

in Löslichkeit, Dichroismus, prächtiger Farbe und Farbenwechsel bei Isomerie und Hydratisierungswechsel, auffallendem Metallglanz und Bronceschiller mancher Komplexe und in der Leuchtfähigkeit unter dem Einfluß der Röntgen-Strahlung. Gerade diese letztere weist auf die Struktur-Ähnlichkeit der Salze beider Säuren hin.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden neue Doppel- und Komplexsalze hergestellt von der Zusammensetzung:

$2\text{Hg}(\text{ONC})_2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Hg}(\text{ONC})_2, \text{NaCl}$ ;  $\text{Hg}(\text{ONC})_2, \text{KBr}$ ;  $\text{Zn}(\text{ONC})_2, 2\text{NH}_3$ ;  $\text{Mn}(\text{ONC})_2, 2\text{NH}_3$ ;  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{ONC})_4]$ ;  $\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{III})(\text{ONC})_{11}]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$ ;  $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$ ;  $\text{Sr}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$ ;  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{ONC})_4]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{ONC})_4]$ ;  $\text{Na}[\text{Au}(\text{ONC})_2]$ ;  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_2]$ .

Ferner an krystallwasser-haltigen Verbindungen:

$\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{III})(\text{ONC})_{11}] + 22\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{ONC})_4] + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{ONC})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_2, \text{H}_2\text{O}]_2$ ;  $\text{Cu}(\text{II})[(\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_2, \text{H}_2\text{O})_2]$ ;  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{I})(\text{ONC})_3] + 4\text{H}_2\text{O}$ .

2. Das Natrium-Aurofulminat wurde auch aus Alkohol und konz. Salpetersäure nach dem Knallquecksilber-Prozeß erhalten.

3. Es wurde auf die große Ähnlichkeit der neuen Fulminate mit den entsprechenden Cyaniden hingewiesen, welche die analoge Atombindung der Isocyangruppe in den Cyaniden nahe legt.

### 439. Heinz Ohle und Heinz Erlbach: Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, II.: Die Oxydation der Monoaceton-3.6-anhydro-*d*-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. September 1929.)

Nachdem in der I. Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> gezeigt worden war, daß das Kaliumsalz der  $\beta$ -Diaceton-fructose-schwefelsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung unter gleichzeitiger Umlagerung das Trikaliumsalz I liefert, welches bei der Spaltung mit verdünnter Mineralsäure nach der 2. Vergärungsform von Neuberg in Methyl-glyoxal, Glykolsäure,  $\text{CO}_2$ , Aceton und Schwefelsäure zerfällt, war die Frage zu prüfen, ob sich auch Derivate der Glucose auffinden lassen, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Wir haben für derartige Versuche zunächst die 1,2-Monoaceton-3.6-anhydro-*d*-glucofuranose (II) gewählt, die dafür geradezu prädestiniert erscheint, insofern als sie nur eine freie Hydroxylgruppe enthält, und zwar gerade in der bevorzugten Position 5. Außerdem leitet sie sich von demjenigen Glucose-Typus ab, der nach Ansicht vieler Biochemiker im Organismus besonders reaktionsfähig sein soll.

Diese Substanz, deren Darstellung bereits früher beschrieben worden ist<sup>2)</sup>, wird von Kaliumpermanganat-Lösung schon bei Zimmer-Temperatur — allerdings langsam — angegriffen. Die Vorversuche, die nach demselben Prinzip wie in der ersten Mitteilung angestellt wurden, ergaben, daß auch

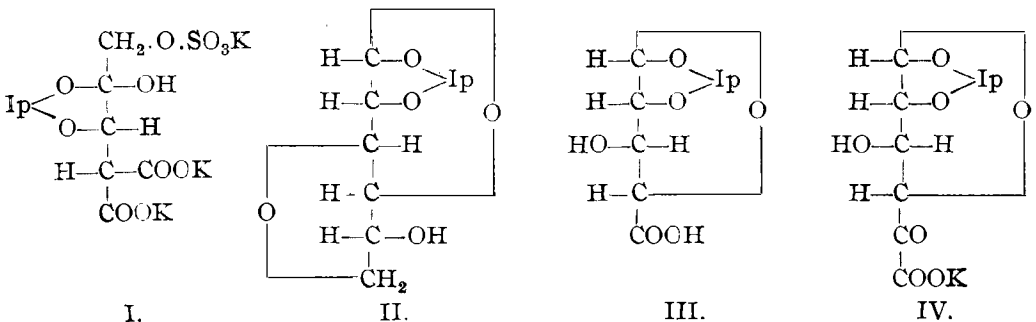
<sup>1)</sup> H. Ohle und Johanna Neuscheller, B. **62**, 1651 [1929].

<sup>2)</sup> H. Ohle, L. v. Vargha und H. Erlbach, B. **61**, 1211 [1928].

hier ein optisch aktives, also noch hochmolekulares Zwischenprodukt entsteht, welches im Gegensatz zum Ausgangsmaterial die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht. Es zeigte sich indessen, daß die Reaktion ganz anders verläuft als bei dem Kaliumsalz der  $\beta$ -Diaceton-fructose-schwefelsäure, denn unser Oxydationsprodukt erwies sich auf Grund der Analyse der leicht zu isolierenden Kalium- und Calciumsalze als 1,2-Monoaceton-*l*-xyluronsäure (III), deren Muttersubstanz bisher gleichfalls unbekannt ist. In den ersten Phasen dürfte der Oxydationsverlauf wohl dem in der 1. Mitteilung beschriebenen entsprechen und zu einer Ketonsäure von der Konstitution IV führen. Diese hat aber offenbar keine Gelegenheit zu einer Saccharinsäure-Umlagerung gefunden, weil sich am C-Atom 4 keine freie OH-Gruppe befindet. Infolgedessen ist die Oxydation weiter fortgeschritten unter Abspaltung des C-Atoms 6. Erst das Xyluronsäure-Derivat weist eine genügende Beständigkeit gegen  $\text{KMnO}_4$  auf, um seine Abfangung zu gestatten.

Die hier beobachtete leichte Abstoßung des C-Atoms 6 wirkt nun weiterhin die Frage auf, warum dieses C-Atom bei der Oxydation des Kaliumsalzes der  $\beta$ -Diaceton-fructose-Schwefelsäure wesentlich schwerer abgetrennt wird, trotzdem dabei eine Bindungsverschiebung eben dieses C-Atoms erfolgt. Wir glauben, für diese Stabilisierung den Schwefelsäure-Rest verantwortlich machen zu sollen. Da uns die Untersuchung dieses Punktes zurzeit beschäftigt, haben wir die Isolierung der Xyluronsäure als solcher oder in Form ihrer Salze vorläufig zurückgestellt und uns lediglich davon überzeugt, daß sie unter dem Einfluß von Mineralsäuren kein Methyl-glyoxal liefert. Mit Phenyl-hydrazin gibt sie in essigsaurer Lösung bei  $100^\circ$  ein schön krystallisiertes Phenyl-hydrazid ihres Osazons.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die geldliche Unterstützung dieser Arbeit und der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für ein Arbeits-Stipendium, das Hrn. Dr. Erlbach die Teilnahme an dieser Untersuchung ermöglichte.



### Beschreibung der Versuche.

#### 1,2-Monoaceton-*l*-xyluronsäure.

Die Vorversuche hatten ergeben, daß bei Anwendung von 6,5 Atomen aktiven O auf 1 Mol. Monoaceton-3,6-anhydro-glucose die größte Ausbeute an linksdrehendem Zwischenprodukt erhalten wird. Demgemäß gestaltete sich die Darstellung desselben folgendermaßen: 11,3 g Monoaceton-

anhydro-glucose wurden in eine wäßrige Lösung von 41.3 g  $\text{KMnO}_4$  eingetragen und ohne Zusatz von Alkali bei Zimmer-Temperatur bis zur Entfärbung aufbewahrt. Nach 2 Tagen ist die Oxydation beendet, und die filtrierte, auf 1 l aufgefüllte Lösung zeigte  $\alpha_D^{20} = -0.46^0$  (2-dm-Rohr). Sie reagiert kaum alkalisch. Der beim Eindampfen im Vakuum verbleibende Rückstand wird zur Entfernung geringerer Mengen unveränderten Ausgangsmaterials mit Äther extrahiert, dann mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich 2.8 g Kaliumsalz der Monoaceton-xyluronsäure aus, die zur Analyse nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Es erscheint daraus in vielfach verwachsenen, sehr flachen Prismen, die sich oberhalb  $260^0$  allmählich zersetzen, ohne zu schmelzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und reduziert Fehlingsche Lösung, wie zu erwarten, nicht.  $[\alpha]_D^{20} = -51.1^0$  (Wasser;  $c = 8.176$ ).

0.2111 g Sbst.: 0.0756 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{K}$  (242.1). Ber. K 16.14. Gef. K 16.07.

Das Ca-Salz der Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich. Zur Darstellung desselben wurde eine siedende Lösung von 0.5 g Kaliumsalz in 5 ccm Wasser mit der berechneten Menge einer Calciumchlorid-Lösung versetzt. Die filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen 0.4 g Calciumsalz aus, das gleichfalls kein Krystallwasser enthält und sich oberhalb  $260^0$  zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.1737 g Sbst.: 0.0534 g  $\text{CaSO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{Ca}$  (446.3). Ber. Ca 8.98. Gef. Ca 9.05.

Phenyl-hydrazid des Phenylosazons der *l*-Xyluronsäure.

0.4419 g des Kaliumsalzes der Monoaceton-*l*-xyluronsäure wurden mit  $n/2$ -HCl zu 10 ccm gelöst und die Aceton-Abspaltung am Verlauf der Drehungsänderung verfolgt. Nach 6-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur und 18 Stdn. bei  $37^0$  war die Flüssigkeit inaktiv geworden. Nach weiteren 6 Stdn. war keine Änderung der optischen Eigenschaft eingetreten. Auf Zusatz von Na-Acetat im Überschuß (3 g) trat jedoch wieder eine deutliche Linksdrehung auf. Die undissoziierte Xyluronsäure scheint demnach kein merkliches Drehungsvermögen zu besitzen, während ihre Ionen schwach links drehen, ca.  $-10^0$ . Eine Probe dieser Lösung gab mit Semicarbazid keinen Niederschlag, Methyl-glyoxal war also nicht entstanden. Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde nach dem Wegkochen des Acetons mit 0.8 g Phenyl-hydrazin 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich 0.3 g des Osazon-hydrazides in gelben Nadeln vom Schmp.  $165-170^0$  ab. Ihre spezif. Drehung wurde in Pyridin bestimmt, jedoch ist der Wert nicht sehr genau, da das Gesichtsfeld sehr dunkel war:  $[\alpha]_D^{20} = +3.34^0$  ( $c = 2.986$ ).

0.1107 g Sbst.: 18.5 ccm N ( $13^0$ , 762 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_8$  (432.3). Ber. N 19.44. Gef. N 19.77.