 Mol.  $CO_2$  und 1 Mol. *d*-Arabonsäure zerfällt, die dann zu *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure

1) B. 58, 2577 [1925].



und weiter oxydiert wird, wie es das folgende Schema zum Ausdruck bringt. 5-Keto-mannonsäure kann nun zwar auch *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure liefern, jedoch, wie leicht ersichtlich ist, keine *d*-Arabonsäure. Nachweis und Isolierung der *d*-Arabonsäure mußte also das Ziel der Konstitutions-Bestimmung sein.



Da man nicht annehmen konnte, daß die Reaktionen 1 und 2 zeitlich scharf voneinander getrennt verlaufen, sondern sich überlagern würden, haben wir uns zunächst durch Bestimmung der Drehungen der Lösungen nach der Oxydation mit steigenden Mengen Permanganat einen Überblick zu verschaffen gesucht. Hier liegen die Verhältnisse nämlich besonders günstig, da unsere Keto-hexonsäure eine spezif. Drehung von ca.  $-100^\circ$  aufweist, die *d*-Arabonsäure dagegen eine Gleichgewichts-Drehung von ca.  $+50^\circ$  haben sollte<sup>2)</sup> und für die *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure eine Drehung von  $+22.9^\circ$ <sup>3)</sup> angegeben wird.

Es zeigte sich nun, daß die ursprünglich starke Linksdrehung der Lösung nach Verbrauch von einer 1 Atom aktivem Sauerstoff entsprechenden Kaliumpermanganat-Menge nach rechts umgeschlagen war.

Schon dieses Resultat würde genügen, um die Formel der 5-Keto-mannonsäure für unsere Keto-hexonsäure auszuschließen. Es zeigt ferner, daß die Reaktion 1 sehr viel schneller verläuft als die Reaktion 2, so daß eine Gewinnung der *d*-Arabonsäure in guter Ausbeute leicht möglich erschien. Wir erhielten bis jetzt indessen nur ca. 50% des Ausgangsmaterials in Form der Bariumsalze der Oxydationsprodukte. Die Frage, was aus dem Rest geworden ist, muß noch offen bleiben. Wir sind ihr nicht weiter nachgegangen, da sie für die Konstitutions-Aufklärung unserer Keto-hexonsäure

<sup>2)</sup> Allen und Töllens, A. 260, 312 [1890], geben für die Gleichgewichts-Drehung der *l*-Arabonsäure  $-48.2^\circ$  an.

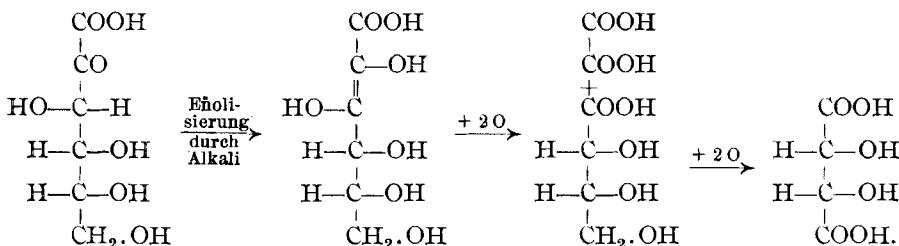
<sup>3)</sup> Ruff, B. 32, 558 [1899].

nur von untergeordneter Bedeutung ist. Um so mehr Gewicht haben wir auf eine einwandfreie Identifizierung der *d*-Arabonsäure gelegt, deren Bariumsalz aus dem Gemisch in einer Ausbeute von 15% (bezogen auf 2-Keto-gluconsäure) der Theorie isoliert wurde. Dieses Salz der *d*-Arabonsäure ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es krystallisiert aus ca. 50-proz. Methylalkohol wie das der *l*-Arabonsäure ohne Krystall-Wasser. Für die daraus mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzte *d*-Arabonsäure selbst wurde eine Gleichgewichts-Drehung von +48.62<sup>02</sup>) gefunden. Ferner wurde das Bariumsalz in das Brucin-Salz und das Phenyl-hydrazid der *d*-Arabonsäure übergeführt, deren Konstanten mit den Literatur-Angaben aufs beste übereinstimmten. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, daß in unserer Keto-hexonsäure die 2-Keto-*d*-gluconsäure vorliegt.

Eine Säure der gleichen Konstitution soll nach Hönig und Tempus<sup>4)</sup> bei der Oxydation der Glucose mit baryt-alkalischer Bromlauge entstehen. Wie bereits früher betont wurde, ist unsere Verbindung von jener verschieden. Wir haben daher versucht, diese Säure darzustellen, um sie mit unseren Präparaten vergleichen zu können. Trotz mehrfacher Versuche und verschiedener Abänderungen der Vorschrift dieser Autoren sind wir zu keinem greifbaren Resultat gekommen.

Wir haben uns daher darauf beschränkt, diejenigen Reaktionen, die Hönig und Tempus mit ihrer Säure angestellt haben, auch mit unserer Substanz auszuführen. Bei der Oxydation mit baryt-alkalischer Bromlauge soll die Säure von Hönig und Tempus *d*-Arabonsäure liefern. Auf unsere Säure konnten wir dieses Verfahren nicht übertragen, da sofort ein großer Teil derselben als schwer lösliches basisches Bariumsalz ausfiel, wodurch der Reaktionsverlauf vollständig unübersichtlich wurde.

Von der Annahme ausgehend, daß bei den Polyoxy-ketonen bzw. -aldehyden der Mechanismus der Oxydation weniger von der Wahl des eigentlichen Oxydationsmittels als in erster Linie von der Größe der Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen-Konzentration bestimmt wird, haben wir unsere Säure nunmehr der alkalischen Permanganat-Oxydation unterworfen. In der Tat zeigten Vorversuche, daß der Reaktionsverlauf hier ein ganz anderer ist als in saurer Lösung. Auf Grund der optischen Daten scheint die Auffassung berechtigt, daß sich die Oxydation in den Anfangsstadien fast vollständig nach dem folgenden Schema abspielt:



Durch Einschränkung der Permanganat-Menge derart, daß auf 1 Mol. Keto-gluconsäure nur 2 Atome aktiver Sauerstoff zur Einwirkung gelangten, erzielten wir eine Ausbeute von ca. 80% der nach dem Schema zu erwartenden Oxalsäure-Menge. Dieser glatte Reaktionsverlauf dürfte auch die Annahme einer Enol-Form der 2-Keto-gluconsäure als Zwischenprodukt rechtfertigen, eine Annahme, die uns ja auch von den Um-

<sup>4)</sup> B. 57, 787 [1924].

wandlungen der Zucker in alkalischem Milieu her geläufig ist. Hier liegen die Verhältnisse noch viel günstiger und durchsichtiger als dort, da die Enolisierung bei der 2-Keto-gluconsäure nur in einer Richtung, nämlich zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, erfolgen kann. Auch die Gelbfärbung, die konz. Lösungen der Salze auf Zusatz von Alkali zeigen und die durch unmittelbar darauf erfolgendes Ansäuern wieder verschwindet, dürfte im gleichen Sinne zu deuten sein. Es ist nun nicht ohne Interesse für den Vergleich dieser Ergebnisse mit den Angaben von Hönig und Tempus, daß man bei der Oxydation die Alkali-Konzentration in weiten Grenzen variieren kann, ohne den Reaktionsverlauf in bemerkenswerter Weise zu verändern.

Optische Daten, der gleiche Charakter der Drehungsänderung bei der Hydrolyse der  $\beta$ -Diaceton-fructose und der Diaceton-2-keto-gluconsäure, sowie die spezif. Drehungen dieser beiden Verbindungen wie auch die der Fructose und der 2-Keto-gluconsäure, machen nun sehr wahrscheinlich, daß auch diese Säure nicht die offene Kettenstruktur, sondern einen heterocyclischen Bau besitzt. Die Frage nach der Spannweite der Sauerstoff-Brücke wollen wir zunächst noch offen lassen. Aus den Ergebnissen der alkalischen Oxydation ist nun aber zweifellos der Schluß zu ziehen, daß diese Sauerstoff-Brücke von Alkalien außerordentlich leicht gesprengt wird.

Für die Existenz von 2 isomeren 2-Keto-*d*-gluconsäuren läßt nun die heutige Theorie nur dann Raum, wenn sie entweder enantiomorph in Bezug auf das Kohlenstoffatom 2 sind oder als Ring-Isomere aufgefaßt werden können. Wenn man die bei den Zuckern herrschenden Verhältnisse auch auf die 2-Keto-gluconsäure übertragen darf, so mußte man erwarten, daß sich derartige Stereomere oder ring-isomere Formen in wäßriger Lösung unter Mutarotation gegenseitig bis zur Erreichung eines Gleichgewichts-Zustandes ineinander umlagern. Nun konnten wir aber weder bei dem in schönen Krystallen erhaltenen Kaliumsalz unserer 2-Keto-gluconsäure Mutarotation beobachten, noch finden sich irgendwelche Angaben bei Hönig und Tempus über das diesbezügliche Verhalten ihrer Säure. Daraus könnte man schließen: Entweder klingt die Mutarotation so schnell ab, daß sie nicht mehr zur Beobachtung gelangt; dann tragen die beiden Säuren die Keto-Gruppen an verschiedenen Stellen im Molekül. Oder die Sauerstoff-Brücken sind derart stabil, daß in neutraler oder wenigstens annähernd neutraler, wäßriger Lösung keine Umlagerungen stattfinden können.

Die zweite Auffassung, die übrigens in der Zucker-Chemie einzigartig dastehen würde, wird durch das Verhalten unserer 2-Keto-gluconsäure bei der alkalischen Oxydation schlagend widerlegt. Selbst wenn man bei der an sich nicht ungerechtfertigten Annahme Zuflucht suchen wollte, daß die Stabilität von Ring-Isomeren sehr verschieden sein kann, läßt sich die zweite Alternative nicht aufrecht erhalten. Denn dann müßte sich die weniger stabile Form in die stabile umlagern, also in diesem Falle unsere Säure in die von Hönig und Tempus. Die Drehwerte und die Ausbeute an Oxalsäure müßten also erheblich mit der Alkali-Konzentration variieren. Daß dieser Fall nicht statthat, wurde bereits betont. Der Einwand, daß die Verwendung von alkalischer Permanganat-Lösung einen anderen Reaktionsmechanismus bedinge als die von baryt-alkalischer Bromlauge, fällt um so weniger ins Gewicht, als auch die Fructose von Bariumhypobromit zum

Teil zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, d. h. zu *d*-Erythronsäure und Glykolsäure, aufgespalten wird<sup>5)</sup>.

Es bleibt mithin nur die eine Erklärung übrig, daß die beiden in Frage stehenden Säuren sich durch die Stellung der Carbonylgruppe unterscheiden. Die Verbindung von Hönig und Tempus kann demnach keine 2-Keto-gluconsäure sein. Sie müßte die Carbonylgruppe in der Mitte des Moleküls enthalten. Es ist dann freilich schwer zu verstehen, wie eine solche Säure bei der Oxydation *d*-Arabonsäure und bei der Vergärung *d*-Arabinose liefern soll.

Wir kommen damit zu der zweiten Umwandlung, die wir zum Vergleich mit der Säure von Hönig und Tempus an unserer 2-Keto-gluconsäure vollzogen haben. Auch sie wird vergoren. Wir benutzten für diese Versuche gewöhnliche Bäckerhefe, sowie eine recht reine Brennerei-Hefe, die uns durch die gütige Vermittlung von Hrn. Prof. Tiede von der Sarotti-A.-G. liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war. Da wir nicht unter völlig sterilen Bedingungen gearbeitet haben, wollen wir die physiologisch sehr interessante Frage, ob diese Säure von reiner Hefe vergärbar ist, hier nicht anschneiden. Die zu ihrer Prüfung vorgenommenen Versuche mit Reinzucht-Hefen hatten bisher ein negatives Resultat, das aber nicht viel besagen will, da die uns nur in geringer Menge zur Verfügung stehenden Reinkulturen unter dem Einfluß der Säure zum größten Teil abstarben oder degenerierten.

Bei unseren Versuchen kam es uns lediglich darauf an festzustellen, welchen Einfluß die Carboxylase, die ja auch in Bakterien vorkommt, auf unsere 2-Keto-gluconsäure ausübt. Leider sind wir bis jetzt noch nicht über die Vorversuche hinausgegangen, so daß wir über die Endprodukte des Zerfalles bei der Gärung noch keine positiven Aussagen machen können. Wir hoffen, diese Untersuchungen demnächst wieder aufnehmen zu können. Dagegen können wir schon jetzt mit Sicherheit angeben, daß weder *d*-Arabinose noch sonst eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz unter den Endprodukten der Gärung vorhanden ist.

Es scheint uns verfrüht, daraus irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Wir teilen diesen Befund nur mit, um den Vergleich der beiden Säuren so weit wie möglich zu vervollständigen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Zur

#### Darstellung der Salze der 2-Keto-gluconsäure

hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das früher beschriebene Verfahren in folgender Weise abzuändern: 19 g des Kaliumsalzes der Diaceton-2-keto-gluconsäure werden in der zur Gewinnung der freien Säure erforderlichen Menge *n*-Schwefelsäure (57 ccm) gelöst. Der wäßrigen Lösung entzieht man die Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther, den man dann vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand wird mit 250 ccm *n*-Schwefelsäure aufgenommen und zur Abspaltung der Aceton-Reste ca. 26 Stdn. bis zur Drehungskonstanz bei ca. 40° aufbewahrt. Nach Auffällung der Schwefelsäure mit der gerade erforderlichen Menge Barium-

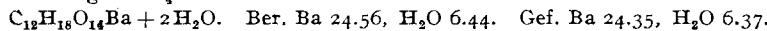
<sup>5)</sup> Hönig, B. 19, 171 [1886]; Herzfeld und Winter, B. 19, 390 [1886]; Ruff, B. 32, 3673 [1899].

hydroxyd erhält man so eine reine Lösung der freien 2-Keto-gluconsäure, aus der man ohne Schwierigkeit ihre Salze bereiten kann.

Wir haben auf diesem Wege das Barium- und Calciumsalz hergestellt, die beide in Wasser leicht löslich sind und durch Eintropfen ihrer konz. Lösungen in Methylalkohol als krystallinische Pulver ausfallen.

Das Bariumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es im Vakuum bei  $80^{\circ}$  über  $P_2O_5$  verliert.

0.1758 g Sbst. verlieren 0.0112 g  $H_2O$ . — 0.1982 g des wasser-haltigen Salzes gaben 0.0820 g  $BaSO_4$ .



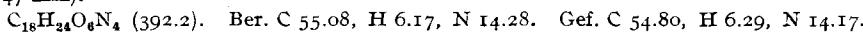
Aus diesem Salz haben wir das Barium durch Schwefelsäure quantitativ entfernt, die Lösung mit Kalilauge genau neutralisiert, im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kaliumsalz in kleinen Krystallchen aus, die bei  $152^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

$$[\alpha]_D^0 = -69.95^{\circ} \text{ (Wasser, } c = 2.216\text{);}$$

$[\alpha]_D^0 = -77.0^{\circ}$  in der berechneten Menge verd. Salzsäure ( $c = 1.948$ ), das ist, auf die freie 2-Keto-gluconsäure bezogen,  $= -99.62^{\circ}$ . Trotzdem die Lösungen bei  $0^{\circ}$  und möglichst rasch bereitet worden waren, konnte Mutarotation nicht beobachtet werden.

Phenyl-hydrazin-Salz des Phenyl-hydrazons der 2-Keto-gluconsäure: 1 g 2-Keto-gluconsäure in konz. wässriger Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Phenyl-hydrazin (2 Mol. auf 1 Mol. Säure) versetzt. Dabei trübe sich die Lösung, und alsbald begann die Krystallisation, so daß in kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt war. Nach 2-maligem Umlösen aus siedendem Wasser schmolz das Salz bei  $108^{\circ}$ , nach dem Trocknen bei  $80^{\circ}$  im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $121^{\circ}$ , enthält also offenbar Krystallwasser. Zur Analyse diente die getrocknete Substanz.

0.1600 g Sbst.: 0.3215 g  $CO_2$ , 0.0900 g  $H_2O$ . — 0.1790 g Sbst.: 22.2 ccm N ( $18^{\circ}$ , 747 mm).



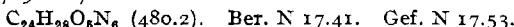
Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser und Alkohol wurde die Drehung in einem Wasser-Pyridin-Gemisch bestimmt. Die Substanz wurde in 1 ccm Pyridin gelöst und die Lösung mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt.  $[\alpha]_D^0 = -36.15^{\circ}$  bei  $c = 1.715$ . Auch hier konnte Mutarotation nicht beobachtet werden.

Die früheren Angaben über die Einwirkung von Phenyl-hydrazin und Essigsäure in der Wärme auf die 2-Keto-gluconsäure bedürfen einer Erweiterung. Offenbar entsteht dabei kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen, die aber alle den Stickstoff-Gehalt des Phenyl-hydrazin-Salzes eines Phenylsazons der 2-Keto-gluconsäure besitzen.

3 g 2-Keto-gluconsäure, etwas mehr als die berechnete Menge Phenyl-hydrazin (3 Mol. auf 1 Mol. Säure) und verd. Essigsäure wurden 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit erst gelb, dann rötlich färbte. Beim Erkalten schied sich in geringer Menge ein tiefroter, pulvriger Niederschlag (a) ab, der unscharf bei  $160-167^{\circ}$  schmolz. Die Mutterlauge wurde im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingeengt, mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich eine geringe Menge roter Flocken ab, die bei  $155^{\circ}$  schmolzen, also im wesentlichen aus dem gleichen Substanzgemisch bestanden haben wie das Produkt a, während die Hauptmenge des Reaktions-

produktes als dunkelrote, verschmierende Masse am Boden und an den Wänden des Gefäßes haftete. Nach dem Abpressen schmolz dieselbe bei ca. 80°.

Das Produkt a lieferte bei der N-Bestimmung folgende Zahlen: 0.1157 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 769 mm).



Früher hatten wir nach 1-stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches ein rotes Pulver vom Schmp. 102–103° erhalten, das den gleichen N-Gehalt aufwies. Die Osazon-Reaktion eignet sich also nicht zur Charakterisierung der 2-Keto-gluconsäure.

#### Reacetonierung der 2-Keto-gluconsäure.

Zu diesem Zweck wurden 5 g ihres Bariumsalzes mit einer Mischung von 100 ccm Aceton und 4 ccm konz. Schwefelsäure über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Vom abgeschiedenen Bariumsulfat wurde filtriert, mit Kalilauge neutralisiert, ein geringer Überschuß derselben durch Behandlung mit Kohlensäure in das Carbonat übergeführt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand gab an Alkohol das Kaliumsalz der Diaceton-2-keto-gluconsäure ab, das, mit Äther gefällt, bereits recht rein war. Ausbeute 4 g, die  $[\alpha]_D^{20} = -32.43^\circ$  (Wasser, c = 1.326) zeigten. Das reine Salz dreht  $-36.4^\circ$ .

#### Vergleich der Keto-gluconsäure von Boutroux-Kiliani<sup>6)</sup> mit der 2-Keto-gluconsäure.

Da sich auch in der letzten Arbeit von Kiliani über diese Säure keine Angaben darüber finden, ob sie Mutarotation zeigt, haben wir ihr Calciumsalz nach der Vorschrift dieses Autors dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das Salz in der berechneten Menge eiskalter, verd. Salzsäure gelöst. Die Drehung betrug  $[\alpha]_D^0 = -13.65^\circ$  und änderte sich innerhalb 48 Stdn. nicht.

Bei der Umsetzung mit Phenyl-hydrizin machten wir die gleichen Beobachtungen wie Kiliani, so daß es sich erübrigte, darauf näher einzugehen.

Bei der Behandlung des Calciumsalzes mit Aceton und Schwefelsäure tritt, wie aus den Löslichkeits-Verhältnissen zu schließen ist, gleichfalls eine Kondensation mit Aceton ein.

5 g des Salzes wurden mit 100 ccm Aceton und 4 ccm konz. Schwefelsäure über Nacht auf der Maschine geschüttelt und in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie bei der Reacetonierung der 2-Keto-gluconsäure beschrieben. Aus der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes des Reaktionsproduktes schied sich dasselbe auf Zusatz von Äther ölig ab. Der Sirup krystallisierte weder nach langem Aufbewahren noch beim Animpfen mit dem Kaliumsalz der Diaceton-2-keto-gluconsäure, ist also sicher verschieden von diesem.

#### Oxydation der 2-Keto-d-gluconsäure.

1. In saurer Lösung: Zu den Vorversuchen wurden 13.985 g Bariumsalz der 2-Keto-d-gluconsäure (entsprechend  $1/20$  Mol. freier Säure) in etwa der doppelten Menge Wasser gelöst, mit 10 ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt, nach Stehen über Nacht filtriert und der Niederschlag so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr Fehlingsche Lösung reduzierte. Die gesammelten Filtrate wurden im Vakuum bei ca. 30–40°

<sup>6)</sup> B. 55, 2819 [1922], 58, 2352 [1925].

stark eingeengt und im Meßkolben auf 50 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung entsprechen also  $\frac{1}{200}$  Mol. freier Säure. Um bei möglichst gleichbleibender Säure-Konzentration zu arbeiten, wurden je 5 ccm der Lösung mit den in der Tabelle angegebenen Mengen 5-n. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser so weit verdünnt, daß nach Zusatz der angeführten Kaliumpermanganat-Mengen ca. 70 ccm resultierten. Die Permanganat-Lösung ließ man aus einer Bürette möglichst schnell zufließen. Die nach der Oxydation erhaltenen farblosen Lösungen wurden im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. Die Bestimmung der Drehung erfolgte im 2-dcm-Rohr.

Gibt man die Permanganat-Lösung nicht auf einmal, sondern tropfenweise zu, so erhält man durchweg Werte, die mehr nach der positiven Seite verschoben sind.

Atome akt. O auf 1 Mol. Säure	<i>n</i> -KMnO <sub>4</sub> ccm	5-n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ccm	$\alpha_D$ beobachtet	$\alpha_D$ berechnet*)
—	—	—	—	— 2.01
$\frac{1}{2}$	5	2.4	— 0.46	— 0.57
1	10	2.8	+ 0.19	+ 0.81
$\frac{3}{2}$	15	3.2	+ 0.28	+ 0.70
2	20	3.6	+ 0.24	+ 0.60
3	30	4.4	+ 0.16	+ 0.41

\*) Die in dieser Spalte aufgeführten Werte sind unter der Voraussetzung berechnet, daß die Reaktion nach dem im theoretischen Teil dargestellten Schema verläuft, und zwar derart, daß die Reaktionen 1 und 2 sich nicht überlagern. Für die Drehung der *d*-Arabonsäure wurde die Gleichgewichts-Drehung mit +48° eingesetzt.

Nach der Oxydation mit 1 Atom akt. O reduzierte die Flüssigkeit noch erheblich, nach Oxydation mit  $\frac{3}{2}$  O dagegen nicht mehr.

Zur Überführung der 2-Keto-*d*-gluconsäure in *d*-Arabonsäure wurde daher in folgender Weise gearbeitet: 21.6 g Bariumsalz wurden in 270 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 5.8 g Bariumpermanganat in 150 ccm Wasser versetzt. Die mit Barytwasser alkalisch gemachte Flüssigkeit bleibt über Nacht stehen, wird dann mit CO<sub>2</sub> neutralisiert und klar filtriert. Das im Vakuum stark eingeengte Filtrat scheidet beim Eintropfen in viel Methylalkohol 10 g eines feinen, weißen Pulvers ab, das beträchtlich mehr Barium enthält, als dem Bariumsalz der *d*-Arabonsäure entspricht.

0.2754 g Sbst.: 0.1508 g BaSO<sub>4</sub>. — Ber. Ba 29.4. Gef. Ba 32.22.

Die Reinigung dieses Gemisches gelingt durch Lösen in wenig Wasser und vorsichtiges fraktioniertes Fällen mit Methylalkohol. Man verwirft die ersten, meist flockig ausfallenden Anteile. Beim Anreiben beginnt alsdann die Krystallisation des reinen Bariumsalzes der *d*-Arabonsäure. Steigt der Methylalkohol-Gehalt der Flüssigkeit über 50%, so beginnen andere Salze mitzufallen. Ausbeute 2.7 g. Das Salz enthält kein Krystallwasser wie das der *l*-Säure und zeigt in wäßriger Lösung eine kaum nachweisbare Linksdrehung.

0.1160 g Sbst.: 0.1100 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.1494 g Sbst.: 0.0740 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>Ba (467.4). Ber. C 25.67, H 3.85, Ba 29.40. Gef. C 25.86, H 3.72, Ba 29.15.

Zur Bestimmung der Drehung der freien Säure wurden 0.2302 g Ba-Salz in 1 ccm *n*-HCl gelöst und mit Wasser auf 5 ccm aufgefüllt. Im 1-dcm-Rohr wurden bei Zimmer-Temperatur die folgenden Werte abgelesen:

Nach dem Auflösen .....	$\alpha_D = +0.61^\circ$	$[\alpha]_D = +18.65^\circ$	für die freie Säure
Nach 2 Stdn. ....	„ = +0.94°	„ = +28.75°	„
„ 24 „ .....	„ = +1.54°	„ = +47.1°	„
„ 48 „ .....	„ = +1.59°	„ = +48.62°	„

Allen und Tollen's<sup>7)</sup> geben für die *l*-Arabonsäure als Anfangsdrehung  $-8.5^\circ$ , als Endwert  $-48.2^\circ$  an.

Das Phenyl-hydrazid vom Schmp.  $213^\circ$  zeigte in Wasser bei  $c = 0.568$   $[\alpha]_D^{20} = -13.9^\circ$ , während Hudson<sup>8)</sup>  $-14.5^\circ$  angibt. Das Brucin-Salz schmolz bei  $163-165^\circ$ , seine Drehung betrug  $[\alpha]_D^{20} = -26.1^\circ$  (Wasser,  $c = 4.100$ ), während Glattfeld den Schmp.  $167-170^\circ$  und  $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ , 33' verzeichnet<sup>9)</sup>.

### Oxydation der 2-Keto-*d*-gluconsäure in alkalischer Lösung.

Hier machte sich, speziell bei der polarimetrischen Untersuchung, der Umstand recht störend geltend, daß das  $MnO_2$  meist nicht vollständig ausfiel und sich die dunkelbraunen Lösungen nur schwer mit Bariumsulfat und Tierkohle entfärbten ließen. Die Angabe der Drehungswerte erübrigt sich daher, weil sie mit zu großen Fehlern behaftet sind. Nach der Oxydation mit 1 Atom aktivem Sauerstoff in Form von Kaliumpermanganat drehte die Lösung noch erheblich links und reduzierte stark Fehlingsche Lösung. Auch nach der Oxydation mit 2 Atomen aktivem Sauerstoff bestand noch eine, wenn auch sehr geringe Linksdrehung, sowie schwaches Reduktionsvermögen. Erst bei Anwendung von 3 Atomen aktivem Sauerstoff erhielten wir eine Lösung, die kein Reduktions- und Drehungsvermögen mehr aufwies. Ansäuern der Lösungen hatte keinen merklichen Effekt. Würde die Oxydation hier gleichfalls über *d*-Arabonsäure verlaufen, so müßte die Drehung nach der Oxydation mit 1 Atom Sauerstoff nahezu bis auf  $0^\circ$  abgefallen sein, und beim Ansäuern sollte eine erhebliche Rechtsdrehung auftreten.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde daher in folgender Weise gearbeitet: 4.2 g Bariumsalz der 2-Keto-*d*-gluconsäure wurden in etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure gelöst. Die vom Bariumsulfat filtrierte Flüssigkeit versetzten wir mit 50 ccm *n*-Kalilauge und tropfenweise mit 92.8 ccm *n*-Kaliumpermanganat-Lösung (entsprechend 2 Atomen aktivem Sauerstoff auf 1 Mol. Säure). Aus dem Filtrat vom Mangandioxyd wurde die Oxalsäure in üblicher Weise als Calciumsalz gefällt. Ausbeute 1.922 g = 78% d. Th. Wurde statt *n*-Kalilauge 7.5-*n*. Lauge verwendet, so wurden 82% d. Th. an Calciumoxalat erhalten.

0.3228 g bei Zimmer-Temperatur getrocknetes Salz gaben 0.1108 g  $CaO = 43.32\% Ca$ ; ber. für  $C_2O_4Ca + 2H_2O$  (164) 34.15% Ca.

<sup>7)</sup> A. 250, 312 [1890]. <sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 39, 467 [1917].

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 135; C. 1913, II, 1738.