

Angaben Gadamers, bei einem zweiten Versuch hingegen wählten wir folgende Bedingungen:

0.42 g Apomorphin-dimethyläther wurden in 5 ccm absol. Alkohol gelöst und eine Lösung von 0.8 g Jod in 10 ccm absol. Alkohol zugesetzt. Das Gemisch wurde im Bombenrohr 30 Min. auf 100° erhitzt. Der Alkohol wurde dann abgedampft, der Rückstand mit schwefliger Säure digeriert, wobei er bis auf schwarze Verharzungen in Lösung ging. Die braun gefärbte Flüssigkeit wurde klar filtriert, mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung fluorescierte stark gelbgrün und lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 0.15 g Rückstand. Die wäßrige Lösung hingegen, die eventuell ein quartäres Jodmethylat als Dehydrierungsprodukt enthalten konnte, wurde mit Jodkalium versetzt, um diese Verbindung auszufällen. Da keine Krystall-Abscheidung eintrat, wurde die Lösung mit Essigsäure und Zinkstaub reduziert. Nach dem Alkalisch-machen und Ausschütteln mit Äther konnten aber nur 0.008 g Extrakt erhalten werden, die natürlich vernachlässigt wurden. Auch die bei der Äther-Extraktion der bicarbonat-alkalischen Lösung erhaltene Base wurde in Essigsäure gelöst und mit Zinkstaub reduziert (10-stdg. Erhitzen). Nach dem Alkalisch-machen der Lösung mit Ammoniak wurde die Base mit Äther aufgenommen, der Äther vertrieben und vom Rückstand die Drehung bestimmt. Dabei wurde starke Linksdrehung gefunden.

Endlich wurde von uns auch noch die Einwirkung von Mercuriacetat auf die Base untersucht, um über eine dehydrierte Zwischenstufe durch nachfolgende Hydrierung eine optisch inaktive Form des Apomorphin-dimethyläthers zu gewinnen. Doch konnten wir auch auf diese Weise das Ziel nicht erreichen.

43. Kurt Maurer:

Neue ungesättigte Anhydro-zucker (II. Mitteil.).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1928.)

Spaltet man aus Aceto-bromglucose mit aliphatischem sekundären Amin Bromwasserstoff ab, so entsteht ein acetylierter ungesättigter Anhydro-zucker von der Formel I, wie bereits früher berichtet wurde¹⁾. Die Reaktion ist auf die Halogenosen allgemein anwendbar, aus der Aceto-bromgalaktose bildet sich das entsprechende Galaktose-Derivat¹⁾, aus Aceto-bromcellobiose wird nach derselben Reaktion das Heptaacetyl-cellobiose, das kürzlich von G. Zemplén und Z. Bruckner²⁾ beschrieben wurde, erhalten. Die Publikation der zuletzt genannten Forscher veranlaßt mich, schon jetzt über den Stand meiner Untersuchung zu berichten, obwohl die Arbeit noch keineswegs abgeschlossen ist. Es werden einige Umsetzungen, die am Glucose-Derivat durchgeführt wurden, beschrieben, während über die Analoga später ausführlich berichtet werden wird.

Für die neue Substanz wird die Bezeichnung Tetraacetyl-glucoseen-(1.2) vorgeschlagen in Anlehnung an den Nomenklatur-Vorschlag B. Helferichs³⁾, dem die Synthese des Glucoseens-(5.6) gelungen ist. Die analytischen Daten des Tetraacetyl-glucoseens-(1.2) sind bereits früher mitgeteilt worden, ebenso seine Eigenschaft, zwei Atome Brom zu addieren.

¹⁾ K. Maurer und H. Mahn, B. **60**, 1316 [1927].

²⁾ B. **61**, 2481 [1928].

³⁾ B. **61**, 1825 [1928].

Wie zu erwarten war, wird auch Permanganat-Soda-Lösung rasch entfärbt, und diese Reaktion führte bei präparativer Durchführung unter geeigneten Bedingungen in fast quantitativer Ausbeute zu triacetyl-*d*-arabonsaurem Kalium (II), das durch Analyse, durch Überführung in das Kaliumsalz der *d*-Arabonsäure und durch Darstellung des *d*-Arabonsäure-phenylhydrazids identifiziert wurde. Somit ist die Lage der Doppelbindung zwischen den C-Atomen 1 und 2 bewiesen.

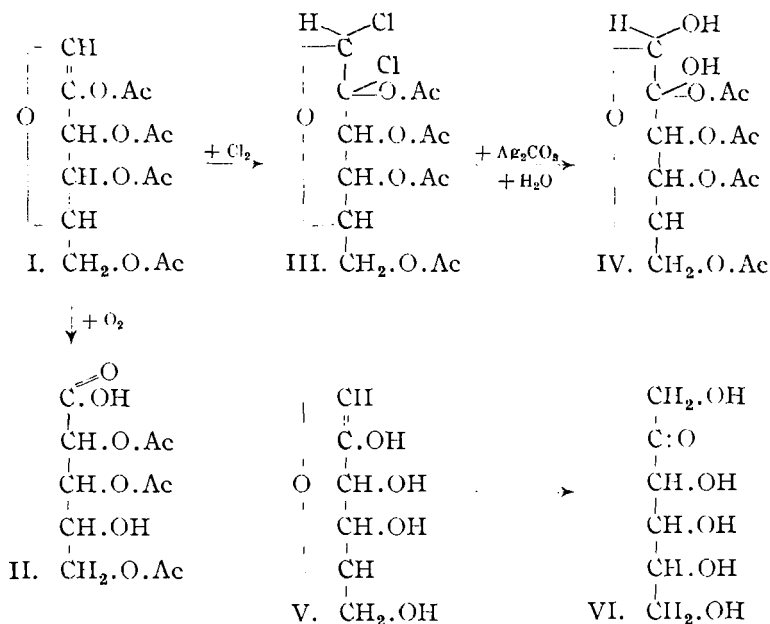
Mit Phenyl-hydrazin entstehen bei längerem Erhitzen der essigsauren Lösung des Aceto-glucoseens ölige Produkte, ein Resultat, das ursprünglich zu der Auffassung führte, die Substanz setze sich mit diesem Reagens nicht einheitlich um. Ändert man den Versuch aber so ab, daß man die Mischung nur kurz zum Sieden erhitzt und dann bei Raum-Temperatur stehen läßt, so scheiden sich nach ungefähr 20 Min. die gelben Nadeln des Glucosazons ab. Diese Reaktion scheint deshalb bemerkenswert, weil dabei die Acetylgruppen glatt abgespalten werden, während dies bei acetylierten gesättigten Zuckern nicht der Fall ist; die Tetraacetyl-glucose z. B. gibt diese Reaktion nicht. Die Haftfestigkeit der Acetylgruppen muß also durch das Vorhandensein der Doppelbindung im Kohlenstoffskelett wesentlich geändert sein.

Die Darstellung des entacetylierten Glucoseens-(1.2) in krystallisierter Form ist nicht gelungen trotz mannigfaltiger Versuche mit den verschiedenen Methoden. Die amorphen Verseifungsprodukte enthalten bei Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak Stickstoff, bei Verseifung mit Natriummethylat nach Zemplén Natrium; ebenso werden nach den früher erfolgten Angaben bei Verseifung mit Natronlauge nicht 4, sondern 5 Mol. Natronlauge für 1 Mol. Zucker verbraucht, von denen 4 auf die Acetylgruppen entfallen, das 5. aber in irgendeiner Form an den Zucker fixiert werden muß. Es liegt nahe, an eine Enolat-Bildung zu denken, dagegen spricht aber die völlige Neutralität der wäßrigen Lösung der Verseifungsprodukte. Vielleicht findet eine noch tiefergehende Umwandlung statt, denn die Reacetylierung gelingt nicht, und die Oxydation mit Permanganat, das momentan entfärbt wird, lieferte bisher nur sirupöse Substanzen. Es wurde bei der Verseifung auch darauf geachtet, ob die Acetylgruppe am Kohlenstoffatom 2 besonders leicht hydrolysierbar ist, da sie an einer Enol-Hydroxylgruppe sitzt, ferner darauf, ob sich die Enolform durch typische Reaktionen erkennen läßt, oder ob sie sich in die Ketoform umlagert. Diese Umlagerung würde bei Ringöffnung zum Fructose-Molekül führen, wie die Formeln V und VI veranschaulichen. Experimentelle Anhaltspunkte für solche Vermutungen fehlen aber bisher.

Das Tetraacetyl-glucoseen läßt sich mit katalytisch erregtem Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen nicht hydrieren, und ebensowenig gelingt es, an die Doppelbindung Wasser zu addieren, wie es z. B. beim Glucal⁴⁾ leicht durchführbar ist. Eingehend studiert wurden die Halogen-Additionsprodukte. Zwei Atome Halogen werden addiert, man erhält aber keine krystallisierten Produkte, da in einer zweiten Reaktion stets Halogenwasserstoff abgespalten wird, also wahrscheinlich Substitution eintritt. Leitet man in die absolut-ätherische Lösung des Zuckers so lange trocknes Chlorgas ein, als die Chlorfarbe verschwindet, und dampft

⁴⁾ M. Bergmann, B. 55, 158 [1922].

dann ab, so erhält man einen hellen Sirup von stechendem Geruch, der beim Stehen Chlorwasserstoff abspaltet und sich in einigen Tagen vollständig zersetzt. Bringt man ihn in Äther mit Silbercarbonat und einigen Tropfen Wasser zusammen, so tritt lebhafte Kohlensäure-Entwicklung ein, und nach wenigen Minuten scheidet sich eine feinkristalline Substanz ab, die halogen-frei ist und deren Analyse auf die Formel $C_{14}H_{20}O_{11}$ hinweist. Die Substanz enthält 4 Acetylgruppen und wird anscheinend so gebildet, daß in dem Dichlor-Additionsprodukt III die Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt werden, und ein partiell acetyliertes Hydrat des Glucosons (IV) entsteht.



Der nicht mit Silbercarbonat in Reaktion getretene Teil des Sirups ist noch stark halogen-haltig, hält aber sein Chlor sehr fest und gibt es erst beim Erwärmen mit Natriummethylat, oder an Phenyl-hydrazin unter Bildung von Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat ab.

Das Hydrat reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung, entfärbt Permanganat rasch, aber nicht Bromwasser, und zeigt Mutarotation, wie die Konstitution erwarten läßt. Mit Phenyl-hydrazin in Essigsäure tritt keine Reaktion ein, nach Vorbehandlung mit Alkali aber bildet sich schon in der Kälte Glucosazon, wodurch die Glucoson-Konstitution bewiesen wird. Die Acetylierung des Hydrates führt zu einem schön krystallisierten Produkt, dessen Struktur noch aufzuklären ist. Es werden dabei bemerkenswerterweise nicht Acetylgruppen aufgenommen, sondern abgespalten, denn das Molekül verkleinert sich. Hierüber soll später berichtet werden.

Unter besonderen Bedingungen kann man nach kurzer Chlorierung des Aceto-glucoseens auch eine krystallisierte Substanz fassen, deren Untersuchung in Arbeit ist. Bei längerer Chlorierung überwiegt die Sub-

stitution, es läßt sich aus dem Sirup ein ausgezeichnet krystallisierendes Produkt herausarbeiten, das auf einen Zucker-Komplex anscheinend drei Chloratome enthält. Diese sind aber so fest im Molekül gebunden, daß es bisher noch nicht gelang, sie mit den üblichen Mitteln abzuspalten oder auszutauschen. Auch diese Untersuchung ist noch im Gange.

Um die Additionsfähigkeit des Glucoseens auszunutzen, wurde das Verhalten der Acetylverbindung gegen Phosphat geprüft, wobei sich ergab, daß in wäßriger Lösung die Menge anorganischen Phosphats in einem bestimmten Verhältnis zum zugesetzten Zucker beim Erwärmen abnimmt, wie die Tabelle im experimentellen Teil veranschaulicht. Parallelversuche mit reinem Traubenzucker bzw. Tetraacetyl-glucose ergaben keine Verminderung des anorganischen Phosphats. Im letzten Falle hätte man vielleicht erwarten können, daß Umesterung stattfindet, doch scheint eine solche nicht einzutreten. Es wird versucht, diese Phosphat-Addition präparativ auszuwerten, denn es ist von Interesse zu ermitteln, in welcher Form der ungesättigte Zucker das Phosphat bindet, und zu versuchen, ohne synthetische Hilfsmittel Phosphorsäure-ester der einfachen Zucker darzustellen. Die Additionsversuche gaben bei Anwendung von Natrium-pyrophosphat die besten Resultate; in diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß von K. Lohmann⁵⁾ Pyrophosphat als Bestandteil lebender Zellen nachgewiesen ist.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Tetraacetyl-glucoseens konnte gegenüber den ersten Angaben etwas verbessert werden, wie bei zahlreichen Versuchen, die Substanz in größerer Menge darzustellen, ermittelt wurde. 40 g aus Äther umkrystallisierte Aceto-bromglucose werden mit 20 ccm trockenem Benzol und 12 g Diäthylamin auf 60° erwärmt, wobei Lösung eintritt, nach 32-stdg. Stehen bei Raum-Temperatur mit trockenem Äther verdünnt, vom Diäthylamin-Bromhydrat abfiltriert und mehrere Male mit Äther nachgewaschen. Die vereinigten Äther-Lösungen werden mit dünner Schwefelsäure, dann 2-mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und in vacuo verdampft. Der Rückstand wird in wenig heißem Alkohol gelöst und unter Kühlung und Reiben mit dem Glasstab mit überschüssigem Petroläther krystallinisch gefällt. Nach Absaugen und Waschen mit Petroläther erhält man eine Rohausbeute von 17 g = 51% der Theorie an Tetraacetyl-glucoseen-(1.2). Aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung wird umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der mehrmals auf diese Weise umkrystallisierten Substanz lag bei 65–66°.

Die Drehung wurde in absol. Alkohol bestimmt: $[\alpha]_D^{20} = -0.73^{\circ} \times 100/0.1762 \times 10 \times 2 = -20.71^{\circ}$.

Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung und Acetyl-Bestimmung sind bereits früher angegeben worden.

Reaktion mit Phenyl-hydrazin: 1 g Substanz wird in 20 ccm 50-proz. Essigsäure und 2 g Phenyl-hydrazin kurz zum Sieden erhitzt und bei Raum-Temperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und scheidet Glucosazon ab. Dieselbe Reaktion geht vor sich,

⁵⁾ Biochem. Ztschr. **202**, 466 [1928].

wenn man dasselbe Gemisch tagelang sich selbst überläßt. Ausbeute: 0.8 g. Schmp. 205⁰, Misch-Schmelzprobe: 205⁰.

Zur Kontrolle, ob die Substanz acetyl-frei ist, wurde eine Stickstoff-Bestimmung ausgeführt:

3.856 mg Sbst.: 0.517 ccm N (21⁰, 748 mm). — Ber. N 15.65. Gef. N 15.35.

Abbau zu *d*-Arabonsäure.

3.3 g Tetraacetyl-glucoseen werden in 30 ccm Alkohol gelöst, 3.2 g Kaliumpermanganat und 0.5 g Kaliumcarbonat in 250 ccm Wasser hinzugefügt und 30 Min. auf der Maschine geschüttelt, wobei Erwärmung eintritt. Dann wird vom Braunstein abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und das wasserhelle Filtrat in vacuo bei 40⁰ verdampft. Der Rückstand, der meist schon krystallinisch ist, wird mit wenig absol. Alkohol angerieben und filtriert. Erhalten werden 1.9 g weiße Krystalle. Aus der alkoholischen Mutterlauge kann nach Eindunsten und Trocknen auf Ton noch 1 g Substanz gewonnen werden. Der Schmelzpunkt aller Proben liegt bei 210—215⁰. Ausbeute insgesamt 2.9 g = 87.8% der Theorie; zur Reinigung wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und mit Alkohol übersättigt, von einer leichten Trübung abfiltriert und in Eis aufbewahrt. Der Schmelzpunkt beträgt jetzt 214—215⁰.

0.2188 g Sbst.: 0.0580 g K₂SO₄.

Triacetyl-arabonsaures Kalium, C₁₁H₁₈O₉K (330.10). Ber. K 11.84. Gef. K 11.90.

3 g triacetyl-arabonsaures Kalium werden mit 30 ccm methyl-alkoholischem Ammoniak in der üblichen Weise verseift, der Rückstand mit Essigester gewaschen, in wenig Wasser gelöst und in viel Alkohol eingetroppt. Ausbeute: 1.3 g an *d*-arabonsaurem Kalium.

0.2204 g Sbst.: 0.0934 g K₂SO₄. — C₆H₉O₆K (204.15). Ber. K 19.14. Gef. K 19.02.

0.5 g des Salzes werden in *d*-Arabonsäure-phenylhydrazid übergeführt. Ausbeute 0.4 g; Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Verbindung 214⁰.

4.874 mg Sbst.: 0.479 ccm N (23⁰, 751 mm). — Ber. N 10.97. Gef. N 11.04.

Drehung in Wasser: $[\alpha]_D^{22} = -0.27 \times 100 / 0.0530 \times 40 = -12.73^{\circ}$.

H. Ohle⁶⁾ gibt an: $[\alpha]_D^{20} = -13.9^{\circ}$.

Chlorierung.

5 g Aceto-glucoseen werden in 100 ccm scharf getrocknetem Äther gelöst und unter Eiskühlung trocknes Chlor-Gas eingeleitet. Sobald die Lösung die Farbe des Chlors anzunehmen beginnt, wird unterbrochen und in vacuo zur Trockne verdampft, noch 2-mal mit Äther abgedampft und der farblose Sirup in Äther gelöst. Zu dieser Lösung werden 5 g frisch bereitetes und über Phosphorpentoxyd getrocknetes Silbercarbonat und 0.5 g Wasser zugesetzt, wobei lebhafte Kohlensäure-Entwicklung eintritt und die Flüssigkeit sich nach wenigen Minuten mit mikroskopisch feinen Nadeln erfüllt. Nach 30 Min. ist die Reaktion abgeklungen; es wird abfiltriert und der Rückstand mit 25 ccm Chloroform ausgekocht. Die Silber-salze bleiben zurück, und aus der Chloroform-Lösung kann durch trocknen Äther die Substanz abgeschieden werden, die unter dem Mikroskop dünne, spitze Nadeln zeigt. Durch Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge kann

⁶⁾ B. 60, 1163 [1927].

noch eine zweite Fraktion erhalten werden, die weniger rein ist. Ausbeute 0.8 g. Der Schmelzpunkt der ersten Fraktion liegt bei 116° , und zwar schmilzt die Substanz zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 118° klar wird.

3.695, 2.942 mg Sbst. (über konz. Schwefelsäure getrocknet): 6.260, 4.950 mg CO_2 , 1.918, 1.482 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ (364.23). Ber. C 46.15, H 5.53. Gef. C 46.20, 45.90, H 5.81, 5.64.

Die Acetyl-Bestimmung wurde durch Umesterung mit Toluol-*p*-sulfonsäure nach K. Freudenberg ausgeführt.

0.2188 g Sbst. verbrauchen für 4 Acetylgruppen theoretisch 0.0962 g NaOH; gef. 0.0968 g NaOH. — 0.2422 g Sbst. verbrauchen für 4 Acetylgruppen theoretisch 0.1064 g NaOH; gef. 0.1072 g NaOH.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt:

0.1056 g Sbst. zu 5 ccm gelöst, im 2-dcm-Rohr:

$\alpha = +0.60^{\circ}$	$[\alpha]_D^{21} = +14.2^{\circ}$	sofort nach Auflösen.
$\alpha = +1.31^{\circ}$	„	+ 31.01 ⁰ „ 24 Stdn.
$\alpha = +1.69^{\circ}$	„	+ 40.01 ⁰ „ 48 „
$\alpha = +2.30^{\circ}$	„	+ 54.45 ⁰ „ 5 Tagen
$\alpha = +2.30^{\circ}$	„	+ 54.45 ⁰ „ 8 „

Die Substanz ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte in kurzer Zeit reduziert, Permanganat-Soda-Lösung wird sofort entfärbt.

Mit Phenyl-hydrazin wurde in der Kälte und Wärme keine einheitliche Reaktion beobachtet. Setzt man zu der wäßrigen Lösung Alkalilauge zu, so tritt im Laufe von 15 Min. Gelbfärbung ein. Wenn man dann die nötige Menge Essigsäure und Phenyl-hydrazin hinzufügt, so bildet sich sofort eine Trübung, und nach wenigen Minuten beginnt in reichlicher Menge die Abscheidung von Glucosazon, das durch Schmp., Misch-Schmp. 205° und durch N-Bestimmung identifiziert wurde. Durch Acetyl-Abspaltung wird also das Hydrat unbeständig und geht unter Wasser-Abspaltung in das Glucoson über.

Die wäßrige Lösung des Hydrates zeigt gegen Lackmuspapier schwach saure Reaktion; daß diese nicht auf Abspaltung von Essigsäure beruht, kann dadurch bewiesen werden, daß die wäßrige Lösung nach dem Eindampfen das krystallisierte Ausgangsmaterial zurückliefert. Läßt man die Lösung erst mutarotieren und dampft dann ein, so erhält man einen Sirup, der α - und β -Form des acetylierten Hydrates enthält und deshalb nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Die ätherische Mutterlauge des mit Silbercarbonat behandelten Chlorierungsproduktes hinterläßt beim Eindampfen einen farblosen Sirup, der noch stark halogen-haltig ist. Schüttelt man in Äther mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Chlor nicht herausgenommen. Erwärmt man mit Natrium-methylat, so tritt Braunfärbung unter Abscheidung von Natriumchlorid ein; übergießt man eine Probe des Sirups mit Phenyl-hydrazin, so beginnt bei leichtem Erwärmen eine lebhaftere Reaktion unter Bildung von Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat, wie nach Filtrieren und Waschen mit Äther der Schmelzpunkt verrät. Die Oxydation des chlorierten Sirups mit Permanganat in wäßriger Lösung führt zu sirupösen Produkten, aus denen bisher keine krystallisierten Substanzen herausgearbeitet werden konnten.

Längere Chlorierung des Tetraacetyl-glucoseens führt zur Substitution durch Chlor. 5 g des Zuckers werden in trockenem Äther 60 Min. mit getrocknetem Chlorgas behandelt,

wobei sich nach ungefähr 15 Min. Chlorwasserstoff-Entwicklung bemerkbar macht. Der nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Sirup reagiert nicht mehr mit Silbercarbonat. Er wird mit 40 ccm Natriummethylat nach Zemplén bei -15° verseift, die Lösung mit Eisessig gegen Lackmus neutralisiert und bei 35° zur Trockne gebracht. Der mit anorganischen Salzen durchsetzte Sirup wird in Pyridin-Essigsäure-anhydrid acetyliert und das ausfallende Öl, das in Wasser nach einigen Stunden erstarrt, aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute schwankt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 1 und 2 g. Schmp. 136° . Kocht man mit Silbernitrat und starker Salpetersäure, so wird langsam Chlorsilber gebildet. Die Beständigkeit des Chlorproduktes gegen Säuren und Alkalien ist sehr groß. Fehlingsche Lösung wird nur langsam in der Hitze angegriffen, Permanganat-Lösung bleibt unverändert. Natriummethylat zerstört bei längerem Kochen den Zucker-Komplex, nach 1-stdg. Kochen mit Zinkstaub in Eisessig krystallisiert das unveränderte Ausgangsmaterial wieder aus. Ebenso ergebnislos verliefen Versuche, unter Anwendung von Silbercarbonat, Silberacetat und Baryt zu definierten Abbauprodukten zu gelangen. Deshalb wird auf einzelne Angaben analytischer Daten verzichtet, bis ein Einblick in die Konstitution dieses Chlorproduktes gewonnen ist.

Addition von Phosphat.

Die in der Tabelle angegebenen Mengen Natrium-pyrophosphat und Tetraacetyl-glucoseen werden in 200 ccm Wasser 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt unter gelegentlichem Ersatz des verdampften Wassers. Vollständige Lösung des Zuckers wird erst nach 1 Stde. beobachtet. Gleichzeitig wird ein Blindversuch ohne Zusatz von Zucker angesetzt, um die Differenz an anorganisch vorhandenem Phosphat unabhängig von verschiedenen Reagenzien bestimmen zu können. Als Fällungsmittel wurde Magnesiamixtur angewendet, während in einer zweiten Versuchsreihe das anorganische Phosphat als Zink-ammonium-phosphat ausgefällt wurde. Die angewandte Lösung hatte folgende Zusammensetzung: 1000 ccm H_2O , 150 g ZnCl_2 , 70 g NH_4Cl , 20 g $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$. Man kann mit diesem Reagens in annähernd neutraler Lösung fällen, was in diesem Falle wünschenswert erschien, da unbekannt war, ob durch die Basizität der Magnesiamixtur das organisch gebundene Phosphat wieder abgespalten wurde. Die Versuche mit beiden Methoden ergeben aber annähernd übereinstimmende Werte. Die hier angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 2 oder 3 Bestimmungen, die nebeneinander ausgeführt wurden.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$	Zucker	gef. PO_4^{\cdots}	Blindversuch	verschwundenes anorgan. PO_4^{\cdots}
0.3000 g	0.300 g	0.09167 g	0.1030 g	11.07 %
0.3000 g	0.600 g	0.0797 g	0.1035 g	22.67 %
0.3000 g	0.900 g	0.0696 g	0.1031 g	32.52 %