

Die *racem.* Carbomethoxy- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot COOCH_3) \cdot COOH$ , scheidet sich in rechtwinkligen Nadeln ab und schmilzt bei der gleichen Temperatur wie die Säure, aus welcher sie dargestellt wurde, nämlich bei  $97-98^\circ$ .

$C_{11}H_{12}O_5$ . Ber. C 58.9, H 5.4. Gef. C 58.8, H 5.6.

Durch 4-stdg. Erhitzen mit *n*-Salzsäure läßt sie sich leicht hydrolysieren; auch durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen mit *n*-Natronlauge auf nur  $25-30^\circ$  ist die Verseifung bequem zu erreichen. In beiden Fällen zeigte die isolierte Säure keine Depression ihres Schmelzpunktes, als sie mit  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure gemischt wurde.

Das bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die Carbomethoxy-säure entstehende Produkt war ein Öl; alle Versuche, es in krystallisierte Form zu bringen, führten nur zur Isolierung der Oxy-säure an Stelle des Carbomethoxy-säurechlorids. Augenscheinlich wird das letztere mithin mit größter Leichtigkeit hydrolysiert.

Zum Schluß möchten die Verfasser dem Department of Scientific and Industrial Research ihren besten Dank für eine Beihilfe aussprechen, die Frl. Dr. Leslie gewährt wurde.

## 24. K. Rehorst: Zur Kenntnis einiger Oxy-säuren der Zuckergruppe, I.: *d*-Zuckersäure und *d*-Glykonsäure.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]  
(Eingegangen am 10. Dezember 1927.)

Die bei der Oxydation von Kohlenhydraten entstehenden Mono- und Dicarbonsäuren sind meist nicht in Form der freien Säuren bekannt, sondern werden bei ihrer Isolierung aus den Salzen gewöhnlich nur als Sirupe erhalten, aus denen sie, zum Teil erst nach längerem Stehen, in Form der Lactone krystallisieren. Dies gilt besonders von den wohl am gründlichsten untersuchten Oxydationsprodukten des Traubenzuckers, der *d*-Glykonsäure und der *d*-Zuckersäure. Auch von den Aldehyd-carbonsäuren, den Uron-säuren, kannte man die *d*-Glykuronsäure lange Zeit nur in Form des Lactons, des *d*-Glykurons. Nachdem F. Ehrlich<sup>1)</sup> gezeigt hatte, daß man die in der Pflanzenwelt weit verbreitete *d*-Galakturonsäure, die eine besondere Bedeutung als Hauptbestandteil der Pektinstoffe besitzt, aus ihren Salzen leicht in freier Form krystallisiert erhalten kann, haben weitere Untersuchungen von F. Ehrlich und K. Rehorst<sup>2)</sup> erwiesen, daß unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auch die *d*-Glykuronsäure aus dem Saponin der Zuckerrübe, sowie einer Reihe anderer Pflanzen als freie Säure krystallisiert zu gewinnen ist. Diese freie Säure zeigte gegenüber dem Lacton eine erheblich bessere Krystallisationsfähigkeit, die eine günstigere Darstellungsweise mit größerer Ausbeute ermöglichte. Die bei der Isolierung der *d*-Galakturonsäure und der *d*-Glykuronsäure gemachten Erfahrungen wurden dann dazu benutzt, um eine allgemein anwendbare Gewinnungsmethode der freien *d*-Glykuronsäure aus leicht zugänglichen, gepaarten *d*-Glykuronsäure-Verbindungen auszuarbeiten. Am einfachsten

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **41**, 197 [1917]; Dtsch. Zuckerind. **49**, 1046 [1924] (C. **1924**, II 2797); Biochem. Ztschr. **168**, 263, **169**, 13 [1925]; Ztschr. angew. Chem. **1927**, 1305.

<sup>2)</sup> B. **58**, 1989 [1925].

gelangt man zu dieser schön krystallisierten Verbindung, wenn man die durch Verfüttierung von Menthol bequem zu erhaltende gepaarte *d*-Glykuronsäure mit verd. Schwefelsäure im Wasserbade spaltet. Die aus dem Bariumsalz freigemachte Säure scheidet sich dann aus ihren wäßrig-alkoholischen Lösungen beim Einengen sofort in sehr reiner Form in guten Ausbeuten aus.

Die leichte Isolierbarkeit der freien *d*-Glykuronsäure legte den Gedanken nahe, eine Anzahl von Oxy-carbonsäuren der Zuckerreihe, die in freier Form bisher nicht bekannt waren, darzustellen und ihre Eigenschaften und Umsetzungen genau festzulegen. Das Interesse an diesen Säuren ist in letzter Zeit besonders wachgerufen durch wichtige Untersuchungen von Forschern wie Hudson, Levene und anderen, die bemüht sind, die Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen und Konstitution in der Kohlenhydratreihe klarzulegen. In der Tat verspricht das Studium dieser völlig ringfreien, konstitutionell genau festgelegten, strukturell einander sehr ähnlichen Verbindungen einmal wertvolle Aufklärungen zu gewähren über das chemische und physikalische Verhalten verschiedener stereoisomerer Substanzen aus der Gruppe der Kohlenhydrate.

Die ersten Versuche, derartige Säuren auf dem bei der *d*-Galakturonsäure und *d*-Glykuronsäure geschilderten Wege darzustellen, scheiterten daran, daß sie im Augenblick des Freimachens aus ihren Salzen schon bei Zimmer-Temperatur in wäßriger Lösung mehr oder minder schnell in die Lactone übergehen, was bei der *d*-Glykuronsäure erst bei höherer Temperatur der Fall ist. Andere Versuche, eine abgewogene Menge eines Salzes mit einer etwas zu gering bemessenen Säuremenge zu zerlegen und die Lactonbildung durch sofortiges Hinzufügen von Alkohol zu verhindern, schlugen fehl, da beim Einengen im Vakuum der zurückbleibende Alkohol immer wasserhaltiger wurde, so daß schließlich ein fast alkohol-freier Sirup übrig blieb, aus dem dann meist wieder das nicht gewünschte Lacton auskrystallisierte. Erst durch Anwendung eines kleinen Kunstgriffes gelang es, die aus den Salzen freigemachte Säure vor Lacton- und auch gelegentlicher Ester-Bildung durch Benutzung eines geeigneten Lösungsmittels zu schützen. Als solches erwies sich ein Gemisch von Äthylalkohol mit Isobutylalkohol, in einzelnen Fällen mit Amylalkohol, besonders geeignet, da nach Zusatz dieses Gemisches zu der wäßrigen Lösung der freigemachten Säure diese beim Einengen ihrer Lösungen im Vakuum schließlich in dem höher siedenden Isobutyl- bzw. Amylalkohol zurückblieb, aus dem sie dann beim weiteren Verdunsten gewöhnlich schon im Kolben krystallinisch sich ausscheidet. Auf diesem Wege sind eine ganze Anzahl von Polyoxy-säuren der Zuckerreihe in guten Ausbeuten gewonnen worden, die in krystallisierter Form bis dahin nicht bekannt waren. Im Folgenden sei über die Anwendung dieses neuen, sehr einfach zu handhabenden Verfahrens zunächst zur Gewinnung von krystallisierter, freier *d*-Zuckersäure und *d*-Glykon-säure berichtet.

### **Beschreibung der Versuche.**

#### *d*-Zuckersäure.

Die bei der Oxydation von *d*-Glykose und glykose-haltigem Material mit starken Oxydationsmitteln entstehende *d*-Zuckersäure erregte bereits am Ende des 18. Jahrhunderts das Interesse der Chemiker<sup>3)</sup>. Jahrzehnte hindurch gelang es trotz zahlreicher

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung älterer Arbeiten s. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, III. Aufl., S. 732.

Arbeiten nicht, aus zuckersäure-haltigen Sirupen krystallisierte Produkte abzuschneiden. Herzfeld<sup>4)</sup> versuchte, auf einem heute noch begangenen Wege die Größe der spez. Drehung der freien Zuckersäure festzustellen, indem er sie aus dem sauren Ammoniumsalz mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure freimachte, und fand  $[\alpha]_D = 9.35^\circ$ . Erst Sohst und Tollens<sup>5)</sup> gelang es, über das Monokalium- und Silbersalz ein krystallines Produkt, die Zuckerlactonsäure,  $C_6H_8O_7$ , zu gewinnen. Die Titration stimmte annähernd auf eine freie Carboxyl- und eine Lactongruppe. Die von  $[\alpha]_D = +37.9^\circ$  bis auf  $[\alpha]_D = +22.5^\circ$  abnehmende spezifische Drehung wurde von den Entdeckern als ein teilweiser Übergang der Zuckerlactonsäure in die zwei freie Carboxyle enthaltende Zuckersäure angesprochen. Auch Sohst und Tollens fanden für die aus Salzen freigemachte Zuckersäure eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D = +8.4^\circ$  und eine allmähliche Drehungszunahme bis auf  $[\alpha]_D = +22.5^\circ$ , die sie mit einem teilweisen Übergang in die Lactonsäure erklärten. Der Darstellung der krystallisierten Zuckerlactonsäure, von ihr beeinflusst und zum Teil erst ermöglicht, folgte eine Reihe grundlegender Arbeiten. Erwähnt sei die Reduktion der Zuckerlactonsäure zum *d*-Glykuron von E. Fischer und Piloty<sup>6)</sup>, die den Schluß zuließ, daß die der Aldehydgruppe der Glykose entsprechende Carboxylgruppe an der Lactonbildung beteiligt ist. Die Kinetik des Überganges der *d*-Zuckersäure in die *d*-Zuckerlactonsäure ist in ihren Einzelheiten von Hjelt<sup>7)</sup> und Julius Meyer<sup>8)</sup> eingehend untersucht worden; aus diesen Arbeiten geht hervor, daß es sich bei diesem Übergang anscheinend um eine monomolekulare Reaktion handelt. Neuere Arbeiten von P. A. Levene und H. S. Simms<sup>9)</sup> gelangen hinsichtlich des Kurvenverlaufs bei der titrimetrischen Messung der Säure-Abnahme zu ähnlichen Resultaten, lassen aber die Möglichkeit der Entstehung mehr als eines Lactons aus der freien Zuckersäure offen.

In keiner dieser früheren Arbeiten findet sich eine Erwähnung der freien krystallisierten Zuckersäure. Es gelang nun, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, die Darstellung dieser bis dahin unbekanntem Verbindung, indem man aus dem Silbersalz die Zuckersäure mit Salzsäure freimachte und die wäßrige Lösung sofort mit einem Gemisch von Isobutylalkohol und Äthylalkohol behandelte, wodurch die Lactonbildung wesentlich zurückgedrängt wurde. Beim Eindampfen des schließlich zurückbleibenden Isobutylalkohols krystallisierte aus diesem die freie *d*-Zuckersäure bereits in sehr reiner Form in einer Ausbeute von etwa 43% aus. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung, die auf die Formel  $C_6H_{10}O_8$  bzw.  $C_4H_8O_4(COOH)_2$  stimmte. Mit dieser Formel genau im Einklang stehen auch die Ergebnisse der Titration, aus denen deutlich hervorgeht, daß in der Verbindung zwei freie Carboxylgruppen vorliegen. Während die Zuckerlactonsäure bei 130–132° schmilzt, zeigt die freie Zuckersäure einen scharfen Schmelzpunkt von 125–126°. Sie weist eine spez. Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D = +6.9^\circ$  auf und eine allmähliche, bei höherer Temperatur schneller verlaufende Drehungszunahme bis auf  $[\alpha]_D = +21.4^\circ$ . Die mit den Beobachtungen von J. Meyer<sup>8)</sup> im großen und ganzen gut übereinstimmende Kurve der spez. Drehungen verläuft bei allen beobachteten Temperaturen regelmäßig und ohne Knicke, so daß aus ihr nichts gegen einen monomolekularen Verlauf der durch die Drehungsänderung angezeigten Reaktion geschlossen werden kann. Hand in Hand mit der Drehungszunahme beim Stehen einer wäßrigen Zuckersäure-Lösung geht eine Abnahme ihrer direkten Titrierbarkeit. Aus der Aciditäts-Abnahme,

<sup>4)</sup> A. **220**, 355 [1883].

<sup>6)</sup> B. **23**, 937 [1890], **24**, 521 [1891].

<sup>8)</sup> Ztschr. Elektrochem. **13**, 501 [1907].

<sup>5)</sup> A. **245**, 1 [1888].

<sup>7)</sup> B. **29**, 1861 [1896].

<sup>9)</sup> Journ. biol. Chem. **65**, 31 [1925].

und aus der oben erwähnten Drehungszunahme beim Stehen einer wäßrigen Lösung der freien Zuckersäure läßt sich folgern, daß diese teilweise in ein Lacton, wahrscheinlich in die von Sohst und Tollens<sup>5)</sup> beschriebene Zuckerylactonsäure übergeht. Gibt man zu der lacton-haltigen Lösung überschüssiges Alkali, so wird dieses nach einiger Zeit bei Zimmer-Temperatur bis zu dem auf zwei Carboxylgruppen berechneten Betrage verbraucht. Es sind Untersuchungen im Gange, die spez. Drehungen und die Titrations-Ergebnisse von wäßrigen Zuckersäure-Lösungen auch bei verschiedenen Temperaturen in Beziehung zu bringen und auf diese Weise Aufklärung zu schaffen über die Geschwindigkeit der Lacton-Bildung und Anhaltspunkte zu finden, ob außer der Zuckerylactonsäure vielleicht noch ein anderes Lacton entsteht.

#### Darstellung der freien krystallisierten *d*-Zuckersäure.

Als Ausgangsmaterial diente das nach der Vorschrift von Sohst und Tollens<sup>5)</sup> bzw. E. Fischer<sup>10)</sup> aus Kartoffelstärke dargestellte Monokaliumsalz der Zuckersäure. Dieses verwandelte man nach Sohst und Tollens<sup>5)</sup> über das Kalium-Ammonium- in das Silbersalz. 30 g zuckersaures Silber werden in 45 ccm Wasser von 0° suspendiert, mit 40 ccm (ber. 46.8) einer fast genau 3-n. Salzsäure, die auf -15° abgekühlt war, versetzt und  $\frac{3}{4}$  Min. unter Eiskühlung gut durchgeschüttelt. Darauf wird sofort ein Gemisch von 570 ccm frisch destilliertem Isobutylalkohol und 285 ccm absol. Alkohol zugegeben, das Ganze durchgeschüttelt und einige Stunden in Eis stehen gelassen. Das klare Filtrat muß völlig frei von Cl-Ionen sein. Bei der Isolierung der freien *d*-Zuckersäure aus diesem Flüssigkeitsgemisch ist zur Erzielung eines reinen Präparates in guter Ausbeute sehr darauf zu achten, daß mit dem zuerst übergehenden Äthylalkohol auch zugleich das Wasser möglichst schnell entfernt wird, um eine Entmischung und eine dadurch beförderte Lacton-Bildung zu vermeiden. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die Erwärmung der Flüssigkeit bei 12 mm Druck so zu leiten, daß das Außen-Wasserbad möglichst rasch, in etwa 10 Min., auf 41° gebracht wird, und daß die Destillation zwischen 41° und 44° in längstens 3 Stdn. beendet ist. Die Zuckersäure scheidet sich dabei am Rand und Boden des Kolbens krystallisiert ab; sie wird mit einem gebogenen Glasstab heruntergekratzt, durch ein Glasfilter abgesaugt (etwa 30—50 ccm Filtrat), vom Filter abgehoben, mit absol. Alkohol verrieben, auf der Nutsche durch ein Papierfilter abfiltriert und mit absol. Alkohol und trockenem Äther gut nachgewaschen. An den Krystallen darf kein Geruch nach Isobutylalkohol mehr wahrzunehmen sein. Ausbeute 5.35 g = 43.15% der Theorie. Aus 93-proz. Alkohol krystallisiert die Substanz in gefiederten, rosettenförmig angeordneten Nadeln. Zur Analyse wurde die umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 125—126°.

0.1618, 0.1225, 0.1424 g Sbst.: 0.2047, 0.1531, 0.1785 g CO<sub>2</sub>, 0.0729, 0.0502, 0.0583 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 34.24, H 4.76. Gef. C 34.50, 34.08, 34.19, H 5.04, 4.59, 4.58.

0.1285 g Sbst. verbrauchen zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein 12.25 ccm  $n/_{10}$ -NaOH; ber. 12.23 ccm.

Bestimmung der spez. Drehung in wäßriger Lösung:  $l = 2$ ,  $c = 2.779$ .

<sup>10)</sup> E. Fischer, Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl., S. 84.

nach dem Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$	nach dem Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$
3 Min.	+0.38 <sup>0</sup>	+ 6.86 <sup>0</sup>	4 Tage	+0.66 <sup>0</sup>	+ 11.86 <sup>0</sup>
10 „	+0.40 <sup>0</sup>	+ 7.18 <sup>0</sup>	5 „	+0.71 <sup>0</sup>	+ 12.80 <sup>0</sup>
1 Stde.	+0.42 <sup>0</sup>	+ 7.49 <sup>0</sup>	6 „	+0.80 <sup>0</sup>	+ 14.36 <sup>0</sup>
6 Stdn.	+0.43 <sup>0</sup>	+ 7.81 <sup>0</sup>	7 „	+0.87 <sup>0</sup>	+ 15.61 <sup>0</sup>
9 „	+0.47 <sup>0</sup>	+ 8.42 <sup>0</sup>	10 „	+0.97 <sup>0</sup>	+ 17.48 <sup>0</sup>
24 „	+0.50 <sup>0</sup>	+ 9.05 <sup>0</sup>	13 „	+1.02 <sup>0</sup>	+ 18.42 <sup>0</sup>
72 „	+0.61 <sup>0</sup>	+ 10.93 <sup>0</sup>	18 „	+1.15 <sup>0</sup>	+ 20.60 <sup>0</sup>

Um einen Vergleich der Zunahme der spez. Drehung und der Abnahme der Acidität infolge Lacton-Bildung beim Stehen einer wäßrigen Zuckersäure-Lösung festzustellen, wurden 0.4980 g krystallisierte Zuckersäure in 20 ccm Wasser von 20° gelöst und bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen;  $l = 2$ ;  $c = 2.49$ . Nach bestimmten Zeiten wurde die Drehung ermittelt und ein aliquoter Teil der Lösung direkt titriert. Außerdem wurde der Verbrauch von überschüssig zugegebener Natronlauge durch Zurücktitrieren nach einigem Stehen ermittelt.

nach dem Lösen	$\alpha_D^{21}$	$[\alpha]_D^{21}$	5 ccm d. Lsg. verbrauchen ccm $n/_{10}$ -NaOH		
			direkt	zur Aufspaltung des Lactons verbraucht	Gesamtverbrauch
sofort . . . . .	+0.34 <sup>0</sup>	+ 6.9 <sup>0</sup>	11.85	0.00	11.85
nach 3 Tagen .	+0.66 <sup>0</sup>	+ 13.24 <sup>0</sup>	10.70	1.00	11.70
„ 6 „ .	+0.80 <sup>0</sup>	+ 16.03 <sup>0</sup>	10.25	1.55	11.80
„ 12 „ .	+0.97 <sup>0</sup>	+ 19.51 <sup>0</sup>	10.05	1.80	11.85
„ 21 „ .	+1.04 <sup>0</sup>	+ 20.90 <sup>0</sup>	9.70*)	2.05*)	11.75*)

\*) umgerechnet aus titrierten 4 ccm.

Beim Erhitzen der wäßrigen Zuckersäure-Lösung auf 75° findet die Umwandlung in das Lacton wesentlich schneller statt. Angewandt wurde eine Lösung von 0.4960 g Zuckersäure in 20 ccm Wasser;  $l = 2$ ;  $c = 2.48$ .

Gesamtdauer des Erhitzens	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	5 ccm der Lsg. verbrauchen ccm $n/_{10}$ -NaOH		
			direkt	zur Aufspaltung des Lactons verbraucht	Gesamtverbrauch
1 Stde. . . . .	+1.08 <sup>0</sup>	+ 21.69 <sup>0</sup>	9.90	1.70	11.60
2 Stdu. . . . .	+1.30 <sup>0</sup>	+ 26.23 <sup>0</sup>	9.45	2.20	11.65
4 „ . . . . .	+1.41 <sup>0</sup>	+ 28.33 <sup>0</sup>	9.50	2.30	11.80

Vor der Untersuchung wurde die Lösung jedesmal rasch abgekühlt.

Das Monokaliumsalz der Zuckersäure wurde aus krystallisierter *d*-Zuckersäure, Kaliumcarbonat und verd. Essigsäure hergestellt und erwies sich identisch mit dem von Sohst und Tollens<sup>5)</sup> aus dem Lacton-Sirup gewonnenen Körper. Zur Analyse gelangten die durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Nadeln.

0.1427 g Stbst.: 0.0508 g  $K_2SO_4$ . —  $C_6H_9O_8K$ . Ber. K 15.76. Gef. K 15.97.

Das Cinchoninsalz der *d*-Zuckersäure<sup>11)</sup> wurde aus der krystallisierten Säure  $n$  der bekannten Weise hergestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure: Schmp. unscharf, bei 190° braun, bei 200° braunschwarz unt. Zers.

<sup>11)</sup> C. Neuberg, B. 34, 3966 [1902].

0.2031 g Sbst.: 12.3 ccm N (19.5°, 754.5 mm).

$C_6H_{10}O_8(C_{19}H_{22}N_2O)_2$ . Ber. N 7.00. Gef. N 6.96.

Bestimmung der spez. Drehung in wäßriger Lösung:  $l = 2$ ,  $c = 0.803$ ;  $\alpha_D^{20} = -2.39^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +149.1^\circ$  (statt  $152^\circ$ ).

#### *d*-Glykonsäure.

Krystallisierte *d*-Glykonsäure ist bisher nicht bekannt. Als spez. Anfangsdrehung der Säure, festgestellt durch Freimachen aus einem Salz, in wäßriger Lösung, wird  $[\alpha]_D = -1.7^\circ$  angegeben<sup>12)</sup>. Die spez. Drehung nimmt namentlich in den allerersten Minuten auffallend rasch zu, später langsamer und erreicht schließlich erst nach vielen Tagen ihren Höhepunkt bei  $[\alpha]_D = +12^\circ$ , was bekanntlich von P. A. Levene und H. S. Simms<sup>13)</sup> mit der gleichzeitigen Entstehung zweier Lactone erklärt wird, von denen das  $\delta$ -Lacton sich sehr schnell bildet, das  $\gamma$ -Lacton langsamer. Aus einem glykonsäure-haltigen Sirup krystallisiert je nach den Arbeitsmethoden eines der beiden Lactone<sup>12)</sup>, manchmal auch ein Gemisch beider<sup>14)</sup> aus. Die reinen Lactone sind schwer und nur in unbefriedigender Ausbeute zu erhalten.

Das *d*-Glykonsäure- $\gamma$ -lacton<sup>15)</sup>, Schmp. 130—135°, zeigt eine spez. Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D = +68.2^\circ$ . Nach 24-stdg. Stehen ist  $[\alpha]_D = +64^\circ$ ; die spez. Drehung geht im Verlauf von etwa 1½ Monaten bis auf  $[\alpha]_D = +20^\circ$  zurück. Das *d*-Glykonsäure- $\delta$ -lacton wurde von Nef<sup>12)</sup> zum ersten Male rein dargestellt und als  $\beta$ -Lacton beschrieben. Haworth und Nicholson<sup>16)</sup> sprachen es auf Grund der Hudsonschen Regel<sup>17)</sup> als  $\delta$ -Lacton an. Es hat einen Schmelzpunkt von 150—152° und eine spez. Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D = +63.4^\circ$ . Die spez. Drehung nimmt im Verlaufe von 26 Stdn. bis auf  $[\alpha]_D = +6.2^\circ$  ab.

Versuche, auf dem bei der Zuckersäure beschriebenen Wege aus *d*-glykonsaurem Calcium mit Oxalsäure zur *d*-Glykonsäure zu gelangen, schlugen fehl. Aus der wäßrigen Äthyl- und Butylalkohol enthaltenden Lösung krystallisierte der *d*-Glykonsäure-butylester ziemlich rein aus. Erst als der Butylalkohol durch den schwerer veresternden Amylalkohol ersetzt wurde, gelang zum ersten Male die Darstellung von krystallisierter *d*-Glykonsäure mit etwa 50-proz. Ausbeute. Die reine, krystallisierte *d*-Glykonsäure, deren eine freie Carboxylgruppe durch direkte Titrierbarkeit mit Alkali festgestellt werden kann, sintert zwischen 110° und 112° und schmilzt bei 130—132°. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, was wohl mit einem Übergang in das Lacton während des Sinterns zusammenhängt. Die krystallisierte freie *d*-Glykonsäure zeigt direkt nach dem Auflösen eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D = -6.7^\circ$ <sup>18)</sup>, die bereits nach wenigen Minuten dem Nullpunkt sich nähert und dann in eine Rechtsdrehung übergeht, die langsamer ansteigend in 8—14 Tagen mit  $[\alpha]_D = +12^\circ$  ihren Endwert erreicht. Sowohl aus den Änderungen der spez. Drehung wie der Titration geht hervor, daß die krystallisierte *d*-Glykonsäure beim Auflösen in Wasser gerade in den ersten Minuten sehr schnell, später beträchtlich langsamer in Gemische der  $\delta$ - und  $\gamma$ -Lactone übergeht. Parallel mit der

<sup>12)</sup> Nef, A. **403**, 204 [1914].

<sup>13)</sup> Journ. biol. Chem. **68**, 737 [1926].

<sup>14)</sup> Schnelle und Tollens, A. **271**, 74 [1892].

<sup>15)</sup> E. Fischer, B. **23**, 2625 [1890].

<sup>16)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 1899.

<sup>17)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 345 [1910].

<sup>18)</sup> Nur in seltenen Fällen ist es gelungen, diese Anfangsdrehung zu beobachten; gewöhnlich wird  $[\alpha]_D = -1.5^\circ$  gefunden. Von welchen Faktoren eine Verlangsamung der Drehungsänderung bisweilen bewirkt wird, bedarf noch näherer Untersuchungen.

Drehungszunahme beim Stehen einer wäßrigen Glykonsäure-Lösung läßt sich auch eine Abnahme der Acidität beobachten. Der Endpunkt ist durch Titration nicht genau festzustellen, da anscheinend die entstandenen Lactone teilweise durch Natronlauge leicht aufgespalten werden. Überschüssig zugegebenes Alkali wird bei Zimmer-Temperatur bis zu dem auf eine Carboxylgruppe berechneten Gesamtbetrage genau verbraucht. Beim Trocknen der krystallisierten *d*-Glykonsäure bei 78° und 12 mm Druck über Phosphorperoxyd spaltet die Säure, ohne sich äußerlich zu verändern, 1 Mol. Wasser ab und geht in einen lacton-artigen Körper über, der eine Anfangsdrehung von  $[\alpha]_D = +61^\circ$  und eine Enddrehung von  $+20^\circ$  zeigt. Die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme innerhalb der ersten 24 Stdn. spricht dafür, daß das Lacton im wesentlichen identisch ist mit dem von Nef<sup>12)</sup> beschriebenen  $\delta$ -Lacton, dem nur geringe Mengen  $\gamma$ -Lacton und vielleicht auch noch etwas unveränderte Säure beigemischt ist. Dieses Verhalten erinnert an den von Nef<sup>12)</sup> beobachteten Übergang von Ortho-bis-*d*-galaktonsäure in *d*-Galaktonsäure- $\gamma$ -lacton, der durch Erhitzen der Säure bei 20 mm Druck bis zum Schmelzen herbeigeführt wurde. Es sind Untersuchungen im Gange, aus *d*-Glykonsäure durch Trocknen zu einem einzigen, chemisch wohl definierten Lacton zu gelangen.

#### Darstellung von krystallisierter *d*-Glykonsäure.

Ausgegangen wurde von dem nach Kiliani und Kleemann<sup>19)</sup> dargestellten *d*-glykonsauren Calcium. 39.3 g Calciumsalz werden durch allmähliches Eintragen in 170 ccm kochendes Wasser fast vollständig klar gelöst. Ohne zu filtrieren, wird nach dem Erkalten eine ebenfalls kalte Lösung von 10.75 g Oxalsäure (ber. 11.50 g) in 55 ccm Wasser unter gutem Umrühren rasch hinzugegeben. Man gießt das Ganze in ein Gemisch von 650 ccm 96-proz. Alkohol und 650 ccm Amylalkohol, läßt mehrere Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum rasch auf eine Außen-Temperatur von 36° gebracht und innerhalb von 3 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Einhaltung einer Temperatur von 36–40° eingengt. Die Glykonsäure beginnt am Kolbenrand auszukrystallisieren. Der gut verschlossene Kolben wird mehrere Stunden unter der fließenden Wasserleitung gekühlt, wodurch sich die Krystallisation durch die ganze Masse fortsetzt. Der Amylalkohol wird abgossen, die *d*-Glykonsäure mit einem Glasspatel herausgekratzt, auf Ton gestrichen, mit Äther verrieben und im Soxhlet-Apparat 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Ausbeute 16.75 g *d*-Glykonsäure = 50.08% der Theorie. Die Säure riecht immer noch nach Amylalkohol und muß so lange im Soxhlet mit Äther extrahiert werden, bis sie geruchlos ist. Um ein Zusammenbacken in der Extraktionshülse zu vermeiden, und um alle Teile mit dem Äther in Berührung zu bringen, empfiehlt es sich, die Säure fein zu pulverisieren und in etwa 20, mit je einem Stückchen Filtrierpapier getrennten Schichten in die Hülse einzufüllen, sowie die Extraktion öfters zu unterbrechen und die Säure umzufüllen. Da die *d*-Glykonsäure beim direkten Umkrystallisieren aus Alkohol je nach dessen Konzentration als Ester oder als Säure-Lacton-Gemisch auskrystallisierte, wurde sie in 70-proz. Alkohol gelöst und mit Äther ölig gefällt. Das Alkohol-Äther-Gemisch wird dekantiert, das zurückbleibende Öl eine Nacht im Chlorcalcium-Vakuum-Exsiccator, dann an der Luft aufbewahrt. Die Säure kry-

<sup>19)</sup> B. 17, 1298 [1884].

stallisiert in feinen Nadeln. Nach einigem Stehen erstarrt das Öl zu einer steinharten Krystallmasse, die mit 93-proz. Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen wird. Die Substanz wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1947, 0.1439, 0.1255 g Sbst.: 0.2612, 0.1935, 0.1681 g CO<sub>2</sub>, 0.1095, 0.0803, 0.0695 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 36.72, H 6.17. Gef. C 36.59, 36.67, 36.53, H 6.29, 6.23, 6.20.

0.4610 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein direkt 22.95 ccm *n*/<sub>10</sub>-Natronlauge; durch Zurücktitrieren von überschüssig zugegebenem Alkali nach 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Stehen mit *n*/<sub>10</sub>-Schwefelsäure wurde noch ein Mehrverbrauch von 0.55 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH festgestellt. Gesamtverbrauch: 23.50 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH. Ber. 23.50 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH. Die Differenz zwischen den Werten der direkten Titration und dem Gesamtverbrauch an Alkali erklärt sich aus der schnellen Lacton-Bildung.

Bestimmung der spez. Drehung in wäßriger Lösung:  $l = 2$ ,  $c = 2.841$ .

Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
5 Min.	-0.38 <sup>0</sup>	-6.72 <sup>0</sup>	135 Min.	+0.28 <sup>0</sup>	+4.89 <sup>0</sup>
6 „	-0.35 <sup>0</sup>	-6.11 <sup>0</sup>	165 „	+0.31 <sup>0</sup>	+5.50 <sup>0</sup>
7 „	-0.33 <sup>0</sup>	-5.80 <sup>0</sup>	3 Stdn.	+0.31 <sup>0</sup>	+5.50 <sup>0</sup>
10 „	-0.26 <sup>0</sup>	-4.58 <sup>0</sup>	7 „	+0.35 <sup>0</sup>	+6.11 <sup>0</sup>
20 „	-0.16 <sup>0</sup>	-2.75 <sup>0</sup>	1 Tag	+0.40 <sup>0</sup>	+7.02 <sup>0</sup>
35 „	-0.03 <sup>0</sup>	-0.61 <sup>0</sup>	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Tage	+0.47 <sup>0</sup>	+8.24 <sup>0</sup>
40 „	±0.00 <sup>0</sup>	±0.00 <sup>0</sup>	2 „	+0.57 <sup>0</sup>	+10.07 <sup>0</sup>
55 „	+0.07 <sup>0</sup>	+1.22 <sup>0</sup>	4 „	+0.64 <sup>0</sup>	+11.30 <sup>0</sup>
95 „	+0.21 <sup>0</sup>	+3.66 <sup>0</sup>	5 „	+0.67 <sup>0</sup>	+11.90 <sup>0</sup>
115 „	+0.24 <sup>0</sup>	+4.28 <sup>0</sup>			

Das Phenyl-hydrazid der *d*-Glykonsäure wurde aus der krystallisierten *d*-Glykonsäure analog der von E. Fischer und Passmore<sup>20)</sup> aus dem Lacton durchgeführten Darstellung gewonnen und zeigte identische Eigenschaften. Schmp. 199—200<sup>0</sup>.

0.3506 g Sbst. (Vakuum, Schwefelsäure): 31.0 ccm N (22<sup>0</sup>, 756 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. N 9.79. Gef. N 10.08.

Spez. Drehung:  $l = 2$ ,  $c = 0.763$ ;  $\alpha_D^{20.5} = +0.19^0$ ,  $[\alpha]_D^{20.5} = +12.51^0$  21).

Die freie, krystallisierte *d*-Glykonsäure gibt beim Trocknen bei 78<sup>0</sup> im Vakuum (12 mm) über Phosphorpentoxyd 1 Mol. Wasser ab und verwandelt sich in ein Gemisch, das der Drehung zufolge überwiegend aus  $\delta$ -Lacton neben wenig  $\gamma$ -Lacton besteht.

0.1837 g Sbst. verloren in 24 Stdn. 0.0162 g = 8.82% Wasser, in weiteren 45 Stdn. 0.0004 g Wasser, im ganzen in 69 Stdn. 0.0166 g Wasser. Für den Verlust von 1 Mol. Wasser aus C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> ber. H<sub>2</sub>O 9.19. Gef. H<sub>2</sub>O 9.04.

Die zurückbleibende Substanz zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung eines Lactons.

0.1671 g Sbst.: 0.2470 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> - H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 40.43, H 5.66. Gef. C 40.31, H 5.53.

Bestimmung der spez. Drehung der Lacton-Substanz:  $l = 2$ ,  $c = 2.29$ .

<sup>20)</sup> B. 22, 2730 [1889].

<sup>21)</sup> Nach Nef<sup>12)</sup>: +12<sup>0</sup>; nach F. W. Jensen und F. W. Upson, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3019: +12.9<sup>0</sup>.

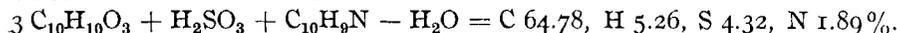
Nach dem Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$	Nach dem Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$
3 Min.	+ 2.67 <sup>0</sup>	+ 58.34 <sup>0</sup>	7 Stdn.	+ 1.20 <sup>0</sup>	+ 26.14 <sup>0</sup>
12 „	+ 2.57 <sup>0</sup>	+ 56.06 <sup>0</sup>	18 „	+ 1.11 <sup>0</sup>	+ 24.25 <sup>0</sup>
62 „	+ 2.22 <sup>0</sup>	+ 48.49 <sup>0</sup>	24 „	+ 1.09 <sup>0</sup>	+ 23.86 <sup>0</sup>
102 „	+ 1.98 <sup>0</sup>	+ 43.19 <sup>0</sup>	3 Tage	+ 1.04 <sup>0</sup>	+ 22.73 <sup>0</sup>
162 „	+ 1.63 <sup>0</sup>	+ 35.61 <sup>0</sup>	5 „	+ 0.94 <sup>0</sup>	+ 20.46 <sup>0</sup>
5 Stdn.	+ 1.27 <sup>0</sup>	+ 27.65 <sup>0</sup>	7 „	+ 0.92 <sup>0</sup>	+ 20.07 <sup>0</sup>

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. F. Ehrlich auch an dieser Stelle für das Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegengebracht hat, sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

## 25. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, VI.: Über die Identität von $\alpha$ -Lignin-hydrosulfonsäure und Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure.

(Eingegangen am 8. Dezember 1927.)

In Mitteilung V<sup>1)</sup> habe ich das Resultat der analytischen Untersuchung der Abfall-Lauge, die durch das Herauslösen des Lignins aus dem Holz bei der Sulfit-Kochung entsteht, näher angegeben. Die  $\alpha$ -Lignin-hydrosulfonsäure, welche das Hauptprodukt der Reaktion ist, wäre demnach als eine Sulfonsäure des Coniferyl-paraldehyds anzusehen. Die erste Fraktion, die bei der Fällung der Abfall-Lauge mit  $\beta$ -Naphthylamin-Hydrochlorid entsteht, dürfte im allgemeinen einen Schwefel-Gehalt von 4.5% haben, was mit folgender Formel übereinstimmt:



Die erste Naphthylamin-Fraktion von einer diesjährigen Abfall-Lauge zeigt C 65.10, H 5.35, S 4.31%.

Es mag bemerkt werden, daß diese Naphthylamin-Salze, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, beim Erhitzen auf 130<sup>0</sup> etwa 5% Wasser verlieren. Sie sind jedoch bei dieser Temperatur kaum ganz beständig, weshalb es richtiger ist, sie über  $\text{P}_2\text{O}_5$  völlig getrocknet zu analysieren und eine besondere Wasser-Bestimmung zu machen. Es ist auch zweckmäßig, das Salz vor der Analyse in der Weise zu reinigen, daß das Naphthylamin-Salz in Alkali gelöst wird, worauf dann das Naphthylamin und evtl. Verunreinigungen mit Äther extrahiert werden. Nach dem Ansäuern der Lösung mit Salzsäure wird das Naphthylamin-Salz wieder gefällt.

Bei der Sulfit-Kochung wird diese Coniferyl-paraldehyd-hydrosulfonsäure in größerem oder geringerem Grade bis zu einer Hydrosulfonsäure des einfachen Coniferylaldehyds selbst aufgespalten.

Die letzte Fraktion bei der Fällung der erwähnten Abfall-Lauge mit Naphthylamin-Hydrochlorid wurde durch Lösen in Alkali gereinigt. Das freigemachte Naphthylamin und die besonders in den Nachprodukten vor-

<sup>1)</sup> B. 58, 1761 [1925].