

Produkt aus dem aliphatischen Terpen zeigte den gleichen Schmp. Beim Dehydrieren in Gegenwart von Ätzkali wurde ein Stoff vom Schmp. 120° (auch in der Mischprobe) erhalten.

Auch die Kosten dieser Arbeit sind aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U. S. S. R. unserem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

---

**112. Felix Ehrlich und Renate Guttmann:  
Zur Kenntnis der *d*-Galakturonsäure, II. Mitteil.: Ihre Umlagerung  
in 5-Keto-*l*-galaktonsäure.**

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

(Eingegangen am 15. Februar 1934.)

Bei der Behandlung von wäßrigen Lösungen der *d*-Galakturonsäure oder ihrer Salze mit überschüssigem Bleiessig in der Wärme bildet sich infolge einer eigentümlichen chemischen Umwandlung sehr schnell ein unlösliches, stark ziegelrotes bis blutrotes, basisches Bleisalz<sup>1)</sup>, das sich auch schon bei längerem Stehen der betreffenden Lösungen in der Kälte ausscheidet. Da die Glykuronsäure unter gleichen Bedingungen ein lehmabraunes Bleisalz liefert, und da auch die neuerdings in Algen aufgefundene Mannuronsäure<sup>2)</sup> ein andersfarbiges Bleisalz gibt, so handelt es sich hier offenbar um eine typische Reaktion der Galakturonsäure, die für den qualitativen Nachweis des Pektins und seines Hauptbestandteils in den Pflanzen sehr geeignet ist, und die sich auch zur Erkennung der freien Galakturonsäure neben ihren Komplexverbindungen bei der Einwirkung von Pektin-Fermenten wie der Pektolase<sup>3)</sup> bereits vielfach bewährt hat.

Die aus dem roten Bleisalz freigemachte Säure, die bis jetzt nur in Sirup-Form erhalten wurde und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, ist ungefähr so stark wie die Galakturonsäure, besitzt aber nicht mehr die Eigenschaften einer Kohlehydratsäure, da sie mit  $\alpha$ -Naphthol und mit Orcin keine typischen Farbreaktionen gibt und mit heißer Salzsäure daraus nur Kohlendioxyd und kein Furfurol abzuspalten ist. Sie reduziert aber Fehlingsche Lösung und auch Kupferacetat-Lösung bereits in der Kälte und zeigt eine starke rotviolette Naphthoresorcin-Reaktion, so daß der Schluß berechtigt erscheint, daß es sich hier um eine weitergehende Um-

---

<sup>1)</sup> F. Ehrlich, B. 65, 352 [1932].

<sup>2)</sup> Nach privater Mitteilung von T. Miwa (vergl. auch Science Reports Tokyo Bunrika Daigaku, Section B, 1, 23 [1932]) gibt die Mannuronsäure mit Bleiessig in der Hitze nur eine schmutzig gelbbraune Fällung, die dunkler ist als diejenige der Glykuronsäure und die sich sehr leicht von dem ziegelroten Niederschlag der Galakturonsäure unterscheiden läßt. — E. Schoeffel u. K. P. Link, Journ. biol. Chem. 100, 402 [1933], erhielten mit Mannuronsäure und ihrem Lacton ein rötlichgelbes resp. lederfarbenes Blei-Salz („buff color“).

<sup>3)</sup> F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. 250, 525, 251, 204 [1932].

wandlung der Galakturonsäure durch den überschüssigen Bleiessig zu einer noch unbekannten Carbonyl-carbonsäure handelt<sup>4)</sup>.

In der früheren Arbeit<sup>1)</sup> war schon die Möglichkeit erörtert worden, ob die erste Phase der Reaktion darin besteht, daß zunächst unter der Einwirkung der Hydroxyl-Ionen des basischen Bleiacetats eine Umlagerung der endständigen Alkohol-Aldehyd-Gruppe der Galakturonsäure  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  in die entsprechende Keto-Alkohol-Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$  einer Keto-carbonsäure eintritt, die dann weitere Zersetzung erfährt. Ein solcher Vorgang war in Analogie zu der zuerst von Lobry de Bruyn und van Ekenstein<sup>5)</sup> beobachteten Umwandlung von Aldosen in Ketosen unter dem Einfluß von schwachem Alkali auch hier sehr wahrscheinlich. Die weiteren Untersuchungen haben dann tatsächlich auch die Entstehung eines derartigen Zwischenproduktes bei der Bildung des roten Bleisalzes aus Galakturonsäure vollauf bestätigt. Es ließ sich nämlich zeigen, daß bereits durch genügende Mengen Kalkwasser in der Kälte sich die *d*-Galakturonsäure so gut wie vollständig in die bisher unbekannte 5-Keto-*l*-galakton-säure von der gleichen Bruttoformel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  umlagern läßt, die in Form ihres basischen Calciumsalzes und auch in freier Form krystallisiert in guter Ausbeute gewonnen wurde.

Wenn man 1 Mol. *d*-Galakturonsäure in gesättigtem Kalkwasser löst, das etwas mehr als 1 Mol. CaO enthält, und die klare Lösung bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, so scheiden sich der Hauptmenge nach schon innerhalb 24 Stdn., vollständig in etwa 3—4 Tagen, glänzende, scharfkantige, hexagonale Krystallchen aus von eigentümlicher kelchförmiger Skelettbildung, wie sie unseres Wissens bisher bei organischen Verbindungen noch nicht beobachtet worden ist. Das in Wasser fast unlösliche Salz entspricht bis auf einen geringen Gehalt von Calciumcarbonat, der ihm von der Darstellung her anhaftet, über Chlorcalcium getrocknet, ungefähr der Zusammensetzung eines mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zusammen krystallisierenden basischen Calciumsalzes der 5-Keto-*l*-galakton-säure von der Formel  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bei vollständiger Aufarbeitung der Mutterlaugen ist die Ausbeute an diesem Salz fast quantitativ, entsprechend der für die Umwandlung der Alduronsäure in die Keturonsäure erforderlichen Theorie.

Das frischbereitete Salz zieht aus der Luft wechselnde Mengen Wasser an. Einige Zeit über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, enthält es 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die beim Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  teilweise, bei Anwendung des Vakuums schneller und vollständiger schon in der Kälte entweichen, wobei sich das Salz citronengelb färbt. Beim Erhitzen auf  $78^\circ$  im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird

<sup>4)</sup> Ohle u. Berend (B. 58, 2588 [1925]) haben schon früher die Beobachtung gemacht, daß sich das von ihnen aus synthetischer Galakturonsäure durch Fällung mit Bleiessig hergestellte basische Bleisalz allmählich matt-rosa färbte. Statt der erwarteten, theoretisch errechneten Zahl von 49.64 % Pb fanden sie einen höheren Bleigehalt von 52.17 % Pb und folgerten daraus, daß die Verfärbung des Salzes mit der Abscheidung von Bleioxyd zusammenhänge. Das von F. Ehrlich isolierte ziegelrote basische Bleisalz zeigt trocken regelmäßig den viel höheren Gehalt von durchschnittlich 68 % Pb. Es ist daher wohl anzunehmen, daß auch die Rosafärbung der von Ohle und Berend untersuchten Bleiverbindung auf die partiell schon in der Kälte erfolgende Entstehung geringer Mengen des von F. Ehrlich beobachteten ziegelroten basischen Bleisalzes unter dem Einfluß des anhängenden Bleiessigs zurückzuführen ist, und nicht auf eine Abscheidung von Bleioxyd.

<sup>5)</sup> B. 28, 3078 [1895].

aus dem Salz noch ein drittes Mol.  $H_2O$  ausgetrieben, das nur aus dem organischen Säure-Anteil stammen kann. Es hinterbleibt ein stark eigelbes Salz der Zusammensetzung  $C_6H_9O_6 \cdot Ca(OH)$ , das an der Luft ohne Farbänderung wieder Wasser anzieht und ebenso wie das ursprüngliche krystallwasser-haltige Salz, mit Salzsäure oder Essigsäure behandelt, farblose Lösungen ergibt.

Durch Zerlegen des basischen Calciumsalzes mit der berechneten Menge Oxalsäure erhält man in einer Ausbeute von etwa 85 % der Theorie die freie 5-Keto-*l*-galaktonsäure rein in Form feiner Nadelchen. Die bei  $108^0$  schmelzende Verbindung zeigt dieselbe Brutto-zusammensetzung  $C_6H_{10}O_7$  wie die *d*-Galakturonsäure (Schmp.  $159-160^0$ ) und besitzt wie diese eine mit Alkali gegen Phenol-phthalein direkt titrierbare Carboxylgruppe. Im Gegensatz zur rechtsdrehenden *d*-Galakturonsäure<sup>6)</sup> ist ihr eine schwache Linksdrehung und eine nur geringe, schnell abklingende Mutarotation eigen. Die 5-Keto-*l*-galaktonsäure ist eine ungefähr ebenso starke Säure wie die *d*-Galakturonsäure und besitzt eine der  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure sehr angenäherte Dissoziationskonstante. Schon bei schwachem Überhitzen spaltet die Keturonsäure wesentlich leichter als die *d*-Galakturonsäure beträchtliche Mengen Furfurol ab. Beim Kochen mit 12-proz. Salzsäure nach Tollens-Lefèvre entsteht nach derselben Zersetzungsgleichung:  $C_6H_{10}O_7 = C_5H_4O_2 + 3H_2O + CO_2$  aus 5-Keto-galaktonsäure ebenso wie aus *d*-Galakturonsäure 1 Mol.  $CO_2$ . Die hierbei gleichzeitig abgespaltene und nach der Tollens-Krügerschen Methode als Phloroglucid bestimmte Menge Furfurol entspricht fast genau wie bei der Galakturonsäure etwa 42.5 % der Theorie. Sie gibt im übrigen mit den gleichen Chemikalien wie die isomere Säure Farbreaktionen, aber zum Teil in so charakteristischer Abweichung, daß man mit ihrer Hilfe schon sehr geringe Mengen der Keturonsäure scharf nachweisen kann.

Mit Bleiessig erhält man, genau wie bei der *d*-Galakturonsäure, ein ziegelrotes basisches Bleisalz von derselben Beschaffenheit. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die rote Blei-Reaktion der *d*-Galakturonsäure über die 5-Keto-galaktonsäure als Zwischenprodukt verläuft.

Die in Wasser leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen neutralen Natrium-, Calcium- und Cadmiumsalze der 5-Keto-*l*-galaktonsäure, die links drehen, waren bisher nur in amorphem Zustande zu erhalten. Krystallisiert gewonnen wurde das Brucinsalz der 5-Keto-*l*-galaktonsäure von gleicher Brutto-zusammensetzung wie das der *d*-Galakturonsäure  $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_6H_{10}O_7 \cdot H_2O$ , aber mit wesentlich verschiedenen Konstanten.

Während *d*-Galakturonsäure erst beim Erhitzen aus Fehlingscher Lösung Kupferoxydul abscheidet, reduziert die 5-Keto-galaktonsäure diese Lösung bereits in der Kälte nach kurzer Zeit kräftig und in gleichem Maße auch Lösungen von Kupferacetat und ammoniakalischem Silber. 2,6-Dichlorphenol-indophenol wird ebenso wie saure Jodlösung nicht reduziert. Mit Hypojodit nach der für Aldosen üblichen Methode von Willstätter und Schudel<sup>7)</sup> oxydiert, verbraucht 1 Mol. Keturonsäure nur etwa 1 Atom Jod, während Galakturonsäure unter gleichen Bedingungen 2 Atome Jod beansprucht. Bei längerem Stehen mit überschüssigem Hypojodit wird aber die Keturonsäure weitgehend oxydiert und verbraucht schon

<sup>6)</sup> F. Ehrlich u. F. Schubert, B. **62**, 2014 [1929].

<sup>7)</sup> B. **51**, 780 [1918].

innerhalb eines Tages bis zu 6 Atomen Jod und mehr. Im Gegensatz zur Galakturonsäure, die sich mit Brom schon in der Kälte vollständig zu Schleimsäure oxydieren läßt, wird die 5-Keto-galaktionsäure durch Bromwasser bei 15—20° nicht angegriffen und gibt auch, mit Salpetersäure erhitzt, keine Spur Schleimsäure. Erst durch sehr langes Erwärmen mit Brom in wäßriger Lösung sind die Reduktion und die typischen Farbreaktionen der Keturonsäure zum Verschwinden zu bringen. Als einziges Produkt der Oxydation waren aber nur sehr geringe Mengen eines schwerlöslichen, linksdrehenden Calciumsalzes einer rechtsdrehenden Säure nachzuweisen, die für eine weitere Untersuchung nicht ausreichten. Permanganat wird von der Keturonsäure schon in der Kälte nach kurzer Zeit stark entfärbt und oxydiert diese schließlich zu optisch inaktiven, bisher nicht definierbaren Verbindungen. Beim gelindnen Erwärmen der 5-Keto-galaktionsäure mit Salpetersäure beobachtet man unter den Oxydationsprodukten, neben Oxalsäure, ebenfalls minimale Mengen eines linksdrehenden Calciumsalzes, aus dem eine schwach rechtsdrehende, nicht reduzierende Säure frei zu machen war. Es handelt sich hier vermutlich um eine Dicarbonsäure  $C_5H_8O_7$ , die durch Aboxydation der endständigen  $CH_2(OH)$ -Gruppe der Keturonsäure entstanden ist. Sie ist sehr wahrscheinlich identisch mit der *d*-Arabotrioxy-glutarsäure (VI), die bekanntlich ein schwerlösliches Ca-Salz bildet und deren Salze schwach links drehen, während die freie Säure selbst schwache Rechtsdrehung zeigt<sup>8)</sup>. Weitere Untersuchungen mit größeren Substanzmengen sollen hierfür den Beweis erbringen.

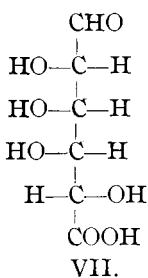
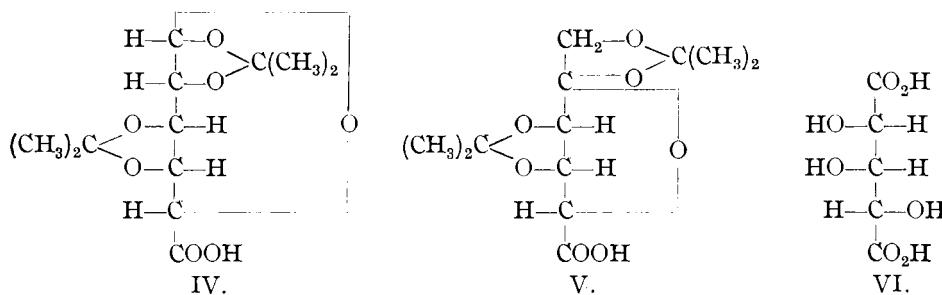
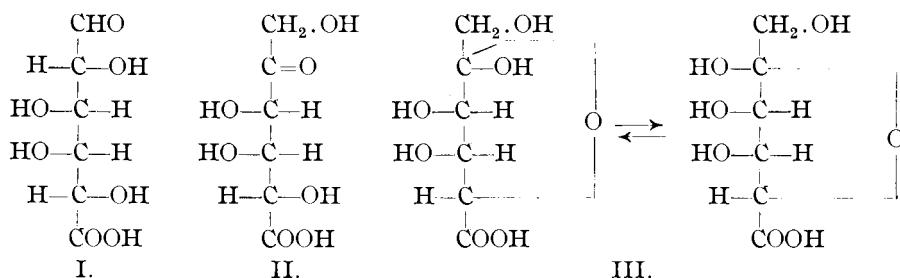
Von wesentlichem Interesse für den inneren Bau der aufgefundenen Keturonsäure war dann noch die Gewinnung einer schön krystallisierten Diaceton-5-Keto-*l*-galaktionsäure (V), die bei gleicher Bruttoformel  $C_{12}H_{18}O_7$  im Schmelzpunkt und in der Drehung große Unterschiede gegenüber der aus *d*-Galakturonsäure und Aceton nach analogem Verfahren hergestellten Diaceton-*d*-Galakturonsäure (IV) zeigte. Wie aus dem Vergleich der beiden Formelbilder IV und V ersichtlich ist, macht sich die Verschiedenheit der Struktur beider Aceton-Verbindungen nur dadurch geltend, daß die aus Galakturonsäure eine Sauerstoff-Brücke zwischen den C-Atomen 1 und 5 und die aus Keturonsäure eine solche zwischen den C-Atomen 2 und 5 aufweist.

Ihre fast quantitative Bildung aus der Muttersubstanz, ihre eigentümlichen Reaktionen und die differenten Eigenschaften ihrer Derivate können als hinreichende Beweise dafür gelten, daß der aus der *d*-Galakturonsäure (I) durch Umlagerung mittels Kalkwassers entstandenen neuen Verbindung nur die Konstitution einer 5-Keto-*l*-galaktionsäure (II) zukommen kann. Wie aus ihrer Mutarotation zu folgern wäre, scheint diese auch in der desmotropen Cyclo-halbacetal-Form (III) zu existieren, von der ein entsprechendes  $\alpha$ - und  $\beta$ -Epimeres vorhanden sein müßte. Man hätte erwarten sollen, daß, analog wie bei der Lobry de Bruynschen Umlagerung mit Alkali Glykose außer in Fructose auch in Mannose übergeht, im vorliegenden Falle sich ebenfalls eine Umwandlung der *d*-Galakturonsäure außer in die Keturonsäure in die entsprechende *d*-Taluronsäure (VII) vollziehen würde. Bei der Behandlung von *d*-Galakturonsäure mit Kalkwasser war aber in keinem Falle das Auftreten von Taluronsäure zu beob-

<sup>8)</sup> O. Ruff, B. 32, 558 [1899]; W. Mayer u. Tollens, B. 40, 2435 [1907]; Tollens u. Rorive, B. 42, 2009 [1909].

achten. Es ist anzunehmen, daß hier die einseitige Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der ausschließlichen Bildung der 5-Keto-*l*-galaktionsäure auf die besonders schwere Löslichkeit des basischen Calciumsalzes dieser Verbindung zurückzuführen ist.

Die hier zum ersten Male beschriebene 5-Keto-*l*-galaktionsäure ist die erste, bisher bekannt gewordene Keturonsäure, die in freier Form krystallisiert zu gewinnen war, während alle früher untersuchten isomeren Verbindungen wie die 2-Keto-*d*-glykonsäure<sup>9)</sup>, die 2-Keto-*d*-galakton-



säure<sup>10)</sup>, die 5-Keto-*d*-glykonsäure<sup>11)</sup> und die 5-Keto-*l*-thamnonsäure<sup>12)</sup> sich nur als Sirupe oder in Form krystallisierter Salze oder Derivate isolieren ließen. Versuche, *d*-Galaktose und *d*-Galaktionsäure durch Vegetation von *Bacterium xylinum* und *Bact. acetobacter suboxydans* in den optischen Antipoden der 5-Keto-*l*-galaktionsäure überzuführen, in ähnlicher Weise wie die bekannte Umwandlung von *d*-Glykose und *d*-Glykonsäure in die 5-Keto-*d*-glykonsäure<sup>13)</sup> vor sich geht, sind bisher ohne Resultate verlaufen. Die betreffenden Mikro-organismen waren trotz ver-

<sup>9)</sup> H. Ohle, B. 58, 2577 [1925]; H. Ohle u. G. Berend, B. 60, 1159 [1927], 63, 843 [1930]; C. Neuberg u. Kitasato, Biochem. Ztschr. 183, 485 [1927].

<sup>10)</sup> T. Kitasato, Biochem. Ztschr. 207, 217 [1929].

<sup>11)</sup> Kiliani, B. 55, 75, 2817 [1922], 59, 1470 [1926]. — W. E. Barch, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3653 [1933]; C. 1933, II 3411.   <sup>12)</sup> Kiliani, B. 55, 83, 2822 [1922].

<sup>13)</sup> Boutroux, Compt. rend. Acad. Sciences 102, 924 [1886], 127, 1224 [1898]; Ann. Chim. [6] 21, 567 [1890]. — Bertrand, Ann. Chim. [8] 3, 181 [1904]. — S. Hermann, Biochem. Ztschr. 214, 357 [1929]. — K. Bernhauer u. K. Schön, Ztschr. physiol. Chem. 180, 232 [1929].

schiedener Abänderungen der Versuche nur schwer auf diesen Substraten zum Wachsen zu bringen.

Die Überführung der Galakturonsäure in die entsprechende Keturonsäure gelingt, außer durch Kalkwasser, auch durch überschüssige Strontianhydrat-Lösung. Da das basische Strontiumsalz der Keturonsäure aber viel leichter löslich ist als das basische Calciumsalz, so ist der Umsatz, der sich bald durch Auftreten einer Linksdrehung und durch die intensiv blaue Naphthoresorcin-Reaktion der Lösungen kundgibt, wesentlich geringer. Außerdem scheidet sich das basische Strontiumsalz weniger rein und amorph ab und eignet sich schon aus diesem Grunde schlecht für die Darstellung der Keturonsäure.

Auffallend war, daß mit Lösungen von Bariumhydroxyd in den verschiedensten Konzentrationen auch bei langem Stehen keine Bildung von Keturonsäure aus Galakturonsäure zu beobachten war. Aus konzentrierten, stark alkalischen Lösungen erhielt man meist nur die Abscheidung eines basischen Bariumsalzes der Galakturonsäure. Vermied man dessen Ausscheidung durch Arbeiten mit verdünnteren Lösungen und bewahrte diese längere Zeit auf, so waren niemals Reaktionen zu beobachten, die auf die Keturonsäure hindeuteten, wie etwa die blaue Naphthoresorcin-Reaktion usw., sondern es wurde immer nur die sehr allmähliche Abscheidung stark gelb gefärbter basischer Bariumsalze besonders kräftig reduzierender Säuren beobachtet, die schließlich auch keine Orcin-Reaktion mehr gaben und offenbar infolge weitgehender chemischer Umwandlung der Galakturonsäure entstanden waren. Zu ähnlich stark reduzierenden, schwerlöslichen basischen Salzen von sonst gleichen Eigenschaften gelangte man auch bei entsprechender Einwirkung von überschüssigem Kalk- oder Barytwasser auf *d*-Glykuronsäure, wobei aber in keinem Falle der Nachweis der Entstehung einer isomeren 5-Keto-glykonsäure zu erbringen war.

In viel kürzerer Zeit und mit günstigeren Ausbeuten erhielt man die erwähnten, gelben basischen Salze, wenn man Galakturonsäure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser bei Wasserbad-Wärme behandelte. Die aus den abgeschiedenen unlöslichen Salzen freigemachten, nicht kry stallisierbaren Säuren zeigten eine überraschende Ähnlichkeit mit der aus dem ziegelroten Bleisalz isolierten sirupösen Säure, die der eine von uns, wie eingangs erwähnt, früher<sup>14)</sup> aus Galakturonsäure gewonnen hat. Allen diesen Produkten war eine auffallend starke Reduktionsfähigkeit eigen. Sie reduzierten in der Kälte nicht allein Fehlingsche und Kupferacetatlösung, sondern auch saure Jod- und Silber-Lösung, sowie Dichlordiphenol-indophenol; sie verhielten sich also sehr ähnlich der von Szent-Györgyi entdeckten und in letzter Zeit von Haworth, Karrer, Micheel und Reichstein u. a. besonders eingehend untersuchten Ascorbinsäure (Vitamin C)<sup>14)</sup>. Sie sind auch in mancher Hinsicht vergleichbar dem aus Hexosen mittels Alkalis von H. v. Euler und C. Martius<sup>15)</sup> erhaltenen Redukton und der früher von Thierfelder<sup>16)</sup> aus Glykuron und neuerdings von

<sup>14)</sup> Nach vorläufigen Untersuchungen von Hrn. Prof. Dr. W. Kollath im Hygienischen Institut der Universität Breslau zeigten die von uns isolierten, stark reduzierenden Säuren ebenso wie die 5-Keto-*d*-galaktosäure im Tier-Versuch keine anti-skorbutische Wirkung.

<sup>15)</sup> C. 1933, I 3963; A. 505, 73 [1933].

<sup>16)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 11, 406 [1887].

Reichstein<sup>17)</sup> aus Galakturonsäure dargestellten und von ihm in ihrer Konstitution aufgeklärten Reduktinsäure. Wir möchten aber annehmen, daß die von uns noch nicht rein erhaltenen, stark reduzierenden Substanzen mit diesen letzteren beiden Abbauprodukten der Kohlenhydrate und Uronsäuren nicht identisch sind, da die ursprüngliche Carboxylgruppe der Galakturonsäure in ihnen noch zum größten Teil erhalten ist und sie noch die rotviolette Naphthoresorcin-Reaktion deutlich geben<sup>18)</sup>. Es scheint durchaus möglich, daß es sich hier um enolisierte Keto-carbonsäuren handelt, die als Zwischenprodukte des Abbaus der *d*-Galakturonsäure über die 5-Keto-*l*-galaktionsäure zu Verbindungen niedrigerer Kohlenstoffzahl vor der Decarboxylierung auftreten. Eingehende Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit und der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für das der einen von uns (Guttmann) gewährte Arbeits-Stipendium zu großem Danke verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Basisches Calciumsalz der 5-Keto-*l*-galaktionsäure.

5.0 g reine, trockne  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure wurden in einem verschlossenen Erlenmeyer-Kolben mit 1300 ccm Kalkwasser, enthaltend 1.454 g CaO, bis zur Lösung der Krystalle geschüttelt. Die farblose Lösung bewahrte man bei 15–20° auf. Sie färbte sich langsam gelb, und schon nach 2–3 Stdn. war darin die Abscheidung feiner Krystallchen zu beobachten. Im Verlaufe von 24 Stdn. bedeckten sich der Boden und die Wandungen des Gefäßes mit einer dichten, fest anhaftenden Schicht von kleinen, hellgelben, glänzenden, scharfkantigen Krystallen, die meistens zu Warzen und Büscheln vereinigt waren. Die Abscheidung des basischen Calciumsalzes der neuen Verbindung aus der zunächst noch tiefgelben, später sich aber allmählich entfärbenden Lösung nahm in der Folgezeit noch langsam zu. Nach 3–4 Tagen war der Prozeß im wesentlichen beendet. Die Lösung sowohl wie die Krystalle waren nunmehr vollkommen farblos. Die auf der Nutsche gesammelten Krystalle wusch man gründlich mit kaltem Wasser. Nach dem Trocknen über CaCl<sub>2</sub> wurden auf diese Weise 5.95 g farbloses basisches Calciumsalz gewonnen. Die Filtrate des Salzes reagierten noch deutlich basisch. Durch Titration eines aliquoten Teiles mittels  $n/10$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegen Phenol-phthalein ließ sich feststellen, daß für die Bildung des basischen Calciumsalzes der Keturonsäure 1.345 g CaO statt der ber. 1.322 g verbraucht worden waren. Durch Einengen der Mutterlauge bei 30–35° im Vakuum auf 70 ccm ergab sich noch die Abscheidung von 0.55 g gelblichem basischem Calciumsalz.

Eine weitere Reinigung des ursprünglich erhaltenen basischen Calciumsalzes war nicht möglich, da es in Wasser nur äußerst schwer löslich und sonst unlöslich ist. Es war daher nicht zu vermeiden, daß dem Salz von der

<sup>17)</sup> T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta **16**, 988 [1933].

<sup>18)</sup> Mit einer uns von Hrn. Prof. Karrer, Zürich, freundlichst überlassenen Probe von Ascorbinsäure stellten wir fest, daß diese nur eine positive Orcin-Reaktion, aber die Naphthoresorcin- und die Resorcin-Probe nicht gibt.

Darstellung her stets noch geringe Mengen von etwa 1-2 %  $\text{CaCO}_3$  und Spuren von Calciumhydroxyd anhafteten, die sich auch bei sehr häufigem Waschen nicht entfernen ließen. Das bis zur Konstanz über  $\text{CaCl}_2$  getrocknete basische Calciumsalz der 5-Keto-*l*-galaktonsäure zeigte annähernd die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Seine Gesamt-ausbeute von 6.5 g entsprach etwa 95 % d. Th.

0.2398 g Sbst.: 0.2175 g  $\text{CO}_2$ , 0.0989 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (286). Ber. C 25.18, H 4.89. Gef. C 24.74, H 4.61.

Aus 0.7557 g Sbst. mit 100 ccm 12-proz. Salzsäure in der Kälte entwickelt 0.0065 g  $\text{CO}_2$ .

Gef.  $\text{CO}_2$  0.86 %, entspr. 1.96 %  $\text{CaCO}_3$ .

0.3120 g Sbst.: 0.0657 g  $\text{CaO}$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ca 14.00. Gef. Ca 15.05; auf  $\text{CaCO}_3$ -freie Sbst. bezogen, gef. Ca 14.56.

Das mit Wasser angefeuchtete basische Calciumsalz bläut Lackmus deutlich und färbt Phenol-phthalein stark rot.

0.3080 g Sbst., in Wasser suspendiert, neutralisierte gegen Phenol-phthalein 11.8 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ . Auf 1.0 g Sbst. bezogen, wurden also 38.3 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert, während sich theoretisch für ein basisches OH-Äquivalent in 1 g  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im ganzen 35.0 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  berechnen.

Das frisch gewonnene, an der Luft oder über Chlorcalcium getrocknete, ursprünglich farblose, basische Calciumsalz der 5-Keto-*l*-galaktonsäure enthält 2 Mol. Krystallwasser nur locker gebunden und verwittert leicht, auch in verschlossenen Gefäßen, unter schwacher Gelbfärbung.

0.2950 g, über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknetes basisches Calciumsalz wurde im Vakuum bei 20° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die in etwa 72 Stdn. erreicht wurde. Das Salz verlor dabei 0.0354 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 12.00 %  $\text{H}_2\text{O}$  und färbte sich citronengelb. Für einen Verlust von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  berechnen sich 12.59 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Das so getrocknete Salz wurde nunmehr in einem abgeschlossenen Gefäß über Wasser aufbewahrt, wobei es innerhalb von 3 Tagen Wasser bis zu einem Gehalt von 15.7 %  $\text{H}_2\text{O}$  anzug und schwächer gelb gefärbt erschien. In einen Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebracht, gab es wieder Wasser ab, so daß es nach 4 Tagen nur noch 8.7 %  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Das so vorbehandelte Calciumsalz nahm dann beim Stehen an der Luft in 3 Tagen wieder Wasser auf bis zu der weiterhin konstant bleibenden Menge von 11.6 %  $\text{H}_2\text{O}$ , die im wesentlichen dem Wasser-Gehalt der Ausgangs-Substanz entsprach.

0.2345 g luft-trocknes, farbloses basisches Calciumsalz wurde im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 78° 6 Stdn. bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Es färbte sich dabei schon in 10 Min. citronengelb und in 20 Min. stark eigelb und gab schließlich 0.0427 g  $\text{H}_2\text{O}$  ab. Gef. 18.21 %  $\text{H}_2\text{O}$ , während sich für den Austritt von 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  18.88 %  $\text{H}_2\text{O}$  berechnen. Das derartig stark getrocknete Salz zog, über Wasser aufbewahrt, in 3 Tagen bis zu einem Gehalt von 16.5 % wieder Wasser an und zeigte dabei eine Aufhellung der gelben Farbe. Über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sank sein Wasser-Gehalt in 3 Tagen auf 10.4 %. Das schließlich 3 Tage an die Luft gestellte Calciumsalz enthielt dann 13.1 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Das total getrocknete, eigelbe basische Calciumsalz ist in Wasser nur sehr schwer löslich und reagiert gegen Lackmus und Phenol-phthalein ebenfalls stark basisch.

Furfurol-Bestimmung in dem über  $\text{CaCl}_2$  getrockneten, farblosen, basischen Calciumsalz.

0.3339 g Sbst. ergaben, nach Tollens-Kröber mit 12-proz. Salzsäure destilliert, 0.0797 g Furfurol-Phloroglucid entspr. 0.0440 g Furfurol. Gef. 13.2 % Furfurol.

Uronsäure-Bestimmung in dem total getrockneten, eigelben basischen Calciumsalz.

0.3647 g Sbst. (im Vakuum bei 78° über  $P_2O_5$  getrocknet) mit 100 ccm 12-proz. Salzsäure kalt behandelt. Nach vollständiger Entfernung der Carbonat- $CO_2$  wurde die Lösung nach Tollens-Lefèvre 8 Stdn. gekocht, wobei sich 0.0685 g  $CO_2$  abspalteten.

$C_6H_7O_6 \cdot Ca(OH)$  (232). Ber.  $CO_2$  18.96, entspr. Uronsäure  $C_6H_{10}O_7$  83.6.  
Gef. „ 18.78, „ „ „ 82.8.

Das ursprüngliche farblose und auch das eigelbe basische Calciumsalz löst sich leicht in Salzsäure und in Essigsäure zu einer klaren, farblosen Lösung. Suspendiert man das Salz in Wasser und leitet Kohlendioxyd im Überschuss ein, so erhält man ebenfalls eine klare Lösung, in der sich das leichtlösliche neutrale Calciumsalz (s. unten) neben Calciumbicarbonat befindet. Sämtliche Lösungen des basischen Calciumsalzes zeigen die gleichen, später beschriebenen Reaktionen der freien 5-Keto-*l*-galaktionsäure.

In Salzsäure gelöst, drehen das krystallwasser-haltige und das wasserfreie basische Calciumsalz deutlich links.

Spez. Drehung des farblosen basischen Calciumsalzes. 0.2565 g Sbst. (über  $CaCl_2$  getrocknet), in 10 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst. Farblose Lösung.  $c = 2.565$ .  $1 = 2$ :  $\alpha_D^{20} = -0.34^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -6.6^\circ$ .

Spez. Drehung des eigelben basischen Calciumsalzes. 0.1728 g Sbst. (bei 78° über  $P_2O_5$  im Vakuum getrocknet), in 6 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst. Farblose Lösung.  $c = 2.88$ ,  $1 = 2$ :  $\alpha_D^{20} = -0.42^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -7.3^\circ$ .

Mutarotation wurde in beiden Fällen nicht beobachtet.

Das in den kalk-haltigen Lösungen der Galakturonsäure gewachsene basische Calciumsalz der 5-Keto-*l*-galaktionsäure besteht aus gut ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems, die eine sehr eigentümliche Form der Skelettbildung erkennen lassen. Wie aus den beigegebenen Abbildungen<sup>19)</sup> klar ersichtlich ist, bestehen sie zumeist aus hohlen, dünnwandigen Kelchen. Abbild. 1 zeigt die Seitenansicht der Kelche, Abbild. 2 den verjüngten, geschlossenen Kelchboden und Abbild. 3 den Rand eines Kelches bzw. einen Querschnitt der Kelchwandungen, senkrecht zur Längsachse.

Wir verdanken Hrn. Priv.-Doz. Dr. A. Neuhaus vom Mineralogischen Institut der Universität Breslau Messungen der Krystalle, über die er hier vorläufig berichtet.

1) Farbloses basisches Calciumsalz,  $C_6H_7O_7 \cdot Ca(OH) \cdot 2H_2O$ : „. Wegen der Kleinheit der Krystall-Individuen (etwa  $0.2 \times 0.8$  mm) war nur eine mikroskopische Untersuchung möglich. Die Krystalle waren schwach doppelbrechend, völlig farblos und merkwürdig kelchartig ausgebildet. Ein ganzes kelchartiges Gebilde löscht bei Betrachtung zwischen gekreuzten Nikols scharf und stets völlig einheitlich aus und stellt somit ein einziges Krystall-Individuum dar. Durch Einbetten in Kanada-Balsam gelaug es, Schnitte genau senkrecht zur Kelchachse (also hochkant gestellte Individuen) zu erhalten. Ihre mikroskopische Vermessung ergab für alle 6 Winkel des sechseitigen Kelchquerschnitts:  $60^\circ \pm 1^\circ$ . Bei Betrachtung zwischen gekreuzten Nikols blieben diese Querschnitte völlig dunkel, im konoskopischen Strahlengang zeigten sie das zentrale Kreuz

<sup>19)</sup> Die photographischen Aufnahmen wurden von Hrn. Dipl.-Ing. E. Schwemer im hiesigen Institut ausgeführt.

einachsiger Krystalle; Krystallsystem also hexagonal. Charakter der Doppelbrechung: einachsig-positiv (sehr schwach, aber einwandfrei vorhanden).

$$n_e = 1.501 \pm 0.001; n_0 = 1.501 \pm 0.001; n_e - n_0 < 0.001$$

bestimmt mit Hilfe der Einbettungs-Methode. Skala aus Nelkenöl und Ricinusöl).

2) Eigelbes basisches Calciumsalz  $C_6H_{10}O_6 \cdot Ca(OH)$ : Größe und Wachstum der Krystalle waren durchaus wie bei der farblosen Krystallart. Die Abbildungen, sowie die oben gegebene mikroskopisch-krystallographische Beschreibung der farblosen Krystallart gelten demgemäß ebenfalls genauestens auch für diese Krystallart. In optischer Hinsicht sind jedoch einwandfreie Unterschiede gegenüber der farblosen Krystallart vorhanden: Optischer Charakter: negativ-einachsig. Doppelbrechung wesentlich stärker als die der farblosen Krystallart.

$$n_e = 1.526 \pm 0.001; n_0 = 1.528 \pm 0.001 \text{ (D-Linie)}$$

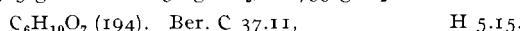
(bestimmt mit Hilfe der Einbettungs-Methode, Skala wie oben)."

### 5-Keto-*l*-galaktonsäure.

10.0 g des luft-trocknen, farblosen basischen Calciumsalzes wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und mit 100 ccm einer wäßrigen Lösung von 4.3 g kryst. Oxalsäure (ber. 4.4 g)  $\frac{1}{4}$  Stde. unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Das klare Filtrat vom gut ausgewaschenen Calciumoxalat, das nur noch eine geringe Menge Ca-Ionen enthielt, engte man im Vakuum bei  $30-35^\circ$  zu einem farblosen Sirup ein (etwa 7.6 g). Er wurde mit 50 ccm Alkohol verrührt, worin er in Lösung ging bis auf farblose Flocken eines neutralen Calciumsalzes der Keto-säure, deren Menge sich auf Zusatz von etwa 30 ccm Äther noch vermehrte. Die klar filtrierte Lösung versetzte man von neuem mit 50 ccm Äther. Aus der milchigen Flüssigkeit krystallisierte auf Reiben nach kurzer Zeit die freie Keto-säure in Büscheln feiner Nadelchen, wobei die Lösung sich langsam klärte. Durch portionsweisen Zusatz von 200 ccm Äther im ganzen bis zur jedesmaligen deutlichen Trübung gelang es, die Krystallisation zu Ende zu führen. Die aus der stark abgekühlten Lösung schließlich erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol-Äther 1:1 gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet: 4.2 g. Durch Verdampfen des Filtrats und der Waschlösung im Vakuum bei  $35^\circ$ , Aufnehmen des Sirups in 10 ccm Alkohol und allmählichen Zusatz von 200 ccm Äther zur alkohol. Lösung ließ sich noch eine zweite Krystallisation von 1.3 g Keto-säure erzielen. Im ganzen wurden auf diese Weise nach völligem Trocknen 5.5 g reinweiße, aschen-freie 5-Keto-*l*-galaktonsäure gewonnen, d. h. 81% d. Th.

Zur Analyse wurden die Verbindungen noch einmal nach der beschriebenen Methode aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet. Beim Erhitzen sintern die Krystalle bei  $107^\circ$  und schmelzen bei  $108^\circ$  unter Schäumen und Zersetzung.

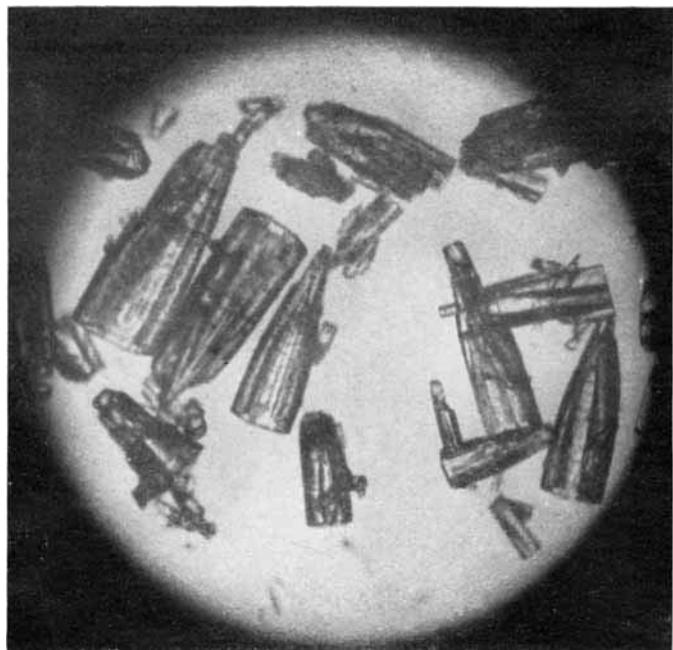
0.1471 g Sbst.: 0.1987 g  $CO_2$ , 0.0659 g  $H_2O$ . — 0.1207 g Sbst.: 0.1630 g  $CO_2$ , 0.0564 g  $H_2O$ . — 0.1563 g Sbst.: 0.2131 g  $CO_2$ , 0.0733 g  $H_2O$ .



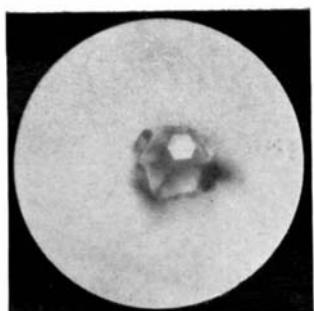
Gef. „, 36.84, 36.83, 37.18, „, 5.01, 5.23, 5.25.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol, löslich in Aceton und Dioxan, löst sich aber in Essigester nur sehr wenig. Die Lösungen sind farblos.

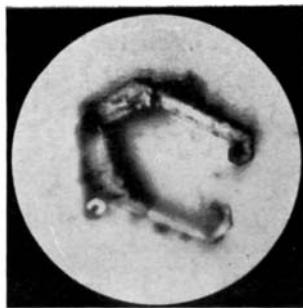
Krystalle des basischen Ca-Salzes der 5-Keto-*l*-galaktonsäure.



Abbild. 1. Vergrößer. 35-fach linear.



Abbild. 2. Vergrößer. 40-fach linear.



Abbild. 3. Vergrößer. 70—80-fach linear.

Spez. Drehung. 0.2297 g Sbst., in 10 ccm H<sub>2</sub>O von 21° gelöst; c = 2.297, l = 2. Anfangsdrehung 2 Min. nach dem Lösen:  $\alpha = -0.65^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -14.15^\circ$ . Enddrehung 10 Min. nach dem Lösen:  $\alpha_D^{21} = -0.45^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -9.8^\circ$ . 24 Stdn. nach dem Lösen:  $\alpha_D^{21} = -0.45^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -9.8^\circ$ .

In Eiswasser war die anfängliche Linksdrehung noch etwas stärker und der Abfall der Mutarotation entsprechend größer.

0.1913 g Sbst., in 10 ccm H<sub>2</sub>O von 0° gelöst; c = 1.913, l = 2. Anfangsdrehung 4 Min. nach dem Lösen:  $\alpha_D^0 = -0.84^\circ$ ;  $[\alpha]_D^0 = -22.0^\circ$ . Enddrehung 24 Stdn. nach dem Lösen:  $\alpha_D^0 = -0.47^\circ$ ;  $[\alpha]_D^0 = -12.3^\circ$ .

Die 5-Keto-*l*-galaktonsäure ist eine fast ebenso starke Säure wie die Galakturonsäure. Sie rötet Lackmus und bläut Kongopapier kräftig.

0.2004 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein direkt 10.2 ccm n/10-NaOH. Gef. für 1.0 g Sbst. 50.9 ccm n/10-NaOH; ber. für 1 g C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.COOH 51.5 ccm n/10-NaOH.

Die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziationskonstante der 5-Keto-*l*-galaktonsäure geschah durch eine potentiometrische Messung.

Eine Wasserstoff-Elektrode zeigte in einer wässrigen Lösung, die im Liter 0.005966 Mol Keto-säure enthielt, gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode (Bezugswert 254 Millivolt) bei 14.4° ein Potential von -414.0 Millivolt. Daraus berechnete sich  $\log K = -3.239$ .

Für die  $\beta$ -*d*-Galakturonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, ergab früher<sup>20)</sup> eine aus den Bestimmungen der spez. Leitfähigkeit bei 25° hergeleitete Berechnung der Dissoziationskonstante den Wert  $\log K = -3.517$ .

Bei einer neuerdings von uns vorgenommenen potentiometrischen Messung der  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>O, zeigte eine 0.006393-molare Lösung dieser Verbindung in Wasser gegenüber einer gesättigten Kalomel-Elektrode (Bezugswert 252 Millivolt) bei 18.5° ein Wasserstoff-Potential von -419.1 Millivolt, woraus der Wert für  $\log K = -3.483$  folgt.

#### Molekulargewichts-Bestimmung der 5-Keto-*l*-galaktonsäure.

0.3962 g Sbst., in 9.876 g H<sub>2</sub>O gelöst:  $\Delta = 0.445^\circ$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 167.

Die 5-Keto-*l*-galaktonsäure reduziert stark bereits in der Kälte Fehlingsche Lösung, sowie auch Lösungen von Kupferacetat und ammoniakalischem Silber in kurzer Zeit. Sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Galakturonsäure, die erst in der Wärme Kupferoxyd aus Fehlingscher Lösung abscheidet. Nach Bertrand titriert, reduzieren 100 mg der neutralisierten Keto-säure in 0.5-proz. Lösung aus Fehlingscher Lösung 137.0 mg Cu beim Kochen, während die gleiche Menge  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>O, unter denselben Bedingungen der Konzentration und des Erhitzens 133.6 mg Cu abscheidet oder, auf 100 mg C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> bezogen, 140.4 mg Cu. Saure Jod- und saure Silber-Lösung sowie 2.6-Dichlorphenol-indophenol werden von der Keto-säure nicht reduziert.

Mit  $\alpha$ -Naphthol und konz. Schwefelsäure gibt die 5-Keto-*l*-galaktonsäure eine kirschrote Färbung im Gegensatz zu der blauvioletten der Galakturonsäure. Erhitzt man wenig Keto-säure mit Naphthoresorcin in einigen ccm 10-proz. Salzsäure im Reagensglase im kochenden Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit nach 1 Min. blaugrün und gibt dann nach 2 Min.

<sup>20)</sup> F. Ehrlich u. F. Schubert, B. 62, 2026 [1929]; vergl. auch P. Karrer, G. Schwarzenbach u. K. Schöpp, Helv. chim. Acta 16, 304 [1933]; 17, 58 [1934].

eine starke blaugraue Trübung und ölige Flocken. Schüttelt man nun mehr die abgekühlte Mischung mit Äther oder Essigester, so geht in diese schnell ein tiefindigoblauer Farbstoff über, dessen Lösung im Spektrum eine verwaschene Absorptionsbande vom Rot bis zum Hellgrün zeigt. Diese sehr charakteristische Reaktion der Keturonsäure, die schon mit sehr geringen Mengen Substanz ausführbar ist, ist für den Nachweis der Verbindung und auch für ihre Unterscheidung von anderen Uronsäuren, wie der Glykuron-säure und Galakturonsäure, sehr geeignet, da letztere bekanntlich unter gleichen Bedingungen einen rotvioletten Auszug liefern.

Beim Erhitzen der Keturonsäure mit Orcin in einer Mischung von gleichen Teilen konz. Salzsäure und Wasser färbt sich abweichend vom Verhalten der Pentosen und Alduronsäuren die Lösung zunächst nach 1 Min. hellgelbgrün, und es bildet sich nach weiteren 2–3 Min. eine graugrüne ölige Trübung. Mit Amylalkohol erhält man daraus einen blau- bis braun-grün gefärbten Auszug, der entsprechend verdünnt, einen scharfen Absorptionsstreifen im Gelb des Spektrums erkennen läßt.

Die Keturonsäure gibt mit Resorcin und Salzsäure die Seliwanowsche Reaktion auf Ketosen, aber in typisch veränderter Weise: Erwärmst man etwa 0.01 g Keto-säure in 10-proz. Salzsäure mit 0.05 g reinem Resorcin im kochenden Wasserbade, so färbt sich die Lösung schon nach 2 Min. rosa und innerhalb 10 Min. rotbraun. Sie trübt sich dann weiterhin stark, und nach  $\frac{1}{2}$  Stde. hat sich eine starke Ausscheidung eines rotbraunen Farbstoffs gebildet, der in Äther nur spurenweise löslich ist. Er löst sich dagegen beim Ausschütteln der abgekühlten salzsauren Lösung äußerst leicht in Essigester mit typischer himbeerroter bis weinroter Farbe. Diese Lösung zeigt im Spektrum eine sehr charakteristische scharfe Bande im Hellgrün zwischen 520–550  $\mu\mu$ . Eine zur Kontrolle parallel angesetzte Probe mit Fructose gab schon nach 1 Min. langem Erwärmen eine rötliche Färbung und weiterhin bald Trübung und Ausscheidung eines rotbraunen Farbstoffes, der mit gleichem Farbton in Essigester überging. In seinem Spektrum war keine isolierte Bande im Hellgrün zu beobachten, sondern eine totale Bedeckung der Farben von 500  $\mu\mu$  bis zum Violett.

Mit fuchsin-schwefliger Säure färbt sich die Keturonsäure, wieder im Gegensatz zur Galakturonsäure<sup>21)</sup>, nicht.

Die 5-Keto-*l*-galaktonsäure ist durch Hefe verschiedener Rassen nicht vergärbar.

0.1 g Sbst. wurde in 5 ccm Hefewasser (1<sup>0</sup> Blg.) gelöst, die Lösung mit 0.1 g  $K_2HPO_4$  auf  $p_H = 5.0$  eingestellt, in einem Iterson-Kluyverschen Gärungs-Saccharometer mit obergäriger Brennerei-Hefe Rasse XII beimpft und bei 30° aufbewahrt. Nach 24 Stdn. hatte sich keine Spur Gas gebildet. Auch nach Beimpfung mit Lactose-Hefe war in 24 Stdn. keine Gasbildung wahrnehmbar. Es wurden der Lösung dann noch 0.5 g Bäcker-Preßhefe zugefügt, worauf sich nach 2 Tagen bei 30° 0.2 ccm  $CO_2$  entwickelten. Ein Kontrollversuch mit der gleichen Menge Hefewasser und Preßhefe für sich zeigte, daß sich diese mininale Menge Kohlensäure durch Selbstgärung der Preßhefe gebildet hatte.

Furfurol aus 5-Keto-*l*-galaktonsäure: Nach der Tollens-Kröberschen Methode mit 12-proz. Salzsäure destilliert, liefert die Keturonsäure ungefähr ebensoviel Furfurol-Phloroglucid wie die Galakturonsäure<sup>22)</sup>.

<sup>21)</sup> F. Ehrlich u. F. Schubert, B. **62**, 2018 [1929].

<sup>22)</sup> F. Ehrlich u. F. Schubert, B. **62**, 2020 [1929].

0.3126 g Sbst.: 0.1216 g Furfurol-Phloroglucid, entspr. 0.0658 g Furfurol. Gef. 21.05% Furfurol, während aus *d*-Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ , durchschnittlich 20.6% entstehen. Multipliziert man die gefundene Menge Phloroglucid mit dem früher bei der Bestimmung der Galakturonsäure ermittelten Faktor 2.64, so würden sich daraus 102.7% Uronsäure berechnen.

**Uronsäure-Bestimmung durch Abspaltung von Kohlendioxyd:** Nach der modifizierten Methode von Tollens-Lefèvre<sup>23)</sup> war durch 8-stdg. Erhitzen mit 12-proz. Salzsäure aus 1 Mol. 5-Keto-*l*-galaktionsäure 1 Mol. Kohlendioxyd abspaltbar.

0.2960 g Sbst.: 0.0669 g  $CO_2$ .  
 $C_6H_{10}O_7$ . Ber.  $CO_2$  22.68.  
 Gef. „ 22.60, entspr. 99.65% Uronsäure.

Die wässrigen Lösungen der 5-Keto-*l*-galaktionsäure bleiben bei Zusatz von überschüssiger Natron- oder Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion in der Kälte farblos, färben sich aber beim Kochen stark gelb unter Zersetzung. Beim Vermischen der kalten wässrigen Lösung der Keturonsäure mit einem größeren Überschuß von klarem, gesättigtem Kalkwasser tritt sofort eine starke Trübung auf, und es setzt sich bald in beträchtlichen Mengen das sehr schwer lösliche, farblose basische Calciumsalz der 5-Keto-*l*-galaktionsäure von der gleichen Zusammensetzung wie oben beschrieben, zu Boden. Das auf diese Weise entstandene Salz zeigt, abweichend von dem aus Galakturonsäure-Lösungen gewachsenen basischen Ca-Salz der Keturonsäure, keine Skelettbildung der Krystalle. Vielmehr scheidet es sich in regelmäßig ausgebildeten, mikroskopisch sehr kleinen Krystallchen aus, unter denen häufig winzige, rechteckige Stäbchen erkennbar sind. Mit Barytwasser oder Lösungen von Strontiumhydrat im Überschuß versetzt, bleibt die wässrige Lösung der Keturonsäure klar. Erst beim Erhitzen fallen daraus eigelbe, flockige Niederschläge der entsprechenden basischen Ba- oder Sr-Salze von stark reduzierenden Umwandlungsprodukten der Keturonsäure. Auf Zusatz von Bleiessig fällt aus den wässrigen Lösungen der Keturonsäure oder ihrer löslichen Salze zunächst ein farbloser, flockiger Niederschlag eines basischen Bleisalzes, der mit einem Überschuß des Fällungsmittels eine klare, farblose Lösung ergibt. Erhitzt man diese Lösung im Wasserbade, so färbt sie sich schnell rot, und es fällt daraus nach kurzer Zeit in dichten Flocken ein tief ziegelrot gefärbter Bleiniederschlag des basischen Salzes eines stark reduzierenden Zersetzungspunktes in genau gleicher Weise wie bei der Galakturonsäure<sup>1)</sup>.

Von den neutralen Metallsalzen der 5-Keto-*l*-galaktionsäure wurden bisher das neutrale Natrium-, Calcium- und Cadmiumsalz untersucht. Sie krystallisieren nicht, sind in Wasser sehr leicht löslich und waren aus den entsprechend neutralisierten und konzentrierten wässrigen Lösungen der Säure mit Alkohol und Äther nur emulsions-artig in schwer abscheidbaren, schleimigen Flocken fällbar, die beim Trocknen weiße bis gelbliche, amorphe Pulver ergaben.

Das neutrale Calciumsalz der Keturonsäure konnte einmal aus dem ursprünglich gewonnenen basischen Calciumsalz durch Behandlung mit Kohlendioxyd und dann auch aus der freien Säure durch Neutralisation mit Calciumcarbonat dargestellt werden.

<sup>23)</sup> ebenda, S. 2021. — F. Ehrlich, in G. Klein, Handbuch d. Pflanzen-Analyse 3, 121 [1932].

Neutrales Calciumsalz aus dem basischen Calciumsalz: 2.0 g basisches Calciumsalz der Keturonsäure wurden in 200 ccm Wasser suspendiert; in die Mischung wurde so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis eine wasserklare Lösung entstand, die dann bis zur vollständigen Ausscheidung des Calciumcarbonates auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Die abgekühlte, klar filtrierte Lösung verdampfte man im Vakuum bei 30—40° vollständig bis zur Trockne. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit vom Ungelösten abfiltriert und das klare, farblose Filtrat nochmals im Vakuum zur Trockne gebracht; das rückständige Salz wurde mit Methylalkohol ausgekocht, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Gewonnen 1.8 g neutrales Calciumsalz der 5-Keto-*l*-galaktonssäure von der Formel  $(C_6H_9O_7)_2Ca$  in Form eines fast farblosen, amorphen Pulvers. Zur Analyse wurde das Salz vollständig bei 78° im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Es löste sich sehr leicht in Wasser zu einer klaren, farblosen Lösung.

0.2722 g Sbst.: 0.0341 g CaO.

$(C_6H_9O_7)_2Ca$  (426). Ber. Ca 9.39. Gef. Ca 8.95.

Spez. Drehung: 0.1304 g Sbst., in 10 ccm  $H_2O$ ;  $l = 2$ .

$\alpha_D^{21} = -0.36^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -13.8^\circ$ .

Neutrales Calciumsalz aus der freien Keturonsäure: 1.0 g reine Keturonsäure wurde in 50 ccm Wasser gelöst, mit 0.5 g Calciumcarbonat neutralisiert und das Reaktionsgemisch  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom überschüssigen Calciumcarbonat klar filtrierte Flüssigkeit verdampfte man im Vakuum bei 35°, wobei ein schaumiger, schwach gelblicher Sirup zurückblieb. Diesen löste man in 10 ccm Wasser und ließ die farblose Lösung durch ein Filter in 100 ccm absol. Alkohol unter Rühren eintropfen. Es bildete sich eine milchige Emulsion, aus der erst auf Zusatz von etwa 500 ccm Äther nach einigem Stehen sich die Hauptmenge des Ca-Salzes in farblosen, schleimigen Flocken absetzte, während die Lösung noch stark getrübt blieb und erst durch mehrfaches Absaugen über ein Filter geklärt werden konnte. Durch Waschen mit absol. Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum über  $H_2SO_4$  wurde schließlich 1.05 g neutrales Ca-Salz der 5-Keto-*l*-galaktonssäure als weißes amorphes Pulver gewonnen, das man vollständig bei 78° im Vakuum trocknete. Es zeigte im wesentlichen die gleichen Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Ca-Salz. Seine farblose wäßrige Lösung reagierte schwach alkalisch gegen Lackmus und neutral gegen Phenolphthalein.

0.4485 g Sbst.: 0.0618 g CaO. — 0.2554 g Sbst.: 0.0346 g CaO.

$(C_6H_9O_7)_2Ca$ . Ber. Ca 9.39. Gef. Ca 9.85, 9.68.

Spez. Drehung: 0.2361 g Sbst., gelöst in 10 ccm  $H_2O$ ;  $l = 2$ .

$\alpha_D^{20} = -0.72^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -15.25^\circ$ .

#### Brucin-Salz der 5-Keto-*l*-galaktonssäure.

0.6 g Keturonsäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade portionsweise mit 1.6 g Brucin versetzt, bis sie gerade schwach alkalisch reagierte. Zu der im Vakuum bei 35—40° auf 10 ccm eingeengten Flüssigkeit fügte man 50 ccm Aceton und bewahrte die schwach trübe Mischung über Nacht bei 0° auf. Das Brucin-

Salz schied sich dabei in hellgelben, feinen Blättchen aus, die abgesaugt und mit Aceton und Äther gewaschen wurden. Das Rohprodukt (1.6 g) erhitzte man, in 40 ccm Aceton suspendiert, auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter tropfenweisem Zusatz von Wasser so lange, bis vollständige Lösung eintrat. Nach kurzem Aufkochen mit Kohle, Filtrieren und starkem Abkühlen krystallisierte aus der Lösung bald das Salz in feinen Nadelbüscheln, die nach einigem Stehen abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und über  $H_2SO_4$  im Vakuum getrocknet wurden. Gewonnen 1.3 g Brucin-Salz, das bei  $148^\circ$  sintert und bei  $149^\circ$  unt. Zers. und Braunfärbung schmilzt. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht, in Aceton aber nur sehr schwer löslich.

0.1109 g Sbst.: 0.2342 g  $CO_2$ , 0.0594 g  $H_2O$ .

$C_{23}H_{26}N_2O_4, C_6H_{10}O_7, H_2O$  (606). Ber. C 57.43, H 6.27. Gef. C 57.60, H 5.99.

Spez. Drehung: 0.1544 g Sbst., in 10 ccm  $H_2O$  gelöst;  $l = 2$ .

$$\alpha_D^{21} = -0.78^\circ; [\alpha]_D^{22} = -25.3^\circ.$$

### Diaceton-5-Keto-*l*-galaktonsäure.

2.0 g reine 5-Keto-*l*-galaktonsäure wurden feingepulvert mit 200 ccm trocknem Aceton und 2 ccm konz. Schwefelsäure bei  $15-20^\circ$  geschüttelt. Nach 10 Min. war alle Substanz gelöst. Die hellgelbe Lösung zeigte  $\alpha_D^{21} = +0.69^\circ$  ( $l = 2$ ). Nach 24-stdg. Aufbewahrung war die Lösung tiefbraun geworden, während die Drehung sich auf den doppelten Betrag nach rechts gesteigert hatte. Zu der Lösung wurde nunmehr eine Suspension von 15 g  $BaCO_3$  in 200 ccm Wasser gesetzt und aus der Mischung das Aceton im Vakuum bei  $30^\circ$  abdestilliert. Die vom Bariumsulfat und -carbonat abfiltrierte, klare, farblose neutrale Flüssigkeit dampfte man im Vakuum bei  $30-35^\circ$  zur Trockne ein. Es hinterblieb eine harte, glasige, hellgelbe Substanz, die sich in 25 ccm absol. Alkohol bis auf eine geringe Trübung löste. Da sich aus der klar filtrierten Lösung auf Zusatz von 100 ccm absol. Äther nichts ausschied, wurde die gesamte alkoholisch-ätherische Flüssigkeit wieder im Vakuum bei  $30^\circ$  völlig eingedampft. Dabei ergab sich in fast quantitativer Ausbeute von 3.4 g das ziemlich reine Bariumsalz der Diaceton-5-Keto-*l*-galaktonsäure,  $(C_{12}H_{17}O_7)_2Ba$ , zunächst als lockerer, fest werdender Schaum, der sich zu einem farblosen Pulver zerreiben ließ.

0.3869 g Sbst. (im Vakuum über  $H_2SO_4$  getrockn.): 0.1309 g  $BaSO_4$ .

$C_{24}H_{34}O_{14}Ba$ . Ber. Ba 20.06. Gef. Ba 19.91.

Spez. Drehung: 0.4836 g Sbst., in 10 ccm  $H_2O$  gelöst, Lösung klar filtriert;  $l = 2$ .

$$\alpha_D^{22} = +1.25^\circ; [\alpha]_D^{22} = +12.9^\circ.$$

Aus dem Bariumsalz ließ sich die freie Diaceton-5-Keto-*l*-galaktonsäure leicht in einer Ausbeute von etwa 70 % d. Th. gewinnen. 3.3 g des Bariumsalzes in 50 ccm Wasser wurden im Überschuß mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch, ohne Filtration des Bariumsulfates, direkt mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelte man mit etwas Wasser gut durch und trocknete sie dann über Natriumsulfat. Beim Einengen der hellgelben Lösung im Vakuum auf etwa 25 ccm schieden sich langsam feine, weiße Nadeln aus, deren Krystallisation bei portionsweisem Zusatz von 200 ccm Petroläther bis zur jeweiligen Trübung bald vollständig wurde. Die farblosen Nadelchen wurden schließlich abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und an der Luft getrocknet. Erhalten 1.6 g rein weiße Diaceton-5-Keto-*l*-galaktonsäure,  $C_{12}H_{18}O_7$ . Beim

Konzentrieren der Mutterlauge im Vakuum auf wenige ccm ergab sich ein gelblicher Sirup, der beim Anreiben krystallinisch erstarrte und nach dem Waschen mit Petroläther noch 0.35 g schwach gelblich gefärbte Krystalle der Diaceton-Keto-säure lieferte. Für die Analyse wurde die reine Substanz im Vakuum über  $P_2O_5$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie sintert bei  $114^0$  und schmilzt bei  $118-119^0$  zu einer auch noch bei  $160^0$  klar und farblos bleibenden Flüssigkeit.

0.1298 g Sbst.: 0.2490 g  $CO_2$ , 0.0759 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_7$  (274). Ber. C 52.55, H 5.57. Gef. C 52.32, H 6.54.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther, Aceton, Chloroform und Essigester. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, löst sich aber leicht in warmem Wasser. Sie ist ferner löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther.

Spez. Drehung: 0.1568 g Sbst., gelöst in 10.0 ccm Aceton;  $l = 2$ .

$\alpha_D^{22} = +1.09^0$ ;  $[\alpha]_D^{22} = +34.8^0$ .

Mutarotation war nicht zu beobachten.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast. 41.7 mg Sbst., gelöst in 617.9 mg Campher:  $\Delta = 10.0^0$ .

$C_{12}H_{18}O_7$ . Ber. Mol.-Gew. 274. Gef. Mol.-Gew. 270.

Acidität. 0.2822 g Sbst. neutralisieren gegen Phenol-phthalein direkt 10.2 ccm  $n/10$ -NaOH, 1.0 g Sbst. also 36.1 ccm  $n/10$ -NaOH. Für die Neutralisation von 1.0 g  $C_{11}H_{17}O_5$ .COOH berechnen sich 36.5 ccm  $n/10$ -NaOH.

Die Substanz reduziert direkt Fehlingsche Lösung nicht. Beim Erhitzen mit 10-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade geht sie schon nach kurzer Zeit unter Abspaltung von Aceton in Lösung. Die so erhaltene Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung bereits stark in der Kälte.

#### Diaceton-*d*-Galakturonsäure.

Diese Verbindung ist bereits früher durch Oxydation von Diaceton-Galaktose von Ohle und Berend<sup>24)</sup> dargestellt worden. Zum besseren Vergleich mit der Diaceton-Keturonsäure haben wir sie noch aus der  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure,  $C_6H_{10}O_7$ . $H_2O$ , hergestellt und näher, besonders auf ihre Drehung, untersucht. 4.0 g  $\alpha$ -*d*-Galakturonsäure wurden mit 400 ccm Aceton und 6 ccm konz. Schwefelsäure dauernd geschüttelt, worauf schon nach 1 Stde. die ganze Substanz gelöst war. Die Lösung drehte  $\alpha_D^{22} = -1.58^0$  ( $l = 2$ ) und behielt diese Drehung auch nach weiterem 2-stdg. Stehen bei  $15-20^0$ . Die nunmehr hellgelbe Flüssigkeit, die Fehlingsche Lösung in der Hitze nur noch schwach reduzierte, goß man zu einer Aufschlammung von 40 g  $BaCO_3$  in 200 ccm Wasser und destillierte dann das Aceton im Vakuum bei  $30^0$  ab. Von den unlöslichen Bariumsalzen wurde darauf abfiltriert, das wäßrige, farblose Filtrat im Vakuum weiter bis auf etwa 100 ccm konzentriert und darin mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure die Diaceton-Säure freigemacht. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte saure Lösung behandelte man in einem Extraktions-Apparat erschöpfend mit Äther, schüttelte den ätherischen Extrakt zur Entfernung von Resten der Schwefelsäure mehrmals mit Wasser und trocknete ihn über Natriumsulfat. Beim Verdunsten des Äthers wurden 3.8 g (entspr. etwa 70 % d. Th.) fast reine Diaceton-

<sup>24)</sup> B. 58, 2585 [1925].

*d*-Galakturnsäure,  $C_{12}H_{18}O_7$ , gewonnen, die durch Umlösen aus Äther völlig gereinigt wurde. Ihre schneeweissen Nadelchen sintern bei  $155^0$  und schmelzen bei  $156-157^0$  (nach Ohle und Berend:  $157^0$ ). Die Substanz ist in kaltem Wasser leichter löslich als die Diaceton-Verbindung der Keturonsäure, zeigt aber in anderen Lösungsmitteln fast die gleichen Löslichkeits-Verhältnisse wie diese.

Zur Analyse wurde die Substanz über  $H_2SO_4$  im Vakuum getrocknet.

Acidität. 0.1655 g Sbst. verbraucht zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein 6.05 ccm  $n/10$ -NaOH, 1 g Sbst. demnach 36.6 ccm  $n/10$ -NaOH. Ber. für 1 g  $C_{11}H_{17}O_5 \cdot COOH$  36.5 ccm  $n/10$ -NaOH.

Spez. Drehung: 0.1839 g Sbst., in 10.0 ccm  $H_2O$  gelöst; 1 = 2.

$$\alpha_D^{23} = -2.69^0; [\alpha]_D^{23} = -73.1^0.$$

0.1521 g Sbst., in 10.0 ccm Aceton gelöst; 1 = 2.

$$\alpha_D^{23} = -2.11^0; [\alpha]_D^{23} = -69.4^0.$$

0.1169 g Sbst., in 9.9 ccm Chloroform gelöst; 1 = 2.

$$\alpha_D^{23} = -2.09^0; [\alpha]_D^{23} = -88.5^0$$
<sup>25)</sup>.

Die wässrige Lösung der Verbindung reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. Erst beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade trat bald Spaltung und Reduktion in der Hitze ein.

### 113. Fritz Reinartz und Werner Zanke: Über die Abbauprodukte des Epicamphers im tierischen Organismus<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 8. März 1934.)

In unserer letzten Mitteilung<sup>2)</sup> haben wir schon kurz über die Abbauprodukte des Epicamphers im Organismus berichtet. Nach den Arbeiten von Asahina, Ishidate und Tamura<sup>3)</sup> ist es wahrscheinlich, daß die im Tier-Experiment beobachtete cardiotonische Wirkung des Japan-Camphers gewissen Oxydationsprodukten des Camphers im Organismus, vielleicht den  $\pi$ -Oxy-camphern, zuzuschreiben ist. Es ist nun interessant, diese Verhältnisse beim Epicampher (I) zu studieren, der nach früheren Angaben<sup>4)</sup> etwa 4-mal weniger wirksam sein soll als der Campher selbst.

Versuche mit Epicampher in größeren Mengen scheiterten bisher an der Schwerzugänglichkeit des Materials. Inzwischen ist es aber im hiesigen Laboratorium gelungen, die von Bredt und Perkin<sup>5)</sup> zuerst angegebene Methode soweit zu verbessern, daß wir jetzt bequem beliebige Mengen Epi-

<sup>25)</sup> Erst während der Korrektur erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von C. Niemann u. K. P. Link (Journ. biol. Chem. **104**, 195 [1934]), in der über die analoge Darstellung der Diaceton-*d*-Galakturnsäure über ihr Kaliumsalz berichtet wird. Die in einer Ausbeute von nur 26.5% d. Th. erhaltene Verbindung drehte nach Angaben der Verfasser in Chloroform  $[\alpha]_D^{23} = -84^0 \pm 2.0^0$ .

<sup>1)</sup> Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir auch an dieser Stelle herzlichst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

<sup>2)</sup> B. **67**, 548 [1934]. <sup>3)</sup> Literatur-Angaben siehe B. **67**, 548 [1934].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 224 [1914].

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 209 [1914].