

### 349. K. Rehorst: Zur Kenntnis einiger Oxy-säuren der Zuckergruppe, II<sup>1)</sup>.

{Aus d. Institut für Biochemie u. landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.  
(Eingegangen am 13. August 1930.)

Der einwandfreie Nachweis von *d*-Glykuronsäure in Naturprodukten war bisher mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, die durch die Untersuchungen von F. Ehrlich und K. Rehorst<sup>2)</sup> als beseitigt gelten können. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattete, diesen tier- und pflanzenphysiologisch hoch bedeutsamen Körper in Form der früher nicht bekannten freien Säure abzuscheiden, die sich durch besonders gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Diese Arbeitsweise hat sich inzwischen bei dem Nachweis von *d*-Glykuronsäure in Pflanzenstoffen durchaus bewährt<sup>3)</sup>.

Die Tatsache, daß die freie *d*-Glykuronsäure auch aus Naturprodukten durch Hydrolyse in Freiheit gesetzt und demnach noch recht unrein, unter bestimmten Arbeitsbedingungen ein erheblich besseres Krystallisiervermögen besitzt als das schon lange bekannte  $\gamma$ -Lacton, das *d*-Glykuron, hatte den Gedanken nahegelegt, eine Anzahl von Polyoxymonocarbonsäuren der Zuckergruppe, die krystallisiert größtenteils nur als  $\gamma$ -Lactone bekannt sind, darzustellen. Auch ließ sich erwarten, daß das Studium der Eigenschaften und Umsetzungen dieser völlig ringfreien, übersichtlich gebauten und strukturell genau bekannten Verbindungen weitere Aufschlüsse über Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften, besonders der spezifischen Drehung, und Konstitution liefern würde.

Bei der *d*-Glykuronsäure hatte es sich gezeigt<sup>2)</sup>, daß in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur ein Übergang ins Lacton nicht stattfindet. Die Änderung der spez. Drehung ist lediglich auf die Umwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form zurückzuführen, da beim Eindunsten die freie Säure immer wieder quantitativ zurückgewonnen wird. Erst bei höherer Temperatur, etwa von 60° an, ist in wäßriger Lösung Lacton-Bildung zu beobachten.

Die Polyoxymonocarbonsäuren der Zuckergruppe dagegen gehen anscheinend sämtlich in wäßriger Lösung schon bei Zimmertemperatur in das Lacton über, worauf die stets zu beobachtende Änderung der spez. Drehung und die Abnahme der direkten Titrierbarkeit deutet. Beispiele hierfür sind die wenigen bisher krystallisiert erhaltenen Säuren, wie die *d*-Galaktonsäure<sup>4)</sup>, die *d*-Talonsäure<sup>5)</sup> und die *d*-Glykonsäure<sup>1)</sup>. Aber auch andere durch äquivalente Säure-Mengen aus ihren Salzen freigemachte Säuren, die bisher nur in Lösungen oder in Sirupform bekannt geworden sind, zeigen dieselbe Erscheinung, z. B. die *d*- $\alpha$ -Glykoheptonsäure, die *d*-Gulon- und *d*-Mannonsäure<sup>6)</sup>.

Wie in der ersten Mitteilung bereits hervorgehoben wurde, ist es bei der Darstellung der krystallisierten Polyoxymonocarbonsäuren vor allem

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: B 61, 163 [1928].

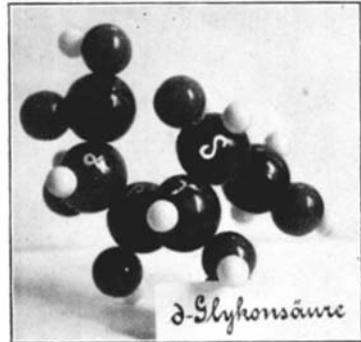
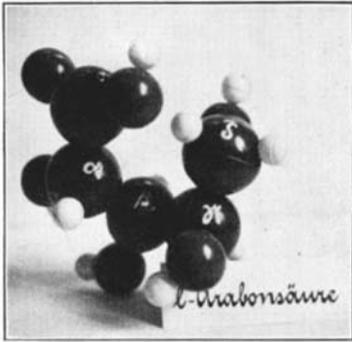
<sup>2)</sup> B. 58, 1989 [1925], 62, 628 [1929].

<sup>3)</sup> K. Rehorst, B. 62, 519 [1929]; F. Weinmann, B. 62, 1637 [1929].

<sup>4)</sup> Nef, A. 403, 204 [1914].

<sup>5)</sup> O. F. Hedenburg u. L. H. Cretcher, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 478 [1927].

<sup>6)</sup> P. A. Levene u. H. S. Simms, Journ. biol. Chem. 65, 31 [1925], 68, 737 [1926].



wichtig, die Einwirkung von Wasser nach Möglichkeit auszuschalten, um die Bildung von Lactonen zu verhindern. Als bisher günstigste Arbeitsbedingung hat sich ergeben, daß man vorteilhaft sofort nach Freimachung der Säuren aus ihren Salzen ihre Lacton-Bildung durch Zugabe genügender Mengen von Alkohol zu verhindern sucht. Da nun beim vorsichtigen Einengen der wäßrig-alkoholischen Lösung sich zum Schluß naturgemäß das Wasser wieder anreichert und Lacton-Bildung verursachen kann, wurde nach dem Freimachen der Säuren aus ihren Salzen nicht reiner Äthylalkohol zugegeben, sondern im Gemisch mit einem höher siedenden Alkohol (Butyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol). Das hatte zur Folge, daß die freien Säuren, nachdem aus der homogenen Lösung Alkohol und Wasser zusammen zuerst abdestilliert waren, aus dem höher siedenden Alkohol meist schon während der Verdampfung sich krystallinisch ausschieden.

Nach dieser Methode, die eine Einwirkung von Wasser nach Möglichkeit ausschloß, gelang es, die *d*-Zuckersäure und die *d*-Glykonsäure zum ersten Male krystallinisch darzustellen. Bei weiterer Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der *d*-Glykonsäure stellte es sich neuerdings heraus, daß man zu ihrer Gewinnung noch einfacher verfahren kann. Es zeigte sich nämlich, daß wesentliche Unterschiede hinsichtlich des Überganges der Säure in das Lacton in wäßriger Lösung je nach der Temperatur bestehen. Während ein Übergang der Säure in das Lacton schon bei Zimmertemperatur polarimetrisch zu beobachten ist und die Abscheidung des krystallisierten Lactons auch erfolgt, wenn man die Substanz aus mäßig warmer Lösung zu gewinnen sucht, ließ sich überraschenderweise beim direkten Verdampfen auf dem kochenden Wasserbade immer nur ausschließlich die freie Säure, stets in guter Ausbeute, nicht das Lacton darstellen.

Die *d*-Glykonsäure zeigt hier also eine Ausnahme hinsichtlich der Lacton-Bildung, da bei anderen Säuren eine ähnliche Erscheinung bisher nicht beobachtet werden konnte. Deshalb mußte zur Darstellung weiterer bisher unbekannter Polyoxymonocarbonsäuren auf die früher von mir ausgearbeitete Methode zurückgegriffen werden. Mit ihrer Hilfe gelang es jetzt, die bis dahin nicht beschriebene freie *l*-Arabonsäure zum ersten Male krystallinisch darzustellen und ihre eigentümlichen Drehungs-Erscheinungen zu untersuchen.

Bei der Oxydation von *l*-Arabinose mit Brom erhielt man bis jetzt immer das  $\gamma$ -Lacton der *l*-Arabonsäure, während von der freien Säure nur der Verlauf der spez. Drehung in wäßriger Lösung angegeben ist. Nach früheren Angaben<sup>7)</sup> beträgt die spez. Drehung der aus dem Kalksalz freigemachten Säure wenige Minuten nach dem Auflösen  $[\alpha]_D = -10.8^\circ$ . Innerhalb von 25 Min. geht sie auf  $[\alpha]_D = -9.8^\circ$  zurück, um dann wieder anzusteigen und nach 8 Tagen den Endwert  $[\alpha]_D = -46.1^\circ$  zu erreichen. Theoretische Erörterungen über den eigentümlichen Verlauf der Drehung finden sich bei den älteren Autoren nicht. Für *l*-Arabonsäure- $\gamma$ -lacton wird der Schmp. 97–98<sup>o</sup> und eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D = -73.9^\circ$  angegeben<sup>8)</sup>, die allmählich abnimmt und im Verlauf von 40 Tagen den Wert  $[\alpha]_D = -51.6^\circ$  erreicht<sup>7)</sup>.

<sup>7)</sup> Böddener u. Tollens, B. 43, 1645 [1910]; Ztschr. Ver. Deutsch. Zuckerind. 60, 734 [1910].

<sup>8)</sup> E. Fischer u. Piloty, B. 24, 4219 [1891].

Die bis dahin nur in Lösung bekannte *l*-Arabonsäure gelang es nun krystallisiert zu gewinnen, indem man das Bariumsalz mit Schwefelsäure zerlegte und die wäßrige Lösung nach Zugabe von Alkohol und Isobutylalkohol vorsichtig eindampfte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Methanol wurde die Säure analysenrein in einer Ausbeute von 67% der Theorie erhalten. Die krystallisierte *l*-Arabonsäure neigt nicht besonders zur Veresterung, die auch durch 1-stdg. Kochen mit der 30-fachen Menge Methanol am Rückflußkühler nicht zu erreichen war. Das *l*-Arabonsäure- $\gamma$ -lacton hingegen wird mit Methylalkohol in den Methyl ester übergeführt<sup>9)</sup>. Ob dieser Unterschied in der Veresterungsfähigkeit der krystallisierten *l*-Arabonsäure und ihres  $\gamma$ -Lactons auf ähnliche Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen ist wie die Reduzierbarkeit der Lactone durch Natriumamalgam im Gegensatz zu den Säuren<sup>10)</sup>, bleibt weiteren Untersuchungen, auch an anderen Beispielen, vorbehalten.

Die krystallisierte *l*-Arabonsäure, deren Formel  $C_6H_{10}O_6$  durch Elementaranalyse sichergestellt und deren eine freie Carboxylgruppe mit Alkali sofort titriert werden konnte, zeigte einen unscharfen Schmp. von 118–119°. Ihre spez. Drehung in Wasser war 3 Min. nach dem Auflösen  $[\alpha]_D = -10.02^\circ$ . Entsprechend der Beobachtung an der aus dem Kalksalz freigemachten Säure nahm auch die spez. Drehung der krystallisierten *l*-Arabonsäure zunächst ab, zeigte etwa  $2\frac{1}{2}$  Stdn. nach dem Auflösen einen Tiefstand von  $[\alpha]_D = -7.11^\circ$ , stieg dann wieder an und erreichte nach 21 Tagen den Wert  $[\alpha]_D = -41.6^\circ$ . Die von mir bei der freien krystallisierten *l*-Arabonsäure gefundenen Werte des Drehungsverlaufes stimmen also mit den von Böddener und Tollens<sup>7)</sup> erhaltenen Werten der aus dem Kalksalz freigemachten Säure leidlich überein. Gleichzeitig mit der Änderung der spez. Drehung erfolgte eine Abnahme der direkten Titrierbarkeit, während überschüssiges Alkali in der Kälte verbraucht wurde, was auf das Vorhandensein von Lacton zurückzuführen ist.

Schmelzpunkt und Verlauf der spez. Drehung der krystallisierten *l*-Arabonsäure machen es wahrscheinlich, daß sie bereits vor 27 Jahren von Hauers und Tollens<sup>11)</sup> aus Rübenschnitteln über das Kalksalz, vielleicht noch nicht ganz rein und in geringer Menge erhalten, jedoch nicht als solche erkannt worden ist. Der Schmelzpunkt wurde zu 118°, die spez. Drehung zu  $[\alpha]_D = -9.13^\circ$  bis  $-36.1^\circ$  angegeben. Eine Elementaranalyse lieferte damals zu hohe Kohlenstoffwerte, die wahrscheinlich auf die Anwesenheit von Lacton zurückzuführen sind. Der Körper wurde zunächst als ein Isomeres der Arabon- und Xylonsäure, später von Böddener und Tollens<sup>7)</sup> als ein Arabonsäure-lacton angesprochen.

Betrachtet man den hier angegebenen Verlauf der spez. Drehung der krystallisierten *l*-Arabonsäure näher, so erscheint der eigentümliche dabei zu beobachtende Umschlag besonders beachtenswert und gibt zu folgenden Überlegungen Veranlassung. Das ganz offensichtliche Umspringen der Drehungskurve spricht dafür, daß aus der freien *l*-Arabonsäure in wäßriger Lösung mindestens zwei Körper nebeneinander entstehen müssen. Ein solcher mit einer Änderung der Drehungs-Richtung verbundener Umschlag ist auch schon bei anderen Polyoxymonocarbonsäuren, u. a. bei der *d*-Galaktonsäure, der *d*-Gulonsäure und der *d*- $\alpha$ -Glykoheptonsäure von P. A. Levene und H. S. Simms<sup>6)</sup> beobachtet worden. Diese Autoren

<sup>9)</sup> Simon u. Hasenfratz, Compt. rend. Acad. Sciences 179, 1165 [1925].

<sup>10)</sup> E. Fischer, B. 22, 2204 [1889].

<sup>11)</sup> B. 36, 3306 [1903].

haben sich eingehend mit dem Verlauf der spez. Drehungen der Zuckercarbonsäuren beschäftigt. Sie gingen in keinem Falle von den krystallisierten Säuren<sup>12)</sup> aus, sondern stets von den  $\gamma$ -Lactonen. Diese wurden in Natronlauge gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt. Mit den noch mit Wasser aufgefüllten Lösungen der Säuren sind dann die polarimetrischen Untersuchungen seitens der genannten Autoren ausgeführt worden.

Aus dem Verlauf der spez. Drehungen aller untersuchten Säuren, nicht allein der drei oben genannten, schließen Levene und Mitarbeiter, daß jede in Wasser gelöste Polyoxymonocarbonsäure regelmäßig sich zum Teil in zwei verschiedene Lactone verwandelt. Außer dem schon lange und meist krystallisiert bekannten  $\gamma$ -Lacton nehmen Levene und Simms als dieses zweite Lacton das  $\delta$ -Lacton an. In der Tat sind bei einigen Polyoxymonocarbonsäuren, z. B. bei der *d*-Glykonsäure<sup>4)</sup> und der *d*-Mannonsäure<sup>4)</sup> außer dem früher bekannten  $\gamma$ -Lacton noch ein zweites Lacton krystallisiert beschrieben worden. Der schlüssige Beweis, daß diese zweiten Lactone, die nur bei vorsichtigem Arbeiten erhalten werden, in der Tat  $\delta$ -Lactone sind, steht noch aus. Die Ansicht hat jedoch einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich. Bei Benützung der neuerdings u. a. von W. N. Haworth<sup>13)</sup> und K. H. Meyer<sup>14)</sup> wiedereingeführten Kugelmodelle organischer Verbindungen<sup>15)</sup> ist es leicht ersichtlich, daß gerade eine am  $\delta$ -Kohlenstoffatom haftende Alkoholgruppe besonders zwanglos zur Lacton-Bildung neigen wird (vergl. die Abbildungen der Modelle der *l*-Arabonsäure und der *d*-Glykonsäure). Ferner gehorchen die Drehungs-Richtungen der bisher hergestellten neuen Lactone der 1. Hudsonschen Säure-Regel<sup>16)</sup> nur dann, wenn sie als  $\delta$ -Lactone angesprochen werden<sup>17)</sup>. In dieser Arbeit sollen daher, den Beispielen von P. A. Levene und H. S. Simms<sup>8)</sup>, von Haworth und Nicholson<sup>17)</sup> sowie von L. Jackson und C. S. Hudson<sup>18)</sup> folgend, die neuen Lactone, mit allem Vorbehalt, ebenfalls als  $\delta$ -Lactone bezeichnet werden.

In der schematischen Übersicht (S. 2283) werden einige bemerkenswerte Eigenschaften der freien Polyoxymonocarbonsäuren sowie ihrer  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone vergleichend nebeneinander veranschaulicht.

Nach den wohlbegründeten Anschauungen von P. A. Levene und H. S. Simms<sup>8)</sup> wird die Drehungs-Änderung der freien Monocarbonsäuren in Wasser dadurch hervorgerufen, daß sie teilweise in beide Lactone übergehen. Und zwar setzt die Bildung des  $\gamma$ -Lactons langsam ein und erreicht erst nach Ablauf mehrerer Hundert Stunden ihr Ende. Die  $\delta$ -Lacton-Bildung dagegen, deren Anfangs-Geschwindigkeit etwa 8-mal so groß sein soll wie die der  $\gamma$ -Lacton-Bildung, kommt bereits nach wenigen Stunden zum Still-

<sup>12)</sup> Auch bei der krystallisierten *d*-Galaktonsäure ist von mir ein Umschlag im Verlauf der spez. Drehung beobachtet worden, worüber demnächst berichtet werden soll.

<sup>13)</sup> Helv. chim. Acta 9, 534 [1928].

<sup>14)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928].

<sup>15)</sup> Diese Kugelmodelle gehen auf Loschmidt und Kekulé (1869) zurück; vergl. B. 45, 542 [1912].

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 32, 338 [1910], 34, 51 [1912]. Die Regel besagt bekanntlich, daß die  $\gamma$ -Lactone der Säuren, die Carboxylgruppe nach oben geschrieben, nach der Richtung drehen, nach der der sauerstoff-haltige Ring zu liegen kommt.

<sup>17)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 1899.

<sup>18)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1270 [1930].

## Polyoxymonocarbonsäuren:

	als freie Säuren	als $\gamma$ -Lactone	als $\delta$ -Lactone
Drehungs-Richtung	<sup>19)</sup>	gehören der 1. Hudsonsschen Säure-Regel <sup>19)</sup> . Ausnahmen <sup>20)</sup>	
$[\alpha]_D$	zahlenmäßig klein	zahlenmäßig erheblich größer als die Drehung der freien Säuren	
Änderung der spez. Drehung in Wasser	zuerst meist rasch, dann langsamer	gar nicht oder sehr langsam einsetzend und dann meist lange anhaltend	auffallend rasch, aber in kurzer Zeit beendet
Titrierbarkeit mit Alkali gegen Phenol-phthalein	direkt titrierbar	neutralisieren Alkali erst bei längerem Stehen	direkt titrierbar fast wie die freien Säuren

stand. Dieser Reaktionsverlauf hat zur Folge, daß nach dem Auflösen der stets relativ niedrig drehenden Säure in Wasser zunächst fast ausschließlich das  $\delta$ -Lacton gebildet wird. Hat die  $\delta$ -Lacton-Bildung nach wenigen Stunden ihr Ende erreicht, dann ist noch fast gar kein  $\gamma$ -Lacton in Lösung. Die  $\gamma$ -Lacton-Bildung geht jedoch, wenn auch langsam, tagelang weiter.

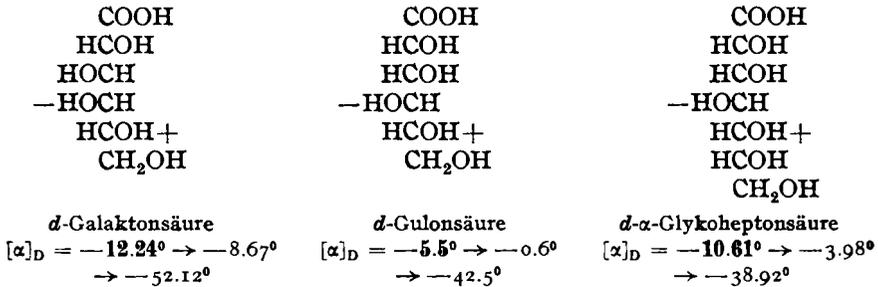
Die von mir an der krystallisierten *l*-Arabonsäure gemachten Beobachtungen gestatten es nun, die früher von Levene und Mitarbeitern gefundenen Gesetzmäßigkeiten noch weiter auszubauen. Drehen nämlich bei den Polyoxymonocarbonsäuren die beiden Lactone nach derselben Richtung, was nach der ersten Hudsonschen Säure-Regel dann der Fall ist, wenn die OH-Gruppen am  $\gamma$ - und  $\delta$ -Kohlenstoffatom in *cis*-Stellung sich befinden, dann ist ein Umschlag im Verlauf der Drehung der Säuren kaum zu erwarten und auch bisher nicht beobachtet worden (z. B. bei der krystallisierten *d*-Glykonsäure<sup>1)</sup> und bei der aus ihren Salzen freigemachten *d*-Mannonsäure<sup>6)</sup>). Stehen die am  $\gamma$ - und  $\delta$ -Kohlenstoffatom haftenden OH-Gruppen jedoch in *trans*-Stellung, dann haben die beiden Lactone gemäß der ersten Hudsonschen Säure-Regel verschiedene Drehungs-Richtung. Die Drehung der gelösten Säure wird dann zunächst nach der Drehungs-Richtung des  $\delta$ -Lactons sich hinwenden. Nach einiger Zeit jedoch, wenn die rasch verlaufende  $\delta$ -Lacton-Bildung ihr Ende erreicht hat und die  $\gamma$ -Lacton-Bildung langsam fortschreitet, wird die Drehungskurve nach der anderen Richtung

<sup>19)</sup> vergl. P. A. Levene, Journ. biol. Chem. 59, 123 [1924].

<sup>20)</sup> Bei den  $\delta$ -Lactonen, für die nur ein sehr geringes Beobachtungsmaterial vorliegt, bisher nicht bekannt. Von den  $\gamma$ -Lactonen sind folgende 4 Ausnahmen zu meiner Kenntnis gelangt: *d*-Allonsäure, B. 43, 3146 [1910], Digitoxonsäure und Digitoxose-carbonsäure, B. 63, 351 [1930]. Bei diesen drei Säuren liegen alle OH-Gruppen auf der rechten Seite; die  $\gamma$ -Lactone sind aber linksdrehend. Ferner die *d*-Mannononsäure, B. 23, 2233 [1890], deren  $\gamma$ -Lacton wider Erwarten linksdrehend ist. Die Lage der OH-Gruppen am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der Nononsäure auf der rechten Seite ist nämlich durch die Rechtsdrehung sowohl des Phenyl-hydrazids als des Amids der *d*- $\alpha$ -Mannoheptonsäure einwandfrei festgelegt.

umspringen, wodurch ein Umschlag im Verlauf der spez. Drehung entstehen kann.

Wie bereits erwähnt, sind solche Umschläge im Verlauf der spez. Drehung u. a. bei der *d*-Galakton-, bei der *d*-Gulon- und der *d*- $\alpha$ -Glykoheptonsäure beobachtet worden<sup>21)</sup>.



Diese drei freien Säuren drehen alle nach links. Die Drehung geht zunächst nach der positiven Seite hin, da die zunächst fast allein entstehenden  $\delta$ -Lactone nach der ersten Hudsonschen Säure-Regel rechtsdrehend sind, wendet sich dann aber im weiteren Verlaufe, der Drehungs-Richtung der  $\gamma$ -Lactone folgend, nach links zurück.

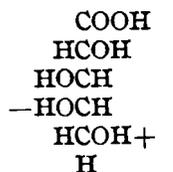
Ist dieser Gedankengang richtig, dann sind von den 16 möglichen Hexonsäuren, außer bei den Galaktonsäuren und Gulonsäuren, Umschläge der Kurve bei den Idonsäuren und den Talonsäuren vorauszusehen. Über den weiteren Verlauf der Rotation der nach rechts drehenden *d*-Idonsäure<sup>21)</sup> ist bisher nichts bekannt. Bei der krystallisierten *d*-Talonsäure<sup>22)</sup> ist ein Drehungs-Umschlag nicht beschrieben worden. Die spez. Drehung zeigt in diesem Falle 22 Min. hindurch — eine bei Säuren bemerkenswert lange Zeit — den konstanten Wert  $[\alpha]_D = +16.73^\circ$ , den bei weitem höchsten Wert, der für eine freie einfache Zucker-monocarbonsäure beobachtet ist. Erst dann ist ein allmählicher Abfall der spez. Drehung der Säure angegeben. Es ist natürlich denkbar, daß die spez. Drehung des *d*-Talonsäure- $\delta$ -lactons in ungefähr derselben Größenordnung liegt wie die der freien Säure, so daß in diesem Falle ein zunächst erfolgreicher Übergang ins  $\delta$ -Lacton weder polarimetrisch noch titrimetrisch beobachtet werden kann. Es dürfte sich aber doch empfehlen, die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure einer Nachprüfung zu unterziehen, zumal durch die Art des Umkrystallisierens der Verdacht auf eine geringfügige Lacton-Beimischung, die sich vielleicht gar nicht einmal in der Elementaranalyse auszudrücken braucht, nicht ganz von der Hand zu weisen ist.

Der Umschlag im Verlauf der spez. Drehung der *l*-Arabonsäure besagt nun, wenn es angängig ist, von den Hexonsäuren auf die Pentonsäuren zurückzuschließen, daß das  $\delta$ -Lacton die umgekehrte Drehungs-Richtung wie

<sup>21)</sup> P. A. Levene, Journ. biol. Chem. **59**, 123 [1924].

<sup>22)</sup> O. F. Hedenburg u. L. H. Cretcher, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 478 [1927].

das  $\gamma$ -Lacton haben muß, so daß man die *l*-Arabonsäure wie nebenstehend zu schreiben hätte:



*l*-Arabonsäure

$$[\alpha]_D = -10.0^\circ$$

$$\rightarrow -7.11^\circ$$

$$\rightarrow -41.6^\circ$$

**Die OH-Gruppe am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom scheint die endständige Alkoholgruppe in *trans*-Stellung zu drängen.** Die spez. Drehung der *l*-Arabonsäure muß sich also zunächst auf die Richtung des rechtsdrehenden  $\delta$ -Lactons zu bewegen, um später, wenn ausschließlich das linksdrehende  $\gamma$ -Lacton entsteht, eine Umkehr zu erfahren, eine Voraussage, die durch den tatsächlichen Verlauf der Drehung ihre Bestätigung findet.

Verfolgt man diesen Gedankengang weiter, so muß man für den Verlauf der spez. Drehungen aller 8 Pentonsäuren einen Umschlag als wahrscheinlich annehmen. Literatur-

Angaben hierüber liegen meines Wissens nicht vor. Nach von mir ausgeführten Versuchen kann jedoch bereits vorläufig mitgeteilt werden, daß die spez. Drehung der freien *d*-Xylonsäure<sup>23)</sup> wie folgt verläuft:  $[\alpha]_D = -1.9^\circ$

$$\rightarrow -3.6^\circ \rightarrow +20.2^\circ, \text{ so daß die Formel der } d\text{-Xylonsäure}$$



*d*-Xylonsäure

$$[\alpha]_D = -1.9^\circ$$

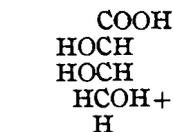
$$\rightarrow -3.6^\circ$$

$$\rightarrow +20.2^\circ$$

demnach genauer wie nebenstehend zu schreiben ist. Auch bei dieser Pentonsäure stimmt also der Verlauf der spez. Drehung mit dem aus dem Formelbild und der oben entwickelten Gesetzmäßigkeit sich ergebenden überein.

Für die Drehungs-Richtung der  $\gamma$ -Lactone der Tetronsäuren sind Gesetzmäßigkeiten nicht angegeben. Analoge Betrachtungen im Verfolg der bisherigen Überlegungen führen zu dem Schluß, daß in diesem Falle die  $\gamma$ -Lactone der *d*-Reihe<sup>23)</sup> linksdrehend, die der *l*-Reihe rechtsdrehend sein müssen. In der Tat zeigt *l*-Erythronsäure- $\gamma$ -lacton

$[\alpha]_D = +71.7^\circ$ <sup>24)</sup>. Über das Lacton der *d*-Threonsäure soll demnächst berichtet werden.



*l*-Erythronsäure

„Dabei ist das Interferenzbild der 1.2-Verbindung sehr wahrscheinlich nicht verträglich mit einer ungehinderten Drehfähigkeit der Molekül-Bestandteile um die C-C-Bindung, sondern legt die Existenz einer Gleichgewichtslage nahe, die der *trans*-Stellung ... ähnlich ist“. Auch sind die auf polarimetrischem Wege hier gemachten Beobachtungen und die sich daran anknüpfenden theoretischen Betrachtungen vielleicht ein weiterer Beitrag zu der von I. Timmermans<sup>25)</sup> diskutierten Frage einer „bevorzugten Konfiguration“ innerhalb eines nach van 't Hoff um eine C-C-Achse drehbaren Moleküls.

Das hier kurz umrissene Problem wird nach der praktischen wie theoretischen Seite hin weiter bearbeitet werden.

<sup>23)</sup> Benennung nach A. Wohl u. K. Freudenberg, B. 56, 309 [1923]. Ein sehr beachtenswerter neuer Nomenklatur-Vorschlag stammt von I. G. Maltby, Journ. chem. Soc. London 1926, 1629, 1929, 2769.

<sup>24)</sup> Ruff u. Meußner, B. 34, 1369 [1901]. <sup>25)</sup> Physikal. Ztschr. 31, 142 [1930].

<sup>26)</sup> Journ. Chim. phys. 27, 65 [1930]; C. 1930, I 3634.

Es wurde nun weiterhin versucht, die bei der *l*-Arabonsäure gemachten Erfahrungen auf eine Methyl-pentonsäure, die *l*-Rhamnonsäure zu übertragen. Krystallisierte *l*-Rhamnonsäure ist bisher nicht beschrieben worden. Als spez. Anfangsdrehung der aus dem Strontiumsalz freigemachten Säure wird  $[\alpha]_D = -7.7^0$  angegeben<sup>27)</sup>. Die spez. Drehung soll dann im Verlauf von  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf den konstant bleibenden Wert von  $[\alpha]_D = -29.28^0$  ansteigen. Für das mit Hilfe der üblichen Brom-Oxydation dargestellte *l*-Rhamnonsäure- $\gamma$ -lacton findet man verschiedentlich<sup>28)</sup> den Schmp. 150–151<sup>0</sup> und  $[\alpha]_D = -38.7^0 \rightarrow -37.5^0$  angegeben. Votoček und Benes<sup>29)</sup> beschrieben ein durch Reduktion des 5-Keto-rhamnolactons dargestelltes „neues“ Lacton der *l*-Rhamnonsäure ( $[\alpha]_D = -58.5^0 \rightarrow -38.3^0$ ) und wiesen nach, daß dasselbe bereits von Kiliiani<sup>30)</sup> ( $[\alpha]_D = -84.9^0 \rightarrow -50^0$ ) erhalten, aber irrtümlich als Methyl-gulonsäure-lacton angesprochen war. Im vorigen Jahre fand ich ein neues krystallisiertes Lacton der *l*-Rhamnonsäure ( $[\alpha]_D = -97.5^0 \rightarrow -34.7^0$ ), das wegen der Schnelligkeit des Ablaufs seiner spez. Drehung als  $\delta$ -Lacton angesprochen wurde<sup>31)</sup>. Derselbe Körper wurde jetzt von L. Jackson und C. S. Hudson<sup>18)</sup> dargestellt und mit Vorbehalt ebenfalls als  $\delta$ -Lacton bezeichnet. Die krystallographische Untersuchung<sup>32)</sup> ergab, daß er bereits vor 40 Jahren von Will und Peters<sup>33)</sup> erhalten war.

Die Darstellung der krystallisierten *l*-Rhamnonsäure wurde aus dem am besten bekannten Erdalkalisalz, dem Strontiumsalz, in der bisherigen Weise vergeblich versucht. Es gelang weder, das rhamnonsaure Strontium noch die reine *l*-Rhamnonsäure krystallinisch darzustellen, obgleich in etwa 50 Versuchen die verschiedensten Arbeitsbedingungen und Lösungsmittel ausprobiert wurden. Stets krystallisierte, sofort rein und meist in guter Ausbeute, das  $\delta$ -Lacton. Die Schwierigkeit der Darstellung der freien Säure besteht darin, daß bisher kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, in dem auch bei Zimmer-Temperatur die Lacton-Bildung völlig unterbunden ist. Bei der *l*-Rhamnonsäure wird durch das Wasser-Alkohol-Amylalkohol-Gemisch die Lacton-Bildung lediglich verzögert. Infolgedessen gelang es nur bei sehr schnellem Arbeiten, einen in Nadeln krystallisierenden Körper zu erhalten, der nach der Elementaranalyse je zur Hälfte aus Säure und Lacton bestand, die bisher nicht getrennt werden konnten. Größe und Ablauf der spez. Drehung dieses Gemisches stimmten jedoch mit den von Schnelle und Tollens<sup>27)</sup> stammenden Angaben über die spez. Drehung der aus dem Strontiumsalz freigemachten *l*-Rhamnonsäure gut überein.

Diese Unstimmigkeit zwischen der Elementaranalyse und der spez. Drehung legte es nahe, den von Schnelle und Tollens angegebenen Wert einer Revision zu unterziehen. Dabei stellte es sich heraus, daß die aus dem Strontiumsalz freigemachte Säure eine Drehung von  $[\alpha]_D = +5.8^0$  zeigt. Befolgt man jedoch die Arbeitsweise Levenes<sup>6)</sup> unter Benützung des krystallisierten Lactons, dann findet man für die *l*-Rhamnonsäure  $[\alpha]_D = +11.0^0$ ,

<sup>27)</sup> Schnelle u. Tollens, A. 271, 68 [1892].

<sup>28)</sup> Literatur-Zusammenstellung s. B. Tollens, Kohlenhydrate, 3. Aufl., S. 687.

<sup>29)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1328 [1928]; C. 1929, I 1676.

<sup>30)</sup> B. 55, 2824 [1922].

<sup>31)</sup> Vorläufig mitgeteilt auf der Hauptversammlung des Ver. Deutsch. Chemiker in Breslau 1929; Referat: Ztschr. angew. Chem. 42, 600 [1929].

<sup>32)</sup> F. E. Wright, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1276 [1930].

<sup>33)</sup> B. 21, 1813 [1888], 22, 1704 [1889].

gleichgültig, ob vom  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton ausgegangen wird. Da beide Lactone, der ersten Hudsonschen Säure-Regel entsprechend, tatsächlich linksdrehend sind, strebt die Drehung der Säure zunächst rasch dem Nullpunkt zu, wird linksdrehend und bleibt bei  $[\alpha]_D = -34.7^0$  konstant. Ein Umschlag im Verlauf der spez. Drehung ist nach den oben entwickelten Ansichten nicht zu erwarten und auch nicht beobachtet worden.

### Beschreibung der Versuche.

#### *d*-Glykonsäure.

Eine wäßrige Lösung von 15.15 g krystallisiertes *d*-glykonsaures Calcium, mit 1 Mol. Wasser, wurde mit einer annähernd äquivalenten Oxalsäure-Lösung versetzt, so daß ein merklicher Überschuß an  $\text{Ca}^{++}$  verblieb. Das Filtrat wurde eingedampft, das überschüssige glykonsaure Calcium mit Alkohol ausgeschieden, die alkohol. Lösung im Vakuum auf etwa 60 ccm eingengt, 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und sofort auf einem stark geheizten Wasserbade zu einem dünnen Sirup eingedunstet. Es schied sich zunächst daraus eine geringe Menge eines amorphen Niederschlages aus, von dem nach Verreiben mit wenigen Tropfen Wasser abfiltriert wurde. Aus dem sirupösen Filtrat schieden sich bald, besonders nach dem Animpfen, nadelförmige Krystalle aus. Der Sirup erstarrte dann vollständig zu einer steinharten Masse. Der Krystallkuchen wurde mit 90-proz. Alkohol verrieben, abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und zunächst an der Luft, später im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet. Ausbeute 11.12 g = 83.6% d. Th. Die Elementaranalyse, der Schmelzpunkt, die Titration sowie die spez. Drehung stimmen auf die freie krystallisierte Säure und mit den in der ersten Mitteilung gemachten Angaben<sup>1)</sup> überein. Die erhaltene *d*-Glykonsäure sintert bei 125<sup>0</sup> und schmilzt bei 132–133<sup>0</sup>.

0.1103 g Sbst.: 0.1469 g  $\text{CO}_2$ , 0.0591 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ . Ber. C 36.72, H 6.17. Gef. C 36.32, H 6.00.

0.2722 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein direkt 13.40 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge; durch Zurücktitrieren von überschüssig zugegebenem Alkali nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen mit Schwefelsäure wurde noch ein Mehrverbrauch von 0.30 ccm NaOH festgestellt. Gesamtverbrauch 13.70 ccm  $n_{10}$ -NaOH. Ber. 13.90 ccm  $n_{10}$ -NaOH. Die Differenz zwischen den Werten der direkten Titration und dem Gesamtverbrauch an Alkali erklärt sich aus der schnellen Lacton-Bildung.

Bestimmung der spezifischen Drehung in wäßriger Lösung:  $l = 2$ ,  $c = 4.015$ .

Nach dem Lösen	$\alpha_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	Nach dem Lösen	$\alpha_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$
2 Min.	-0.28 <sup>0</sup>	-3.49 <sup>0</sup>	152 Min.	+0.54 <sup>0</sup>	+6.73 <sup>0</sup>
3 „	-0.265 <sup>0</sup>	-3.30 <sup>0</sup>	181 „	+0.59 <sup>0</sup>	+7.35 <sup>0</sup>
11 „	-0.115 <sup>0</sup>	-1.43 <sup>0</sup>	8 $\frac{1}{2}$ Stdn.	+0.68 <sup>0</sup>	+8.47 <sup>0</sup>
14 „	-0.065 <sup>0</sup>	-0.81 <sup>0</sup>	1 Tag	+0.75 <sup>0</sup>	+9.34 <sup>0</sup>
19 „	+0.005 <sup>0</sup>	+0.06 <sup>0</sup>	2 Tage	+0.86 <sup>0</sup>	+10.71 <sup>0</sup>
20 „	+0.01 <sup>0</sup>	+0.12 <sup>0</sup>	3 „	+0.93 <sup>0</sup>	+11.58 <sup>0</sup>
74 „	+0.40 <sup>0</sup>	+4.98 <sup>0</sup>	5 „	+1.04 <sup>0</sup>	+12.95 <sup>0</sup>

Ein Umschlag im Verlauf der spez. Drehung der *d*-Glykonsäure ist, wie auch zu erwarten stand, da beide Lactone rechtsdrehend sind, nicht beobachtet worden.

## l-Arabonsäure.

Die Darstellung des *l*-arabonsauren Bariums erfolgte in der üblichen Weise<sup>34)</sup> durch Oxydation von krystallisierter *l*-Arabinose mit Brom. Ohne zu erwärmen, wurde das überschüssige Brom abgesaugt, der Halogenwasserstoff mit Bleioxyd und Silberoxyd entfernt und das Reaktionsprodukt ins Bariumsalz übergeführt.

15.8 g *l*-arabonsaures Barium wurden in 55 ccm Wasser heiß gelöst, nach dem Erkalten mit 63 ccm *n*-Schwefelsäure (ber. 67.6 ccm) und nach kurzem Umschütteln mit einem Gemisch von 300 ccm absol. Alkohol und 600 ccm Isobutylalkohol versetzt. Aus dem Filtrat schied sich beim raschen Einengen im Vakuum, bei einer Außentemperatur von 39–42°, im Kolben die *l*-Arabonsäure in nadelförmigen Krystallen ab, die mit absol. Alkohol herausgespült und mit absol. Alkohol und trockenem Äther nachgewaschen werden konnten. Die Säure wurde zunächst an der Luft, später im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet. Erhalten 6.30 g = 66.7% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 94-proz. Alkohol wurde eine vollkommen analysenreine Substanz erhalten. Beim Erhitzen erweicht die Substanz bei 110°, sinternd bei 110–111° und schmilzt vollständig bei 118 bis 119°.

0.1796, 0.1112, 0.1624 g Sbst.: 0.2369, 0.1473, 0.2162 g CO<sub>2</sub>, 0.1003, 0.0621, 0.0901 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 36.13, H 6.07. Gef. C 35.97, 36.13, 36.31, H 6.25, 6.25, 6.21.

0.2039 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein direkt 12.05 ccm *n*/<sub>10</sub>-Natronlauge; durch Zurücktiteren von überschüssig zugegebenem Alkali nach 4-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur mit *n*/<sub>10</sub>-Schwefelsäure wurde noch ein Mehrverbrauch von 0.10 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH festgestellt. Gesamtverbrauch: 12.15 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH. Ber. 12.25 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH.

Bestimmung der spezifischen Drehung der krystallisierten *l*-Arabonsäure in wäßriger Lösung. 0.4920 g Sbst. wurden in Wasser zu 20 ccm gelöst. *l* = 2, *c* = 2.460.

Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
5 Min.	—0.47°	— 9.55°	2 Tage	—0.83°	—16.87°
15 „	—0.45°	— 9.15°	3 „	—0.99°	—20.12°
20 „	—0.43°	— 8.74°	4 „	—1.16°	—23.57°
35 „	—0.42°	— 8.54°	5 „	—1.30°	—26.42°
50 „	—0.40°	— 8.13°	7 „	—1.53°	—31.10°
60 „	—0.38°	— 7.72°	9 „	—1.63°	—33.13°
75 „	—0.36°	— 7.32°	10 „	—1.75°	—35.57°
105 „	—0.36°	— 7.32°	12 „	—1.84°	—37.40°
120 „	—0.35°	— 7.32°	14 „	—1.89°	—38.41°
180 „	—0.35°	— 7.11°	15 „	—1.93°	—39.23°
195 „	—0.36°	— 7.32°	17 „	—2.00°	—40.65°
5 1/2 Stdn.	—0.38°	— 7.72°	19 „	—2.03°	—41.26°
24 Stdn.	—0.61°	—12.40°	21 „	—2.05°	—41.67°

Um einen Vergleich der Änderung der spez. Drehung und der Abnahme der Acidität infolge Lacton-Bildung beim Stehen einer wäßrigen *l*-Arabonsäure-Lösung

<sup>34)</sup> Kiliani, B. 19, 3029 [1886]; Clowes u. Tollens, A. 310, 179 [1900].

festzustellen, wurde nach bestimmten Zeiten ein aliquoter Teil der Lösung direkt titriert. Außerdem wurde der Verbrauch von überschüssig zugegebener Natronlauge durch Zurücktiteren nach einigem Stehen ermittelt.

Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	[ $\alpha$ ] $_D^{20}$	5 ccm d. Lösung verbrauchen ccm $n/10$ -NaOH		
			direkt	zur Aufspaltung des Lactons verbraucht	Gesamtverbrauch
sofort	—0.47°	— 9.55°	7.40	0.00	7.40*)
3 Tage	—0.99°	—20.12°	6.10	1.20	7.30
7 „	—1.53°	—31.10°	5.00	2.30	7.30
15 „	—1.93°	—39.23°	3.90	3.20	7.10**)

\*) berechnet.

\*\*) umgerechnet aus titrierten 4 ccm.

Um das bemerkenswerte Verhalten des *l*-Arabonsäure- $\gamma$ -lactons, das schon, aus Methylalkohol umkrystallisiert, in den Ester verwandelt wird<sup>7) 9)</sup>, mit dem der kryst. *l*-Arabonsäure zu vergleichen, wurden folgende beiden Versuche angestellt.

0.5 g kryst. *l*-Arabonsäure wurden in 6 g Methanol (zur Analyse, Kahlbaum) mit der Sparflamme kochend gelöst und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Über Nacht erstarrte alles. Die nadelförmigen Krystalle wurden mit Methanol verrieben, abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und an der Luft und später im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1392 g Sbst.: 0.1828 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 36.13, H 6.07. Gef. C 35.81, H 6.22.

0.5 g kryst. *l*-Arabonsäure wurden in 15.5 g Methanol (zur Analyse, Kahlbaum) 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und im übrigen wie oben behandelt.

0.1045 g Sbst.: 0.1376 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 36.13, H 6.07. Gef. C 35.91, H 6.13.

In beiden Fällen ist also die krystallisierte *l*-Arabonsäure unverändert geblieben.

#### *l*-Rhamnonsäure.

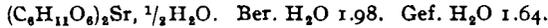
Krystallisierte *l*-Rhamnose<sup>35)</sup> wurde nach den von Schnelle und Tollens<sup>27)</sup> sowie von E. Fischer und Herborn<sup>36)</sup> ausgearbeiteten Vorschriften mit Brom oxydiert. Auch in diesem Falle wurde das überschüssige Brom nicht weggekocht, sondern bei Zimmer-Temperatur unter Durchleiten von Luft abgesaugt. Der Bromwasserstoff wurde mit Blei- und Silberoxyd entfernt und das Oxydationsprodukt in das Strontiumsalz übergeführt. Trotz Entfärben mit Kohle und mehrfachem Umfällen gelang es nicht, das rein weiße Salz, das sich farblos in Wasser auflöste, krystallinisch zu erhalten.

Wasser-Bestimmung des im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrockneten Salzes: 3.0551 g Sbst. verloren, 21 Stdn. im Vakuum über Phosphor-

<sup>35)</sup> Eine größere Menge krystallisierte *l*-Rhamnose wurde von der Firma I. R. Geigy A.-G. in Basel bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

<sup>36)</sup> B. 29, 1961 [1896].

pentoxyd bei 100° getrocknet, 0.0500 g = 1.64 % Wasser, wobei eine geringfügige Verfärbung eintrat.



Bestimmung der spezifischen Drehung des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten rhamnonsauren Strontiums in wäßriger Lösung:  $l = 2$ ,  $c = 3.087$ .  $\alpha_D^{20} = +0.765^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +12.38^\circ$ . Drehungs-Änderung wurde nicht beobachtet.

Bestimmung der spezifischen Drehung der freien *l*-Rhamnonsäure: 0.1340 g Strontiumsalz (getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure), in 5.90 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure gelöst, entsprechen 0.1061 g *l*-Rhamnonsäure.  $l = 2$ ,  $c = 1.798$ .

3 Min. nach dem Auflösen:	$\alpha_D^{20} = +0.21^\circ$ ,	$[\alpha]_D^{20} = +5.84^\circ$ .
31 „ „ „ „	: $\alpha_D^{20} = \pm 0.00^\circ$ ,	$[\alpha]_D^{20} = \pm 0.00^\circ$ .
1 Tag „ „ „ „	: $\alpha_D^{20} = -1.04^\circ$ ,	$[\alpha]_D^{20} = -28.92^\circ$ .

Schnelle und Tollens<sup>27)</sup> geben als Anfangsdrehung der ebenfalls aus dem Strontiumsalz freigemachten Säure 10 Min. nach dem Auflösen  $[\alpha]_D = -7.67^\circ$  und als Enddrehung  $[\alpha]_D = -29.29^\circ$  an.

### Darstellung von *l*-Rhamnonsäure- $\delta$ -lacton.

10 g Strontiumsalz in 20 ccm Wasser gelöst und mit 9 ccm 20-proz. Schwefelsäure (ber. 11 ccm) versetzt, wurden  $\frac{1}{2}$  Min. umgeschüttelt und mit einem Gemisch von 375 ccm absol. Alkohol und 375 ccm Amylalkohol versetzt. Das durch sofortiges Absaugen hergestellte klare Filtrat wurde im Vakuum bei einer Außentemperatur von 40–55° im Verlauf von 2 Stdn. eingengt. Es schied sich dabei das Rhamnonsäure- $\delta$ -lacton kristallinisch in Nadeln ab, die abgesaugt (etwa 25 ccm amylnalkoholisches Filtrat, Weiterverarbeitung s. unten), mit absol. Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Ausbeute, 2.25 g = 37.8% d. Th., kann wesentlich gesteigert werden (bis auf das Doppelte), wenn der Amylalkohol vollständig weggedampft wird. Umkristallisieren kann aus Alkohol oder Aceton erfolgen; im ersten Falle kommt das Lacton in Nadeln, aus Aceton in derben Prismen heraus. Das *l*-Rhamnonsäure- $\delta$ -lacton sintert bei etwa 150° und schmilzt zwischen 171 und 179°.

0.1133, 0.1300, 0.1020 g Sbst.: 0.1845, 0.2120, 0.1655 g CO<sub>2</sub>, 0.0656, 0.0731, 0.0560 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.41, 44.48, 44.25, H 6.48, 6.29, 6.14.

0.1312 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein sofort Natronlauge. Ein scharfer Endpunkt ist jedoch nicht festzustellen. Überschüssig zugegebenes Alkali wurde nach  $3\frac{1}{2}$ -stgd. Stehen bei Zimmer-Temperatur mit  $n_{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert. Gesamtverbrauch 8.05 ccm  $n_{10}$ -NaOH. Ber. 8.10 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

Bestimmung der spezifischen Drehung des *l*-Rhamnonsäure- $\delta$ -lactons in wäßriger Lösung.  $l = 2$ ,  $c = 2.487$ .

Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	Nach dem Lösen	$\alpha_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$
4 Min.	—4.83°	—97.14°	176 Min.	—4.00°	—80.45°
6 „	—4.82°	—96.94°	7½ Stdn.	—2.59°	—59.81°
7 „	—4.82°	—96.94°	1 Tag	—1.74°	—34.99°
19 „	—4.80°	—96.54°	2 Tage	—1.725°	—34.70°
49 „	—4.68°	—94.13°			

Schmelzpunkt und spez. Drehung stimmen mit den Angaben von L. Jackson und C. S. Hudson<sup>18)</sup> überein, die als Endpunkt der spez. Drehung nach 11 Wochen  $[\alpha]_D = -30^\circ$  angeben.

Das amyalkoholische Filtrat des *l*-Rhamnonsäure- $\delta$ -lactons (etwa 25 ccm) wurde mit 200 ccm trockenem Äther versetzt. Es entstand zunächst eine amorphe Fällung, die beim Stehen über Mittag nadelförmig erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet: 0.9 g.

0.1148 g Sbst.: 0.1764 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 42.20, H 6.47. Gef. C 41.93, H 6.57.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Wasser.  $l = 2$ ,  $c = 1.857$ .

Nach dem Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$	Nach dem Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$
4 Min.	-0.27°	- 7.27°	6 Stdn.	-0.93°	-25.04°
5 „	-0.27°	- 7.27°	10 „	-1.02°	-27.46°
54 „	-0.42°	-11.31°	1 Tag	-1.11°	-29.89°
4 Stdn.	-0.80°	-21.54°	5 Tage	-1.14°	-30.69°

Elementaranalyse und spez. Drehung sprechen dafür, daß der Körper als ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen freier kryst. Rhamnonsäure und ihrer Lactone anzusprechen ist. Eine Trennung ist bisher nicht gegliickt.

#### *l*-Rhamnonsäure- $\gamma$ -lacton

wurde erhalten durch Eindampfen von kryst.  $\delta$ -Lacton in 1-proz. Salzsäure-Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Das stark verfärbte vollständig krystallin erstarrte Reaktionsprodukt wurde 2-mal mit 96-proz. Alkohol verrührt, jedesmal abgesaugt, dann mit Äther gewaschen und aus absol. Alkohol oder Methylalkohol umkrystallisiert. Nadelförmige Krystalle vom Schmp. 148—150°.

0.1166, 0.1051 g Sbst.: 0.1900, 0.1720 g CO<sub>2</sub>, 0.0671, 0.0641 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.44, 44.65, H 6.44, 6.83.

Zur ersten Verbrennung war die Substanz aus absol. Alkohol, zur zweiten aus Methanol umkrystallisiert worden. 0.1561 g Sbst. verbrauchten gegen Phenol-phthalein direkt keine Natronlauge. Ein Überschuß von  $n_{10}$ -NaOH konnte nach 3-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur bis auf 9.60 ccm  $n_{10}$ -NaOH zurücktitriert werden. Ber. 9.65 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Wasser.  $l = 2$ ,  $c = 1.972$ .

3 Min. nach dem Auflösen:  $\alpha_D^{22} = -1.52^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -38.54^\circ$ .

4 Tage „ „ „ :  $\alpha_D^{22} = -1.49^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -37.78^\circ$ .

Schmelzpunkt, Elementaranalyse, Titration und spez. Drehung stimmen auf *l*-Rhamnonsäure- $\gamma$ -lacton und mit den Literaturangaben<sup>20)</sup> überein.

Die spez. Drehung des *l*-rhamnonsauren Natriums wurde dadurch bestimmt, daß krystallisiertes  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton in der berechneten Menge  $n_{10}$ -Natronlauge gelöst und diese Lösung zur Polarisation verwendet wurde.

0.0567 g  $\gamma$ -Lacton in 3.40 ccm etwa  $n_{10}$ -Natronlauge mit dem Titer 1.02565 gelöst = 0.0707 g *l*-rhamnonsaures Natrium,  $l = 1$ ,  $c = 2.079$ ;  $\alpha_D^{22} = +0.36^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +17.82^\circ$ .

0.0536 g  $\delta$ -Lacton in 3.25 ccm etwa  $n_{10}$ -Natronlauge wie oben gelöst = 0.0668 g *l*-rhamnonsaures Natrium,  $l = 1$ ,  $c = 2.055$ ;  $\alpha_D^{22} = +0.36^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +17.52^\circ$ .

Die Natriumsalze aus beiden Lactonen sind, wie zu erwarten stand, identisch. Drehungs-Änderung wurde nicht beobachtet.

Die Bestimmung der spezifischen Drehung der freien *l*-Rhamnonsäure wurde nach der Arbeitsweise von P. A. Levene und H. S. Simms<sup>6)</sup> vorgenommen. 0.0877 g *l*-Rhamnonsäure- $\delta$ -lacton, entsprechend 0.09745 g freie *l*-Rhamnonsäure, wurden in 5.30 ccm etwa  $n_{10}$ -Natronlauge mit dem Titer 1.02565 gelöst. Mit 5.45 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure wurde die Säure in Freiheit gesetzt.  $l = 2$ ,  $c = 0.9065$ .

Nach dem Freimachen	$\alpha_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	Nach dem Freimachen	$\alpha_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$
2 Min.	+ 0.20°	+ 11.03°	162 Min.	- 0.13°	- 7.17°
5 „	+ 0.20°	+ 11.03°	1 Tag	- 0.51°	- 28.13°
77 „	- 0.01°	- 0.55°	2 Tage	- 0.51°	- 28.13°

Während Schnelle und Tollens<sup>27)</sup> für die aus dem Strontiumsalz freigemachte *l*-Rhamnonsäure die spez. Drehung  $[\alpha]_D = -7.67^\circ$  fanden, wurde für den auf gleiche Weise dargestellten Körper  $+5.8^\circ$  und für die aus dem Natriumsalz freigemachte Säure sogar  $+11.0^\circ$  beobachtet. Die letztgenannte Zahl  $+11.0^\circ \pm 1.0^\circ$  scheint der tatsächlichen spez. Drehung der freien *l*-Rhamnonsäure am nächsten zu kommen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. F. Ehrlich für das dieser Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

### 350. Hans Heinrich Schlubach und Rolf Gilbert: Über die Halogenosen der $\beta$ -Reihe und ihre Verwendung zur Synthese, V. 1): Über die $\beta$ -Aceto-chlor-galaktose und die $\beta$ -Aceto-chlor-xylose.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 13. August 1930.)

Von A. Bertho<sup>2)</sup> ist kürzlich eine  $\beta$ -Azido-aceto-glucose beschrieben, deren Drehung in guter Übereinstimmung mit dem nach C. S. Hudson errechneten Wert gefunden wurde. Sie steht in dieser Eigenschaft im Gegensatz zu der von dem einen von uns<sup>3)</sup> entdeckten  $\beta$ -Aceto-chlor-glucose, deren Drehung als um  $33^\circ$  höher liegend gemessen wurde, als sie der Berechnung nach zu erwarten war. Zur Deutung dieser Differenz wurde von uns angenommen, daß die Superpositions-Regel in diesem Falle versagt, A. Bertho stellt außerdem die andere Möglichkeit zur Diskussion, daß unser Material nicht den genügenden optischen Reinheitsgrad besessen habe.

Von F. und H. Micheel<sup>4)</sup> ist in einem anderen Zusammenhang der Versuch unternommen worden, die noch unbekannte  $\beta$ -Aceto-chlor-mannose nach der von dem einen von uns angegebenen Methode — Umsetzung der entsprechenden Bromverbindung der  $\alpha$ -Reihe mit Chlorsilber — zu gewinnen, es wurde aber lediglich die isomere  $\alpha$ -Aceto-chlor-mannose erhalten.

1) I.: B. 59, 840 [1926]; II.: B. 61, 287 [1928]; III.: B. 61, 1216 [1928]; IV.: B. 62, 1507 [1929].

2) B. 63, 836 [1930].

3) B. 59, 840 [1926].

4) B. 63, 386 [1930].