

acetyliert. Man erhält reines Tetracetyl- $\alpha$ -methyl-glucosid, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 101° (Misch-Schmp. ebenso) und den Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +130^{\circ}$  zeigt.

Spaltung des 6-Trityl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -methyl-glucosids mit Platin und Wasserstoff-Sauerstoff: 5 g Subst. werden wie beim vorigen Versuche, jedoch mit Wasserstoff, dem etwa 20% Luft zugesetzt sind, geschüttelt (40–50°). Nach 30 Stdn. wird aufgearbeitet. Es werden erhalten: 1.9 g Tritan. Der in Petroläther unlösliche Sirup besteht aus einem Gemisch von 2.3.4- und 2.3.6-Triacetyl-methyl-glucosid. Ditritylperoxyd kann nicht isoliert werden.

## 58. Arnold Weißberger und Herbert Bach: Über die vermeintliche optische Aktivität des Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 4. Januar 1932.)

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß ein rechtsdrehender Begleitstoff die optische Aktivität des von verschiedenen Autoren beschriebenen „(+)-Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters vortäuscht. Im folgenden berichten wir über die Gewinnung des reinen Diazo-bernsteinsäure-esters und die Isolierung und Identifizierung des ihn begleitenden Stoffes.

Nach der Feststellung, daß der Diazo-bernsteinsäure-ester aus ätherisch-petrolätherischer Lösung bei Kühlung mit Kohlensäure-Schnee auskrystallisiert, gelang seine Rein-darstellung leicht durch 3-malige Umkrystallisation aus dem genannten Lösungsmittel-Gemisch. Der Ester hatte einen Schmelzpunkt von etwa  $-24^{\circ}$ , war inaktiv und ergab bei der Bestimmung nach Dumas-Pregl einen Stickstoffgehalt von 14.3 bzw. 14.07% (theoret. Wert 14.02%).

Der optisch aktive Begleitstoff reichert sich zwar in den Mutterlaugen an, diese enthalten aber den Diazo-ester immer noch in weitaus größerer Konzentration als die Verunreinigung. Da sich die letztere erfahrungsgemäß durch Destillation von der Diazoverbindung nicht trennen läßt, wurden die Rückstände der Mutterlaugen nach Abdestillieren der Lösungsmittel, sowie frisch dargestellte Diazo-ester-Präparate mit kolloidalem Palladium als Katalysator<sup>2)</sup> hydriert. Dabei wird der Diazo-ester in Bernsteinsäure-ester übergeführt. Dieser siedet im Hochvakuum etwa 20° niedriger als der bei der Hydrierung unveränderliche Begleitstoff, der sich durch häufige fraktionierte Destillationen soweit anreichern ließ, daß der Drehwert der höchstsiedenden Anteile im 1-dcm-Rohr  $+7.92^{\circ}$  bzw.  $+8.06^{\circ}$  betrug und der Gehalt an Kohlenstoff und Sauerstoff auf Äpfelsäure-diäthylester stimmte. Verseifung lieferte eine Säure, die wie Äpfelsäure durch Kaliumpermanganat zu Oxal-essigsäure<sup>3)</sup> oxydiert wurde, beim Erhitzen in Fumarsäure überging<sup>4)</sup>, mit Eisenchlorid intensive Gelbfärbung und mit Diazo-

<sup>1)</sup> A. Weißberger u. R. Haase, B. **64**, 2896 [1931].      <sup>2)</sup> l. c., S. 2899.

<sup>3)</sup> G. Deniges, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 34 [1900].

<sup>4)</sup> C. T. Barfoed, Ztschr. analyt. Chem. **7**, 404 [1868].

benzol-sulfonsäure die von L. Rosenthaler<sup>5)</sup> beschriebene Farbreaktion zeigte.

Der optisch aktive Begleitstoff ist also *d*-Äpfelsäure-diäthylester. Dieses Ergebnis stimmt überein mit der Feststellung von B. Holmberg<sup>6)</sup>, daß bei der Reaktion von (+)-Asparaginsäure-ester mit salpetriger Säure (+)-Äpfelsäure-ester entsteht, obwohl (+)-Asparaginsäure bei der gleichen Behandlung (–)-Äpfelsäure liefert.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Reindarstellung des Diazo-bernsteinsäure-diäthylesters.

34 g *l*-Asparaginsäure-ester vom Drehwert  $\alpha_D = -9.44^\circ$ , der wegen der größeren Billigkeit des Ausgangsmaterials direkt aus Asparagin hergestellt war<sup>7)</sup>, wurden nach den Vorschriften von P. A. Levene und L. A. Mikeska<sup>8)</sup> bzw. H. Lindemann, A. Wolter und R. Groger<sup>9)</sup>, jedoch unter Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure, diazotiert<sup>10)</sup>. Zersetzungen bei der Destillation im Hochvakuum waren dadurch zu vermeiden, daß die ätherischen Lösungen nach der Diazotierung nicht mit Sodalösung, sondern mit 2-n. Ammoniak-Lösung ausgeschüttelt wurden. Das Ammoniak blieb zunächst farblos, spätere Portionen färbten sich braunrot, und schließlich blieb es wieder farblos. Darnach wurden die ätherischen Lösungen mit Wasser gewaschen, bis dieses neutral blieb, und nach den oben genannten Vorschriften weiter behandelt.

Die Destillation im Hochvakuum lieferte 3 Fraktionen:

	$\alpha_D$		N-Bestimmung (Dumas-Pregl)
Fraktion 1.	0.5 g + 1.10°	4.175 mg Sbst.:	0.441 ccm N (24°, 752 mm) 12.01 % N
Fraktion 2.	15.2 g + 1.20°	4.782 „ „	0.519 „ „ (25°, 752 „ ) 12.30 % „
Fraktion 3.	1.9 g + 1.62°	4.593 „ „	0.470 „ „ (22°, 752 „ ) 11.71 % „

Fraktionen 2 und 3 wurden vereinigt und zunächst aus 80, dann aus 60 und schließlich aus 40 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Äther und Petroläther (Sdp. 30–50°) unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure krystallisiert und bei der gleichen Kühlung jeweils mit etwa 5 ccm des gleichen Solvens gewaschen. Hierzu diente ein zylindrisches Gefäß, in dem eine Glasfritten-Eintauch-nutsche zum Absaugen der Mutterlauge und zum Abpressen der Krystalle verschiebbar angebracht war. Der auskrystallisierte Diazo-bernsteinsäure-ester schmolz bei etwa  $-24^\circ$ . Er wurde durch Hochvakuum-Destillation in 2 Fraktionen zerlegt, die beide optisch inaktiv waren.

N-Bestimmung (Dumas-Pregl)

Fraktion 1.	0.25 g	4.935 mg Sbst.:	0.617 ccm N (22°, 753 mm) 14.33 % N
Fraktion 2.	1.70 g	3.650 „ „	0.445 „ „ (20°, 753 „ ) 14.07 % „
Ber. für $C_8H_{12}O_4N_2$ N 14.02 %.			

#### 2. Gewinnung des aktiven Begleitstoffes.

9.4 g Diazo-bernsteinsäure-ester vom Drehwert  $\alpha_D = +1.22^\circ$  wurden in 80 ccm 50-proz. Alkohol gelöst, mit 1 Tropfen verd. Natronlauge und etwa

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. **36**, 830 [1912].

<sup>6)</sup> B. **61**, 1893 [1928].

<sup>7)</sup> E. Fischer u. E. Koenigs, B. **37**, 4599 [1904].

<sup>8)</sup> Journ. biol. Chem. **45**, 593 [1920], **52**, 485 [1922], **55**, 795 [1923].

<sup>9)</sup> B. **63**, 711 [1930].

<sup>10)</sup> A. Weißberger u. R. Haase, l. c., S. 2901.

0.03 g kolloidalem Palladium (Kalle & Co.) versetzt und in einer Schüttel-ente unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes 6 Stdn. geschüttelt. Nach Stehen über Nacht unter Wasserstoff wurde in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte die fraktionierte Destillation im Vakuum der Volmer-Pumpe 4 farblose, stickstoff-freie Fraktionen:

Fraktion 1.	3.5 g vom Drehwert $\alpha_D = +0.12^\circ$
Fraktion 2.	2.2 g „ „ „ „ $+0.32^\circ$
Fraktion 3.	1.0 g „ „ „ „ $+0.58^\circ$
Fraktion 4.	1.3 g „ „ „ „ $+5.50^\circ$

Weitere 11.3 g vom Drehwert  $\alpha_D = +1.20^\circ$ , 12.4 g vom Drehwert  $\alpha_D = +0.50^\circ$  und 2 g vom Drehwert  $\alpha_D = +0.92^\circ$  wurden in der gleichen Weise hydriert und aufgearbeitet. Aus sämtlichen Fraktionen erhielten wir schließlich durch fortgesetzte fraktionierte Destillationen im Hochvakuum die folgenden farblosen, stickstoff-freien Produkte:

5.5 g vom Drehwert $\alpha_D$ , $0.00^\circ$	1.0 g vom Drehwert $\alpha_D$ , $+3.7^\circ$
15.9 g „ „ „ „ $+0.05^\circ$	0.4 g „ „ „ „ $+7.92^\circ$
3.2 g „ „ „ „ $+0.6^\circ$	0.5 g „ „ „ „ $+8.06^\circ$

Analysen der beiden letzten Fraktionen. 5.290 mg Sbst.: 9.769 mg  $\text{CO}_2$ , 3.414 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8$  (Äpfelsäure-diäthylester). Ber. C 50.50, H 7.42. Gef. C 50.36, H 7.22. 4.986 mg Sbst.: 9.193 mg  $\text{CO}_2$ , 3.272 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — Gef. C 50.28, H 7.34.

Die beiden letzten Fraktionen wurden 1 Stde. mit etwa 5 ccm 10-proz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht und dann abgedampft. Der krystalline Rückstand gab die weiter oben angeführten Reaktionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft) sagen wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Bach) ergebensten Dank, der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig für Übernahme eines Teiles der entstandenen Unkosten.

## 59. H. Staudinger:

### Über hochpolymere Verbindungen, 60. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über Beziehungen zwischen der Kettenlänge von Fadenmolekülen und der spezifischen Viskosität ihrer Lösungen<sup>2)</sup>.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat., Freiburg/Brsg.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1931.)

Eine Reihe hochpolymerer synthetischer Produkte, wie auch hochpolymerer Naturprodukte, z. B. Kautschuk und Cellulose, lösen sich makro-molekulardispers. Ihre verdünnten Lösungen enthalten isolierte Fadenmoleküle, deren Kettenlänge nach der Formel  $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$  bestimmt werden kann<sup>2)</sup>, wobei c die Konzentration der grundmolaren Lösung ist,  $K_m$  eine für jede polymer-homologe Reihe charakteristische Konstante, die bei den hemi-kolloiden Gliedern der betreffenden Reihe bestimmt wird.

<sup>1)</sup> 59. Mitteil.: *Helv. chim. Acta* **15**, Februarheft [1932]. 58. Mitteil.: *Helv. chim. Acta* **14**, 1370 [1931].

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, *B.* **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, *Kolloid-Ztschr.* **51**, 71 [1930]; *Ztschr. physikal. Chem. (A)* **153**, 391 [1931].