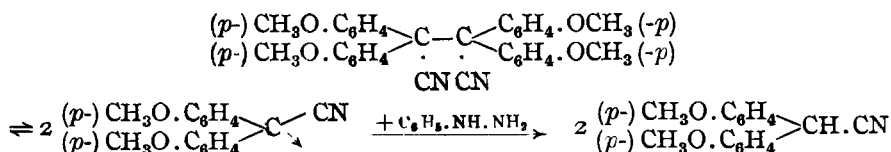


Die Bildung des Tetra-*p*-anisyl-bernsteinsäuredinitrils erfolgt dabei sehr glatt und in einer nahezu quantitativen Ausbeute. Das Diphenyl-acetonitril konnte auf diesem Wege auch leicht in das Bernsteinsäuredinitril umgewandelt werden.

Die zunächst farblosen Lösungen in Chloroform, Alkohol, Benzol oder Eisessig nehmen beim Erwärmen eine lebhaft rosenrote Färbung und eine sehr intensiv gelbe Fluorescenz an, die beim Erkalten langsam verschwinden. Die Dissoziation dieser Verbindung beginnt je nach der Wahl des Lösungsmittels bei 60–80°. Die Anwesenheit von freien Di-*p*-anisylcyan-methyl-Radikalen geht aus dem Verhalten dieser Lösungen gegenüber Phenyl-hydrazin hervor. Sie wurden davon bei längerem Kochen unter Wasserstoff-Aufnahme in das ursprüngliche Di-*p*-anisyl-acetonitril verwandelt.



0.50 g Subst. wurden in 25 g siedendem Pyridin gelöst und unter Zusatz von 0.11 g Phenyl-hydrazin in Pyridin-Lösung bis zum Verschwinden der Färbung (55 Min.) zum Sieden erhitzt. Die intensive Fluorescenz der Lösung verschwindet sofort auf Zusatz des Phenyl-hydrazins, und es bleibt nur noch die rote Färbung erhalten. Die Lösung wurde schließlich in 100 ccm Wasser eingetragen und der sich ausscheidende Niederschlag nach Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden 0.33 g an reinem Dianisyl-acetonitril erhalten und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Wir sind mit der näheren Prüfung dieser Erscheinungen beschäftigt und möchten uns für die nächste Zeit unter Hinweis auf die früheren bezüglichen Bemerkungen des einen von uns<sup>6)</sup> die weitere Untersuchung der Tetraaryl-bernsteinsäure-Derivate vorbehalten.

#### 474. M. Hönig: Zur Konstitution der $\alpha$ -Keto-glykonsäure. Eine Entgegnung.

(Eingegangen am 9. Oktober 1925.)

Zur Feststellung der Konstitution der  $\alpha$ -Keto-glykonsäure, welche F. Tempus und ich<sup>1)</sup> bei der Oxydation der Glykose in alkalischer Lösung erhalten haben, untersuchten wir unter anderem auch die Spaltungsprodukte, welche bei der Gärung, die mit gewöhnlicher Preßhefe eingeleitet werden konnte, entstehen, und fanden, daß neben Kohlensäure noch *d*-Arabinose gebildet wird, woraus nach den Beobachtungen von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern auf das Vorhandensein einer  $\alpha$ -Keto-säure geschlossen werden konnte.

Diese Beobachtung nahmen die HHrn. C. B. van Niel und F. Visser 't Hooft<sup>2)</sup> zum Anlaß, sie als ein Beispiel einer fehlerhaften Anwendung

<sup>6)</sup> A. Löwenbein, H. Simonis, B. 57, 2042 Anm. [1924]; A. Löwenbein, W. Folberth, B. 58, 606 [1925].

<sup>1)</sup> B. 57, 787 [1924].

<sup>2)</sup> B. 58, 1606 [1925].

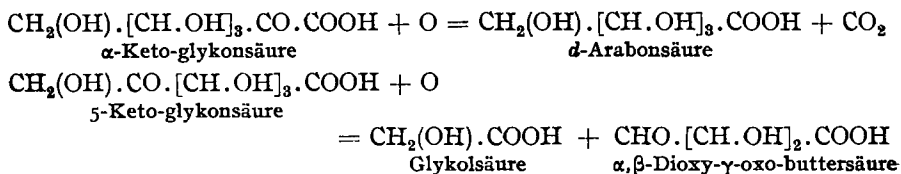
eines biochemischen Agens zu kennzeichnen, indem sie die Behauptung aufstellen, daß die nachgewiesene Spaltung bei den eingehaltenen Bedingungen nicht auf eine Carboxylase-Wirkung der Hefe, sondern anderer Mikrobenarten, welche als Verunreinigung der Hefe in die Lösung gelangten, zurückzuführen ist.

Ich will die Richtigkeit dieser Behauptung nicht weiter anzweifeln, obwohl sie keineswegs bewiesen erscheint; aber in dem vorliegenden Falle handelt es sich nicht darum, das biochemische Agens, welches den beobachteten Spaltungsvorgang hervorgerufen hat, näher zu kennzeichnen, sondern vielmehr nur darum, festzustellen, daß infolge eines eingetretenen Gärungsvorganges Kohlensäure und Arabinose gebildet wurde, gleichgültig, durch welches Agens diese Gärung zustande kam.

Damit könnte ich die Betrachtungen, welche die genannten Autoren in Form einer Warnung an ihre aufgestellte Behauptung knüpfen, im übrigen unberücksichtigt lassen, wenn sie nicht gleichzeitig auch die Richtigkeit der von Tempus und mir nachgewiesenen Natur der Spaltungsprodukte anzweifeln würden. Sie behaupten, daß die Bildung der Arabinose nur mit Hilfe des Schmelzpunktes des von uns dargestellten Osazons nachgewiesen wurde, und weisen darauf hin, daß diesen physikalischen Konstanten des *d*-Arabinosazons mit Rücksicht auf die in der Literatur angegebenen schwankenden Werte keine genügende Beweiskraft zukommt.

Nun haben wir aber unsere Beweisführung über die Konstitution der Keto-säure nicht allein auf die Natur der Spaltungsprodukte gestützt, die bei der Gärung entstehen, sondern auch, was van Niel und Visser 't Hooft übersehen zu haben scheinen, auf die Spaltungsvorgänge, welche die Keto-säure bei weiter fortgesetzter Oxydation durch Brom in alkalischer Lösung erfährt. Man erhält aus ihr, wenn man in 1-proz. Lösung unter den angegebenen Bedingungen ein weiteres Äquivalent Sauerstoff zur Einwirkung bringt, neben Kohlensäure, *d*-Arabonsäure, die sich leicht in Form ihres gut und charakteristisch krystallisierenden Calcium- und Phenylhydrazin-Salzes mit voller Sicherheit kennzeichnen läßt. Ebenso läßt sich Arabonsäure direkt aus der Glykose gewinnen, wenn man auf 1 Molekül derselben 3 Äquivalente Sauerstoff durch Brom in alkalischer Lösung zur Einwirkung bringt.

Die Bildung der Arabonsäure neben Kohlensäure aus der Keto-hexonsäure kann in ungezwungener Weise, wie das Formelbild lehrt, nur erklärt werden, wenn man die Ketogruppe in der  $\alpha$ -Stelle zur Carboxylgruppe annimmt. Aus einer 5-Keto-säure müßte, da wie bei der Bildung der Arabonsäure eine Spaltung des Moleküls an der Stelle der Ketogruppe angenommen werden muß, neben Glykolsäure noch eine Aldehyd- bzw. zweibasische Säure mit 4 Kohlenstoffatomen entstehen.



Da der Versuch zeigte, daß bei der Oxydation der Keto-säure neben Kohlensäure nur Arabonsäure, und zwar in einer Ausbeute von 69% an

