

extrahiert. So erhält man mit 80% d. Th. Ausbeute Di-*p*-chlorphenylquecksilber; Schmp. nach dem Umlösen aus Aceton 242° (Hein, Wagler, Retter<sup>16</sup>): 242°.

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Diphenylstannon im alkalischen Medium:** Beim Kochen von 3.13 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5 \cdot HgCl$  mit einer Lösung von 1.72 g (0.005 Mol.)  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  in 40 ccm Alkohol tritt keine Reaktion ein. Fügt man jedoch 5 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge hinzu und erhitzt bis zum Sieden, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung 3.5 g (quantitative Ausbeute) Diphenylquecksilber (Schmp. 125°).

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Phenyl-stannonsäure im alkalischen Medium:** Beim Kochen von  $C_6H_5 \cdot HgCl$  mit einer alkohol. Lösung von  $C_6H_5 \cdot SnCl_3$  bleibt das Phenyl-quecksilberchlorid unverändert. Erhitzt man jedoch 3.13 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5 \cdot HgCl$  mit einer Lösung von 3.03 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5 \cdot SnCl_3$  in 30 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge bis zum Sieden, so erhält man 3.3 g (93% d. Th.) Diphenylquecksilber (Schmp. 125°).

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Phenyl-arsenoxyd im alkalischen Medium:** Zu 0.6 g  $C_6H_5 \cdot HgCl$  (0.002 Mol.) in 5 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge wurde eine Lösung von 0.34 g (0.002 Mol.)  $C_6H_5 \cdot AsO$  in 5 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge hinzugeossen und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt. Der umgelöste Niederschlag gibt 0.4 g Diphenylquecksilber (56% d. Th.) vom Schmp. 125°.

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Phenyl-stibinoxyd im alkalischen Medium:** Zu 0.8 g (0.0025 Mol.)  $C_6H_5 \cdot HgCl$ , die mit 10 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge und 10 ccm Alkohol vermischt und bis zum Sieden erhitzt worden waren, gab man auf einmal 0.6 g (0.0025 Mol.)  $C_6H_5 \cdot SbO$  hinzu. Es trat für einen Augenblick Auflösung ein, dann aber schied sich sofort ein charakteristischer, nadelförmiger Niederschlag von Diphenylquecksilber (Schmp. 125°) ab. Ausbeute 80% d. Th.

## 65. Heinz Ohle, Heinz Erlbach und Herbert Carls: *d*-Gluco-saccharosonsäure, ein Isomeres der Ascorbinsäure, I. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 24. Januar 1934.)

Ohle und Wolter<sup>1)</sup> hatten früher beobachtet, daß bei der Verseifung des Methylesters der Glucosonsäure (2-Keto-gluconsäure) mit Natriumcarbonat eine anomale Drehungsänderung stattfindet. Die systematische Untersuchung dieser Reaktion hat nun ergeben, daß, neben der normalen Verseifung, eine z. Umwandlung einhergeht, die zu einer neuen Säure der Formel  $C_6H_8O_6$  führt. Diese ist der etwa zur gleichen Zeit von Szent Györgyi entdeckten Ascorbinsäure (Vitamin C) isomer und außerordentlich ähnlich. Da sie unter ganz analogen Bedingungen gebildet wird wie die Saccharinsäuren aus den Hexosen, hatten wir zunächst eine verzweigte C-Kette vermutet<sup>2)</sup> und ihr den Namen Saccharosonsäure gegeben,

<sup>16</sup>) Hein, Wagler, Retter, B. 58, 1499 [1925].

<sup>1)</sup> B. 63, 852 [1930].

<sup>2)</sup> vergl. Angew. Chem. 45, 709 [1932].

der gleichzeitig ihre Beziehungen zur Gruppe der Osonsäuren zum Ausdruck bringen sollte. Das Studium der Phenylendiamin-Verbindungen hat dann aber gezeigt, daß die Säure doch linear gebaut ist<sup>3)</sup>. Danach kommen für die Gluco-saccharonsäure die gleichen Strukturformeln in Betracht, die auch für die Ascorbinsäure diskutiert werden. Wir können uns auf Grund unserer in letzter Zeit gesammelten Erfahrungen noch für keine dieser Formeln endgültig entscheiden.

In wäßriger Lösung erfolgt die Bildung der Saccharosonsäure in optimaler Ausbeute, wenn man die Ester der Glucosonsäure durch langsamem Zusatz von Alkalien verseift, derart, daß die Reaktion der Flüssigkeit gegen Neutralrot neutral erscheint. Um eine genügend schnelle Umsetzung zu erzielen, arbeitet man zweckmäßig bei 60—70°. Besser zum Ziele gelangt man nach dem Puffer-Prinzip, indem man als Alkali die Salze schwacher Säuren verwendet, z. B. Carbonate oder Phosphate, sowie schwache tertiäre Basen (Pyridin). Präparativ am besten geeignet ist NaHCO<sub>3</sub>, einerseits weil dadurch keine fremde Säure eingeführt wird, andererseits, weil die Trennung von Glucosonsäure und Gluco-saccharonsäure nur über die Na-Salze glatt verläuft<sup>4)</sup>.

Zur Bestimmung des Umfanges der Saccharosonsäure-Bildung bedient man sich vorteilhaft der Jod-Titration, da diese Säure, ebenso wie die Ascorbinsäure in saurer Lösung die äquimolekulare Menge Jod reduziert. Mittels dieser Methode läßt sich feststellen, daß weder die Salze der Glucosonsäure durch Behandlung mit Alkali, noch die freie Glucosonsäure durch Aufbewahren oder Kochen ihrer wäßrigen Lösung in Saccharosonsäure übergeht. Die Reaktion ist beschränkt auf ihre Ester und ihr Lacton. Darauf mag es zurückzuführen sein, daß bei der Neutralisation erhitzter wäßriger Glucosonsäure-Lösungen nach der Neutralisation stets ein geringes Reduktionsvermögen gegen Jod auftritt. Da bisher die Isolierung eines Lactons der Glucosonsäure noch nicht gelungen ist, konnte nur das Verhalten des Triacetyl-glucosonsäure-lactons von Ohle und Wolter geprüft werden. Die Ausbeute an Saccharosonsäure ist jedoch bei der Umsetzung mit Natriumbicarbonat in wäßrig-alkohol. Lösung sehr gering, weil offenbar die Öffnung des Lactonringes wesentlich rascher erfolgt als die Abspaltung der Acetylgruppen. Sehr viel größere Mengen an Saccharosonsäure liefert dieses Triacetat bei der Natriummethylat-Methode, auf die wir weiter unten zurückkommen.

Für die Beurteilung des Reaktions-Mechanismus ist ferner wichtig, daß Pyridin nur in wäßriger Lösung die Bildung der neuen Säure katalysiert. Sie entsteht nicht in absolutem Pyridin oder in Pyridin-Alkohol-Gemischen. Auch bei der Umsetzung des Glucosonsäure-esters mit o-Phenyldiamin in wäßriger oder alkohol. Lösung läßt sich ihre Bildung nicht nachweisen. In beiden Fällen erhält man in gleich guter Ausbeute das von der Glucosonsäure abgeleitete Oxy-chinoxalin-Derivat<sup>5)</sup>. Berücksichtigt man ferner, daß der Methylester der Glucosonsäure als pyroide Modifikation vorliegt, so kommt man zu der Auffassung, daß die Saccharosonsäure-Bildung über die Keton-Modifikation des Glucosonsäure-esters verläuft. Wird diese, z. B. durch o-Phenyldiamin, abgefangen, so muß zwangsläufig jene ausbleiben.

<sup>3)</sup> Angew. Chem. **46**, 399 [1933].

<sup>4)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. O 20320 IVa/120.

<sup>5)</sup> vergl. B. **67**, 155 [1934].

Um weitere Anhaltspunkte für den Reaktions-Verlauf zu finden, haben wir auch die Einwirkung von Na-Methylat studiert, eine einheitliche Substanz ließ sich indessen nicht fassen. Die Zusammensetzung des in Methanol löslichen Anteils paßt auf das Natriumsalz des Endiols des Esters, doch findet man bei der Methoxyl-Bestimmung aus noch unbekannten Gründen viel zu wenig Methoxyl; das unlösliche Pulver enthält gleichfalls Methoxyl, aber viel mehr Natrium als jenem Endiol-Salz oder saccharosensaurem Na entspricht. Beide Produkte lösen sich in Wasser unter erheblicher Wärme-Entwicklung mit anfangs alkalischer, aber bald neutral werdender Reaktion und liefern saccharosonaures Natrium<sup>6)</sup>. Man kann diese Beobachtungen deuten als den Übergang eines Enolats in das Salz einer Carbonsäure oder des Salzes eines Orthocarbonsäure-diesters in das Salz eines stark sauren Ester-Enolats.

Ganz ähnlich verläuft die Verseifung des Triacetyl-glucosonsäure-lactons mit Natriummethylat. Die Acetylgruppen werden katalytisch nach Zemplén abgespalten, und das entstehende Lacton geht wenigstens zu 50 % in Saccharosonsäure über.

Die nach diesem Verfahren erhältliche Gluco-saccharosäure ist identisch mit der von Maurer und Schiedt<sup>7)</sup> mittels einer Modifikation der letztgenannten Arbeitsweise unabhängig von uns dargestellten Säure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Wie bereits in jener Arbeit erwähnt, kommt die nahe Verwandtschaft von Ascorbinsäure und Saccharosäure auch darin zum Ausdruck, daß unsere Säure nach Versuchen, die Hr. v. Euler mit unseren Präparaten ausgeführt hat, und die inzwischen von Dalmer und Möll<sup>8)</sup> bestätigt worden sind, anti-skorbutisch wirkt.

Die Konstitutions-Aufklärung der Saccharosäure stößt auf große Schwierigkeiten. Fast sämtliche Reaktionen, besonders die, welche bei der Ascorbinsäure eine relativ schnelle Lösung des Problems ermöglicht haben, versagen bei der Saccharosäure. Weder die Säure, noch ihre Salze geben bei der Acetylierung krystallisierte Produkte. Die Veresterung mit Methyl- oder Äthylalkohol verlief bisher ergebnislos; die Methylierung mit Diazo-methan gab nur einen Sirup, wie auch Maurer und Schiedt festgestellt haben, der sich weder in ein krystallisiertes Acetat, noch in einen Aceton-Körper überführen ließ. Ebensowenig gab die freie Säure ein Tri-tylderivat oder ein Aceton-Kondensationsprodukt. Wir nehmen daher an, daß die OH-Gruppe 5 durch ein ringförmig gebundenes Sauerstoffatom ersetzt ist.

Gegen stark verdünnte Säuren ist die Saccharosäure auffallend beständig. Erst beim Kochen mit 5-n. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spaltet sie langsam CO<sub>2</sub> ab, in 2 Stdn. etwa 80 % eines Mols, unter gleichzeitiger Bildung von Furfurol. Die Drehung des Natriumsalzes schwankte bei verschiedenen Präparaten zwischen 94° und 100° und wird, ebenso wie bei der Ascorbinsäure, durch Alkali stark erhöht. Das Drehungs-Maximum wird in n-NaOH mit +150° erreicht. Das Reduktions-Vermögen gegen Jod nimmt beim Aufbewahren dieser Lösungen bei 20° allmählich ab und verschwindet schließlich ganz. Mit der Untersuchung der dabei stattfindenden Vorgänge sind wir noch beschäftigt.

<sup>6)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. Anmeld. O 20666 IVa/120.

<sup>7)</sup> B. 66, 1054 [1933].

<sup>8)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 222, 116 [1934].

Die Säure gibt ein gut krystallisiertes Brucin-Salz und ein charakteristisches, sehr schwer lösliches Cinchonin-Salz. Ihr Pb-Salz,  $C_6H_6O_6Pb$ , ist amorph und gegen Wärme sehr empfindlich.

Die katalytische Reduktion mit Pd auf  $BaSO_4$  versagte bei der freien Säure in wäßriger Lösung oder Eisessig, sowie bei wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes. Die Oxydation mit  $H_2O_2$  oder  $KMnO_4$  verläuft im Gegensatz zur Oxydation mit Jod oder Chinon unspezifisch, d. h. nach Anwendung einer einem Atom O entsprechenden Menge des Oxydationsmittels ist noch ein sehr erhebliches Jod-Reduktionsvermögen vorhanden. Während in saurer Lösung nur 1 Mol Jod verbraucht wird, reagieren in alkalischer Lösung 2 Mole  $NaOJ$ , wenn man die Bedingungen der Willstätter-Schudel-Goebel-Titration inne hält. Das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung ist dann völlig verschwunden. Nimmt man die Oxydation in höheren Konzentrationen vor, so wird erheblich weniger Hypojodit verbraucht, und man erhält nur etwa 40 % eines Mols Oxalsäure. Bei der Oxydation mit  $Ag_2O$ , die in konz. Lösung sehr stürmisch verläuft, entstehen 2 Mole  $CO_2$ , Oxalsäure, Glykolsäure und Essigsäure, sowie geringe Mengen einer nicht reduzierenden, aber noch optisch aktiven Substanz, die bisher nicht isoliert werden konnte. Die ersten sicheren Rückschlüsse auf die Konstitution der Saccharosonsäure ermöglichte das Studium der Verbindungen mit o-Phenyldiamin, über die wir in der zweiten Abhandlung berichten werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Bereitstellung der Mittel für diese Untersuchung, sowie für Gewährung eines Stipendiums, welches Hr. Dr. Erlbach die Mitarbeit ermöglichte.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Bildungs-Bedingungen der d-Gluco-saccharosonsäure.

Die Ausbeute an Gluco-saccharosonsäure wurde entweder durch die Jod-Reduktion oder durch die optische Drehung bestimmt. Dabei wurde für das saccharosonsaure Natrium  $[\alpha]_D^{20} = +97^\circ$ , für glucosonsaures Natrium  $-81.50^\circ$  (ber. auf wasser-freies Salz) zugrunde gelegt. Die durch Jod-Titration und Drehung ermittelten Ausbeuten stimmten meist gut überein, größere Abweichungen dürften auf die oben erwähnten Schwankungen der spez. Drehung des gluco-saccharosonsauren Natriums zurückzuführen sein. Die Ergebnisse sind in der Tabelle auf S. 328 zusammengestellt.

#### Umsetzung mit Natriummethylat.

i) 104 g fein gepulverter Methylester wurden mit 1 l absol. Methanol, das 11.5 g Na enthielt, etwa 1 Stde. unter ständigem Umschwenken auf 50–55° erwärmt, bis alle weißen Krystalle verschwunden waren. Das abgeschiedene bräunlichgelbe, krystallinische Salz wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgesaugt, mit absol. Methanol gewaschen und im Exsiccator getrocknet.  $[\alpha]_D^{20} = +66.85^\circ$  (Wasser; c = 1.556). 0.1021 g Sbst.: 6.95 ccm  $n_{10}$ -Jod, entspr. 73.5 % saccharosensaurem Natrium.

0.2113 g Sbst. (bei 100°, 20 mm,  $P_2O_5$ ): 0.0258 g Gewichtsverlust = 12.21 %. — 0.2109 g Sbst.: 0.0764 g  $Na_2SO_4$  = 11.74 % Na. — 48.8 mm Sbst.: 7.60 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat-Lösg. (f = 1.0225) = 8.23 %  $OCH_3$ .

Tabelle I.

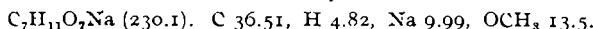
Versuch	Glucoson-säure-Derivat	Alkali	Temp.	$[\alpha]_D$	Saccha-ros-on-säure	Bemerkungen
1	Methyl-ester	NaOH, 1 Äquiv.	0°	—74.2°	4%	Lauge auf einmal zugegeben
2	„	NaOH, 1 Äquiv.	50°	—36.1°	25%	Lauge zugetropft mit Phenolphthalein als Indicator, Lösung stets schwach rot, $\text{pH} \sim 8$
3	„	NaOH, 1 Äquiv.	50°	—21.3°	33.7%	Wie 2. Neutralrot als Indicator, Lösung bräunlich, $\text{pH} \sim 7$
4	„	NaHCO <sub>3</sub> , 1 Äquiv.	60°	+13.5°	53.3%	NaHCO <sub>3</sub> portionsweise zugesetzt
5	„	KHCO <sub>3</sub> , 1 Äquiv.	60°	+18.1°	—	—
6	„	CaCO <sub>3</sub> , 1 Äquiv.	90°	+27.6°	—	Erwärmst bis zur Lösung des CaCO <sub>3</sub>
7	„	BaCO <sub>3</sub> , 1 Äquiv.	90°	+27.3°	—	Wie 6
8	„	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 1 Mol	90°	+30.7°	63%	Ganze Menge auf einmal zugesetzt
9	Natriumsalz	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 1 Mol	90°	—	0.0	—
10	Methyl-ester	—	20°	—58.7°	9%	Durch Kochen mit Wasser (2 Stdn.) verseift, kalt neutralisiert
11	Säure	—	100°	—	0.0	In Wasser 1 Stde. gekocht
12	„	—	100°	—	2.75%	Wässrige Lösg. 1 Stde. gekocht, kalt neutralisiert
13	Methyl-ester	Pyridin + Wasser 1:1	100°	—	70%	—

Für das Natriumsalz des Glucosonsäure-methylesters, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>Na (230.1), berechnet man 9.99 % Na und 13.5 % OCH<sub>3</sub>. Dieses Salz kann also nicht vorliegen, ebensowenig wasserfreies, gluco-saccharosonaures Natrium. Aus der alkohol. Lösung fielen auf Zusatz von 50 ccm Wasser 67 g 94.6-proz. saccharosonaures Natrium. Durch Eindampfen der Mutterlauge wurden noch 2 g einer Substanz von  $[\alpha]_D^{21} = -73.35^\circ$  gewonnen, die nicht mit Jod reagierte, also entweder glucosonaures Natrium oder unveränderten Ester darstellte.

2) 36 g Ester wurden mit 1 Mol Na-Methylat in 300 ccm absol. Methanol 2 Stdn. gekocht. Am nächsten Morgen engten wir die Methanol-Lösung stark ein, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag abschied, und fällten die Mutterlaugen mit absol. Äther. Beide Niederschläge hatten annähernd die gleiche Zusammensetzung.  $[\alpha]_D^{23} = +82.84^\circ$  (Wasser; c = 2.04).

0.1339 g Sbst. (bei 100°, 20 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 13.4 mg = 10.0 % Gew.-Verlust. Die getrocknete Substanz zeigte  $[\alpha]_D^{25} = +87.14^\circ$  (Wasser; c = 1.205). — 0.0964 g getrocknet. Sbst. verbrauch. 8.6 ccm n/10-Jodlösg. = 96.4 % saccharosonaures Natrium. — 23 mg Sbst. 1.74 ccm n/10-Thiosulfat-Lösg. = 3.91 % OCH<sub>3</sub>. — 0.2138 g Sbst.: 0.0646 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

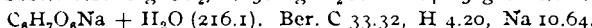
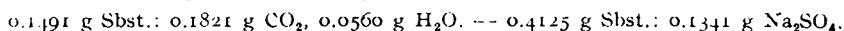
= 9.56 % Na. — 0.1299 g Sbst.: 0.1726 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O = 36.22 % C, 4.88 % H; ber. für das Na-Salz des Glucosonsäure-methylesters:



Das in Methanol unlösliche, bräunliche Harz lieferte mit Wasser 18 g gluco-saccharosensaures Natrium von 96.0 % Reinheit.

### Präparative Darstellung der Gluco-saccharosonsäure.

Zur Gewinnung größerer Mengen Gluco-saccharosonsäure bzw. ihres Natriumsalzes empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 208 g Glucosonsäure-methylester in 416 ccm Wasser von 70—80° fügt man in Portionen von 2—3 g 84 g NaHCO<sub>3</sub>, wobei man mit der Zugabe einer neuen Portion so lange wartet, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet ist. Dauer etwa 2 Stdn. Aus der gegebenenfalls heiß filtrierten Lösung krystallisieren beim Abkühlen auf 0° 120—140 g gluco-saccharosensaures Natrium. Durch Einengen auf 200 ccm im Vakuum erhält man noch eine weniger reine Fraktion, so daß die Gesamt-ausbeute an Rohprodukt (Reinheitsgrad 95 %) im besten Falle bis zu 70 % d. Th. betragen kann. Durch 1-maliges Umkristallisieren aus 2 Tln. Wasser von 100° erhielt man derbe Prismen von 99.5 % Reinheit. Den in den Mutterlaugen verbleibenden Rest gewinnt man durch Fällung mit dem gleichen Volumen Alkohol, woraus sich das Salz in feinen Nadeln oder ganz dünnen Prismen absetzt. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100°/20 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht entweicht.



Gef. .. 33.31, .. 4.20, .. 10.53.

Aus den eingeengten Mutterlaugen des Rohproduktes fallen auf Zusatz von 400 ccm Alkohol noch etwa 40 g 80—90-proz. glucosensaures Natrium aus, das sich durch Umkristallisieren nicht von dem beigemischten saccharosensauren Natrium trennen läßt. Dagegen liefert es in relativ guter Ausbeute Glucosonsäure-methylester.

Die spez. Drehung des Natriumsalzes der Gluco-saccharosonsäure schwankte trotz gleichen Jod-Reduktionsvermögens bei Präparaten verschiedener Darstellung zwischen +94° bis +100°. Der höchste Drehwert ist praktisch identisch mit dem des l-ascorbinsauren Natriums, doch liegt dieses nicht vor. Diese Schwankungen werden nicht bedingt durch eine Abhängigkeit der spez. Drehung von der Konzentration, sondern durch geringe Änderungen im pH der Lösungen, denn 1) dreht die freie Säure in Wasser negativ, und 2) wird durch geringe Zusätze von NaOH die Drehung des Natriumsalzes deutlich nach rechts verschoben. Die Präparate von dem obigen Drehungs-Bereich reagieren in wäßriger Lösung gegen Lackmus praktisch neutral, die Drehungs-Schwankungen dürften daher nicht auf einer hydrolytischen Dissoziation des Mononatriumsalzes beruhen, sondern wahrscheinlich auf der Bildung eines Dinatriumsalzes. In der wäßrigen Lösung des Mononatriumsalzes besteht offenbar ein Gleichgewicht zwischen zwei oder vielleicht auch mehreren Formen der Gluco-saccharosonsäure, das sich so rasch einstellt, daß eine Mutarotation nicht zu beobachten ist, und durch geringe Änderungen im pH merklich verschoben wird. Diese Auffassung wird nahe gelegt durch unsere Beobachtungen bei der Dehydrierung der Säure und ihrer Salze mit Chinon und die Reaktionen der Dehydrierungsprodukte mit o-Phenyldiamin und Phenyl-hydrazin.

Die folgenden Zahlen geben die Abhängigkeit der spezifischen Drehungen von der OH-Ionen-Konzentration wieder:

$$\begin{aligned}\alpha_D^{25} &= +98.25^\circ, \text{ Wasser}; c = 2.025. \\ &= +99.30^\circ, n_{/200}\text{-NaOH}; c = 2.014. \\ &= +105^\circ, n_{/100}\text{-NaOH}; c = 2.037. \\ &= +139.1^\circ, n_{/10}\text{-NaOH}; c = 0.2031. \\ &= +143.8^\circ, n_{/2}\text{-NaOH}; c = 0.2037. \\ &= +148.6^\circ, n\text{-NaOH}; c = 0.2019. \\ &= +147.5^\circ, 2-n\text{-NaOH}; c = 2.035.\end{aligned}$$

Die ersten 3 Lösungen blieben beim Aufbewahren farblos, die anderen färbten sich in steigendem Maße braun. Die 3 letzten Lösungen reduzierten nach 3 Tagen Jod nicht mehr.

Die Salze reduzieren Fehlingsche Lösung und  $\text{AgNO}_3$  bereits in der Kälte. Sie verbrauchen 1 Mol Jod, jedoch ist die Entfärbung gegen Schluß der Titration nicht schnell, dagegen scharf bei der Titration der freien Säure. Die Gegenwart von zu viel Mineralsäure wirkt gegen Ende der Titration wieder verzögernd. Bei der Jod-Titration in alkalischer Lösung unter den Bedingungen von Goebel werden 2 Mole Hypojodit reduziert.

1) 0.1087 g Na-Salz verbrauch. 19.20 ccm  $n_{/10}$ -Jodlösung, ber. 20.15 ccm. — 2) 0.1080 g Na-Salz in 10 ccm Wasser + 5 ccm  $n_{/10}$ -HCl verbrauch. 10.0 ccm  $n_{/10}$ -Jodlösung. Nach Zugabe von weiteren 20 ccm  $n_{/10}$ -Jodlösung und langsamem Zutropfen von 50 ccm  $n_{/10}$ -NaOH wurden nochmals 10.5 ccm  $n_{/10}$ -Jodlösung verbraucht. Die Lösung zeigte dann eine geringe Linksdrehung und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht mehr.

Nimmt man die Oxydation mit alkalischer Jodlösung bei höheren Konzentrationen vor, so wird erheblich weniger als 2 Mole Jod verbraucht, und die anfallenden Lösungen reduzieren noch Fehlings Reagens.

3) 2.2 g saccharosensaures Natrium (95-proz.) wurden zunächst in 20 ccm Wasser + 20 ccm  $n$ -HCl gelöst und mit 2.5 g Jod (1 Mol) oxydiert. Nach Auflösung des Halogens setzten wir nochmals 2.5 g Jod zu und ließen langsam 100 ccm  $n$ -NaOH zufließen. Nach 20-stdg. Aufbewahren bei  $20^\circ$  säuersten wir mit Essigsäure an, vertrieben den Jod-Überschuß im Vakuum mit Wasserdampf und füllten die jodfreie Lösung mit  $\text{CaCl}_2$ . Nach Umfällen des rohen Oxalats wurden 0.5959 g erhalten, die auf Grund der Titration mit  $\text{KMnO}_4$  0.3457 g Oxalsäure = 39.7 % eines Mols enthielten. — 4) 2.2 g saccharosensaures Natrium (95-proz.) wurden in 20 ccm Wasser + 75 ccm  $n$ -NaOH gelöst, mit 5.0 g Jod versetzt und 20 Stdn. bei  $20^\circ$  aufbewahrt. Die Aufarbeitung (wie unter 3)) gab 0.6693 g Ca-Oxalat = 0.3914 g Oxalsäure = 44.95 % eines Mols.

Die Ausbeute an Oxalsäure ist also unter beiden Bedingungen nicht wesentlich verschieden, trotzdem im Versuch 3) die Anfangs-Oxydation in saurer Lösung, beim Versuch 4 in stark alkalischer Lösung erfolgte. In beiden Fällen bleibt sie aber weit hinter der Oxalsäure-Ausbeute zurück, die man erwarten sollte, wenn die Saccharosensäure über 2,3-Diketo-gluconsäure zwischen den C-Atomen 2 und 3 aufgespalten werden würde.

Das Reduktionsvermögen gegen Fehlings Reagens ist erheblich geringer als das der Glucose und etwa ebensogroß wie das der Glucosonsäure.

0.1044 g Na-Salz verbrauch. 17.70 ccm  $n_{/10}$ - $\text{KMnO}_4$ -Lösung (Mittel aus 2 Bestimmungen) = 112.6 mg Cu = 60 mg Glucose. Spez. Reduktionsvermögen also = 57.5 %. Mol-Reduktionsvermögen = 69 %. Das der Glucosonsäure beträgt 71 % (vergl. Ohle und Wolter, I. c. 1).

Zur Darstellung der freien Säure ist folgende Vorschrift zu empfehlen: Eine Lösung von 21.6 g Natriumsalz in 20 ccm 5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dampft man im Vakuum ein und extrahiert den Rückstand 2-mal mit je 110 ccm absol.

Alkohol. Daraus krystallisieren 80 % d. Th. der Säure in dünnen Nadeln vom Schmp. 166°.

$[\alpha]_D^{19} = -18.5^0$  (Wasser; c = 5.897);  $[\alpha]_D^{20} = +7.66^0$  (Aceton; c = 1.632). Maurer und Schiedt gaben an: Schmp. 168° (aus Wasser krystallisiert) und  $[\alpha]_D = -16.3^0$  (Wasser; c = 2.452). Die Ascorbinsäure hat den Schmp. 190—191° und  $[\alpha]_D = +24^0$  (Wasser)<sup>9)</sup>.

0.1418 g Sbst.: 0.2119 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (176.1). Ber. C 40.89, H 4.58. Gef. C 40.86, H 4.34.

Die Säure spaltet beim Erhitzen in wäßriger Lösung kein CO<sub>2</sub> ab: 0.4358 g Na-Salz wurden mit 20.2 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. gekocht. 4.4 mg = 5 % CO<sub>2</sub>. — 0.4345 g Na-Salz wurden mit 20 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. gekocht: 14 mg = 15.9 % CO<sub>2</sub>. — 0.4332 g Na-Salz wurden mit 20 ccm 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht. Nach 1 Stde. 51 mg CO<sub>2</sub>, nach 2 Stdn. 96.6 mg = 79 % CO<sub>2</sub>.

0.2164 g Na-Salz wurden mit 25 ccm 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> am absteigenden Kühler unter kontinuierlichem Nachgeben von Wasser 2 Stdn. destilliert. Aus dem Destillat fielen nach Ansäuern mit 12-n. HCl und Zugabe von Phloroglucin 0.1057 g Furfurol-phloroglucid aus, entspr. 0.1226 g Pentose = 81.7 % d. Th.

Das Brucin-Salz krystallisiert aus einer heiß bereiteten Lösung von 0.9 g Gluco-saccharosonsäure und 2.3 g Brucin in 10 ccm Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 220° unt. Zers. und  $[\alpha]_D^{25} = +6.25^0$  (Wasser; c = 3.998). Es scheint 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das zum Teil schon im Vakuum-Exsiccator abgegeben wird.

0.3390 g Sbst. (100°, 20 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 0.0074 g H<sub>2</sub>O. — 0.2237 g Sbst.: 10.35 ccm N (26°, 728 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (570.3). Ber. H<sub>2</sub>O 3.06, N 4.91. Gef. H<sub>2</sub>O 2.2, N 5.18.

Das Cinchonin-Salz ist in Wasser sehr wenig löslich und eignet sich daher gut zur Charakterisierung der Säure. Schmp. 221—222° (unt. Zers.).

0.3592 g Sbst.: 15.10 ccm n/10-Jodlösg., ber. 15.28 ccm.

Das Blei-Salz der Saccharosonsäure fällt reinweiß und mit richtigem Pb-Gehalt, wenn man zur kalten Lösung von 2.16 g Na-Salz in 30 ccm Wasser eine ebenfalls kalte Lösung von 2.3 g Pb-Aacetat in Alkohol hinzufügt. Ausbeute 2.6 g.

0.3772 g Sbst. (100°, 20 mm, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 0.3020 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Pb (381.2). Ber. Pb 54.35. Gef. Pb 54.70.

Nimmt man die Fällung des Pb-Salzes in der Wärme vor, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb, und beim Abkühlen fällt ein amorpher, braunstichig-gelber Niederschlag, der zu wenig Pb enthält und durch dessen Zerlegung mit H<sub>2</sub>S keine Saccharosonsäure mehr zurückgewonnen werden kann.

#### Oxydation von saccharosonsaurem Natrium mit Ag<sub>2</sub>O.

2.16 g Na-Salz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 11.75 g Ag<sub>2</sub>O (5 Mole) über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Der Ag-Niederschlag enthielt erhebliche Mengen Ag-Oxalat, das mit siedender 5-n. HCl zerlegt wurde. Aus diesem Extrakt wurden 0.3878 g Ca-Oxalat gewonnen, dem nach der Titration mit KMnO<sub>4</sub> 0.2286 g Oxalsäure entsprachen. Aus dem wäßrigen Filtrat vom Ag-Niederschlag fiel mit Pb-Aacetat 0.4090 g Pb-Oxalat = 0.1247 g Oxalsäure. Insgesamt wurden also 0.37 Mol Oxalsäure erhalten.

<sup>9)</sup> vergl. Hirst u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1933, 1278.

Das Filtrat vom neutralen Pb-Niederschlag gab bei vorsichtigem Zusatz von  $\text{NH}_3$  bis zur gerade beginnenden Rotfärbung von Phenol-phthalein 1.992 g basisches Pb-Glykolat = 0.666 Mol.

Ein zweiter Ansatz mit gleichen Mengen wie oben wurde nach Abfiltrieren des Ag-Niederschlages am absteigenden Kühler destilliert. Das Destillat verbrauchte 6.8 ccm  $n\text{-NaOH}$ . Die übergegangene Säure erwies sich als Essigsäure.

Zur Bestimmung der bei der Reaktion freiwerdenden Kohlensäure wurden 11.6 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit 10 ccm Wasser überschichtet und dazu unter Eiskühlung eine Lösung von 2.16 g saccharosensaurem Natrium in 30 ccm Wasser zugetropft. Nachdem die erste stürmische Reaktion vorüber war, wurde die Flüssigkeit 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und das entwickelte  $\text{CO}_2$  im Kalíapparat aufgefangen: 0.878 g  $\text{CO}_2$ ; ber. für 2 Mol.  $\text{CO}_2$  0.8800 g.

Es sind also etwa 90 % der angewandten Substanz in den Oxydationsprodukten wiedergefunden. Die restlichen 10 % dürften der optisch aktiven, nicht mehr reduzierenden Substanz entsprechen.

## 66. Hans Bode: Zur Kenntnis der Cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren.

(Eingegangen am 24. Januar 1934.)

In einer Untersuchungsreihe über die Dissoziationskonstanten von Cyclopolymethylen-dicarbonsäuren haben R. Kuhn und A. Wassermann<sup>1)</sup> auch die Cyclobutan-1,2-dicarbonsäuren einbezogen. Bei der Darstellung dieser Säuren nach der Vorschrift von W. H. Perkin<sup>2)</sup> gelang es ihnen nicht, die *cis*-Säure vom Schmp. 137—138° aufzufinden<sup>3)</sup>. Trotz ihrer mehrfachen Bemühungen konnten sie nur die von Perkin als *trans*-Verbindung angesprochene Säure vom Schmp. 130° wieder erhalten, und außerdem eine neue Verbindung vom Schmp. 98°, die sie als *cis*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure bezeichnen. Es gelang ihnen aber trotz vielfacher Versuche<sup>4)</sup> nicht, diese Säure in ihr Anhydrid überzuführen, wie dieses von anderen *cis*-1,2-Dicarbonsäuren bekannt ist.

Da die Dissoziationsverhältnisse der Polymethylen-dicarbonsäuren mich in einem anderen Zusammenhang interessierten, wurde versucht, die neuen Ergebnisse von Kuhn und Wassermann zu bestätigen. Dabei ergab sich in allen Fällen Übereinstimmung mit den Angaben von Perkin.

Bei der Decarboxylierung der Cyclobutan-1,1,2,2'-tetracarbonsäure und nachfolgender Behandlung des Produktes mit Acetylchlorid entsteht das *cis*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure-anhydrid, das nach Umkristallisieren aus Ligroin den von Perkin angegebenen Schmp. von 76—77° besitzt. Durch warmes Wasser wird es zur *cis*-Säure (Schmp. 138—139°) hydrolysiert. Durch konz. Salzsäure kann diese in die *trans*-Säure (Schmp. 130°) umgelagert werden. Kuhn und Wassermann betonen, daß bei der Decarboxylierung der Tetracarbonsäure ein Gemisch

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta **11**, 600 [1928].

<sup>2)</sup> W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. London **65**, 572 [1894].

<sup>3)</sup> vergl. F. Stohmann u. C. Kleber, Journ. prakt. Chem. [2] **45**, u. C. K. Ingold, Journ. chem. Soc. London **119**, 965 [1921].

<sup>4)</sup> A. a. O. u. auch A. Wassermann, Helv. chim. Acta **13**, 207 [1930].