

Unsere Versuche über die Einwirkung von Quecksilbersalzen und sonstigen Metallsalzen auf Metallcarbonyle werden fortgesetzt. Schon heute möchten wir mitteilen, daß das Mercuriacetat,  $\text{Hg}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2$ , sich in seinem Verhalten zum Eisenpentacarbonyl eng an das Mercurisulfat anlehnt. Das Mercuriacetat liefert mit Eisenpentacarbonyl zunächst ebenfalls das Eisentetracarbonylquecksilber, das sich mit überschüssigem Acetat zur Doppelverbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}.\text{Hg}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2$  umsetzt.

Hr. Dipl.-Ing. Buschendorf war so liebenswürdig, uns bei der Feststellung der kristallographischen Angaben behilflich zu sein, wofür wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, stellte uns wiederum in dankenswerter Weise das benötigte Carbonyl zur Verfügung.

## 62. Erik Hägglund: Über den Einfluß von Bisulfit-Lösungen auf Zuckerarten bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde über den Einfluß von Zuckerarten auf die Stabilität von Bisulfit-Lösungen festgestellt, daß Zucker den Zerfall von Bisulfit in Sulfat und Schwefel beschleunigt. Der Zucker-Gehalt ging gleichzeitig stark zurück. Gerade diesem Umstand haben wir jetzt unsere Aufmerksamkeit geschenkt, und in der Tat glauben wir dadurch den Reaktions-Mechanismus der betreffenden Umsetzung aufgeklärt zu haben.

Die starke Abnahme der Reduktion konnte a priori auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Zunächst war in Betracht zu ziehen, daß der Zucker in ähnlicher Weise abgebaut wird, wie beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unter Druck. Bei näherer Überlegung erschien dies aber kaum möglich, da die Acidität der Bisulfit-Lösungen so gering war. Eine Zersetzung dieser Art ist auch mit einer Dunkelfärbung der Lösung verbunden, was wir aber hier nicht beobachteten.

Es war ferner in Erwägung zu ziehen, ob der Zucker unter den vorliegenden Bedingungen in nicht oder schwach reduzierende polymere Zucker überginge. Um festzustellen, ob solche Reversionsprodukte vorhanden waren, wurden die Bisulfit-Lösungen direkt oder nach erfolgter Vergärung unter verschiedenen Bedingungen mit Salzsäure erhitzt. In keinem Falle konnten wir eine Zunahme der Reduktionskraft der Lösung, was auf die Anwesenheit von Reversions-Zuckern hätte schließen lassen, feststellen.

Daß unter den angegebenen Verhältnissen der Zucker zu dem entsprechenden Alkohol reduziert wird, erschien von vornherein unwahrscheinlich. Beim Erhitzen von Glucose hätten wir in dem Falle Sorbit zu erwarten, auf welchen wir aber vergeblich fahndeten.

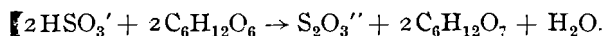
Es blieb nur die Möglichkeit übrig, daß der Zucker oxydiert wird. Dies erschien zwar recht merkwürdig, da, soviel bekannt, bis jetzt niemals gefunden worden ist, daß Bisulfit-Lösungen auf organische Verbindungen

<sup>1)</sup> B. 62, 84 [1929].

oxydierend wirken können. Sofern eine Oxydation eintrat, waren aus Aldosen die entsprechenden Aldonsäuren zu erwarten. In der Tat zeigte es sich auch, daß beim Erhitzen von Glucose mit einer Calciumbisulfit-Schwefligsäure-Lösung *d*-Gluconsäure gebildet wurde. Unter den von uns gewählten Versuchs-Bedingungen haben wir in der Lösung keine anderen Oxydationsprodukte der Glucose feststellen können.

Wir glauben auf Grund dieser Feststellung, den Reaktions-Mechanismus bei der Einwirkung von Zucker auf Bisulfit-Lösungen aufklären zu können. In der vorhergehenden Arbeit wurde angenommen, daß der Zucker in irgendeiner Weise zur Bildung von Thiosulfat-Ionen Anlaß gibt und somit die Hauptreaktion auslöst. Thiosulfat-Ionen wirken bekanntlich nach Untersuchungen von Foerster<sup>2)</sup> auf den Zerfall des Bisulfits in Sulfat und Schwefel stark beschleunigend.

Die einleitende Reaktion dürfte demnach folgendermaßen zu formulieren sein:



Mit anderen Worten: Bisulfit-Ionen oxydieren den Zucker unter Bildung der entsprechenden Aldonsäure und von Thiosulfat-Ion. Die Geschwindigkeit der Umsetzung wächst demnach mit der Konzentration der  $\text{HSO}_3$ -Ionen und der des Zuckers, wie wir dies früher festgestellt haben.

### Beschreibung der Versuche.

Versuch 1: 2000 ccm einer Lösung, die in 100 ccm 2 g Glucose, 3.7 g Ca-Bisulfit und 1.3 g  $\text{SO}_2$  enthielt, wurde 7 Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt. Die Lösung wurde dann mit Kreide neutralisiert und filtriert. Sie enthielt nach der Neutralisation noch Polythionsäuren und wurde deshalb mit Schwefelsäure versetzt, so daß deren Konzentration 2% betrug, und darauf erwärmt, bis kein Schwefel mehr abgeschieden wurde. Nach Neutralisation und Entfärbung wurde die Lösung auf 1 l eingedampft. Die Zucker-Konzentration betrug dabei 1.7 g Glucose in 100 ccm. 57% der Glucose waren demnach verschwunden. Um festzustellen, ob dies auf Reversion zurückzuführen war, wurde die Lösung mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen „invertiert“. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Dauer des Erhitzens in Stdn.	g Glucose in 100 ccm		
	1-proz. Salzsäure	2-proz. Salzsäure	6-proz. Salzsäure
	Siedetemp.	Siedetemp.	$130^\circ$
0	1.72	1.70	1.70
1	1.77	—	1.64
2	1.70	1.70	1.49
3	1.75	1.77	1.28
5	1.74	1.73	—

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die Reduktion in den ersten beiden Reihen praktisch konstant bleibt. Beim Erhitzen unter Druck auf  $130^\circ$

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **128**, 245 [1923].

fällt der Zucker-Gehalt, was offenbar auf Zucker-Abbau beruht. Im Vergleich mit dem Versuch, bei dem Sulfit anwesend war, verläuft dieser Abbau langsamer, obwohl die Acidität der Lösung unvergleichlich viel größer ist. In keinem Falle konnte eine Zunahme der Reduktion über die Grenze hinaus, die durch die Versuchsfehler bedingt ist, festgestellt werden. Auch andere Versuche bestätigten dies. Reversionsprodukte des Zuckers sind demnach nicht vorhanden.

Versuch 2: Eine Zucker-Bisulfit-Lösung von derselben Zusammensetzung wie im vorigen Versuch wurde 4 Stdn. auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Nach Abscheidung der verschiedenen Schwefelsäuren wurde der Gehalt an Glucose ermittelt: 66% des Zuckers konnten wiedergefunden werden. Der Zucker wurde mit Hefe vergoren. Aus der von Hefe befreiten und gereinigten Lösung konnte durch Alkohol-Zusatz eine Fraktion gewonnen werden, die aus reinem gluconsaurem Calcium bestand. Die mit Alkohol gefällten Produkte waren aber meistens asche-reicher. Wir fanden, daß dies von Gips und essigsäurem Calcium herrührte. Die Essigsäure stammte von der Vergärung.

Versuch 3: Sofern es sich tatsächlich um Gluconsäure handelte, mußte man erwarten, daß ein großer Teil davon als Lacton vorliegen würde. Um das Lacton in die Säure überzuführen, wurde die Lösung etwa 1 Stde. mit Kreide gekocht. In der Tat stieg dadurch die Menge des mit Alkohol fällbaren Niederschlages beträchtlich. Der Aschen-Gehalt desselben war aber infolge von Verunreinigung höher als der für gluconsaures Calcium berechnete.

Um die Ausbeute von Gluconsäure feststellen zu können, haben wir eine andere Reinigungsmethode als die Alkohol-Fällung ausgearbeitet: Durch Zusatz von CaO in der Kälte zu der mit Kreide gekochten Lösung erhielten wir einen Niederschlag von basischem Salz. Dieser wurde mit Wasser gewaschen, dann in Wasser aufgeschlämmt und mit Kohlensäure behandelt. In dieser Weise erhielten wir eine von Gips und Calciumacetat befreite Lösung von reinem gluconsaurem Calcium. Die zum Sirup eingedampfte Lösung wurde in 96-proz. Alkohol eingegossen. Die dabei erhaltene Fällung wurde mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Der CaO-Gehalt betrug 13,0%. Aus dem Filtrat von der Kalk-Fällung konnte nach dem Einengen mit Kalk eine weitere Portion Calciumsalz gewonnen werden. Der CaO-Gehalt desselben betrug 13,1%. In dieser Weise erhielten wir aus der verschwundenen Glucose 60% der theoretischen Ausbeute an Calciumsalz. In der Mutterlauge war nach der CaO-Fällung aber noch Gluconsäure vorhanden, denn aus ihr konnte ein Hydrazid gewonnen werden, welches ebenso wie das aus dem Calciumsalz dargestellte Hydrazid bei  $195-200^{\circ}$  schmolz.

Versuch 4: Das Erhitzen der Glucose mit Ca-Bisulfit-Lösung geschah in derselben Weise wie im vorigen Versuch, nur dauerte das Erhitzen bei  $130^{\circ}$   $5\frac{1}{2}$  Stdn. Nach beendeter Kochung waren von 40 g Glucose noch 24,3 g unverändert. 15,7 g Glucose waren also abgebaut. Nach erfolgter Vergärung wurde die Lösung auf 250 ccm eingengt. 80 ccm dieser Lösung wurden unter Umrühren 1 Stde. mit Kreide gekocht. Die abfiltrierte und eingedampfte Lösung wurde mit soviel Alkohol versetzt, daß sie 80-proz. wurde. Nach Umfällen aus 80-proz. Alkohol wurde der Sirup in 50-proz. Alkohol heiß gelöst. Von ungelöstem Gips wurde abfiltriert. Nachdem der Alkohol abgetrieben und die Lösung auf etwa 25 ccm eingedampft worden war, wurde sie mit 5 g CaO versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und aufs neue gefällt. Dies wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Alles so erhaltene basische Salz

wurde vereinigt, in Wasser aufgeschlämmt und mit Kohlensäure zerlegt. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, filtriert, zum Sirup eingengt und in 96-proz. Alkohol eingegossen. Wir erhielten so 4.7 g Substanz, was, auf die gesamte Menge umgerechnet, 14.75 g Ca-Salz aus 15.7 g Glucose entspricht oder etwa 80% der Theorie.

CaO. Gef. 13.1, ber. 12.5.

$[\alpha]_D = +5.88^\circ$  (E. Fischer<sup>3</sup>) gibt für das wasser-freie Salz an:  $[\alpha]_D = +6.66^\circ$   
Schmelzpunkt des Phenyl-hydrazids: 195—200°,  $[\alpha]_D = +12.5^\circ$  (Nef<sup>4</sup>) gibt an  $+12^\circ$ .

Bei den vorliegenden experimentellen Untersuchungen wurde ich bestens von den Assistenten L. Ahlbom und T. Johnson unterstützt.

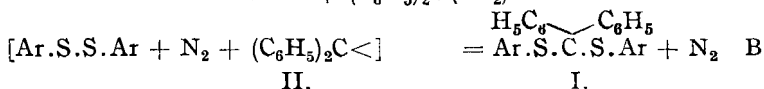
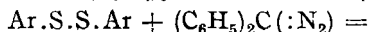
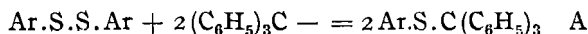
Åbo, Institut für Holzchemie der Akademie.

### 63. A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter: Über die Bildung von Mercaptolen bei der Einwirkung aliphatischer Diazoverbindungen auf Disulfide. (12. (vorläufige) Mitteilung über organische Schwefelverbindungen<sup>1</sup>).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1928.)

Bekanntlich wird die S — S-Bindung gewisser aromatischer Disulfide durch „freie“ Methylradikale gesprengt<sup>2</sup>) (Formel A). Wir legten uns die Frage vor, ob eine entsprechende Reaktion auch mit „freien“ Methylenradikalen sich ermöglichen ließe, bei welchem Umsatz Mercaptole (Thioacetale der Ketone) entstehen sollten (Formel B). Dies ist in der Tat der Fall. Erwärmt man z. B. Diphenyl-diazomethan, so erhält man nach allgemeiner Anschauung zuerst „freies“ Diphenyl-methylen<sup>3</sup>) (II), welches sich durch weiteren Umsatz stabilisiert<sup>4</sup>). Wird diese Zersetzung jedoch in siedendem Benzol in Gegenwart von Diphenyldisulfid vorgenommen, so erhält man, wie wir fanden, das Diphenylmercaptol des Benzophenons (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> —).



<sup>3</sup>) B. 23, 2611 [1890].

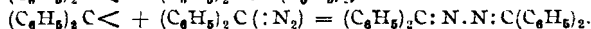
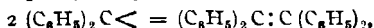
<sup>4</sup>) A. 403, 303 [1914].

<sup>1</sup>) II. Mitteilung, B. 62, 195 [1929].

<sup>2</sup>) vergl. H. Lecher, B. 48, 248, 528 [1915].

<sup>3</sup>) H. Staudinger, B. 49, 1888 [1916]; vergl. Wieland „Die Hydrazine“ S. 90, 104. Stuttgart 1913; O. Gerngroß in Houben-Weyl „Methoden der organ. Chemie“, 2. Aufl., 4. Band, S. 662.

<sup>4</sup>) Die Stabilisierung führt je nach den Versuchsbedingungen entweder zur Bildung des Tetraphenyl-äthylens oder des Ketazins:



Vergl. H. Staudinger, B. 49, 1887 [1916].