

Die alkoholische Lösung der Substanz gab mit alkohol. Silbernitrat-Lösung sofort gelbes Silberphenyl-Silbernitrat. Bei der gemäßigen Bromierung des Triphenyl-phenäthyl-bleis in Pyridin wurde eine Phenylgruppe abgespalten, und es bildete sich

Diphenyl-phenäthyl-bleibromid, $(C_6H_5)_2(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)Pb\cdot Br$, das aus Alkohol in reinweißen, glänzenden, derben Krystallen erhalten wurde. Die Substanz war äußerst leicht löslich in Benzol und Äther; Alkohol löste auch in der Kälte beträchtlich. Beim Erhitzen im Röhrchen sinterte die Verbindung bei etwa 110° und schmolz gegen 119° unt. Zers.

0.2370 g Sbst.: 0.1290 g $PbSO_4$.

$C_{20}H_{15}PbBr$ (546.27). Ber. Pb 37.92. Gef. Pb 37.19.

Bei der Umsetzung des Diphenyl-phenäthyl-bleibromids mit Phenylmagnesiumbromid wurde das Triphenyl-phenäthyl-blei zurückerhalten.

Die Untersuchung wurde uns durch freundliche Bewilligung von Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erleichtert.

**208. Erik Hägglund, Torsten Johnson und Helmut Urban:
Über den Einfluß von Sulfit- und Bisulfit-Lösungen auf Zucker-
Arten bei höherer Temperatur (III. Mitteil.).**

(Eingegangen am 23. April 1930.)

In den voraufgegangenen Arbeiten¹⁾ haben wir nachgewiesen, daß einfache Zucker-Arten außerordentlich leicht mit sauren Bisulfit-Lösungen in der Hitze reagieren, wobei aus Aldosen die entsprechenden Aldonsäuren entstehen, während aus Ketosen (Fructose) relativ beständige Sulfonsäuren gebildet werden. Im ersteren Falle formulierten wir die Reaktion folgendermaßen: $2HSO_3^- + 2C_6H_{12}O_6 \rightarrow S_2O_3^{2-} + 2C_6H_{12}O_7 + H_2O$.

Die Richtigkeit dieser Formulierung haben wir auch wiederholt bestätigen können.

Es blieb aber noch die Frage offen, ob diese Oxydations-Reaktion über Bisulfit-Verbindungen des Zuckers verläuft, eine Möglichkeit, die wir bereits früher²⁾ in Erwägung gezogen hatten. Daß Sulfonsäuren unter den gegebenen Bedingungen entstehen, hatten wir, wie bereits erwähnt, bei Fructose festgestellt. In der Reaktionsmischung konnten wir bei der Verarbeitung von Aldosen (Glucose) nur geringe Mengen schwefelhaltiger organischer Verbindungen auffinden. Die Beständigkeit intermediär gebildeter Glucose-sulfonsäuren müßte demnach unter den gewählten Versuchs-Bedingungen sehr gering sein.

Während wir mit der Aufklärung dieser Frage beschäftigt waren, haben Marusawa, Naito und Uchida³⁾ eine Arbeit veröffentlicht, deren Ergebnisse im wesentlichen nur auf titrimetrische Bestimmungen gestützt werden. Sie bestätigen unsere Resultate, allerdings in einer Weise, die uns nicht überzeugend erscheint, nämlich, daß aus Glucose Gluconsäure gemäß der oben angeführten Gleichung gebildet wird. Die Autoren nehmen an, daß die Bildung der Gluconsäure über die Bisulfit-Verbindung in folgender

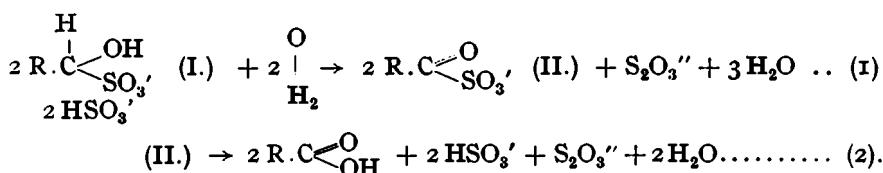
¹⁾ B. 62, 437, 2046 [1929].

²⁾ B. 62, 90 [1929].

³⁾ Memoirs Ryojun College Engineer. 1, 351 [1929].

Weise erfolgt^{4):} $R.CH(OH).SO_3' \rightarrow R.CO.O' + SO + H_2O, 2SO + H_2O \rightarrow S_2O_3'' + 2H'$ oder $2R.CH(OH).SO_3' \rightarrow 2R.CO_2H + S_2O_3'' + H_2O$. Diese Spaltungsreaktion soll von Wasserstoff-Ionen beschleunigt werden, dies dürfte jedoch kaum den Tatsachen entsprechen. Nur in einer Hinsicht sind wir mit den japanischen Forschern einig, nämlich darin, daß die Reaktion über Bisulfit-Verbindungen der Aldosen als Zwischenprodukte verläuft.

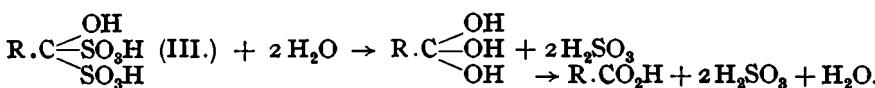
Es handelt sich unserer Ansicht nach wahrscheinlich um zwei Reaktionen, die nacheinander verlaufen, nämlich 1. um einen Oxydo-Reduktions-Vorgang zwischen den Bisulfit- und den Zucker-bisulfit-Ionen, der zur Bildung einer unbeständigen Keto-sulfonsäure-Verbindung führt (1). Diese Verbindung wird dann 2. unmittelbar zur Aldonsäure unter Abspaltung des Sulfonsäure-Restes hydrolysiert (2):



In der Reaktionsmischung sind die Sulfonsäuren I und II vorhanden, aber keine dieser Verbindungen spaltet in isoliertem Zustande bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren Thio-sulfat bzw. Schwefel ab. Demnach lehnen wir die Auffassung des Reaktions-Mechanismus von Marusawa und Mitarbeitern ab. Bei dieser Hydrolyse entstehen vielmehr aus (I.) Glucose und aus (II.) Gluconsäure.

Wir verstehen hiernach, weshalb beim Erhitzen von Glucose in sehr sauren Bisulfit-Lösungen nur Spuren von Sulfonsäuren aufzufinden sind. Ferner wird durch unsere Formulierung klar, weshalb Fructose unter denselben Bedingungen im wesentlichen nur Fructose-sulfonsäure bildet, die nicht weiter zerlegt wird. Die Verbindung $R.C(OH)(SO_3H)$. (R') ist offenbar nicht ohne Sprengung des Moleküls oxydierbar. Da ferner die Sulfogruppe gegen hydrolyzierende Mittel auffallend beständig ist, erscheint es verständlich, weshalb fast ausschließlich Fructose-sulfonsäure gebildet wird.

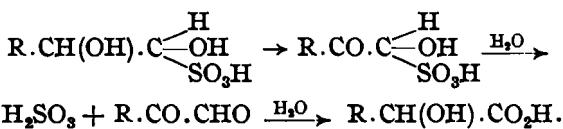
Unter unseren Reaktionsprodukten haben wir seltsamerweise auch eine Disulfonsäure aufgefunden. Diese Säure ließ sich mit siedender verd. Schwefelsäure spalten, wobei als Reaktionsprodukt ausschließlich Gluconsäure gebildet wurde. Wir vermuten, daß die Säure sich von (II.) ableitet, also die Zusammensetzung (III.) hat, und wie folgt hydrolysiert wird:



Unter Abspaltung eines Sulfonrestes gab dieselbe Säure mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, welches nur ölig abgeschieden und nicht rein hergestellt werden konnte.

⁴⁾ Marusawa und Mitarbeiter geben für die Zucker-bisulfit-Ion die Formulierung $R.C(OH).SO_3H'$, die unverständlich ist.

Auch eine andere Auffassung des Reaktions-Mechanismus ist denkbar: Man kann sich vorstellen, daß die Oxydation des Zuckers am Kohlenstoff nicht in 1-, sondern in 2-Stellung erfolgt:



Das Verhalten der Fructose wird allerdings dadurch nicht recht verständlich.

Wesentlich anders verläuft die Reaktion zwischen Zucker und Sulfit bei neutraler Reaktion, also beim Erhitzen mit einem Gemisch von Bisulfit und Sulfit. Auch mit dieser Frage haben sich Marusawa und Mitarbeiter beschäftigt; sie fanden, daß in diesem Fall gegen Säuren wesentlich beständigere Schwefelverbindungen gebildet wurden, glauben aber, daß es sich hier um cyclische Verbindungen ohne Säure-Charakter handele. Offenbar liegt hier ein Irrtum vor, denn wir haben bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit einer solchen Substanz gefunden. Es entsteht auch in diesem Falle eine Sulfonsäure, die allerdings mit keiner der Sulfonsäuren identisch ist, die beim Erhitzen von Glucose mit Bisulfit-Lösung gebildet werden. Sie zeichnet sich zunächst dadurch aus, daß sie gegen heiße verd. Mineralsäuren beständig ist. Alkali in der Kälte wirkt nicht ein. Erst beim Kochen mit Alkali wird die Sulfogruppe langsam abgespalten. Bei der Einwirkung von Brom in wässriger Lösung trat keine Oxydation ein⁶⁾. Aus dem Bariumsalz konnte ein in kreisförmig angeordneten Aggregaten krystallisierendes Phenyl-hydrazon erhalten werden. Es gelang uns aber nicht, ein Osazon darzustellen.

Die Analysen des Bariumsalzes und des Hydrazons beweisen, daß auf ein C₆ zwei Äquivalente Barium und ein Carbonylrest kommen. Neben dem Sulforest haben wir also auch eine Carboxylgruppe. Diese dürfte im vorliegenden Falle durch Umlagerung innerhalb des Zucker-Moleküls, vielleicht in derselben Weise wie bei der Saccharinsäure-Bildung, entstanden sein. Die Menge der Sulfit-Reduktionsprodukte ist nämlich sehr gering und reicht nicht aus, um den Prozeß so zu erklären, daß Bisulfit oxydierend gewirkt hat.

Die Analyse des Hydrazons stimmt am besten bei der Annahme, daß die Sulfonierung unter Wasser-Abspaltung eingetreten ist.

Die Lage der einzelnen Gruppen CO, CO₂H, SO₃H und die exakte Formel sind einstweilen nicht aufgeklärt. Spätere Untersuchungen sollen darüber entscheiden.

Es ist recht bemerkenswert, daß es, wie wir nachweisen konnten, gelingt, beständige Sulfonsäuren durch Einwirkung von Bisulfit-Lösungen auf völlig gesättigte Verbindungen herzustellen. Kürzlich hat Freudenberg⁶⁾ gezeigt, daß im Lignin-Molekül keine Äthylen-Bindungen vorliegen. Lignin bildet aber bekanntlich eine sehr beständige Sulfonsäure. Die von uns an den Zucker-Arten gemachten Befunde dürften für die Aufklärung dieses Sachverhaltes nicht ohne Bedeutung sein.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

⁶⁾ vergl. Hägglund u. Urban, B. 62, 2051 [1929].

⁶⁾ B. 62, 1814 [1929].

Beschreibung der Versuche.

I.

50 g Glucose und 150 g Natriumbisulfit wurden im Wasser gelöst, die Lösung auf 1 l aufgefüllt und analysiert. Die Druck-Erhitzung wurde, wie früher angegeben, in Bombenröhren vorgenommen, die während des Erhitzens (im Glycerin-Bad) bewegt wurden. Nach 2-3 Stdn. war die Höchsttemperatur von 135° erreicht, die mehrere Stunden beibehalten wurde.

Die Veränderung der Zusammensetzung der Zucker-Sulfit-Lösung geht z. B. aus folgenden Zahlen hervor.

Tabelle 1.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Direkt. Jodtitler, als SO ₂ ber. g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO ₂ g/100 ccm	H ₂ SO ₄ g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. in g Glucose/ 100 ccm
0	—	7.04	0.18	2.25	4.95
2.5	135	5.86	0.74	2.31	2.58
3	135	5.02	0.57	2.32	2.14
4	135	4.90	0.47	2.33	1.87
5	135	4.85	0.41	2.33	1.69
6	135	4.75	0.39	—	1.44
7	135	4.69	0.39	2.35	1.26

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse von Versuchen, bei welchen die Zucker-Konzentration variierte, während die Kochzeit und der Bisulfit-Gehalt konstant gehalten wurden.

Tabelle 2.

SO₄-Gehalt der Bisulfit-Lösung: 5.77 g in 100 ccm. 3 Stdn. bei 135°.

Redukt.-Fähigk. d. Lösg. in g Glucose in 100 ccm		Umsetzg. in %	g in 100 ccm		
Vorher	Nachher		Direkt. Jodtitler, als SO ₂ ber.	Lose gebund. SO ₂	Gebildet. Menge H ₂ SO ₄
1	0.34	66.5	5.28	—	0
3	1.10	63.2	4.50	0.16	0.09
5	1.99	60.2	3.87	0.37	0.58
7	3.10	55.6	3.09	0.43	1.10
8	3.72	53.4	2.20	0.40	1.75
10	4.97	50.0	0.12	—	3.90

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß unter den vorliegenden Bedingungen mit steigendem Zucker-Gehalt sich die absolute Menge des umgesetzten Zuckers erhöht, die prozentuale Umsetzung aber abfällt. Weiterhin wird auch durch eine Vergrößerung des Zucker-Gehaltes die Zersetzung des Sulfits beschleunigt⁷⁾; in dem letzten Versuch war z. B. bereits Schwefel-Abscheidung eingetreten, während die übrigen Lösungen klar geblieben waren. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Abtreiben der schwefeligen Säure in der Kälte,

⁷⁾ vergl. Hägglund, B. 62, 84 [1929].

fiel Schwefel aus. Aus 350 ccm wurden 0.1556 g S, entspr. 0.044 g S aus 100 ccm, ausgefällt.

Nachdem die schweflige Säure im Stickstoffstrom in der Kälte abgetrieben worden war, erschien die Lösung gelb und roch stark sauer. Sie verbrauchte zwar zunächst keine oder nur ganz geringe Mengen Jod, aber durch Alkali-Behandlung und darauffolgendes Ansäuern stieg der Jodverbrauch erheblich, was also auf die Anwesenheit von SO_2 in lockerer Bindung mit Glucose hindeutet. Wir führen folgende Zahlen an:

	Jodverbrauch ccm n_{10} -Jod für 10 ccm Lösung
Direkt titriert	0.3
Mit 2-n. NaOH im Überschuß versetzt, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung bei Zimmer-Temperatur mit Salzsäure angesäuert	4.8
Desgl. mit 2-n. Natronlauge zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert	9.9

Auch durch Erhitzen in stark saurer Lösung wird schweflige Säure abgespalten. In diesem Stadium tritt keine Schwefel-Abscheidung ein.

Werden die Lösungen mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und nach Abscheiden des gebildeten Natriumsulfats mittels Alkohols mit Bariumcarbonat neutralisiert, so erhält man zunächst Bariumsalze von Sulfinsäuren. Nimmt man aber diese Operation erst vor, nachdem keine schweflige Säure mehr ausgetrieben werden kann und die Lösung nicht mehr sauer riecht, so entsteht neben Glucose ausschließlich Barium-*d*-gluconat.

50 g Glucose wurden in 5-proz. Lösung mit Natriumbisulfit 4 Stdn. auf 135° erhitzt. Die Analyse der Lösung vor und nach der Druck-Erhitzung ergab folgendes Resultat:

	Direkt. Jodtiter, entspr. SO_2 g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO_2 g/100 ccm	Redukt.-Fähigk. entspr. g Glu- cose/100 ccm
Vor dem Erhitzen	8.11	0.29	5.0
Nach „ „	4.93	0.59	1.18

Die durch-erhitzte Lösung wurde mit Schwefelsäure und dann mit Alkohol versetzt, wobei darauf geachtet wurde, daß keine Temperatur-Steigerung eintrat. Ausgeschiedenes Natriumsulfat wurde abfiltriert. Die Lösung, mit Wasser versetzt, wurde ebenfalls mit Bariumcarbonat zunächst kalt neutralisiert. Erst gegen Ende der Neutralisation wurde die Temperatur langsam gesteigert, um das Abstumpfen vollständig zu machen. Die neutralisierte Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und mit Alkohol gefällt. Wir erhielten so 21 g Rohsalz. Als dieses Salz wiederum in 50 ccm Wasser gelöst und erwärmt wurde, schieden sich 3.4 g BaSO_3 ab. Das Salz im Rückstand enthielt noch etwa 3% Schwefel, was z. T. von anorganischen Salzen herrührte. Nach verschiedenen Reinigungs-Operationen konnte der Schwefelgehalt auf 1.4% heruntergebracht werden. Der Bariumgehalt betrug dann 26.1%. Die freie Säure wurde durch Umsetzen mit der berechneten Menge Oxalsäure dargestellt und diese mit Cinchonin neutralisiert. Nach Entfernung des überschüssigen Cinchonins krystallisierten aus 96-proz. Alkohol schöne, gut ausgebildete Täfelchen von Cinchonin-gluconat aus, die nach dem Um-

krystallisierten den Schmp. 185° zeigten. In gleicher Weise konnte aus der freien Säure mit Phenyl-hydrazin und Essigsäure das Gluconsäure-phenyl-hydrazid vom Schmp. 185—190° dargestellt werden.

Die alkoholischen Fällbäder von der Bariumsalz-Fällung wurden eingeeengt, auf ca. 90% Alkohol-Konzentration gebracht, noch etwas ausfallendes Ba-Salz abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es resultierte ein Fehlingsche Lösung stark reduzierender Sirup, der mit Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat auf dem Wasserbade Glucosazon vom Schmp. 204° ergab.

Bei einem zweiten Versuch neutralisierten wir die Alkohol-Lösung mit Barium-carbonat, ohne zu verdünnen. Aus dem Schlamm konnte ein wasser-löslicher Teil ausgelaugt werden, der aus Bariumsalzen organischer Sulfonsäuren bestand. In isoliertem Zustand sind diese in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig. Die Analyse ergab: Ba = 35.5%, S = 12.4%. — Beim Erhitzen von 3.8 g dieses Salzes, das sich klar in Wasser löste, wird die Lösung allmählich von einem ausgeschiedenen Bariumsalz getrübt, das sich, ohne Abscheidung von Schwefel, unter Entwicklung von schwefliger Säure in Salzsäure löst. Aus dem Filtrat konnten 3.6 g eines Salzes mit einem Bariumgehalt von 31.4% abgeschieden werden. Die Umsetzung zu Gluconsäure ist also keineswegs quantitativ.

Wenn man, statt kalt zu isolieren, die schweflige Säure durch Erhitzen austreibt, bis eine Lösung resultiert, die nicht mehr sauer riecht, so erhält man Salze, die fast frei von Schwefel sind und geringeren Aschengehalt besitzen.

100 ccm einer Lösung, entspr. ursprünglich 5 g Glucose, gaben beim Fällen mit Alkohol 3.43 g Bariumsalz mit einem Bariumgehalt von 27.6%. Aus dem Filtrat wurden durch Zusatz von Aceton weitere 1.125 g Salz mit dem Bariumgehalt 27.1% erhalten. In dem Filtrat waren 1.42 g unveränderte Glucose, was durch Bestimmung der Reduktion und Drehung, sowie durch Osazon-Bildung nachgewiesen werden konnte.

10 g des erhaltenen Bariumsalzes wurden mit 2 g Schwefelsäure zerlegt. Die in Freiheit gesetzte Säure wurde in das Cinchoninsalz übergeführt und aus 95-proz. Alkohol krystallisiert. Wir erhielten 9.25 g Salz vom Schmp. 180—185°; durch Umlösen stieg der Schmp. auf 189°. Nef⁸⁾ gibt für Cinchonin-d-gluconat 189° an.

Das Bariumsalz der Sulfonsäure gab mit Phenyl-hydrazin keine krystallisierende Verbindung: 4 g Salz (35.5% Ba) wurden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 2 g Phenyl-hydrazin und 2 g 50-proz. Essigsäure versetzt. Aus der Mischung schied sich nach 1½-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade ein Öl ab, das nach einigen Tagen erstartete. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Analyse ergab einen Bariumgehalt von 18.8%. Das Phenyl-hydrazen einer Glucose-sulfonsäure mit einem Äquivalent Barium hat einen Bariumgehalt von 16.4%.

II.

Eine Zucker-Sulfit-Lösung entspr. der Zusammensetzung: 5 g Glucose, 10 g Na_2SO_3 , 7.5 g NaHSO_3 in 100 ccm Lösung bleibt bei Temperaturen unter 100° eine Zeitlang im wesentlichen unverändert. Durch Steigern der Temperatur oder längeres Erhitzen tritt jedoch eine Veränderung ein, die sich vor allem durch die Abnahme der Reduktionskraft bemerkbar macht:

⁸⁾ A. 408, 304 [1914].

Tabelle 3.

Zeit in Stdn.	Temp. °	Direkt. Jodtit., als SO_2 ber. g/100 ccm	„Lose gebund.“ SO_2 g/100 ccm	Redukt.-Fähigk., entspr. g Glu- cose/100 ccm
0	—	8.85	0.16	4.98
1 $\frac{1}{2}$	98	8.74	0.20	4.98
2	114	8.48	0.29	4.58
2 $\frac{1}{2}$	128	7.18	0.82	2.95
3	130	6.63	0.75	2.09
3 $\frac{1}{2}$	132	6.72	0.57	1.99
4	130	6.61	0.41	1.68

Die Reaktion kommt zum Stillstand, nachdem scheinbar 66% des ursprünglich vorhandenen Zuckers verschwunden sind, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle 4.

Versuch Nr.	g in 100 ccm Lösung			Dauer d. Versuchs bei 130° in Std.	Scheinbare Umsetz. d. Glucose %
	NaHSO_3	Na_2SO_3	Glucose		
1	5	10	5	3	66.5
2	5	10	5	1	66.0
3	7.5	10	5	1	66.3
4	7.5	10	4.6	1	65.3

Aus der Tabelle 3 entnehmen wir, daß die Abnahme des Jodtiters 2.24 g SO_2 entspricht, wovon 0.41 g als „lose gebunden“ vorhanden sind. Da keine Zunahme der Schwefelsäure festzustellen ist, wären demnach 1.83 g SO_2 in festere Bindung getreten. Dies entspricht 1 Mol. SO_2 auf 1 Mol. Glucose. Während des Prozesses entstehen nur geringe Mengen Thiosulfat (0.027 g S auf 100 ccm).

Wie folgende Zahlen zeigen, verläuft die Reaktion auch bei der Siedetemperatur der Lösung bis zu dem obenerwähnten Endwert:

Tabelle 5.

Zeit des Siedens in Stdn.	g in 100 ccm		Rückgang d. Redukt.-Kraft in %
	SO_2	Zucker	
0	7.07	5.00	—
1	6.65	4.24	15.2
2	6.21	3.45	31.1
3	5.69	2.79	44.2
5	5.28	2.25	55.1
7	5.20	2.00	60.0
9	5.28	1.85	62.9
11	5.18	1.74	65.2
12	5.23	1.68	66.4
14	5.30	1.68	66.4

Die Aufarbeitung der Lösung zwecks Isolierung der gebildeten Verbindungen wurde in ähnlicher Weise vorgenommen, wie bereits unter I beschrieben worden ist: 50 g Glucose, 75 g NaHSO_3 und 100 g Na_2SO_3 wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 l aufgefüllt. Die Druck-Erhitzung geschah, wie bei den früheren Versuchen, in Bombenröhren aus Glas. Die Zeit des Anheizens auf die Höchsttemperatur 130° betrug 2.5 Stdn. Diese Temperatur wurde 1 Stde. beibehalten. Die Lösung wurde dann mit 60 ccm konz. Schwefelsäure vermischt, bei 60° im Vakuum bis auf 150 ccm eingeengt, filtriert und mit Alkohol verwischit, bis dessen Konzentration 90% betrug. Nach einigem Stehen wurden die ausgeschiedenen Natriumsalze abfiltriert, die klare Lösung noch weiter mit absol. Alkohol versetzt, über Nacht stehen gelassen, filtriert und dann im Vakuum bei 60° eingeengt. Die wäßrig-alkohol. stark konzentrierte Lösung wurde dann mit Wasser vermischt und mit einem Überschuß von Bariumcarbonat $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die abfiltrierte Lösung wurde mit etwas Alkohol versetzt, ausgeschiedene Spuren von anorganischen Salzen entfernt und das Bariumsalz schließlich durch langsames Eingießen in 96-proz. Alkohol gefällt. Das Rohsalz wurde noch 2-mal in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum-Essiccatore getrocknet. Die Ausbeute betrug 45 g Bariumsalz.

Das so getrocknete Salz enthielt 32.4% Ba. Die Prüfung auf Thiosulfat fiel negativ aus. Beim Trocknen im Vakuum bei 80° über Phosphorpentoxyd verlor es nach 4 Stdn. 5.2% H_2O und zeigte dann einen Bariumgehalt von 34.80% und einen Schwefelgehalt von 7.95%. Die Kupferzahl betrug 31.3.

Gegen verd. Mineralsäuren in der Siedehitze ist die Säure vollkommen beständig. Mehrstündigtes Kochen mit 5-proz. Schwefelsäure war ohne Einwirkung, auch Alkali in der Kälte wirkte nicht ein. Dagegen spaltete sich beim Kochen mit verd. Lauge langsam Sulfit ab. Die Naphthoresorcin-Reaktion in der Ausführung nach Neuberg und Saneyoshi⁹⁾ fiel mit dem Salz negativ aus.

Die freie Säure wurde aus dem Bariumsalz mit der berechneten Menge $n/10$ -Schwefelsäure dargestellt und zu folgenden Versuchen verwendet:

5 ccm Säure-Lösung, entspr. ca. 0.12 g Säure, verbrauchten 6.91 ccm $n/10$ -NaOH. 5 ccm Säure-Lösung, mit einem Überschuß an $n/10$ -NaOH 1 Stde. stehen gelassen und dann mit $n/10$ -HCl zurücktitriert, verbrauchten 8.09 ccm $n/10$ -NaOH. Die Säure neigt also zur Lacton-Bildung.

Brucin-, Strychnin- und Cinchonin-Salze wurden dargestellt, resultierten aber als Sirupe, die glatt in absol. Alkohol löslich waren und aus diesen Lösungen durch Äther pulvrig gefällt wurden. Da sie nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

Das Calciumsalz konnte durch Kochen einer Lösung der freien Säure mit Kreide erhalten werden. Bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, gab es bei der Analyse folgende Werte: Ca = 13.47, 13.37; S = 10.41, 10.60.

Das Bariumsalz wird von Hypojodit nach Willstätter und Schudel oxydiert, was darauf hindeutet, daß die aktive Carbonylgruppe ein Aldehydrest ist.

Ein Versuch, die freie Säure bzw. deren Carbonylgruppe mit Brom zu oxydieren, wurde folgendermaßen durchgeführt:

150 ccm einer wäßrigen Lösung, die 3.6 g freie Säure enthielten, wurden in der Kälte mit 4 g Brom versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde das überschüssige Brom

⁹⁾ Biochem. Ztschr. 36, 56 [1911].

im Vakuum verjagt und die Lösung mit Bleicarbonat neutralisiert. Nach Filtration wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die gereinigte Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert. Beim Fällen mit Alkohol resultierte ein Bariumsalz mit 35.7% Ba, das noch durch Spuren von Bariumbromid verunreinigt war. Die Kupferzahl dieses Salzes war 29. Eine Oxydation war also nicht eingetreten.

10 g Bariumsalz wurden auf dem Wasserbade in 50 ccm Wasser gelöst und mit 3 g Phenyl-hydrazin und 3 g 50-proz. Essigsäure versetzt. Nach einiger Zeit schied sich eine gelbe Substanz ab, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 80° im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 5 g.

Gef. Ba 27.97, 27.90, S 6.96, 6.97, N 6.17.

Ein zweites und drittes Präparat wurde mit folgendem Ergebnis analysiert:

Präparat 2: Gef. Ba 29.25, 29.07, S 7.24.

Präparat 3: „ Ba 28.70.

Wurde die Behandlung mit der 3-fachen Menge Phenyl-hydrazin vorgenommen, so resultierte dieselbe Verbindung.

Die Phenyl-hydrazin-Verbindung krystallisierte in gelben Nadeln, die in runden Aggregaten angeordnet waren. Aus den Analysen-Ergebnissen ergibt sich, daß ein Mol Phenyl-hydrazin und zwei Äquivalente Barium pro Glucose-Molekül vorhanden sind. Offenbar liegt also ein Hydrazon vor. Es entsteht langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei gelindem Erwärmen, z. B. innerhalb 1/2 Stde. bei 50°. Die Löslichkeit war sehr gering, so daß ein Umkristallisieren nicht möglich war. Beim Kochen mit Wasser trat Verseifung des Hydrazinrestes ein.

Geht man von einem Bariumsalz aus, das zwei Sulfogruppen auf ein Glucose-Molekül enthält, so entsteht kein Hydrazon. Erst nach erfolgter hydrolytischer Abspaltung einer der Sulfogruppen tritt Reaktion ein.

Aus dem Natrium- und Calciumsalz entsteht keine krystalline Phenyl-hydrazin-Verbindung, sondern ein Öl.

Wie bereits erwähnt wurde, war die Ausbeute an Bariumsalz aus 50 g Glucose 45–50 g. Auf Grund der Analyse errechnet sich ein Molekulargewicht des Bariumsalzes von ca. 400. Sofern die Umsetzung vollständig ist, hätten wir demnach eine Ausbeute von ca. 110 g Salz zu erwarten. Daß die Reaktion tatsächlich vollständig bis zur Bildung des beschriebenen Bariumsalzes verläuft, kann man aus der Reduktionsfähigkeit der Lösung schließen. Die Kupferzahl des Bariumsalzes betrug 32; hieraus läßt sich berechnen, daß 110 g Salz ca. 16.9 g Glucose entsprechen; so groß ist ja auch die Reduktionsfähigkeit der Lösung.

Die Ursache, weshalb die Ausfällung nicht quantitativ wird, ist die, daß die Umsetzung mit Schwefelsäure bei weitem nicht vollständig verläuft. Wurde das Filtrat von der Alkohol-Fällung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure versetzt, so schied sich mit Alkohol Natriumsulfat aus. Durch Neutralisation mit Bariumcarbonat erhielten wir aus 3 g Natriumsalz 1.6 g Bariumsalz von derselben Zusammensetzung wie das bereits beschriebene. Mit Phenyl-hydrazin wurde ebenfalls dieselbe krystalline Verbindung erhalten.

Wir schließen aus diesem Versuch, daß die Umsetzung bis zur Bildung der erwähnten Sulfosäure quantitativ verläuft. Die Reduktion der Lösung führt also nur von dem gebildeten Salz und nicht von unumgesetzter Glucose her.