

nachdem eine Jodzahl von etwa 95 erreicht war (s. Tabelle 4). Auch aus den an dem Tran mit der Jodzahl 169,4 durchgeführten normalen rasch verlaufenden Hydrierungen ist zu schließen, daß die Clupanodonsäure erst bei einer Jodzahl von 80 bis 90 verschwindet. Wir fanden nämlich die in Tabelle 4 niedergelegte Abhängigkeit des Clupanodonsäuregehaltes vom erreichten Reduktionsgrad bei raschem Reduktionsverlauf.

Die Bestimmung der unlöslichen Bromide wurde nach der Methode von Bull und Johansen<sup>8)</sup> sowie von Bull und Saether<sup>9)</sup> ausgeführt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den von Ubbelohde und Svanöe<sup>10)</sup> erreichten, so sieht man, daß der Clupanodonsäuregehalt von Tran in ausgesprochener Weise zur Jodzahl des Trans in Beziehung steht.

Wir gingen von folgender Überlegung aus: Nachdem man auf Grund der Versuche von Ubbelohde und Svanöe annehmen konnte, daß die hoch ungesättigte Clupanodonsäure rascher bei der Reduktion angegriffen wird als die anderen Fettsäuren, war es nicht ausgeschlossen, daß bei einer künstlich herbeigeführten Herabsetzung der Reduktionsgeschwindigkeit diese selektive Reduktion noch in weit ausgeprägterem Grade vorwiegend die Clupanodonsäure angreifen wird, mit anderen Worten, daß es bei passender Wahl der Reaktionsbedingungen gelingen könne, die Clupanodonsäure umzuwandeln, ohne den Tran weitgehend mit Wasserstoff abzusättigen, wie dies nach den Versuchen von Svanöe<sup>11)</sup> und nach unseren eigenen Versuchen (Tabelle 4) sonst notwendig ist. Diese Annahme bestätigte sich bei den weiter unten beschriebenen Versuchen. Anreduzierter Tran von der Jodzahl 120 war praktisch frei von Clupanodonsäure. Noch in einer Beziehung war so hergestellter Tran scharf von Reduktionsprodukten derselben Jodzahl verschieden, welche durch rasche Hydrierung desselben Ausgangsmaterials erhalten wurden und noch einen beträchtlichen Gehalt an Clupanodonsäure aufwiesen. Letztere zeigen nämlich noch den typischen Trangeruch, während die auf vorbezeichnetem Wege erhaltenen Öle von Trangeruch und -geschmack gänzlich frei sind.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 33, 73 [1919].

<sup>9)</sup> Ebenda 34, 649 u. 733 [1910].

<sup>10)</sup> Diese Ztschr. Nr. 70, Aufsatzteil, S. 276 ff.

<sup>11)</sup> Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 1920, H. 11, S. 110.

In dem früher beschriebenen Rührbecher wurden je 100 g Tran, Jodzahl 162,4, mit solchen Mengen des Nickel-Katalysators bei 180° (Ölbad) und 1800 Tourenzahl des Rührers mit Wasserstoff behandelt, daß die durchschnittliche Jodzahlabnahme in der Stunde nicht mehr als 45 bis 50 betrug. Die erhaltenen Reduktionsprodukte stellten hellgelbe Öle dar, welche aber im Gegensatz zu den durch rasche Reduktion erhaltenen Ölen desselben Reduktionsgrades keine Spur von Trangeruch und -geschmack mehr aufwiesen.

Die Jodzahl dieser Öle betrug etwa 120. Wir fanden darin nur noch etwa 1,7% unlösliche Bromiden entsprechend etwa 0,5% Clupanodonsäure (s. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Ausgangsmaterial: Tran, Jodzahl 162,4, Tourenzahl 1800, Temperatur 180°, Versuchsdauer 1 h.  
Schönfeldscher Katalysator aus red. Nickelborat-Kahlbaum.

Ver- suchs- nummer	Jodzahl	Jodzahl der Fett- säuren	Unlös- l. Bromide %	Geruch
7	116,9	122,4	1,8	kein Trangeruch
8	119,0	120,2	1,6	kein Trangeruch
9	121,7	125,9	1,88	kein Trangeruch
10	132,0	135,5	5,5	schwacher Trangeruch

#### Zusammenfassung.

Durch diese Versuche ist zunächst der unmittelbare Beweis für die raschere Reduzierbarkeit der Clupanodonsäure erbracht worden. Ferner wurde die Feststellung gemacht, daß es in gewissen Fällen durch Wahl entsprechender Reaktionsbedingungen möglich ist, dem Verlauf der Reduktion eine bestimmte Richtung zu geben und in einem Gemisch von verschiedenen reduktionsfähigen Substanzen einen ganz bestimmten Bestandteil hauptsächlich an der Reduktion teilnehmen zu lassen. Diese Beobachtung kann von Bedeutung werden, nicht allein für die wissenschaftliche Erforschung der katalytischen Hydrierung, sondern auch für die technische Fett-härtung als solche.

Reduzierte Trane derselben Jodzahlen können Trangeruch aufweisen oder nicht, je nachdem, ob in diesen noch Clupanodonsäure gefunden wird oder nicht. Ein Urteil darüber, inwieweit die Bekömmlichkeit des Trans durch das oben erörterte Verfahren der „abgeschwächten“ Reduktion beeinflußt wird und ob es gelingen wird, geruchlose Trane unter Schonung ihres Vitamingehalts herzustellen, wird sich erst auf Grund von weiteren Versuchen abgeben lassen.

[A. 6.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Colloquium im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

am 12. Januar 1931.

Hermann O. L. Fischer, Berlin, berichtet zusammenfassend über eigene Arbeiten, die Verbindungen der Zwei- und Dreikohlenstoffreihe betreffen; Monomeres Dioxy-aceton kann man durch Hochvakuumdestillation des Dimeren bereiten<sup>1)</sup>. Glycerinaldehyd läßt sich durch Kochen in Pyridinlösung teilweise in Dioxy-aceton umlagern, das in Substanz isoliert wurde; während beim Milchsäurealdehyd die analoge Umwandlung in Acetol nicht durchführbar war<sup>2)</sup>. Aus Dioxy-aceton erhält man durch Destillation mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum reines, wasserfreies Methyl-glyoxal<sup>3)</sup> (Vorlesungsversuch).

Das technische Glyoxalsulfat ist ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial, um bequem polymeres Glyoxal, Tetraacetat und Tetraacetale des Dialdehyds zu gewinnen, ferner ein kristalli-

<sup>1)</sup> H. O. L. Fischer u. H. Mildbrand, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 707 [1924].

<sup>2)</sup> Fischer, C. Taube u. E. Baer, ebenda 60, 479 [1927]. <sup>3)</sup> Fischer u. C. Taube, ebenda 57, 1502 [1924].

siertes Kondensationsprodukt aus drei Molekülen Glyoxal und zwei Molekülen Aceton<sup>4)</sup>.

Die dimolekularen Acetate der Oxyaldehyde, Glykolaldehyd, Milchsäurealdehyd und Glycerinaldehyd, lassen sich durch Bromwasserstoff in Eisessig in Bromide überführen<sup>5)</sup>, die sich der Acetobromglucose völlig analog verhalten. Sie geben, mit Silbercarbonat und Alkoholen behandelt, schön kristallisierte Methyl-, Äthyl- und Benzyl-cycloacetale. Das so gewonnene Äthyl-cycloacetal des Glykolaldehyds erwies sich als identisch mit dem Äthylglykolid von Max Bergmann. Die hydrolytische Abspaltung des Methyl- und Äthylrestes aus diesen Cyclo-acetalen erfolgt durch verdünnte Mineralsäuren, die des Benzylrestes durch Palladium und Wasserstoff.

Durch Salzsäureabspaltung aus acetoniertem  $\alpha$ -Chlorhydrin mittels Ätzkalidestillation kann man zur Acetonverbindung des enolisierten Acetols kommen, die durch verd. Essigsäure zu Acetol verseift und durch katalytisch erregten Wasserstoff zu Propylenglykol reduziert wird. Durch Oxydation mit Benzopersäure und Verseifung des Zwischenprodukts erhält man Dioxy-aceton. Oxydiert man mit Bleitetraacetat, so bildet sich in guter Ausbeute 1.2-Diacetyl-2.3-isopropyliden-propan-1.2.2.3-

<sup>4)</sup> Fischer u. C. Taube, ebenda 59, 851 [1926].

<sup>5)</sup> Fischer u. C. Taube, ebenda 60, 1704 [1927].

tetrol, aus dem sich durch Verseifung mit verd. Essigsäure leicht der Isopropyliden- und ein Essigsäurerest abspalten lassen, so daß man Monacetyl-dioxy-aceton erhält. Dieses Monacetylderivat der Ketose dient zur Bereitung des normalen Diäthylacetals des Dioxy-acetons, indem es mit Orthoameisensäureester nach Claisen acetalisiert und mit Baryt seiner Acetylgruppe beraubt wird. Auffallend ist, daß das bekannte Diacetyl-dioxy-aceton nicht mit Orthoameisensäureester reagiert, während freies Dioxy-aceton mit diesem Mittel das Cyclo-acetal liefert. Die Verseifung des Monacetylderivats zu freiem Dioxy-aceton läßt sich nur in mäßiger Ausbeute mit Bariumcarbonat oder Leberlipase durchführen. Immerhin führt die angeführte Reaktionsfolge bis auf den letzten Schritt in guter Ausbeute vom  $\alpha$ -Chlorhydrin zum Dioxy-aceton<sup>6)</sup>.

Unter Benutzung analoger Reaktionen gelangt man vom  $\beta$ -Chlorhydrin bzw. vom 1.3-Benzyliden-2-toluolsulfo-glycerin zum Glycerinaldehyd. 1.3-Benzyliden-glycerin nach Hibbert und Hill wird toluolsulfoniert, mit Ätzkali unter bestimmten Bedingungen destilliert, und die so erhaltene Benzylidenverbindung des enolisierten  $\beta$ -Oxy-propionaldehyds mit Benzopersäure oxydiert. Nach der Verseifung des Zwischenprodukts mit Essigsäure erhält man kristallisierten Glycerinaldehyd. Die Benzaldehydverbindung des Enols läßt sich durch katalytisch erregten Wasserstoff zur bekannten Benzaldehydverbindung des Trimethylenglykols reduzieren<sup>7)</sup>.

Glatt gelingt auch die Abspaltung von Toluolsulfosäure unter Bildung einer Doppelbindung beim Toluolsulfoester des Glycerinaldehyd-methyl-cycloacetals. Sie führt hier zum Methyl-cycloacetal eines enolisierten Methyl-glyoxals, das insofern ein gewisses Interesse verdient, als hier zum ersten Male ein einfaches Derivat des Ketoaldehyds mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom bereitet wurde. Nach C. Neuberger, der die zentrale Rolle des Methyl-glyoxals beim Zuckerzerfall in der Gärung sichergestellt hat, könnten Formen desselben mit asymmetrischem C-Atom dabei eine Rolle spielen. Das neue Methyl-cycloacetal wird von Emulsin nicht angegriffen und von den verschiedensten Heferassen nicht vergoren<sup>8)</sup>.

Die toluolsulfonierten Cycloacetale der beiden Triosen lassen sich durch Kochen mit Hydrazin in Hydrazinverbindungen überführen. Diejenige des Glycerinaldehyds liefert mit Salzsäure Pyrazol, während die vom Dioxy-aceton sich ableitende nur Zersetzungsprodukte gibt. Damit ist die 1,3-Stellung der freien OH-Gruppe zur verkappten Aldehydgruppe im Cycloacetal des Glycerinaldehyds bewiesen<sup>9)</sup>. Die gleiche Methode wandten s. Z. Freudenberg und Doser an, um die Stellung des freien Hydroxyls in der Diacetonglucose zu bestimmen.

Wegen der physiologischen Bedeutung der Triosen war es von Interesse, zu wissen, in welcher Form beide in verdünnten wäßrigen Lösungen enthalten sind. P. Niederhoff, Berlin, bestimmte die Absorptionsspektren solcher Lösungen im Ultraviolett. Man muß danach annehmen, daß Dioxy-aceton als reines Keton in wäßriger Lösung vorliegt, während Glycerinaldehyd-Lösung die charakteristische Absorption einer Carbonylgruppe nicht zeigt und demnach in 1,2-oxydischer Form in Lösung sein muß, wenn man nicht mit einer Hydratisierung der Aldehydgruppe rechnen will.

Nach Beobachtungen von B. Mendel in Berlin-Wannsee hemmt Glycerinaldehyd schon in einer Konzentration von 10 mg in 100 cm<sup>3</sup> Ringer-Lösung die Gärung des Jensensarkoms um mehr als 85%, Dioxy-aceton dagegen ist in vielfach höherer Konzentration ohne Wirkung auf die Gärung eines solchen überlebenden Gewebeschnittes<sup>10)</sup>. Da man zu den Messungen im Warburg-Apparat nur  $\frac{1}{2}$  cm<sup>3</sup> braucht, so lassen sich noch 0.05 mg Aldehyd neben Dioxy-aceton biologisch sicher nachweisen. Die Wirkung des Glycerinaldehyds auf die Carcinomzelle ist reversibel. Da die Körperflüssigkeiten den Aldehyd

rasch zerstören, war ein therapeutischer Effekt bisher damit nicht erreichbar.

Die vorstehend erwähnten Derivate des Glycerinaldehyds leiten sich zum allergrößten Teil von dessen dimolekularer Form ab. Durch Behandeln des Aldehyds mit einer Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Aceton läßt sich monomolekularer Aceton-glycerin-aldehyd, in dem die Aldehydgruppe frei und die beiden Hydroxyle acetalartig durch Aceton gesperrt sind, gewinnen<sup>11)</sup>. Orthoameisensäureester führt die Verbindung in das bekannte Diäthylacetal des Aceton-glycerinaldehyds über, und durch Verseifung mit verd. Essigsäure gibt sie leicht Glycerinaldehyd zurück.

Unter der Wirkung sehr verdünnten wäßrigen Alkalis kondensieren sich zwei Moleküle Aceton-glycerin-aldehyd aldolartig zu einem Gemisch von Diacetonehexosen, denen eine verzweigte Kohlenstoffkette zugrunde liegt. Denn die freien Zucker geben mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Osazon, und das aus ihnen erhaltliche Hexonsäuregemisch, dessen Ammoniumsalz schön kristallisiert, wird durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Methyl-propyl-essigsäure übergeführt. Die Verzweigung der Kohlenstoffkette ist somit dieselbe wie in der Hamamelose, die Otto Th. Schmidt aus dem Hamamelittannin isoliert hat<sup>12)</sup>.

Im Laufe des Vortrags wurde die Darstellung und Reinigung von monomerem Methylglyoxal vorgeführt. Anschließend an den Vortrag Diskussion.

### Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland.

Die Versammlung fand am 6. Februar im Hotel Prinz Albrecht in Berlin statt. Der 1. Vorsitzende, Rittergutsbesitzer von Negenborn-Klonau, betonte in seiner Ansprache die trostlose Lage des landwirtschaftlichen Brennereigewerbes. Die großen Kartoffelernten der letzten drei Jahre haben zu starker Spirituserzeugung und hierdurch sowie durch verringerten Absatz zu außerordentlich hohen Spiritusbeständen geführt, so daß im laufenden Betriebsjahre ein Jahresbrennrecht von nur 70% festgesetzt worden sei. Voraussetzung für ein größeres Jahresbrennrecht sei die Erhöhung der Spiritusquote für die Beimischung zum Treibstoff gewesen, die gegenüber dem Widerstande der Treibstoffinteressenten, der Automobilindustrie und der Kraftfahrerverbände nicht durchgesetzt werden konnte. —

Über die wissenschaftlichen Arbeiten der Versuchsanstalt des Vereins berichtete der Direktor des Instituts für Gärungsgewerbe, Prof. Dr. F. Hayduck. Von größter Wichtigkeit sind die Versuche zur Verbilligung der Spirituserzeugung aus der Kartoffel, und zwar entweder durch Verbilligung der Kartoffelgewinnung oder durch bessere Ausnutzung der Kartoffelsubstanz im Brennereiverfahren. Wie weit hierzu insbesondere die Benutzung anderweitiger Mikroorganismen in Frage kommt, wird zur Zeit geprüft. —

Reg.-Rat a. D. Kretsch sprach an Hand der einschlägigen Verordnungen über die Treibstofffrage. Die Bemühungen des Verwertungsverbandes deutscher Spiritusfabrikanten haben zu der in das Zollgesetz vom 15. April 1930 eingefügten Bestimmung über die Bezugspflicht von Spiritus für Treibstoffhersteller und -importeure geführt; leider sei die Verordnung über Treibstoffbeimischung vom 4. Juli 1930 dieser Bestimmung nicht gerecht geworden. Gemeindegetränksteuer und Gaststättengesetz haben dem Brennereigewerbe im höchsten Maße geschadet.

### Karlsruher Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 11. Februar 1931.

Prof. Dr. W. Schoeller, Berlin: „*Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Hormonforschung*“.

Vortr. erläuterte unter Vorführung zahlreicher Bilder zunächst die Wirkung der beiden weiblichen Sexualhormone, des Follikelhormons „Progynon“ und des Corpus-luteum-Hormons. Beide Hormone stellt die Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, dar. Die Isolierung des Progynons, das aus dem Harn gravider Frauen gewonnen wird, in reinem kristallisierten

<sup>6)</sup> Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, ebenda 63, 1732 [1930].

<sup>7)</sup> Fischer, L. Ahlström u. H. Richter, erscheint demnächst in den „Berichten“.

<sup>8)</sup> Fischer, E. Baer u. L. Feldmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1732 [1930].

<sup>9)</sup> Fischer u. E. Baer, ebenda 63, 1744 [1930].

<sup>10)</sup> Bruno Mendel, Klin. Wchschr. 8, 169 [1929].

<sup>11)</sup> Fischer u. E. Baer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1749 [1930].

<sup>12)</sup> Otto Th. Schmidt, Liebigs Ann. 476, 250 [1929].

<sup>\*)</sup> Vgl. hierzu auch diese Ztschr. 44, 162 [1931].