

Die Gesamt-Ausbeute (Krystallisation I + II + a) betrug durchweg 60—70% d. Th., und bei richtiger Arbeit besteht das Produkt direkt aus $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5 H_2O$.

Nur sicherheitshalber ist jede Krystallisation schließlich auf Brom zu prüfen; ein positiver Ausfall der Reaktion beweist lediglich, daß nicht genügend ausgewaschen wurde; jedoch ist solcher Fehler leicht zu korrigieren; Anröhren einer derartigen Salzfraktion mit 50-proz. Alkohol, 1—2-stdg. Stehenlassen (unter Schutz vor Verdunstung), abermaliges Absaugen und Waschen mit 50-proz. Alkohol führt rasch zu reinem Präparat.

Für die analoge Verarbeitung anderer Aldosen werden natürlich andere Zahlen-Verhältnisse betr. Verdampfung und Alkohol-Menge in Geltung kommen; die Ermittlung dieser Zahlen wird aber keine Schwierigkeit machen, wobei meine obigen Angaben als Muster dienen können⁵⁾.

Für die freundliche Überlassung von *d*-Galaktose bin ich Hrn. Prof. W. Schoellen und der Fabrik Schering-Kahlbaum zu Dank verpflichtet.

245. H. Kili an i: Einwirkung von Cyankalium auf mannozucker-saures Kalium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 4. Juli 1932.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ hatte ich den Verlauf obiger Reaktion dargestellt durch die Gleichung: $C_6H_{10}O_8 - H_2 + H \dots CO_2H = C_7H_{10}O_{10}$ (drei-basisch), wonach die erste Phase des Vorganges bestände im Austritt von 2 Wasserstoff-Atomen; bezüglich der Formel $C_7H_{10}O_{10}$ des Endproduktes stützte ich mich dabei auf die Analysen eines basischen Kupfer-, eines sauren Calcium- und eines ebensolchen Zink-Salzes, welche sämtlich gut krystallisierten. Das Calcium-, sowie das Zink-Salz habe ich nun in jüngster Zeit nochmals dargestellt, besonders sorgfältig gereinigt, bei 100° getrocknet und mehreren Mikro-analytikern zur C- und H-Bestimmung übermittelt, während ich die Metall-Bestimmungen selbst ausführte. Überraschenderweise zeigten aber die bei mir einlaufenden Analysen-Zahlen für C und H ganz wesentliche Abweichungen untereinander, und der Versuch, daraus eine irgendwie brauchbare Formel für die dreibasische Säure abzuleiten, scheiterte vollständig. Dann sandte ich den gleichen Analytikern die luft-trocknen Salze: Jetzt wurden übereinstimmende Prozent-Zahlen gefunden, und eine völlige Klärung des Sachverhaltes ergab sich, als einer der Analytiker (der überdies „ehrenamtlich“ die Aufgabe übernommen hatte) von selbst auf die glückliche Idee kam, neben den C- und H-Bestimmungen auch Krystallwasser-Bestimmungen im Hoch-Vakuum auszuführen mit dem Gesamt-Ergebnis:

⁵⁾ Anm. bei der Korrektur: Die Arbeit von Bernhauer u. Irrgang, Biochem. Ztschr. 249, 217 [1932], betr. *d*-Mannose → Mannonsäure gelangte erst am 6. Juli zu meiner Kenntnis; die dortige „Aufarbeitung“ dürfte noch Verbesserungsfähig sein.

¹⁾ B. 61, 1158 [1928], 64, 2018 [1931], hier Darstellung von Calcium- und Zink-Salz.

Die Formel der drei-basischen Säure ist nicht $C_7H_{10}O_{10}$, sondern $C_7H_{10}O_9$.

I. Calcium-Salz: 9.54 mg luft-tr. Sbst.: 8.9 mg CO_2 , 3.61 mg H_2O , 1.64 mg CaO .

$C_7H_{10}O_9Ca$ (330.18). Ber. C 25.44, H 4.27, Ca 12.14.

Gef. „, 25.44, „, 4.23, „, 12.28.

12.175 mg luft-tr. Sbst. im Vakuum über P_2O_5 bei 100° : 2.66 mg H_2O . — 53.11 mg Sbst. (ebenso): 11.66 mg H_2O .

$C_7H_6O_8Ca + 4H_2O$. Ber. H_2O 21.82. Gef. H_2O 21.85, 21.95.

9.515 mg (bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getr.) Sbst.: 11.43 mg CO_2 , 2.15 mg H_2O , 2.09 mg CaO . — 6.31 mg der gleichen Sbst.: 1.383 mg CaO .

$C_7H_6O_8Ca$ (258.12). Ber. C 32.54, H 2.34, Ca 15.52.

Gef. „, 32.76, „, 2.53, „, 15.70, 15.66.

II. Zink-Salz: 6.78 mg luft-tr. Sbst.: 6.17 mg CO_2 , 2.17 mg H_2O , 1.66 mg ZnO .

$C_7H_{10}O_9Zn$ (337.47). Ber. C 24.89, H 3.58, Zn 19.38.

Gef. „, 24.82, „, 3.58, „, 19.67.

14.11 mg luft-tr. Sbst. (3 Std. bei 100° und 3 Std. im Vakuum über P_2O_5 bei 110°): 2.25 mg H_2O . — 73.84 mg Sbst. ebenso 11.85 mg H_2O .

$C_7H_6O_8Zn + 3H_2O$. Ber. H_2O 16.02. Gef. H_2O 15.95, 16.05.

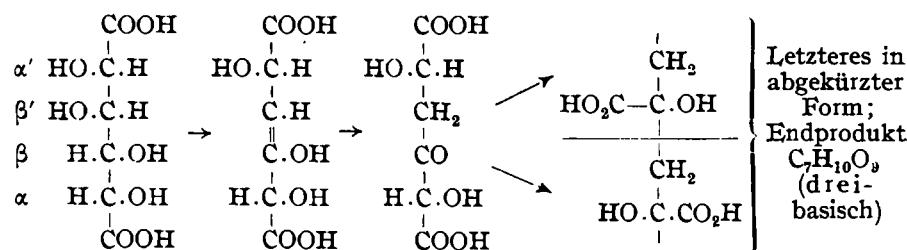
11.86 mg (bei 110° im Vakuum getr.) Sbst.: 12.91 mg CO_2 , 2.4 mg H_2O , 3.45 mg ZnO . — 5.515 mg getr. Sbst.: 1.593 mg ZnO .

$C_7H_6O_8Zn$ (283.42). Ber. C 29.64, H 2.13, Zn 23.07.

Gef. „, 29.69, „, 2.26, „, 23.37, 23.21.

Diese beiden Salze sind also zweifellos abzuleiten von einer Säure $C_7H_6O_8$; da aber gemäß früherer Mitteilung die gleiche Säure nach völliger Sättigung mit Alkali auf Zusatz von $CaCl_2$ ein anderes Calciumsalz liefert, welches auf $7C\ 1\frac{1}{2}Ca$ enthält, sind die oben analysierten Salze $C_7H_6O_8Ca$ und $C_7H_6O_8Zn$ zugleich als Monolactone aufzufassen, und folglich hat die eigentliche dreibasische Säure die Formel $C_7H_{10}O_9$.

Mit dieser Feststellung war aber zugleich der Schlüssel gegeben zur Aufklärung der ganzen Cyankalium-Reaktion: Aus den Mannozuckersäuren wird in erster Linie nicht H_2 , sondern H_2O abgespalten, hierbei ist es gleichgültig, ob das erforderliche OH vom β - oder vom β' -Kohlenstoff weggenommen wird; dann folgt Erlenmeyersche Umlagerung²⁾ unter Bildung eines Keton, welches Cyankalium an sich bindet, so daß schließlich bei der Hydrolyse eine drei-basische Säure entsteht:



Vermutlich beruht ganz allgemein die Labilität der beiden Mannozuckersäuren beim Zusammentreffen mit Alkali auf dieser Keton-Bildung.

²⁾ B. 18, 309 [1880].

Das Calcium- und das Zink-Salz, deren Analysen oben mitgeteilt wurden, stammen von der Säure, welche ich 1. c. als „Säure I“ bezeichnet habe; aus deren Mutterlauge gewann ich kürzlich eine gut krystallisierende „Säure II“, deren nähere Untersuchung mich noch beschäftigt. Ferner ist noch aufzuklären die früher beobachtete, bisher rätselhafte Abspaltung von CO_2 beim Kochen von „Säure I + II“ in 50-proz. wäßriger Lösung; wenn diese Kohlensäure-Entwicklung wirklich als Haupt-Reaktion zu gelten hat, und wenn meine obige theoretische Erklärung richtig ist, dann sollte eines der Endprodukte von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ identisch sein mit derjenigen Trioxypalmitinsäure, welche Nef³⁾ unter dem Namen „ β -d-Dextro-metasaccharonsäure“ beschrieben hat.

**246. Alfred Rieche und Richard Meister:
Über Perparaldehyd (IX. Mitteil. über Alkylperoxyde).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

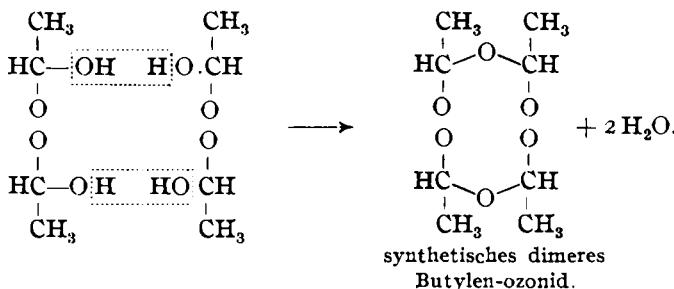
(Eingegangen am 1. Juli 1932.)

Von Aldehyden und Ketonen leiten sich verschiedene Peroxyde ab, die als Alkylidenperoxyde bezeichnet wurden¹⁾. Solche Alkylidenperoxyde konnten bisher nur in mehrfach-molekularer Form dargestellt werden. Alkylidenperoxyde sind ähnlich gebaut wie cyclische, mehrfachmolekulare Aldehyde, nur daß die Sauerstoffatome ganz oder teilweise durch Peroxyd-Gruppen ersetzt sind. Der einfachste bis jetzt bekannte Vertreter der Alkylidenper-

oxyde ist das Äthylidenperoxyd, $\left[\text{CH}_3 \text{C} \begin{array}{c} \text{OO-} \\ \text{---} \end{array} \text{H} \right]_x$.

Gemischte aldehydisch-peroxydische Verbindungen dieses Typs sind auch die einfach- und mehrfachmolekularen Ozonide. Durch Wasserabspaltung aus Di-oxyäthyl-peroxyd konnten wir weitere, bisher noch unbekannte Alkylidenperoxyde gewinnen.

Einwirkung von Phosphorpentooxyd auf Di-oxyäthyl-peroxyd:
Bei der Einwirkung von Phosphorpentooxyd auf eine ätherische Lösung von Di-oxyäthyl-peroxyd hinterbleibt nach dem Abdunsten des Äthers bei Zimmer-Temperatur ein peroxydisches Acetal, dessen Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf dimeres Butylen-ozonid stimmen:



³⁾ A. 376, 102 [1910].

¹⁾ Rieche u. Meister, B. 64, 2335 [1931].