

benzoyl-osazon (86.4 % d. Th., ber. auf Glycerinaldehyd-phosphorsäure-monohydrat) vom Schmp. 281°.

2.4-Dinitrophenyl-hydrazon der Glycerinaldehyd-phosphorsäure: Die konz. wäßrige Lösung der Glycerinaldehyd-phosphorsäure wird in der Kälte mit der berechneten Menge 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin, gelöst in der 60-fachen Gewichtsmenge 2.5-n. Salzsäure, versetzt. Es entsteht sofort ein hellgelber, krystallisierter Niederschlag, welcher unmittelbar darauf abzentrifugiert und in der Zentrifuge 2-mal mit wenigen ccm 2.5-n. Salzsäure gewaschen wird. Wartet man länger, so wird der Niederschlag des Hydrazons durch das sich schnell bildende Bis-2.4-dinitrophenyl-hydrazon des Methyl-glyoxals verunreinigt. Das Hydrazon ist kurz nach der Fällung leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig und kann aus konz. wäßriger Lösung durch Salzsäure wieder gefällt werden. Es löst sich in methylalkohol. Kalilauge mit roter Farbe.

Zur Analyse wird der gewaschene Niederschlag im Zentrifugenglas bei Zimmer-Temperatur 12 Stdn. im Hochvakuum über festem Ätzkali aufbewahrt; hierbei wird die Farbe des Hydrazons meist etwas dunkler. — 4.459, 4.730, 4.961, 5.239 mg Subst.: 5.170, 5.200, 5.405, 6.060 mg CO<sub>2</sub>, 1.47, 1.46, 1.64, 1.56 mg H<sub>2</sub>O. — 2.988, 2.938, 2.779, 3.268 mg Subst.: 0.444, 0.400, 0.370, 0.461 ccm N (22°, 23°, 23°, 23°, 755, 752, 761, 757 mm Hg). — 89.6, 130.4 mg Subst. verbrauch. 30.6, 47.5  $\frac{1}{6}$ -n. NaOH.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P (350.17).

Ber. C 30.84,

H 3.17,

N 16.00,

P 8.86.

Gef., 31.60, 30.00, 29.72, 31.55, 3.69, 3.45, 3.70, 3.33, 17.08, 15.64, 15.37, 16.20, 7.56, 8.07.

Für die freundliche Überlassung von Glycerinaldehyd sagen wir Hrn. Prof. Dr. Walter Schoeller von der Schering-Kahlbaum A.-G. unsern verbindlichsten Dank.

## 70. H. O. L. Fischer und Erich Baer: Weitere Derivate der Triosen und ihre Umwandlungen.

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

(Eingegangen am 13. Januar 1932.)

Vor mehreren Jahren haben wir die Umlagerung von Glycerinaldehyd in Dioxy-aceton unter dem Einfluß von warmem Pyridin beschrieben<sup>1)</sup>. Die analoge Umwandlung von Milchsäure-aldehyd in Acetol ließ sich nicht realisieren. Hierfür hat H. Ohle in seinem Buch „Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse“, S. 36, 37, eine Erklärung gegeben, die vielleicht allgemein gültig ist. Es schien uns in diesem Zusammenhang interessant, zu untersuchen, wie sich ein am Kohlenstoff 3 methylierter Glycerinaldehyd unter den gleichen Bedingungen verhalten würde<sup>2)</sup>. Tatsächlich läßt sich 3-Methyläther-glycerinaldehyd durch warmes Pyridin glatt in Methyläther-dioxy-aceton umlagern.

Den zum Versuch nötigen 3-Methyläther-glycerinaldehyd (I) haben wir durch Methylierung des Glycerinaldehyd-benzyl-cycloacetals<sup>3)</sup> und nachträgliche reduktive Abspaltung des Benzylrestes mit Palladium und Wasserstoff dargestellt. Wir erhielten den 3-Methyläther-glycerinaldehyd in schönen

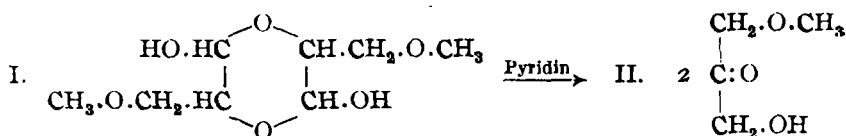
<sup>1)</sup> H. O. L. Fischer, C. Taube u. E. Baer, B. **60**, 479 [1927].

<sup>2)</sup> Danilow u. E. Venns-Danilowa, B. **63**, 2269 [1930], haben nach unserer Methode, Oxy-aldehyde durch warmes Pyridin in Oxy-ketone umzulagern, mit gutem Erfolge Glucose in Fructose verwandelt.

<sup>3)</sup> vergl. voranstehende Arbeit.

Prismen vom Schmp. 120—121°. Er ist in den Eigenschaften völlig verschieden von dem von uns hergestellten Methyl-cycloacetal des Glycerinaldehyds<sup>4)</sup> (Schmp. 158.5—159.5°) und einem Produkt, das H. G. Reeves<sup>5)</sup> durch Einwirkung von 4-proz. methylalkohol. Salzsäure auf Glycerinaldehyd in etwa 5-proz. Ausbeute erhalten hat. Reeves schlägt für sein Produkt eine Formel vor, die übereinstimmt mit der Formel des Glycerinaldehyd-methyl-cycloacetals in der jetzt allgemein üblichen Schreibweise als Dioxan-Derivat. Welche Formel man dem Produkt von Reeves zuschreiben sollte, können wir noch nicht sagen. Der verhältnismäßig hohe Schmp. 204.5° scheint uns auf eine Kondensation hinzudeuten.

Das durch Umlagerung aus 3-Methyläther-glycerinaldehyd entstandene Methyläther-dioxy-aceton (nachgewiesen als Dinitrophenyl-hydrason) erwies sich als identisch mit dem methylierten Dioxy-aceton, das Irene St. Neuberg aus  $\alpha$ -Monomethyläther-glycerin durch chemische und biochemische Oxydation bereitet hat<sup>6)</sup>.



Es erscheint nicht uninteressant, zu untersuchen, ob bei der alkalischen Kondensation des 3-Methyläther-glycerinaldehyds zu einer Hexose ein Zucker mit gerader oder verzweigter Kohlenstoffkette entsteht<sup>7)</sup>. Die Bildung einer Hexose mit verzweigter Kohlenstoffkette aus Aceton-glycerinaldehyd haben wir vor einiger Zeit beschrieben<sup>8)</sup>.

Da die Einwirkung von Alkoholen und Mineralsäuren<sup>9)</sup>, sowie von Ortho-ameisensäure-estern<sup>10)</sup> auf Dioxy-aceton zu den dimeren Cycloacetalen der Triose führt, war das normale Diäthylacetal derselben noch nicht bekannt. Wir haben zu seiner Darstellung den gleichen Weg beschritten, der Jew-lampiew zum Acetol-diäthylacetal führte<sup>11)</sup>. Monacetyl-dioxy-aceton<sup>12)</sup> wurde mit Ortho-ameisensäure-ester acetalisiert (III) und die Acetylgruppe mit Baryt verseift. Wir erhielten das monomere Diäthylacetal (IV) in schönen Krystallen vom Schmp. 90°. Es wird schon durch verd. Essigsäure leicht in freies Dioxy-aceton und Alkohol gespalten<sup>13)</sup>. Bemerkenswert erscheint,

<sup>4)</sup> H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. **60**, 1704 [1927]; H. O. L. Fischer u. E. Baer, B. **63**, 1744 [1930]. Hier ist die Konstitution unseres Methyl-cycloacetals eingehend diskutiert; vergl. auch H. Ohle, „Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse“, S. 33—35. <sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **1929**, 1327.

<sup>6)</sup> Biochem. Ztschr. **238**, 459 [1931].

<sup>7)</sup> Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

<sup>8)</sup> H. O. L. Fischer u. E. Baer, B. **63**, 1749 [1930].

<sup>9)</sup> H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. **60**, 1706 [1927].

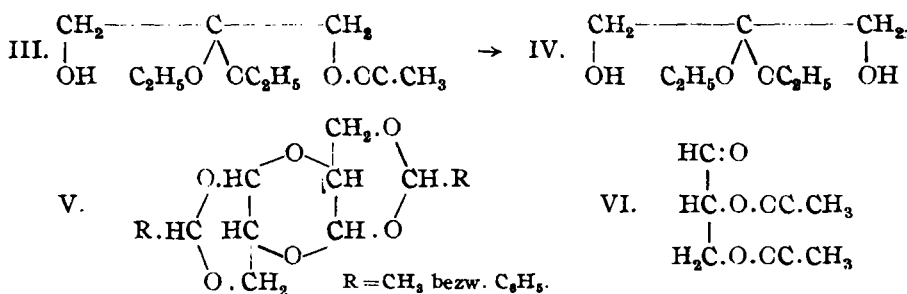
<sup>10)</sup> H. O. L. Fischer u. Hans Mildbrand, B. **57**, 707 [1924].

<sup>11)</sup> C. **1930**, I 3543.

<sup>12)</sup> H. O. L. Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, B. **63**, 1737 [1930].

<sup>13)</sup> H. O. L. Fischer, Ztschr. angew. Chem. **44**, 187 [1931].

daß Diacetyl-dioxy-aceton durch Ortho-ameisensäure-ester unter den üblichen Bedingungen nicht acetalisiert wird.



Vor einiger Zeit haben wir über die Darstellung des monomeren Aceton-glycerinaldehyds<sup>8)</sup> berichtet. Auf der Suche nach dem entsprechenden monomeren Äthyliden-glycerinaldehyd, von dem wir hofften, daß er säure-unempfindlicher und somit beständiger sein würde, erhielten wir den Äthylidenkörper des dimeren Glycerinaldehyds (V) als eine sehr beständige, schön krystallisierte und sublimierbare Substanz, welche aber, da sie völlig alkali-unempfindlich, nicht zu einer Di-äthylidenhexose kondensierbar ist.

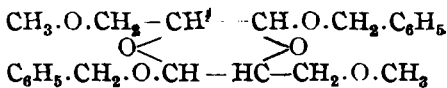
Der entsprechende dimere Benzyliden-glycerinaldehyd (V) wurde in wechselnder und schlechter Ausbeute durch Verreiben von Glycerinaldehyd mit Benzaldehyd und Phosphorpentoxyd erhalten<sup>14)</sup>. Wir möchten mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich bei diesen dimeren Kondensationsprodukten des Glycerinaldehyds mit Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd um Verbindungen handelt, bei denen entsprechend der Formulierung (V) 1,3-ständige Hydroxylgruppen mit Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd acetalartig verknüpft sind. B. Helferich und Appel<sup>15)</sup> haben die von ihnen dargestellten Äthylidenderivate von Kohlenhydraten in analoger Weise formuliert.

Zum Schluß geben wir im experimentellen Teil noch Darstellung und Eigenschaften der mit Silberoxyd und Jodmethyl methylierten dimeren Methyl-cycloacetale des Dioxy-acetons<sup>16)</sup> und des Glycerinaldehyds<sup>17)</sup>, ferner wird ein Benzoat des dimeren 3-Acetyl-glycerinaldehyds und ein monomeres Diacetat des Glycerinaldehyds (VI) beschrieben.

### Beschreibung der Versuche.

#### 3-Methyläther-glycerinaldehyd-benzyl-cycloacetal.

2,7 g Glycerinaldehyd-benzyl-cycloacetal<sup>18)</sup> wurden mit 30 g Jodmethyl und 12 g Silberoxyd 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erwärmt, danach wurden nochmals 30 g CH<sub>3</sub>J und 5 g Ag<sub>2</sub>O hinzugefügt und weitere 18 Stdn. erwärmt. Nach dem Abfiltrieren des Jodmethyls vom Silberoxyd wurde



<sup>14)</sup> In gleicher Weise hat I. W. Pette, B. **64**, 1567 [1931], den Tribenzal-mannit erhalten. <sup>15)</sup> B. **64**, 1841 [1931]. <sup>16)</sup> B. **60**, 1706 [1927].

<sup>17)</sup> H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. **60**, 1705 [1927].

<sup>18)</sup> vergl. die voranstehende Arbeit von H. Fischer u. E. Baer.

dieses mehrfach mit siedendem Äther ausgezogen und die mit dem Jodmethyl-Filtrat vereinigten Äther-Extrakte im warmen Luftstrom eingengt. Es blieben 2.4 g (82.4 %) 3-Methyläther-glycerinaldehyd-benzyl-cycloacetal zurück, welches durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol in schönen Prismen erhalten wurde, und bei 110–111° schmolz. Der Schmp. eines Gemisches aus dem Methyläther und dem Ausgangsmaterial (Schmp. 109–110°) lag um 17° tiefer. Die Substanz ist leicht löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer bzw. nicht löslich in Wasser.

4.871 mg Sbst.: 12.105 mg CO<sub>2</sub>, 3.190 mg H<sub>2</sub>O. — 3.328 mg Sbst.: 3.950 mg AgJ. [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (194)<sub>2</sub>. Ber. C 68.0, H 7.2, OCH<sub>3</sub> 15.99. Gef. C 67.80, H 7.34, OCH<sub>3</sub> 15.68.

### 3-Methyläther-glycerinaldehyd (I).

1.08 g des Benzyl-cycloacetals wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 0.25 g Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre von geringem Überdruck geschüttelt. Nach 9 Min. waren 121 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm Hg) anstatt der berechneten 124.7 ccm aufgenommen worden und die Spaltung beendet. Die klare Lösung wurde filtriert und zur Entfernung des Eisessigs im Wasserstrahl-Vakuum, dann im Hochvakuum bei 30° Badtemperatur eingengt. Hierbei erstarrte der Rückstand nach kurzer Zeit zu einem festen Krystallkuchen, der am nächsten Tage auf der Tonplatte mit wenig Essigester gewaschen wurde. Ausbeute an fast analysenreiner Substanz 360 mg (62 %). Der 3-Methyläther-glycerinaldehyd ist leicht löslich in warmem Äthylalkohol, etwas schwerer in Aceton, Chloroform und schwer löslich in Äther. Er krystallisiert aus Alkohol in schönen, an den Enden abgeschrägten Prismen mit dem Schmp. 120–121° und reduziert Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung bei Zimmer-Temperatur stark.

Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert und kurze Zeit bei 0.5 mm Hg und 56° getrocknet. — 4.810 mg Sbst.: 8.095 mg CO<sub>2</sub>, 3.350 mg H<sub>2</sub>O. — 2.870 mg Sbst.: 6.400 mg AgJ. — Titration nach Willstätter und Schudel: 41.5 mg Sbst. verbrauch. 7.80 ccm 1/10-n. Jodlösung; ber. 7.98 ccm.

[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (208). Ber. C 46.15, H 7.69, OCH<sub>3</sub> 29.8. Gef. C 45.92, H 7.79, OCH<sub>3</sub> 29.46.

Eine in Wasser als Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmung ergab, völlig analog dem freien Glycerinaldehyd, zuerst ein etwa doppeltes Molekulargewicht, um dann langsam zum einfachen Molekulargewicht abzufallen.

Durch Versetzen der wäßrigen Lösung von 3-Methyläther-glycerinaldehyd mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 2-n. Salzsäure wurde das 2.4-Dinitrophenyl-hydrazon gewonnen. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 50-proz. Methylalkohol in hellgelben, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 123–124° erhalten.

2.015 mg Sbst.: 0.332 ccm N (22°, 759 mm Hg).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (284). Ber. N 19.7. Gef. N 19.03.

### Methyläther-dioxy-aceton (II) aus 3-Methyläther-glycerinaldehyd.

0.1 g Aldehyd wurden 15 Min. mit 1.5 ccm absol. Pyridin in einem 125–130° warmen Ölbad aufbewahrt. Der größte Teil des Pyridins der schwach gelb gefärbten Lösung wurde im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe abdestilliert, der Rest durch 2-maliges Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Einengen im Vakuum beseitigt. Der Rückstand wurde in Wasser

gelöst, filtriert, bei Zimmer-Temperatur mit einer Lösung von 150 mg 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 2.5-n. Salzsäure versetzt und der sich sofort abscheidende, hellgelbe Niederschlag nach einigem Stehen abfiltriert. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus 50-proz. Methylalkohol wurde das Hydrazon in schönen, schmalen Prismen vom Schmp. 175° erhalten. Die Substanz besitzt somit den von Irene St. Neuberg<sup>19)</sup> für das 2.4-Dinitrophenyl-hydrazon des Methyläther-dioxy-acetons angegebenen Schmp. von 175°, während der Schmp. des 2.4-Dinitrophenyl-hydrazons vom 3-Methyläther-glycerinaldehyd bei 123—124° liegt.

2.954 mg Sbst.: 0.490 ccm N (23.5°, 776 mm Hg). — 2.709 mg Sbst.: 2.145 mg Ag.  
 $C_{10}H_{13}O_6N_4$  (284). Ber. N 19.75,  $OCH_3$  10.91. Gef. N 19.52,  $OCH_3$  10.46.

#### Acetyl-dioxy-aceton-diäthylacetal (III).

0.5 g Ammoniumchlorid werden mit 25 ccm absol. Äthylalkohol aufgekocht, zur erkalteten Lösung 25 g Ortho-ameisensäure-äthylester und 10 g Acetyl-dioxy-aceton<sup>20)</sup> gegeben und der Ansatz 10 Tage bei Raum-Temperatur aufbewahrt. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Äther wird mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und bei 20 mm Hg eingengt, wobei die Badtemperatur bis 60° steigen soll. Der Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Nach geringem Vorlauf geht das gesuchte Acetal unter 0.5 mm Hg, 120—130° Badtemperatur, bei 97—100° über. Wir erhielten 10.2 g (65%) Acetyl-dioxy-aceton-diäthylacetal. Bei nochmaliger Destillation siedet die Substanz unter 0.3 mm Hg und 110° Badtemperatur konstant bei 89—91° und ist analysenrein. Das Acetal ist wasserhell, von mittlerer Beweglichkeit, schwer löslich in Wasser und reduziert nach dem Verseifen mit Säuren stark Fehlingsche Lösung.

4.548 mg Sbst.: 8.670 mg  $CO_2$ , 3.53 mg  $H_2O$ . — 3.458 mg Sbst.: 7.925 mg AgJ.  
 $C_8H_{18}O_5$  (206). Ber. C 52.4, H 8.7,  $C_2H_5O$  43.7. Gef. C 52.0, H 8.68,  $C_2H_5O$  43.8.

#### Dioxy-aceton-diäthylacetal (IV).

3 g Acetyl-dioxy-aceton-diäthylacetal werden in 40 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 7 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 50 ccm Wasser versetzt und 3 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Danach wird Kohlensäure eingeleitet, vom Bariumcarbonat abzentrifugiert, im Wasserstrahl-Vakuum bis auf 40 ccm eingengt, mit 40 g Kaliumcarbonat versetzt und 3-mal mit dem gleichen Volumen Äther ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum eingengt. Hierbei scheidet sich das Acetal sofort in schönen Prismen ab. Ausbeute 1.7 g (71%). Schmp. der 1-mal aus Benzol umkrystallisierten Substanz 90°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und läßt sich im Hochvakuum bei 100° leicht sublimieren. Das Acetal wird durch 12-proz. Essigsäure schnell gespalten, wobei sich das Dioxy-aceton in Form des bekannten Glycerosazons nachweisen läßt.

<sup>19)</sup> Biochem. Ztschr. 238, 459 [1931].

<sup>20)</sup> Hermann O. L. Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, B. 63, 1737 [1930].

4.912 mg Sbst.: 9.265 mg CO<sub>2</sub>, 4.35 mg H<sub>2</sub>O. — 3.237, 3.405 mg Sbst.: 9.310, 9.800 mg AgJ. — Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast in Campher: M.-G. = 400 (100 × 0.239)/(2.575 × 20.2).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (164). Ber. C 51.20, H 9.70, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 54.90, M.-G. 164.  
Gef. „ 51.44, „ 9.91, „ 55.18, 55.20, „ 184.

#### Dimerer Äthyliden-glycerinaldehyd (V).

5 g krystallisierter Glycerinaldehyd werden in 5 ccm Wasser durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 75–80° gelöst und nach dem Abkühlen mit 3 ccm 84-proz. Phosphorsäure und 6 ccm 100-proz. Acetaldehyd versetzt. Bereits in 30 Min. beginnt die Abscheidung des in schön ausgebildeten, dachförmig abgeschrägten Prismen krystallisierenden Äthyliden-glycerinaldehyds, um erst nach 8 Wochen aufzuhören. So waren bei diesem Ansatz nach 6, 14, 24, 41, 60 Tagen 21.3, 46.3, 59.9, 68.2, 71.5% des Äthylidenkörpers ausgeschieden. Die Substanz wurde in längeren Zwischenräumen abfiltriert und bis zur Phosphorsäure-Freiheit mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen. Zur Analyse wurde sie bei 0.2 mm Hg und 170–180° sublimiert. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol und von mittlerer Löslichkeit in Chloroform. Schmp. im zugeschmolzenem Rohr 309–310° (korri.).

4.957 mg Sbst.: 9.385 mg CO<sub>2</sub>, 3.00 mg H<sub>2</sub>O. — Molgew.-Best. in siedendem Pyridin: 231.6, 256.0 mg Sbst. in 20 ccm Pyridin (spez. Gew. 0.981; E = 2.687): Δ = 0.135, 0.150°. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (232). Ber. C 51.7, H 6.9, M.-G. 232. Gef. C 51.65, H 6.77, M.-G. 235, 234.

Zum Nachweis des Glycerinaldehyds im Äthylidenkörper wurde 1 g der Substanz mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure 45 Min. auf dem Dampfbade erwärmt, filtriert, zur Entfernung des Acetaldehyds im Vakuum mehrfach eingeeengt und mit Dimedon versetzt. Das erhaltene Kondensationsprodukt schmolz bei 204° und gab mit Glycerinaldehyd-Dimedon keine Depression. Der Acetaldehyd wurde nach dem Verseifen im Destillat durch sein Dimedon-Kondensationsprodukt nachgewiesen. Schmp. 141° (Anhydrid 175–176°).

Eine zweite Darstellungsweise des Äthyliden-glycerinaldehyds, welche gleichzeitig mit der ersten aufgefunden wurde, besteht darin, daß 5 g krystallisierter Glycerinaldehyd mit 50 ccm Acetaldehyd (Sdp. 21°) übergossen, mit 1 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol versetzt und kräftig geschüttelt werden. Nach kurzer Zeit geht der Aldehyd unter beträchtlicher Erwärmung in Lösung. Kurz darauf beginnt die Abscheidung des schön krystallisierten Äthylidenkörpers, welche nach 9 Tagen ungefähr 50% erreicht.

Kondensiert man entsprechend der ersten Darstellungsweise Dioxyceton mit Acetaldehyd und Phosphorsäure, so erhält man ein Äthyliden-dioxy-aceton vom Schmp. 161–162° in mäßiger Ausbeute.

Es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß sich bei den dimeren Triosen Acetaldehyd im Gegensatz zum Aceton leichter mit 1.3- als mit 1.2-Glykolen kondensiert.

#### Äthyliden-dioxy-aceton.

Ausbeute nach einigen Wochen 23%. Schmp. nach dem Sublimieren (Badtemperatur 160–180°, 0.15 mm Hg) 161–162°.

4.611 mg Sbst.: 8.745 mg CO<sub>2</sub>, 2.86 mg H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (232). Ber. C 51.7, H 6.9. Gef. C 51.73, H 6.94.

## Benzyliden-glycerinaldehyd (V).

1.8 g Glycerinaldehyd wurden in einer Reibschale mit 2 ccm frisch destilliertem Benzaldehyd unter portionsweisem Zusatz von 2 g Phosphor-pentoxyd einige Zeit kräftig miteinander verrieben. Nach ungefähr 15 Min. wird der orange gefärbte Ansatz von der angesammelten Flüssigkeit durch Abtropfen befreit und mit 10 ccm Wasser kräftig verrieben, filtriert und der Niederschlag so lange mit absol. Alkohol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Die Ausbeute an Benzylidenkörper, welche stark schwankt und sehr gering ist, erreichte in einem Falle 0.55 g (15.4%). Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie reduziert Fehling-sche Lösung nicht und wird durch kochende Alkalilösung nicht angegriffen.

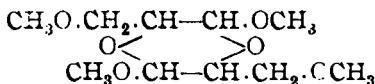
Zur Analyse wurde die Substanz aus Pyridin umkrystallisiert, mit Alkohol gewaschen und bei 0.1 mm Hg 1 Stde. bei 56° getrocknet.

5.060 mg Sbst.: 12.445 mg CO<sub>2</sub>, 2.60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (178). Ber. C 67.41, H 5.62. Gef. C 67.09, H 5.75.

## 3-Methyläther-glycerinaldehyd-methyl-cycloacetal.

Die Substanz wurde ebenso wie die folgende durch Methylierung des freien Cycloacetals des Glycerinaldehyds bzw. des Dioxy-acetons<sup>21)</sup> durch Kochen mit Silberoxyd und Jodmethyl dargestellt. Ausbeute 80% d. Th. Krystallisiert in Blättchen vom Schmp. 99–100° und ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

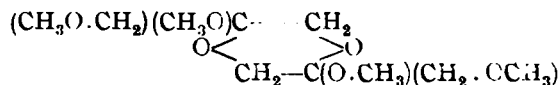


4.991 mg Sbst.: 9.320 mg CO<sub>2</sub>, 3.82 mg H<sub>2</sub>O. — 3.606 mg Sbst.: 14.080 mg AgJ. — Molgew.-Bestimm. in Benzol: M = 51 (100 × 0.1527)/(23.087 × 0.157).

[C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (236). Ber. C 50.85, H 8.50, CH<sub>3</sub>O 52.60, M.-G. 236.

Gef. „ 50.90, „ 8.55, „ 51.60, „ 215.

## 3-Methyläther-dioxy-aceton-methyl-cycloacetal,



Ausbeute bis 90%. Schmp. 59.5–61.5°. In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

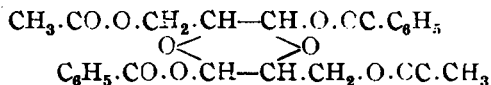
4.661 mg Sbst.: 8.72 mg CO<sub>2</sub>, 3.52 mg H<sub>2</sub>O. — 3.300 mg Sbst.: 13.100 mg AgJ. — Molgew.-Bestimm. in Benzol: M = 51 (100 × 0.2162)/(12.595 × 0.397).

[C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (236). Ber. C 50.85, H 8.50, CH<sub>3</sub>O 52.60, M.-G. 236.

Gef. „ 51.00, „ 8.45, „ 52.50, „ 220.5.

## 1-Benzoyl-3-acetyl-glycerinaldehyd.

0.81 g 3-Acetyl-glycerinaldehyd wurden zu einer eiskalten Lösung von 0.84 g Benzoylchlorid in 4 ccm trockenem Pyridin gegeben und über Nacht aufbewahrt. Nach dem Eingießen des Ansatzes in Wasser und Abfiltrieren der ausgefallenen Substanz wurde diese mit Alkohol verrieben und trocken gesaugt. Ausbeute an Benzoyl-acetyl-glycerinaldehyd: 0.92 g (63.5%). Die Substanz wird durch Umkrystalli-



<sup>21)</sup> loc. cit.

sieren aus absol. Alkohol oder Benzol in schönen Prismen erhalten und schmilzt scharf bei 203.5—204°.

4.604 mg Sbst.: 10.285 mg CO<sub>2</sub>, 2.210 mg H<sub>2</sub>O. — Molgew.-Bestimm. in siedendem Phenetol<sup>23)</sup> (375 mm Hg):  $M = 3.42 (100 \times 0.1566) / (19.34 \times 0.055)$ .

[C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (472.2). Ber. C 61.00, H 5.08, M.-G. 472.2. Gef. C 60.92, H 5.39, M.-G. 503.

#### Monomerer 2,3-Diacetyl-glycerinaldehyd (VI).

15 g Glycerinaldehyd wurden in 11 ccm Acetanhydrid suspendiert und der Ansatz unter sorgfältigem Feuchtigkeits-Ausschluß 7 Stdn. unter Rückfluß in ganz schwachem Sieden erhalten (Bad 140—142°). Schon nach kurzer Zeit tritt Lösung des Aldehyds ein, welche von einer mit der Zeit zunehmenden Braunfärbung begleitet ist. Die Lösung wird über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, dann der fraktionierten Destillation zunächst im Wasserstrahl-, hiernach im Hoch-Vakuum unterworfen.

Es wurden dabei die folgenden Fraktionen aufgefangen:

- |                        |                |                 |          |
|------------------------|----------------|-----------------|----------|
| 1) 20—8 mm Hg,         | —110° Badtemp. | —55° Innentemp. | Vorlauf. |
| 2) 1.6—1 mm Hg,        | 100—165°       | —140°           | 7.6 g    |
| 3) 0.7— mm Hg,         | 170—200°       | 145—180°        | 3.5 g    |
| 4) größerer Rückstand. |                |                 |          |

Die Fraktion 2 wurde nochmals fraktioniert destilliert, wobei folgende Destillate erhalten wurden:

- |                |              |               |        |                           |
|----------------|--------------|---------------|--------|---------------------------|
| 2a) 1 mm Hg,   | 80—100° Bad, | 60—85° innen, | 0.6 g, | $n_D^{20} = 1.4250$       |
| 2b) 0.8 mm Hg, | 100—108°     | 90—96°        | 5.0 g, | $n_D^{20} = 1.4339$ (17%) |
| 2c) 0.8 mm Hg, | 108—130°     | 103—112°      | 0.5 g, | $n_D^{20} = 1.4359$       |

Die Fraktion 2b, eine geruchlose, schwach gelbliche Flüssigkeit von mittlerer Beweglichkeit, welche in der Kälte Fehlingsche Lösung stark reduziert, ist der gesuchte monomere Diacetyl-glycerinaldehyd in analysenreiner Form.

0.2558 g Sbst.: 0.4529 g CO<sub>2</sub>, 0.1372 g H<sub>2</sub>O. — Acetyl-Bestimm. nach Freudenberg. 365.4 mg Sbst. verbraucht. 41.7 ccm  $\frac{1}{16}$ -N. NaOH. — Molgew.-Bestimm. in Benzol:  $M = 51 (100 \times 0.2311) / (14.872 \times 0.457)$ .

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (174). Ber. C 48.3, H 5.7, Acetyl 49.4, M.-G. 174.

Gef. „ 48.3, „ 5.9, „ 49.1, „ 173.8.

### 71. Felix Ehrlich: Über die Chemie des Pektins, II. Mitteil.: Eine typische Reaktion der *d*-Galakturonsäure und des Pektins.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landw. Technologie d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. Januar 1932.)

Die als Hauptbestandteil des Pektins erkannte und daraus kristallisiert gewonnene *d*-Galakturonsäure<sup>1)</sup> zeigt mit vielen anderen Kohlenhydrat-Verbindungen gemeinsam eine Anzahl charakteristischer Reaktionen, die daher nur bedingt zu ihrem Nachweise verwendbar sind. Als carboxylierte Pentose gibt sie eine starke Orcin-Reaktion, sowie deutlich alle anderen Pentosen-Reaktionen. Als Uronsäure liefert sie intensiv die Tollenssche Naphthoresorcin-Probe. Da aber viele Carb-

<sup>23)</sup> Freundlicherweise von Hrn. Dr. Harry Weiss am hiesigen Institut ausgeführt.

<sup>1)</sup> F. Ehrlich u. F. Schubert, B. 62, 1974 [1929].