

ganz rein zu erhalten, offenbar infolge einer Verunreinigung mit toluolsulfonsaurem Natrium. In diesem Falle führt die Destillation im Hochvakuum leicht zum Ziel. Bei 0.8 mm Druck und 147–148° Badtemperatur geht die Verbindung unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage. $[\alpha]_D^{20} = +24.94^\circ$ (Wasser; $c = 2.566$).

4.736 mg Sbst.: 9.280 mg CO₂, 2.88 mg H₂O.

C₉H₁₄O₈ (202.1). Ber. C 53.44, H 6.99. Gef. C 53.41, H 6.80.

Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser: $c = 1.022$; $\Delta = 0.088^\circ$. — M.-G. Ber. 202.1, gef. 216.

Die charakteristischen Konstanten für die beiden Isomeren sind: 3.6-Anhydro-monoaceton-glucose: Schmp. 56–57°; $[\alpha]_D^{20} = +29.33^\circ$ (Wasser). 5.6-Anhydro-monoaceton-glucose, Schmp. 133.5°; $[\alpha]_D^{20} = -26.5^\circ$ (Wasser).

3.6-Anhydro-idose.

1 g des Aceton-Derivates wurde mit 10 cc m-Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur hydrolysiert, wobei die Drehung im 1-dm-Rohr von +2.33° in 13 Stdn. auf den konstanten Endwert 1.97° fällt, woraus sich für die Gleichgewichts-Drehung $[\alpha]_D^{20} = +24.6^\circ$ berechnet. Die mit BaCO₃ neutralisierte Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen farblosen Sirup, der nach einigem Stehen von selbst durchkrystallisiert. Die Reinigung erfolgt am besten durch Lösen in wenig Propylalkohol und Zutropfen von Benzol bis zur beginnenden Trübung. Die abgeschiedenen Nadelchen sind meist etwas schmierig, können aber durch Waschen mit Aceton von diesen Verunreinigungen restlos befreit werden. Die Substanz schmilzt bei 105–106°, ist merklich hygroskopisch, schmeckt nicht stark, aber rein süß und reduziert warme Fehlingsche Lösung kräftig. $[\alpha]_D^{20} = +25.36^\circ$ (Wasser; $c = 3.510$). Die isomere 3.6-Anhydro-glucose vom Schmp. 118° zeigt $[\alpha]_D^{20} = +55.39^\circ$ (Wasser; $c = 2.888$).

4.120 mg Sbst.: 6.66 mg CO₂, 2.23 mg H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.1). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.09, H 6.09.

448. Heinz Ohle und Georg Couticos: Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, III.: Der Abbau der α -Diaceton-fructose-schwefelsäure¹⁾.

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

(Eingegangen am 17. Oktober 1930.)

In der ersten Mitteilung dieser Reihe konnte gezeigt werden, daß die β -Diaceton-fructose-1-schwefelsäure (I) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger neutraler Lösung intermediär das Trikaliumsalz eines Schwefelsäure-halbesters der Hydrat-Form der Monoaceton-[dioxy-acetonyl]-malonsäure (II) liefert. Um diese etwas langatmige Bezeichnung zu vermeiden, schlagen wir vor, die Muttersubstanz (IIa) als Furtondisäure zu bezeichnen. Da unsere Säure der *l*-Reihe angehört, wie ein Vergleich mit dem *l*-Glycerin-aldehyd zeigt, wäre also II als 2.3-Monoaceton- β -*l*-furtondisäure-1-schwefelsäure zu bezeichnen. Das Präfix β bezieht sich dabei auf den Zusammenhang mit der β -Diaceton-fructose. Inzwischen haben wir die Darstellung dieser Verbindung erheblich verbessert und vereinfacht, so daß sie relativ leicht zugänglich

¹⁾ I. Mitteil.: B. 62, 1651 [1929]; II. Mitteil.: B. 62, 2758 [1929].

geworden ist. Ein schwacher Punkt in dem Beweis für die Konstitution von II war bisher der Nachweis und die quantitative Bestimmung der bei ihrem hydrolytischen Zerfall gebildeten Glykolsäure. Diese Lücke konnte nunmehr ausgefüllt werden. Fußend auf einer alten Literatur-Angabe²⁾, daß die Glykolsäure ein in Wasser sehr schwer lösliches basisches Bleisalz gibt, begründeten wir ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieser Säure, welches mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit arbeitet. Mit Hilfe dieser Methode ließ sich zeigen, daß in der Tat 1 Mol. des Trikaliums Salzes 1 Mol. Glykolsäure liefert, also unsere in der ersten Mitteilung aufgestellte Gleichung für den Zerfall dieser Substanz durchaus zu Recht besteht. Die 80% d. Th. nicht übersteigende Ausbeute an Methyl-glyoxal dürfte darauf zurückzuführen sein, daß diese zu einem kleinen Teil einer Cannizzaroschen Reaktion anheimfällt unter Bildung von Brenztraubensäure und Acetol, welches letzteres zwar noch nicht isoliert worden ist, aber an seinem charakteristischen Geruch deutlich erkannt werden konnte. Dadurch erklärt sich auch die Unmöglichkeit, durch Fällung des vom Aceton befreiten Reaktionsgemisches mit Phenyl- bzw. *p*-Nitrophenylhydrazin die entsprechenden Dihydrazone des Methyl-glyoxals in einheitlicher Form zu isolieren.

Wir haben nun diese Reaktion zunächst auf die α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure (III) übertragen, die sich von I sowohl durch die Stellung des Schwefelsäure-Restes als auch durch die dereinen

Isopropylidengruppe unterscheidet. Die Darstellung dieser Säure wurde ganz analog durch Umsetzung von α -Diaceton-fructose mit Chlorsulfonsäure in Pyridin ausgeführt. Ihre Isolierung erfolgte für unsere Zwecke als Kaliumsalz. Dieses zeigt die interessante und stark ausgeprägte Eigenschaft, Alkohole zu gelatinieren. Bei anderen Salzen der Säure haben wir dieses Phänomen höchstens andeutungsweise angetroffen³⁾.

Während sich die Entstehung und maximale Anreicherung von II durch die optische Verfolgung der Oxydation in einfacher Weise an dem Maximum der Drehungskurve erkennen ließ (vergl. Figur 1, Kurve a), gelangte

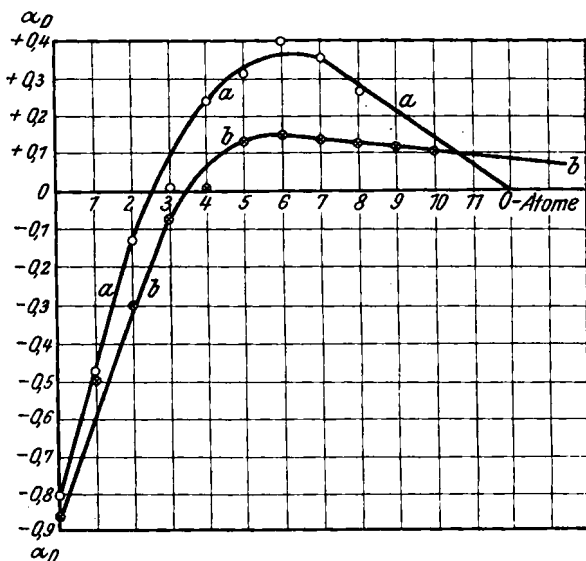


Fig. 1.
Oxydationskurve von β -Diaceton-fructose-1-schwefelsäure (a) und β -Diaceton-fructose (b).

²⁾ vergl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 3, S. 232.

³⁾ Die Darstellung und Untersuchung dieser Salze wurde von Frau Dr. Vogl-Neuscheller ausgeführt.

bei der Oxydation von III kein ausgezeichneter Punkt zur Beobachtung, wie Figur 2, Kurve a, veranschaulicht. Daraus ging zunächst hervor, daß das

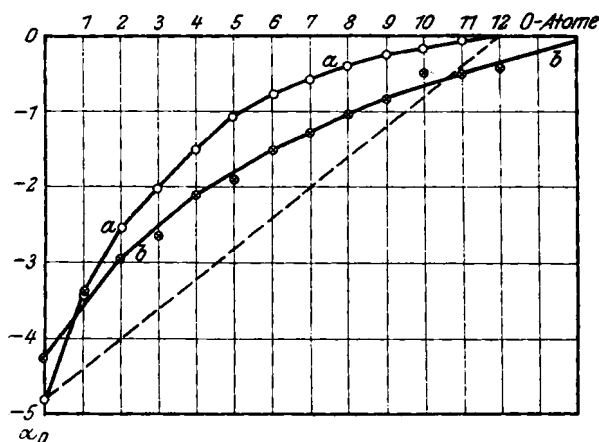


Fig. 2.

Oxydation von α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure (a) und α -Diaceton-fructose (b).

Ausgangsmaterial bei Anwendung von 12 O-Atomen restlos bis zu optisch inaktiven Produkten abgebaut worden war, wie es die Theorie erforderte, wenn das dabei freiwerdende Aceton unangegriffen blieb.

Würde also jedes Molekül der Säure sofort bis zu den Endprodukten Aceton, Wasser, CO_2 und H_2SO_4 durchoxydiert werden, bevor das nächste Molekül den gleichen Zerfall erleidet, so müßte der Drehungsverlauf der gestrichelten Geraden folgen. Dies war, wie zu erwarten, nicht der Fall.

Um weitere Anhalts-

punkte für den Reaktionsverlauf zu gewinnen, studierten wir die Abspaltung der Schwefelsäure. Die Ergebnisse sind in Figur 3 graphisch dargestellt. Die gestrichelte Gerade deutet hier einen hypothetischen Reaktionsverlauf an, bei dem vorausgesetzt wird, daß vor oder gleichzeitig mit dem ersten Angriff des Oxydationsmittels die Schwefelsäure abgesprengt wird. Da die experimentelle Kurve stets unterhalb dieser Geraden verläuft, mußten sich noch schwefel-haltige Zwischenprodukte im Laufe des Prozesses anreichern, und ihr maximales Vorkommen mußte bei derjenigen Sauerstoff-Menge zu suchen sein, bei welcher die experimentellen Kurven von den gestrichelten Geraden am weitesten entfernt waren. Dieser Punkt liegt etwa bei Anwendung von 6 Sauerstoff-Atomen, also ungefähr in derselben Gegend wie das Maximum bei der Oxydation von I. In der Tat gelang es auch hier, ein zwar fast optisch inaktives Reaktionsprodukt zu isolieren, welches aber die gleiche Zusammensetzung besaß wie II, nämlich das Trikaliumsalz der 1.2-Monoaceton- α -l-furtondisäure-3-schwefelsäure (IV). Die Gewinnung des Salzes in kristallisierter Form wurde besonders dadurch erschwert, daß es zwei verschiedene Hydrate zu bilden vermag. Ebenso wie das β -Isomere, zerfällt es bei Behandlung mit verd. Mineralsäuren in Aceton, Schwefelsäure, Methyl-glyoxal, Glykolsäure und CO_2 . Die konstitutionellen und konfigurativen Unterschiede von I und III üben also auf den eigenartigen Oxydationsverlauf und die von II und IV auf die Säure-Spaltung keinen merklichen Einfluß aus.

Es war nun weiterhin für die Aufklärung des Reaktions-Mechanismus von größtem Interesse, festzustellen, an welchem Ort des Fructose-Kerns der Angriff zuerst in überwiegender Menge eintritt. Die Oxydation kann entweder am C-Atom 5 oder am C-Atom 6 leichter erfolgen. Im ersten Falle

würden die Zwischenprodukte VI und VII auftreten, deren Anreicherung jedoch wegen der durch das Vorhandensein einer freien Ketogruppe sehr gesteigerten Reaktionsfähigkeit ausgeschlossen erschien. Im zweiten Falle würden die Verbindungen VIII und IX intermediär entstehen. Diese dürften weit beständiger sein, so daß man mit Erfolg versuchen konnte, IX in dem Oxydationsgemisch nachzuweisen. Jedoch waren diese Versuche bei der Oxydation von I und III bisher ergebnislos verlaufen.

Wir wandten uns daher dem Studium der α -Monoaceton-fructose-3-schwefelsäure (V) zu, deren Kaliumsalz wir ohne Schwierigkeit durch vorsichtige partielle Hydrolyse von III in krystallisierter Form gewinnen konnten. Da in diesem Salz die OH-Gruppen 4 und 5 freiliegen, mußte es leichter vom Permanganat angegriffen werden, also für die erste Oxydationsphase mehr Permanganat verbrauchen als III. Für die weitere Oxydation der Zwischenprodukte stand dann entsprechend weniger Oxydationsmittel zur Verfügung, was zu einer erhöhten Anreicherung derselben führen mußte. Der Oxydations-Verlauf wird durch Figur 4 Kurve a dargestellt. Er ist also sehr ähnlich der Kurve 2a. Die maximale Entfernung der experimen-

tellen Kurve von der gestrichelten Geraden liegt hier jedoch schon bei Anwendung von 5 Sauerstoff-Atomen, ganz in Übereinstimmung mit dem oben entwickelten Gedankengang. In der Tat ergaben die unter diesen Bedingungen angesetzten Versuche große Mengen des α -Trikaliumsalzes IV, daneben aber, allerdings in geringer Ausbeute, das Dikaliumsalz der 1.2-Monoaceton-fructuronsäure-3-schwefelsäure (IX), dessen Abscheidung gleichfalls in krystallisierter Form gelang. Damit war der Beweis dafür erbracht, daß die Oxydation von V wenigstens zum Teil den

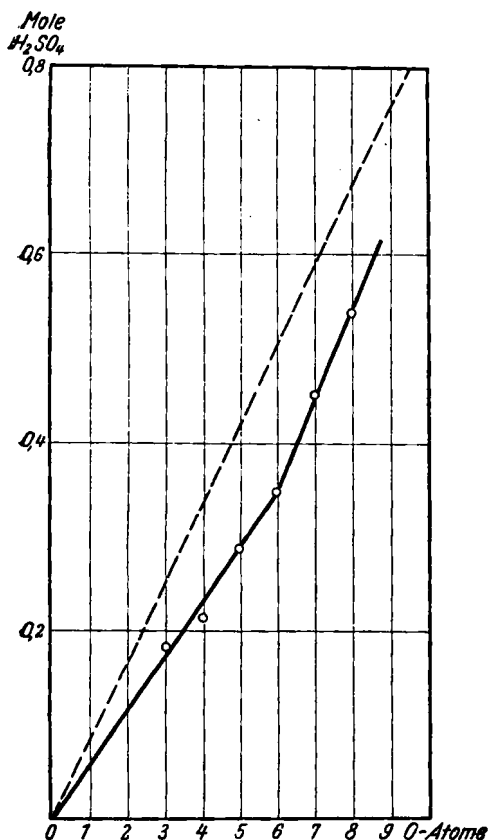


Fig. 3.

Abspaltung der Schwefelsäure bei der Oxydation von α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure.

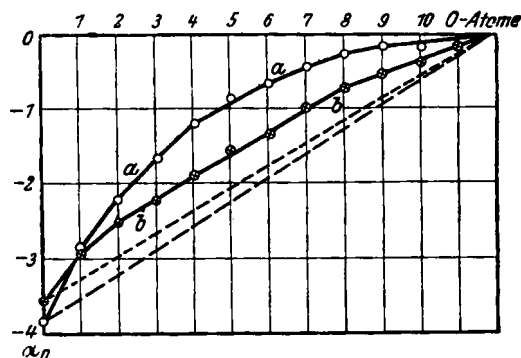


Fig. 4.

Oxydation von α -Monoaceton-fructose-3-schwefelsäure (a) und α -Monoaceton-fructose (b).

zweiten oben erörterten Weg beschreitet. Der Frage, ob diese Säure bei weiterer Oxydation in das α -Trikaliumsalz IV übergeht, oder aber in anderer Weise abgebaut wird, also nicht als Zwischenprodukt, sondern als Nebenprodukt gebildet wird, sind wir aus Materialmangel noch nicht näher getreten.

IX ist das erste Derivat der bisher unbekannten Fructuronsäure, dem Analogon der Glucuronsäure in der Ketose-Reihe⁴⁾. Bei Behandlung mit kochender verd. Salzsäure zersetzt es sich unter Abspaltung von Aceton, Schwefelsäure und CO₂, jedoch erfolgt die Entwicklung dieses Gases viel langsamer als bei II und IV. Die übrigen Spaltprodukte konnten noch nicht identifiziert werden. Methyl-glyoxal oder Furfurol treten dabei jedoch nicht auf.

Nunmehr erhob sich die Frage, in welcher Weise der Oxydationsverlauf bei der α - und β -Diaceton-, sowie der α -Monoaceton-fructose durch die Einführung des Schwefelsäure-Restes beeinflusst wird. Wir haben daher auch die Oxydationskurven dieser drei Stoffe aufgenommen, welche durch die Figuren 1b, 2b und 4b wiedergegeben werden.

Die Oxydation der β -Diaceton-fructose in alkal. Lösung hatte bekanntlich früher zur Diaceton-2-keto-gluconsäure geführt. Da diese noch etwas stärker linksdrehend als das Ausgangsmaterial, so geht aus Kurve 1b hervor, daß in neutraler Lösung die Reaktion von Anfang an erheblich anders verläuft. Der Angriff erfolgt nicht nur am Kohlenstoffatom 1, sondern auch gleichzeitig an mindestens einer anderen Stelle im Fructose-Kern. Man beobachtet auch hier einen Umschlag der Drehung nach rechts und ein Maximum bei etwa 6 Sauerstoffatomen. In dieser Beziehung haben wir also einen ganz analogen Verlauf wie in der Kurve 1a. Daher liegt die Annahme sehr nahe, daß hier ebenfalls eine Säure vom Typus der Furtondisäure, vermutlich das Monoaceton-Derivat der 2.2.3-Trioxo-glutar-4-carbonsäure (X) gebildet wird. Mit der Isolierung dieser Substanz sind wir zurzeit noch beschäftigt. Trotz dieser Gleichartigkeit besteht ein charakteristischer Unterschied zwischen den Kurven 1a und 1b. Während Kurve 1a bei 12 Sauerstoffatomen die Drehung 0 erreicht, ist dies bei 1b nicht der Fall. Das gleiche Bild bietet Kurve 2b, welche den Oxydationsverlauf bei der α -Diaceton-fructose darstellt. Dieser auffällige Befund kann nur so erklärt werden, daß in diesen beiden Fällen ein Teil des abgespaltenen Acetons, wahrscheinlich erst nachdem es mit einem anderen Spaltstück des Zucker-Moleküls reagiert hat, der Oxydation anheimfällt.

Kurve 2b zeigt außerdem eine andere Eigentümlichkeit, nämlich eine starke Streuung der experimentellen Werte. Diese ist nicht in Versuchs-Fehlern begründet, denn die in der Figur eingezeichneten Punkte ließen

⁴⁾ Haworth (Journ. chem. Soc. London 1929, 1337) hat diese Bezeichnung für die 2-Keto-gluconsäure benutzt. Dies erscheint mir nicht sinngemäß, denn die bekannten Uronsäuren tragen die Carboxylgruppe stets an dem dem reduzierenden System abgewandten Ende der Kohlenstoffkette; vergl. Glucuronsäure, Galakturonsäure, Xyluronsäure.

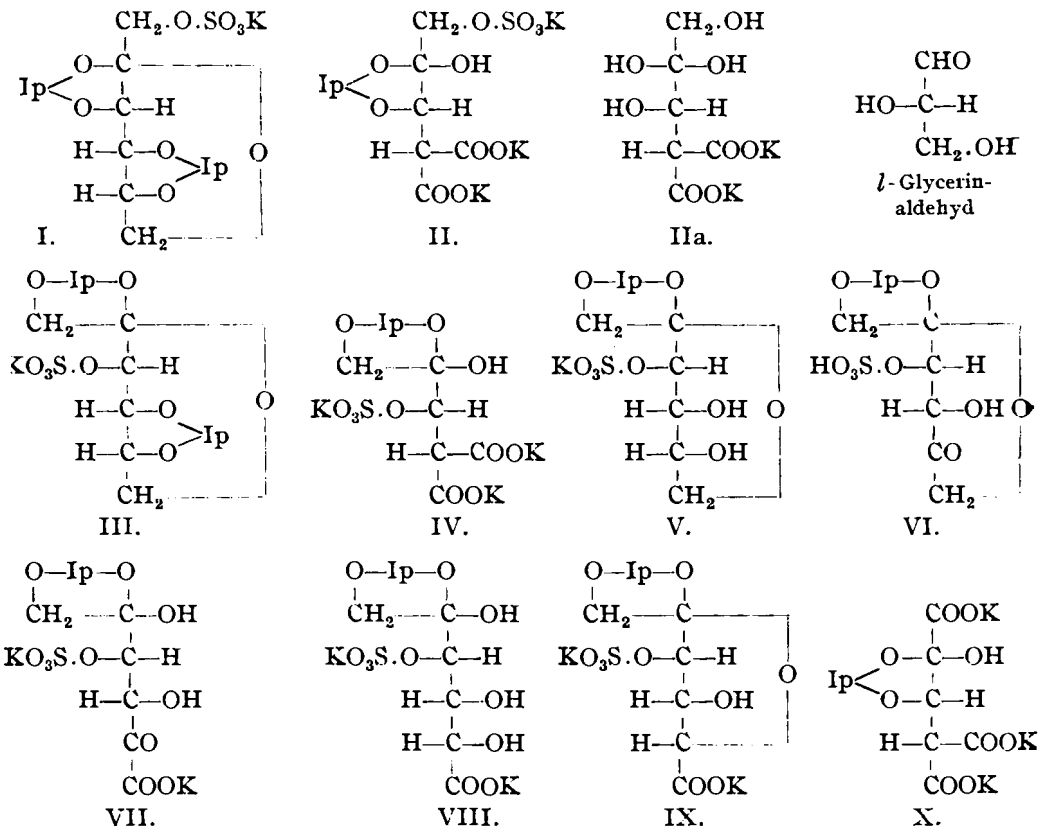
sich stets mit großer Genauigkeit reproduzieren. Wir nehmen daher an, daß hier eine ganze Reihe von Zwischenprodukten auftritt, welche auf verschiedenen Reaktionsbahnen liegen. Durch die Einführung des Schwefelsäure-Restes wird eine dieser Reaktionsbahnen, nämlich die über das Derivat der Furtondisäure, außerordentlich stark begünstigt.

Einen sehr viel einheitlicheren Eindruck macht die Oxydationskurve der α -Monoaceton-fructose (Figur 4b). Sie verläuft von zwei Sauerstoffatomen ab bis zu neun Sauerstoffatomen der theoretischen Kurve parallel. Dies spricht dafür, daß die Hauptmenge direkt zu Aceton, CO_2 und Wasser durchoxydiert wird, ohne daß intermediär eine Anreicherung von Zwischenprodukten in erheblicherer Menge stattfindet. Die Kurve ließ jedoch noch eine andere Deutung zu. Wenn nämlich die α -Monoaceton-fructose nicht ein Derivat der pyroiden Fructose, sondern der Fructo-furanose wäre, könnte man aus der Kurve ablesen, daß mit zwei Sauerstoffatomen eine nahezu quantitative Bildung der Monoaceton-fructuronsäure erfolgt. Wir haben daher unter diesen Bedingungen einen Ansatz in größerem Maßstabe vorgenommen, konnten aber nur große Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zurückgewinnen. Zwischenprodukte saurer Natur können sich nur spurenweise gebildet haben. Dieses Ergebnis steht also im besten Einklang mit den Befunden von Haworth⁵⁾, wonach der α -Mono- und -Diaceton-fructose pyroide Struktur zukommt. Ferner geht daraus hervor, daß bei der Bildung der Monoaceton-fructuronsäure-3-schwefelsäure (IX) die Sauerstoff-Brücke umgesprungen ist. Gerade am Beispiel der α -Monoaceton-fructose und ihres 3-Schwefelsäure-esters läßt sich also der selektive Einfluß des Schwefelsäure-Restes am prägnantesten demonstrieren. Diese selektive Wirkung beruht offenbar auf der Nachbarstellung zur maskierten Ketogruppe, indem der stark elektronegative Charakter des Schwefelsäure-Restes die Hydrat-Form der Carbonylgruppe stabilisiert, also die gleiche Wirkung ausübt, wie die Chloratome im Chloral-Hydrat. Durch die Stabilisierung dieser Hydrat-Form wird gleichzeitig die Bindung des Acetons gefestigt und dadurch der obere Teil des Moleküls dem Angriff des Oxydationsmittels entzogen. In dem gleichen Sinne müssen auch andere elektronegative Gruppen wirksam sein, z. B. auch die in Nachbarschaft zu der maskierten Carbonylgruppe befindliche Carboxylgruppe der Diaceton-2-keto-gluconsäure. Dies steht völlig im Einklang mit der Oxydationskurve der β -Diaceton-fructose. Weiterhin folgt daraus, daß ein Oxydationsverlauf über Derivate vom Typus der Furtondisäure in der Glucose-Reihe höchstens bei solchen Glucose-Derivaten möglich ist, deren OH-Gruppe 2 durch stark saure Gruppen ersetzt ist. Mit der Untersuchung der Aceton-Derivate dieses Zuckers und ihrer Schwefelsäure-ester sind wir noch beschäftigt, jedoch stehen die bisherigen Resultate im besten Einklang mit der oben entwickelten Auffassung. Wir glauben daher, daß ein Abbau der Glucose im Sinne des Neubergschen Gärungs-Schemas nur möglich ist auf dem Umwege über die

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1337.

Fructose und hoffen, dies durch unsere weiteren Untersuchungen sicher begründen zu können^{5a)}).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für die Bereitstellung der für diese Arbeiten erforderlichen Geldmittel.



^{5a)} Anmerkung während der Korrektur: Während sich diese Arbeit im Druck befand, erhielt ich Kenntnis von einer Veröffentlichung von F. Fischler und J. Reil, Biochem. Ztschr. 227, 140, in welcher Folgendes zu lesen ist: „... es erscheint durchaus nicht unmöglich, daß die Reduktions-Wirkung überhaupt nicht von der ungespaltenen Zucker-Molekel ausgeht, ... sondern nur (im Original kursiv gedruckt) von den Spaltprodukten und von diesen speziell vom Methyl-glyoxal.“ Nun reduziert bekanntlich Methyl-glyoxal Fehlingsche Lösung sehr viel schwächer als die freien reduzierenden Zucker, was sich durchaus nicht mit der obigen Auffassung vereinbaren läßt und den Autoren besonders aufgefallen sein müßte, denn sie heben ausdrücklich hervor, daß sie die große Alkali-Empfindlichkeit des Methyl-glyoxals — allerdings, wie sie angeben, erst 1928 — erkannt hätten. Ferner: „Auch die oxydative alkalische Zucker-Spaltung der verschiedensten Zucker-Arten liefert unter den innegehaltenen Bedingungen den Beweis, daß diese Spaltung über die Bildung von C₂-Ketten verläuft, wobei Methyl-glyoxal die Schlüssel-Substanz bildet.“ Den „Schlüssel“ sucht man aber vergeblich, denn in der ganzen 16 Seiten langen Abhandlung findet sich keine einzige Angabe über die Ausbeute an Methyl-glyoxal, wenn man nicht aus der einen Bilanz bei der Oxydation von Glucose in Barytwasser mit H₂O₂: 92.5 % CO₂, 3 % Acetaldehyd, 0.5 % Formaldehyd, 1 % undefinierte Säuren den Schluß ziehen will, daß intermediär ca. 6 % Methyl-glyoxal (umgerechnet aus der Ausbeute an Acetaldehyd) gebildet worden sind. Ohle.

Beschreibung der Versuche.

α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure.

Ihre Darstellung erfolgt durch Umsetzung von α -Diaceton-fructose mit Chlor-sulfonsäure in Pyridin. Das Kaliumsalz wird durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit der erforderlichen Menge KOH gewonnen und durch Umkrystallisieren aus 1.5 Tln. siedendem Wasser gereinigt. Das Salz krystallisiert daraus in langen, spitzen, in dichten Büscheln angeordneten Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten und sich bei etwa 165° zersetzen. $[\alpha]_D^{20} = -124.3^\circ$ (Wasser; $c = 1.094$).

0.5638 g Sbst.: 0.0113 g H_2O (100°, Vakuum, P_2O_5). — 0.1992 g Sbst. (getrocknet): 0.1212 g $BaSO_4$. — 0.2274 g Sbst. (trocken): 0.0630 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_{18}O_8SK$ (378.32). Ber. S 8.48, K 10.31, $\frac{1}{2} H_2O$ 2.33. Gef. S 8.36, K 10.46, H_2O 2.00.

In absol. Alkohol ist das Salz praktisch unlöslich. In gewöhnl. Alkohol quillt es stark auf und löst sich beim Kochen. Die abgekühlte, gesättigte Lösung enthält etwa 0.7% des Salzes. Bei höherem Salzgehalt scheidet sich die Substanz aus der heißen Lösung nicht in Krystallen ab, sondern die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einer mehr oder weniger steifen Gallerte. Die Festigkeit der Gallerte und die Höhe ihres Schmelzpunktes hängen sehr erheblich ab von dem Wasser-Gehalt des Alkohols.

Die optische Untersuchung des Geles wurde von Hrn. Dr. Hans Albu ausgeführt. Er teilte uns darüber Folgendes mit: „Die Probe, im gewöhnlichen Licht von glasklarem und etwas körnigem Aussehen, zeigt zwischen gekreuzten Nicols das gewöhnliche Bild von Gelen mit nicht kugligen Teilchen. Punktförmige helle Stellen in unregelmäßiger Verteilung. Im Polarisations-Mikroskop erweist sich das Gel als positiv doppelbrechend. Es läßt schon bei mäßiger Vergrößerung Gebiete erkennen, in denen dunkle Kreuze auftreten, deren Achsen in den Schwingungs-Richtungen von Analysator und Polarisator liegen. Dies besagt, daß die Kolloidteilchen in diesen Gebieten radiär um ein Zentrum angeordnet sind, und mit ihrer Eigendoppelbrechung auslöschen oder verstärken. Das Gel ist also aus Gelkugeln aufgebaut wie die Gele des Dibenzoyl-cystins und Lithiumurats, und wie es wahrscheinlich für die Gelbildung charakteristisch ist. Im Kardioidmikroskop mit Dunkelfeld-Beleuchtung läßt sich das Gel nicht auflösen. Es zeigt klumpigen Aufbau, läßt aber seine nadelige Struktur durch den Azimut-Effekt erkennen. Läßt man den Alkohol verdunsten, so daß die gelbildende Substanz zurückbleibt, so erweist sich diese als negativ doppelbrechend. Dies ist insofern interessant, als die von mir untersuchten Dibenzoyl-cystin-Hydrogele denselben Befund zeigen. Fließdoppelbrechung, sowie Thixotropie zeigte das Gel nicht.“

Der Alkohol ist in diesen Gallerten sehr locker gebunden und läßt sich schon bei geringem Druck wie aus einem Schwamm zum größten Teil abpressen. Mit absol. Alkohol hergestellte Gallerten schmelzen bei einem Gehalt von etwa 3.5% des Salzes auf dem Wasserbade nur teilweise. Gegenüber Methanol ist das Gelatinierungs-Vermögen wesentlich geringer, während die höheren Alkohole, wie Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, ebenso gut gelatiniert werden wie Äthylalkohol.

Das Natriumsalz der α -Diaceton-fructose-schwefelsäure bildet mit 96-proz. Alkohol keine Gallerten und läßt sich daraus gut umkrystallisieren. Die Nadeln enthalten 1 Mol. Krystallwasser und zersetzen sich bei ca. 170°. Aus absol. Alkohol scheidet sich das Salz jedoch gleichfalls gallertartig ab. $[\alpha]_D^{20} = -128.3^\circ$ (Wasser; $c = 2.144$).

0.1146 g Sbst.: 0.0042 g H_2O (100°, Vakuum, P_2O_5). — 0.1229 g Sbst.: 0.1693 g CO_2 , 0.0567 g H_2O .

$C_{12}H_{19}O_8NaH_2O$ (380.24). Ber. C 37.87, H 5.04, H_2O 4.74. Gef. C 37.58, H 5.16, H_2O 3.67.

Die Salze der α -Diaceton-fructose-schwefelsäure sind gegen verd. Alkalien auch bei Siedehitze beständig, werden aber schon von sehr verd. Säuren auch bei Zimmer-Temperatur unter Abspaltung von Aceton und Schwefelsäure angegriffen.

Oxydation der α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure.

Zur Aufstellung der Oxydationskurve wurden je 1.93 g des Kaliumsalzes ($\frac{1}{200}$ Mol.) in 10 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen n -KMnO₄-Lösung bis zur völligen Entfärbung auf 100° erhitzt. Die vom MnO₂ filtrierte Lösung wurde nach Vereinigung mit dem Waschwasser auf 50 ccm eingengt und im 1-dm-Rohr polarisiert. In Tabelle I sind die Ergebnisse zusammengestellt. Ein bei Zimmer-Temperatur mit 2 Atomen Sauerstoff ausgeführter Versuch, bei dem auch die Lösung im Vakuum bei 30°, nicht bei 100°, eingedampft wurde, ergab $\alpha_D = -2.49^\circ$, statt -2.54° . Auch die KMnO₄-Konzentration scheint keinen erheblichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu haben, denn die Wiederholung des Versuchs 6 mit 2- n . KMnO₄-Lösung ergab -0.83° , statt -0.77° .

Zur Verfolgung der Schwefelsäure-Abspaltung während der Oxydation wurden je 0.965 g des Salzes ($\frac{1}{400}$ Mol.) mit steigenden KMnO₄-Mengen behandelt, die klaren Filtrate mit verd. HCl genau neutralisiert und mit BaCl₂ gefällt. Der sehr feinkörnige BaSO₄-Niederschlag wurde abzentrifugiert, 3-mal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit verd. Salzsäure aufgekocht, filtriert und in üblicher Weise zur Wägung gebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Die Darstellung des Trikaliumsalzes der 1.2-Monoaceton- α -l-furtondisäure-3-schwefelsäure

gestaltet sich demnach folgendermaßen: Eine Lösung von 100 g α -diaceton-fructose-schwefelsaurem Kalium in 1 l Wasser wird mit einer heißen Lösung von 167.2 g KMnO₄ in 3 l Wasser (6 Atome O, Konzentration 2- n .) gemischt und unter häufigem Umrühren 2 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet, und der Mangan-Schlamm setzt sich gut ab. Dieser wird abfiltriert, gut mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Kochen mit HCl Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Die vereinigten Filtrate dampft man auf dem Wasserbade auf etwa 200 ccm ein. Diese Operation wird zeitweilig unterbrochen, um die infolge Zersetzung von KHCO₃ entstehende alkalische Reaktion mit verd. Schwefelsäure in der Kälte genau zu neutralisieren (Lackmus). Die auf 200 ccm eingengte Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Krystallbrei. Die abgeschiedene Substanz (nach dem Trocknen bei 100° 30 g) besteht aus K₂SO₄ und Ausgangsmaterial, welches sich durch Auflösen des Materials in der 5-fachen Menge Wasser und Zusatz des gleichen Volumens Methanol fast restlos vom K₂SO₄ befreien läßt. Die wäßrige Mutterlauge der ersten Krystallisation wird weiter auf 110 ccm eingengt und scheidet dann beim Erkalten wiederum 14 g eines Gemisches von Ausgangsmaterial und K₂SO₄ ab. Das Filtrat, welches nunmehr fast sulfat-frei ist, wird mit 400 ccm gewöhnl. Äthylalkohol übergossen, wobei die Hauptmenge ungelöst als zäher Sirup auf dem Boden und an den Wänden des Gefäßes zurückbleibt. Diese Masse verwandelt sich bei 5-maliger Behandlung mit je 100 ccm absol. Äthylalkohol in ein krystallinisches, aber äußerst hygroskopisches Produkt, welches nach Trocknen über P₂O₅ bei Zimmer-

Temperatur 20 g beträgt und $[\alpha]_D^{20} = -4.3^\circ$ zeigt. Es stellt bereits fast reines Trikaliumsalz dar. Die vereinigten Äthylalkohol. Extrakte geben noch 2 g Ausgangsmaterial.

Die Reindarstellung des Trikaliumsalzes in ausgeprägten Krystallen bereitete anfangs infolge der außerordentlichen Hygroskopizität große Schwierigkeiten. Die Gewinnung von Krystallen hängt daher in hohem Maße vom Wasser-Gehalt der Lösungsmittel ab. 18 g des Produktes von $[\alpha]_D^{20} = -4.3^\circ$ wurden in 100 ccm absol. Methanol gelöst, und die mit Tierkohle entfärbte Lösung versetzten wir mit Aceton bis zur beginnenden Trübung. Nach 5 Tagen wurde nochmals $\frac{1}{2}$ des Gesamtvolumens des gewöhnlichen Acetons zugegeben. Der dabei gallert-artig ausgefallene Niederschlag verwandelte sich in 3 Wochen in eine durchaus einheitlich aussehende, krystallinische Masse (12 g), $[\alpha]_D^{20} = -3.35^\circ$. 10 g wurden abermals in 50 ccm gewöhnl. Methylalkohol gelöst, mit gewöhnl. Aceton bis zur Trübung versetzt und nach 2-wöchigem Stehen mit dem gleichen Volumen absol. Äthylalkohol verdünnt. Der amorphe Niederschlag verwandelte sich nach 2-monatigem Aufbewahren in der Mutterlauge in gut ausgebildete, sternförmig zusammengewachsene Prismen, welche $[\alpha]_D^{20} = -1.78^\circ$ zeigten. Dieser Wert änderte sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Diese Krystalle stellen das reine α -Trikaliumsalz mit 3 Mol. Krystallwasser dar.

0.2344 g Subst.: 0.0246 g H_2O (100°, P_2O_5 , Vakuum). — 0.3454 g Subst.: 0.0370 g H_2O . — 0.6304 g Subst.: 0.3334 g K_2SO_4 . — 1.5420 g Subst.: 0.7244 g $BaSO_4$. — 4.619 mg Subst. (getrocknet): 4.105 mg CO_2 , 1.270 mg H_2O .

$C_9H_{11}O_{11}SK_3$ (444.5). Ber. C 24.29, H 2.50. Gef. C 24.22, H 3.08⁹⁾.

$C_9H_{11}O_{11}SK_3 + 3H_2O$ (498.5). Ber. K 23.50, S 6.42. Gef. K 23.73, S 6.45.

Ber. H_2O 10.8. Gef. 10.5, 10.72.

Bei späteren Ansätzen erhielten wir das Salz aus gewöhnl. Methanol direkt krystallisiert, aber nicht in Prismen, sondern in sehr feinen, langen Nadeln von $[\alpha]_D^{20} = -2.72^\circ$, welche 4.5 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.1932 g Subst.: 0.0296 g H_2O (135°, P_2O_5 , Vakuum).

Für 4.5 H_2O ber. 15.43, gef. 15.31.

Das Salz ist in gewöhnl. Methylalkohol bei ca. 40° leicht löslich und krystallisiert daraus beim Aufbewahren im Eisschrank, aber erst nach Animpfen und längerem Aufbewahren. Bei der Oxydation von 600 g α -diaceton-fructose-schwefelsaurem Kalium gewannen wir etwa 150 g Ausgangsmaterial zurück und 148 g rohes Trikaliumsalz von $[\alpha]_D^{20} = -4^\circ$, entspr. 24% d. Th., bezogen auf oxydiertes Ausgangsmaterial. Die Schwierigkeit, das Rohprodukt von dieser Drehung auf den Wert 1.8° zu bringen, beruht entweder darauf, daß geringe Mengen des Ausgangsmaterials oder des Kaliumsalzes der Monoaceton-fructuronsäure-3-schwefelsäure sehr fest gehalten werden.

Abbau des α -Trikaliumsalzes.

I. Bestimmung des Methyl-glyoxals: 0.7854 g krystallwasser-freies α -Trikaliumsalz (reinst) wurden mit 15 ccm *n*-Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, mit 10 ccm H_2O verdünnt und mit einer Lösung von 2 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 5 g Kaliumacetat in 15 ccm Wasser versetzt: 0.2524 g Methyl-glyoxal-Disemicarbazon = 76.7% der Theorie.

4.671 mg Subst.: 5.535 mg CO_2 , 2.24 mg H_2O . — 3.198 mg Subst.: 1.196 ccm N (21°, 766 mm).

$C_5H_{10}O_2N_6$ (186.1). Ber. C 32.24, H 5.42, N 45.16. Gef. C 32.36, H 5.37, N 43.75.

⁹⁾ Der hohe H-Wert erklärt sich aus der großen Hygroskopizität des getrockneten Salzes.

2. CO_2 -Bestimmung: 0.2098 g Subst. (wasser-frei, reinst) wurde in 12 ccm destilliertem und vorher aufgekochtem Wasser gelöst und mit 3 ccm 5-n. Salzsäure zersetzt. Die CO_2 -Entwicklung begann schon unterhalb des Siedepunkts der Flüssigkeit sehr lebhaft und war innerhalb weniger Minuten beendet.

Bestimmung der abgespaltenen Kohlensäure erfolgte gravimetrisch: 0.0206 g CO_2 = 9.82 %; ber. 9.90 %.

3. Glykolsäure-Bestimmung: 2.1322 g α -Trikaliumsalz (wasser-frei, reinst) wurden mit 35 ccm *n*-Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die bis zur schwach sauren Reaktion mit Barytwasser neutralisierte Lösung dampfte man im Vakuum ein, unter wiederholter Zugabe von Wasser, um das Methylglyoxal möglichst vollständig abzutreiben. Den Destillations-Rückstand nahmen wir mit 20 ccm Wasser auf, neutralisierten genau mit verd. KOH gegen Phenol-phthalein, fällten das K_2SO_4 mit 50 ccm Methanol und dampften das Filtrat im Vakuum ein. Den Rückstand löste man mit 50 ccm Wasser und fällte tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von basischem Bleiacetat: 1.3910 g basisch-glykolsaures Blei. Der Niederschlag löste sich klar in verd. Essigsäure, war also frei von PbSO_4 .

0.3856 g Pb-Salz: 0.0226 g H_2O (100°, P_2O_5 , Vakuum). — 0.5846 g Pb-Salz: 0.5798 g PbSO_4 .

$[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COO}]_2\text{Pb}, \text{PbO}, 2\text{H}_2\text{O}$ (616.3). Ber. H_2O 5.84, Pb 67.22.

Gef. „ 5.86, „ 67.75.

Es lag also praktisch reines basisches Bleiglykolat vor in einer Ausbeute von 65.24 %, während 69.34 % berechnet sind für die Bildung von 1 Mol. Glykolsäure aus 1 Mol. Trikaliumsalz. Eine zweite Bestimmung mit 1.8354 g α -Trikaliumsalz gab 1.2240 g basisches Bleiglykolat = 66.69 %.

α -Monoaceton-fructose-3-schwefelsäure.

Zur Darstellung ihres Kaliumsalzes wurde α -diaceton-fructose-schwefelsaures Kalium mit verd. Mineralsäure partiell hydrolysiert.

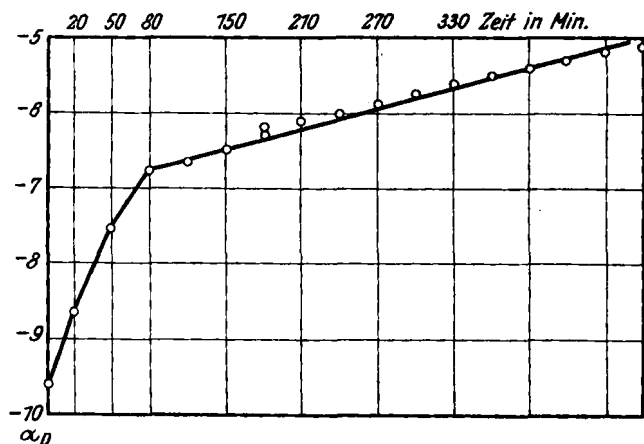


Fig. 5.

Spaltung der α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure
mit *n*-Schwefelsäure bei 20°.

Um die günstigsten Bedingungen dafür zu finden, wurden 1.93 g der Diacetonverbindung in 50 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und die Drehungsänderung bei Zimmer-Temperatur verfolgt (2-dm-Rohr). Die Beobachtungen sind in Figur 5 graphisch dargestellt. Gleichzeitig wurde auch auf das Eintreten des Reduktions-Vermögens geprüft. Nach 80 Min. beginnt die Abspaltung des zweiten Aceton-Restes bemerkbar zu werden. Demgemäß wurden 200 g α -diaceton-fructose-schwefelsaures Kalium in 850 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und nach 80 Min. dauernder Reaktion mit verd. KOH gegen Phenol-phthalein neutralisiert. Der durch Eindampfen im Vakuum gewonnene Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol sofort das reine Kaliumsalz der α -Monoaceton-fructose-schwefelsäure in rein weißen, glänzenden Blättchen, welche kein Krystallwasser enthielten und sich bei etwa 150° zersetzten. $[\alpha]_D^{20} = -112^\circ$ (Wasser; $c = 1.847$).

0.4058 g Sbst.: 0.1042 g K_2SO_4 . — 0.1944 g Sbst.: 0.1345 g $BaSO_4$.

$C_9H_{16}O_8SK$ (338.3). Ber. K 11.56, S 9.49. Gef. K 11.53, S 9.51.

Das Natriumsalz der Säure erhielten wir einmal zufällig bei der Darstellung der Diacetonverbindung statt dieser, weil offenbar bei der Aufarbeitung des Ansatzes die Lösung sauer geworden war. Es läßt sich aus gewöhnlichem Alkohol, am besten aber aus Aceton umkrystallisieren, enthält kein Krystallwasser, zersetzt sich bei 140° und zeigt $\alpha_D^{20} = -118.6^\circ$ (Wasser; $c = 2.426$).

0.1364 g Sbst.: 0.1673 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.1491 g Sbst.: 0.1086 g $BaSO_4$. — 0.2379 g Sbst.: 0.0519 g Na_2SO_4 .

$C_9H_{16}O_8SNa$ (322.2). Ber. C 33.52, H 4.69, S 9.95, Na 7.14.

Gef. „ 33.45, „ 4.66, „ 10.00, „ 7.06.

Beide Salze zeigen keine Neigung, Alkohol zu gelatinieren.

Oxydation der α -Monoaceton-fructose-3-schwefelsäure.

Zur Aufnahme der Oxydationskurve 4a wurden je 0.8450 g des Kaliumsalzes ($1/400$ Mol.) in 10 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen $KMnO_4$ -Lösung bei 100° oxydiert. Einengen der resultierenden Lösung auf 25 ccm, Ablesungen im 1-dm-Rohr. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

Demgemäß wurden 100 g Kaliumsalz, in 1 l Wasser gelöst, mit 2464 ccm einer 2-n. $KMnO_4$ -Lösung (5 Atome O) bei 100° oxydiert. Das nach Absaugen und Auswaschen des MnO_2 -Niederschlag gesammelte Filtrat wurde auf 200 ccm eingedampft, wobei man wiederum die von Zeit zu Zeit abgekühlte Lösung mit *n*-Schwefelsäure neutralisierte. Die erste Krystallisation enthielt nur K_2SO_4 . Die auf 100 ccm eingeeengte Mutterlauge ergab eine zweite Krystallisation von 42 g, bestehend aus 14 g Ausgangsmaterial und 26 g K_2SO_4 . Die davon abfiltrierte Mutterlauge gab mit 160 ccm gewönl. Methanol noch einen geringen Niederschlag von K_2SO_4 . Die mit Tierkohle entfärbte Lösung dampften wir im Vakuum ein, lösten den Rückstand in der gerade erforderlichen Menge gewönl. Methanol, gaben Aceton bis zur Trübung hinzu und ließen nach Zusatz des halben Volumens gewönl. Äthylalkohol 7 Tage zur Krystallisation stehen: 57 g sehr hygroskopisches, aber krystallinisches Rohprodukt, $[\alpha]_D^{20} = -12.24^\circ$. Zu beachten ist die wesentlich höhere Ausbeute und Drehung des Reaktionsproduktes gegenüber dem bei der Oxydation der Diacetonverbindung erhaltenen Rohmaterial. 55 g dieses Produktes wurden in 250 ccm absol. Methanol bei 40° behandelt. Dabei blieben 5 g ungelöst. Die methylalkohol. Lösung hinterließ beim

Eindampfen im Vakuum 50 g krystallisierter Substanz von $[\alpha]_D^{20} = -7.8^{\circ}$. Durch noch 2-maliges Umkrystallisieren aus Methanol konnte die Drehung des Trikaliumsalzes auf -3.11° herabgedrückt werden.

0.5362 g Sbst.: 0.2650 g K_2SO_4 .

$C_9H_{11}O_{11}SK_3 + 4.5H_2O$ (525.5). Ber. K 22.32. Gef. K 22.18.

Dikaliumsalz der α -Monoaceton-fructuronsäure-3-schwefelsäure.

Das bei der oben beschriebenen Oxydation des α -monoaceton-fructose-schwefelsauren Kaliums im Betrage von 5 g erhaltene, in Methanol unlösliche Kaliumsalz zeigte $[\alpha]_D^{20} = -45.2^{\circ}$. Es ließ sich aus einem Gemisch aus gleichen Teilen gewöhnl. absol. Methanol zu langen, dünnen Prismen umkrystallisieren, ohne daß sich die Drehung wesentlich änderte. Die Lösung zeigte starke Übersättigungs-Erscheinungen. Die Abscheidung erfolgte meist erst nach Animpfen. Das 2-mal umkrystallisierte und zur Analyse benutzte Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20} = -45.68^{\circ}$ (Wasser; $c = 1.345$). Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, von denen auch bei 135° noch $1/2$ Mol. sehr fest gehalten wird.

0.3622 g Sbst.: 0.0500 g H_2O (135° , P_2O_5 , Vakuum). — 0.1360 g Sbst.: 0.0516 g K_2SO_4 . — 0.1913 g Sbst.: 0.0991 g $BaSO_4$. — 5.089 mg Sbst. (getrocknet): 5.060 mg CO_2 , 1.58 mg H_2O .

$C_9H_{12}O_{10}SK_2 + 4H_2O$ (462.4). Ber. 3.5 H_2O 13.65, K 16.91, S 6.94.

Gef. „ 13.80, „ 17.03, „ 7.12.

$C_9H_{12}O_{10}SK_2 + 0.5H_2O$ (399.3). Ber. C 27.04, H 3.03. Gef. C 27.13, H 3.47.

Säure-Spaltung der α -Monoaceton-fructuronsäure-3-schwefelsäure: 0.6333 g Sbst. wurden mit 30 ccm *n*-Salzsäure 1 Stde. gekocht, wobei die entwickelte CO_2 -Menge 0.0593 g = 9.36 % betrug; ber. 9.51 %. Die CO_2 -Entwicklung begann hier erst unmittelbar vor dem Sieden der Flüssigkeit und erfolgte bei weitem nicht so lebhaft wie beim Trikaliumsalz. Die resultierende Lösung gab mit Semicarbazid keine Fällung von Methylglyoxal-Disemicarbazon. Auch beim Kochen mit 12-proz. Salzsäure ist die Bildung von Furfurol nicht nachweisbar. Anilin-acetat-Papier wurde nicht gerötet, und das Destillat erzeugte auch in einer salzsauren Phloroglucin-Lösung keinen Niederschlag. Dadurch unterscheidet sich also unsere Säure typisch von den Alduronsäuren. Ob dieser Unterschied lediglich auf ihre Natur als Keturonsäure oder aber auf ihre Bindung an Schwefelsäure zurückzuführen ist, bedarf weiterer Untersuchung.

Oxydation der α -Diaceton-fructose.

Zur Aufnahme der Oxydationskurve 2b wurden je 0.650 g ($1/400$ Mol.) α -Diaceton-fructose mit steigenden Mengen *n*- $KMnO_4$ -Lösung bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Eindampfen der Filtrate im Vakuum auf 25 ccm. Ablesung im 1-dm-Rohr. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle IV zusammengestellt.

α -Monoaceton-fructose.

Diese Verbindung ist zuerst von Irvine⁷⁾ dargestellt worden, konnte aber später nicht wieder mit der gleichen Drehung -158.9° erhalten werden. Wir haben sie gleichfalls durch Spaltung der α -Diaceton-fructose, aber mit 70-proz. Essigsäure gewonnen. Die Hydrolyse bleibt auch hier

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1277 [1910], **121**, 2157 [1922].

nicht bei der Abspaltung der 4.5-ständigen Acetongruppe stehen. Wie Figur 6 zeigt, welche die Drehungs-Änderung einer Lösung von 0.7866 g α -Diaceton-fructose in 50 ccm 70-proz. Essigsäure bei 37° (1-dm-Rohr) anzeigt, ist die Bildung der Monoaceton-fructose bereits nach 4 Stdn. beendet. Nach dieser Zeit reduziert die Flüssigkeit schon deutlich Fehlingsche Lösung.

Dementsprechend wurden 50 g α -Diaceton-fructose in 250 ccm 70-proz. Essigsäure gelöst und 3 Stdn. bei 37° aufbewahrt. Diese Lösung wurde sofort im Vakuum bei 35° eingedampft. Die Operation ist in 1–1½ Stdn. durchzuführen. Es ist daher nicht ratsam, mit größeren Substanzmengen zu arbeiten, da die

Destillation dann erheblich längere Zeit in Anspruch nimmt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester schied sich die Verbindung in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 120.5° und $[\alpha]_D^{20} = -159.3^0$ (Wasser; $c = 1.639$) ab. Ihre Konstanten liegen also unmittelbar bei den Werten der α -Diaceton-fructose und stimmen aufs beste überein mit den von Irvine zuerst angegebenen Werten.

0.1658 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

C₉H₁₆O₈ (220.1). Ber. C 49.06, H 7.33. Gef. C 49.18, H 7.45.

Zur Aufnahme der Oxydationskurve 4b wurden wiederum 0.5503 g ($\frac{1}{400}$ Mol.) α -Diaceton-fructose in 10 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen n -KMnO₄-Lösung bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Die Oxydation erfolgte anfangs sehr rasch, und die MnO₂-Niederschläge hatten eine voluminöse und gallert-artige Beschaffenheit. Auf dem Wasserbade erhitzt, färben sich die Filtrate braun. Sie wurden deshalb im Vakuum bei ca. 40° auf 25 ccm eingeeengt. Ablesungen im 2-dm-Rohr. Die Resultate sind in Tabelle V zusammengestellt. Für die Konstruktion der Kurve 4b sind die halben Drehungswinkel verwendet. Die präparative Bearbeitung dieser Reaktion hat bisher kein greifbares Ergebnis gezeitigt.

Darstellung des Trikaliumsalzes der 2.3-Monoaceton- β -l-furton-disäure-1-schwefelsäure.

756 g β -diaceton-fructose-schwefelsaures Kalium, in 4 l Wasser gelöst, wurden mit einer heiß bereiteten Lösung von 1264 g KMnO₄ in 20 l Wasser gemischt und 10 Stdn. unter häufigem Umrühren auf 100° erhitzt. Das klare Filtrat + Waschwasser dampften wir zunächst bei 100° ein, wobei zeitweilig die abgekühlte Lösung mit verd. Schwefelsäure neutralisiert wurde. Zur Entfernung des unveränderten Ausgangsmaterials extrahierten wir den völlig trocknen Rückstand (800 g) 4-mal mit je 3 l kochendem vergälltem Alkohol, lösten ihn dann in 2400 ccm Wasser, entfärbten mit Tierkohle und neutralisierten nochmals mit verd. Schwefelsäure. Aus dieser Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Methanol das K₂SO₄ ausgefällt. Der aus

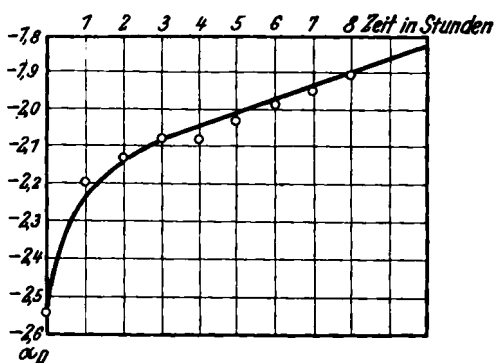


Fig. 6.
Spaltung der α -Diaceton-fructose mit 70-proz. Essigsäure bei 37°.

dem Filtrat durch Eindampfen im Vakuum gewonnene Rückstand schied aus seiner Lösung in 500 ccm Wasser auf Zusatz von 1500 ccm Methanol das Kaliumsalz der Glykolsäure-schwefelsäure aus. Die Mutterlauge scheidet dann auf langsamen Zusatz von 3.5 l Methanol auf Animpfen und Kratzen an den Gefäßwänden 164 g Trikaliumsalz aus, welches bereits fast analysenrein ist. $[\alpha]_D^{20} = +29.35^0$ (Wasser; $c = 3.314$).

Zur Glykolsäure-Bestimmung wurden 2.9446 g dieser Substanz in der beim α -Trikaliumsalz beschriebenen Weise verarbeitet: 1.8806 g basisches Bleiglykolat = 63.88 %; ber. 65.37 % (bezogen auf das Trikaliumsalz + $1.5H_2O$).

Oxydation der β -Diaceton-fructose.

Zur Aufnahme der Oxydationskurve 1 b wurden je 0.6500 g der Verbindung ($1/400$ Mol.) in 20 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen n -KMnO₄-Lösung bei 100° oxydiert. Eindampfen der Filtrate bei 100° auf 25 ccm. Ablesungen im 1-dm-Rohr. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle I.

| Zahl der O-Atome | ccm n -KMnO ₄ | α_D^{20} |
|------------------|----------------------------|-----------------|
| 0 | 0.0 | —4.80 |
| 1 | 16.66 | —3.42 |
| 2 | 33.32 | —2.54 |
| 3 | 49.98 | —2.03 |
| 4 | 66.64 | —1.48 |
| 5 | 83.30 | —1.14 |
| 6 | 99.96 | —0.77 |
| 7 | 116.62 | —0.57 |
| 8 | 133.28 | —0.40 |
| 9 | 149.94 | —0.28 |
| 10 | 166.60 | —0.17 |
| 11 | 183.26 | —0.04 |
| 12 | 199.92 | —0.01 |

Tabelle II.

| Zahl der O-Atome | H ₂ SO ₄ in g |
|------------------|-------------------------------------|
| 3 | 0.0459 |
| 4 | 0.0535 |
| 5 | 0.0725 |
| 6 | 0.0880 |
| 7 | 0.1130 |
| 8 | 0.1345 |
| 12 | 0.2500 |

Tabelle III.

| Zahl der O-Atome | ccm n -KMnO ₄ | α_D^{20} |
|------------------|----------------------------|-----------------|
| 0 | 0.0 | —3.78 |
| 1 | 8.33 | —2.85 |
| 2 | 16.66 | —2.23 |
| 3 | 24.99 | —1.68 |
| 4 | 33.32 | —1.20 |
| 5 | 41.65 | —0.85 |
| 6 | 49.98 | —0.70 |
| 7 | 58.31 | —0.46 |
| 8 | 66.64 | —0.28 |
| 9 | 74.97 | —0.17 |

Tabelle IV.

| Zahl der O-Atome | ccm n -KMnO ₄ | α_D^{20} |
|------------------|----------------------------|-----------------|
| 0 | 0.0 | —4.24 |
| 1 | 8.33 | —3.40 |
| 2 | 16.66 | —2.94 |
| 3 | 24.99 | —2.65 |
| 4 | 33.32 | —2.10 |
| 5 | 41.65 | —1.92 |
| 6 | 49.98 | —1.52 |
| 7 | 58.31 | —1.26 |
| 8 | 66.64 | —1.01 |
| 9 | 74.97 | —0.86 |
| 10 | 83.30 | —0.48 |
| 11 | 91.63 | —0.48 |
| 12 | 99.96 | —0.42 |

Tabelle V.

| Zahl der O-Atome | ccm n-KMnO ₄ | α_D^{20} |
|---------------------|----------------------------|-----------------|
| 0 | 0.0 | —7.10 |
| 1 | 8.33 | —5.91 |
| 2 | 16.66 | —5.06 |
| 3 | 24.99 | —4.52 |
| 4 | 33.32 | —3.84 |
| 5 | 41.65 | —3.23 |
| 6 | 49.98 | —2.72 |
| 7 | 58.31 | —1.99 |
| 8 | 66.64 | —1.55 |
| 9 | 74.97 | —1.10 |
| 10 | 83.30 | —0.75 |
| 11 | 91.63 | —0.40 |

Tabelle VI.

| Zahl der O-Atome | ccm n-KMnO ₄ | α_D^{20} |
|---------------------|----------------------------|-----------------|
| 0 | 0.0 | —0.86 |
| 1 | 8.33 | —0.50 |
| 2 | 16.66 | —0.30 |
| 3 | 24.99 | —0.07 |
| 4 | 33.32 | +0.01 |
| 5 | 41.65 | +0.13 |
| 6 | 49.98 | +0.15 |
| 7 | 58.31 | +0.14 |
| 8 | 66.64 | +0.13 |
| 9 | 74.97 | +0.12 |
| 10 | 83.30 | +0.11 |

449. Alfred Stock, Egon Wiberg und Hans Martini: Borwasserstoffe, XIV.¹⁾: Zur Kenntnis des B₄H₁₀.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

B₄H₁₀ ist das Hauptprodukt der Zersetzung von Borid mit Säure und läßt sich von allen Boranen am leichtesten und reichlichsten erhalten. Aber seine schon bei Zimmer-Temperatur beträchtliche Zersetzlichkeit erschwert die Handhabung so, daß die Reaktionen dieses nächst dem B₂H₆ einfachsten Borhydrides bisher nur oberflächlich bekannt waren²⁾. Wir haben diese Lücke ausgefüllt, indem wir das Verhalten des B₄H₁₀ gegenüber einigen Reagenzien (HCl, Na-Amalgam, NH₃) untersuchten, die bei anderen Boranen zu charakteristischen, für die theoretische Deutung der Bor-Chemie wertvollen Reaktionen geführt hatten.

Das B₄H₁₀ gewannen wir noch in der früher beschriebenen Weise aus Magnesiumborid und Salzsäure. Die jüngste Zeit brachte hinsichtlich der Darstellung der Borane einige neue Beobachtungen. Wir fanden (XIII. Mitteilung), daß man aus Berylliumborid reineres, nämlich silan-freies Hydrid bekommen kann. Nach B. D. Steele und J. E. Miles³⁾ läßt sich, wie unsere Versuche bestätigten, die Boran-Ausbeute erhöhen, wenn man das Magnesiumborid mit Phosphorsäure, statt mit Salzsäure, zersetzt. Mit weiteren Untersuchungen über die Boran-Darstellung sind wir beschäftigt; bei allen Verfahren scheint B₄H₁₀ als Hauptprodukt zu entstehen.

Für die folgenden Versuche⁴⁾ diente wieder das Vakuum-Verfahren, das Störungen durch Luft, Feuchtigkeit und Hahnfett ausschließt. Es zeigte

¹⁾ XIII.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 188, 32 [1930]; XII.: B. 62, 90 [1929].

²⁾ vergl. A. Stock u. E. Kuß, B. 56, 789 [1923].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 74. Die Verfasser erhielten auch aus Ce- und Al-Borid Boran, doch mit einer für die praktische Darstellung zu geringen Ausbeute; aus den Daten über die Fraktionierung des Hydrides kann man schließen, daß nur etwa $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{10}$ % des als B₂O₃ verwendeten B in Boran überging.

⁴⁾ vergl. auch die Dissertations-Arbeit von H. Martini: „Zur Kenntnis der Borwasserstoffe“, Karlsruhe 1930.