

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1933, Nr. 1.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

4. Januar.

1. K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, 3. Mitteil.: Carbonsäure-anhydride.[Aus d. Instituten d. Techn. Hochschule Graz für Physik u. organ.-chem. Technologie.]
(Eingegangen am 19. November 1932.)

1. Einleitung: Über die Raman-Spektren der Säure-anhydride liegen unseres Wissens außer einer, wie sich herausstellte, recht unvollkommenen Messung von Thatte-Ganesan¹⁾ keine Beobachtungen vor; wir berichten daher im folgenden über die Auswertung unserer Raman-Aufnahmen an 7 äußeren und an 4 inneren Anhydriden, sowie an einer Anzahl anderer Substanzen, deren Verhalten im Vergleich zu dem der Anhydride von Interesse schien. Die Angaben über die Darstellung oder Vorbehandlung der Substanzen, sowie über die Aufnahme-Bedingungen wurden an den Schluß verlegt; von der vollständigen Wiedergabe des gesamten, aus den Spektralaufnahmen abgelesenen und der Ermittlung der Schwingungsspektren zugrunde gelegten Zahlenmaterials mußte der Raumersparung wegen abgesehen werden, so daß im Anhang nur die Kernfrequenzen selbst angegeben sind.

Von den vielen Frequenzen der im allgemeinen linienreichen Schwingungsspektren wird im folgenden nur das Verhalten der zur Carbonylgruppe gehörigen Frequenz ω zur Diskussion herangezogen; wie an anderen Stellen²⁾ auseinandergesetzt wurde, ist diese C:O-Frequenz fast unabhängig vom Gewicht der beiden an der Carbonylgruppe sitzenden Substituenten, dagegen recht empfindlich gegenüber konstitutiven Einflüssen derselben. Dementsprechend bleibt ω fast vollkommen konstant in den homologen Reihen, verschiebt sich aber zu anderen Frequenzwerten, wenn eine Änderung in der Beanspruchung einer oder beider freien Valenzen der $>C:O$ -Gruppe eintritt; diese konstitutive Empfindlichkeit von ω , über deren Größe die Durchschnittswerte der Tabelle I orientieren sollen, wird im folgenden als Indicator zur Feststellung von Eigentümlichkeiten dieser beiden Nachbarbindungen verwendet.

Tabelle I: Konstitutive Verschiebung der C:O-Frequenz.

Name	Typus	ω in cm^{-1}
Säuren	R.CO.OH	1660
Ketone	R.CO.R'	1710
Aldehyde	R.CO.H	1715
Ester	R.CO.OR'	1732
Säure-chloride	R.CO.Cl	1805

1) V. N. Thatte, A. S. Ganesan, Phil. Mag. **12**, 823 [1931].2) vergl. z. B. A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, B. **63**, 251 [1930], oder das Buch „Der Smekal-Raman-Effekt“ (im weiteren zitiert unter S.-R.-E.) von K. W. F. Kohlrausch (Springer, 1931), § 49.

2. Die Carbonyl-Frequenzen der Säure-anhydride: Die in den Spektren der Anhydride auftretenden C:O-Frequenzen sind in Tabelle 2 zusammengestellt; die ω -Werte sind in cm^{-1} (reziproke Wellenlängen) angegeben und daneben in Klammer die subjektiv geschätzten Linien-Intensi-

Tabelle 2: Die C:O-Frequenzen in den Säure-anhydriden.

Name des Anhydrides	Formel	ω_1	ω_2
1) Essigsäure	$(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1754 (3) 1805 (3)
2) Propionsäure	$(\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1745 (2) 1804 (4)
3) <i>n</i> -Buttersäure	$(\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1742 (2) 1804 (3)
4) <i>i</i> -Buttersäure	$(\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1738 (1) 1799 (2)
5) <i>i</i> -Valeriansäure	$(\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1740 (2) 1800 (3)
6) <i>n</i> -Capronsäure	$(\text{H}_{11}\text{C}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1745 (2) 1805 (3)
7) Benzoesäure	$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$	—	1722 (3) 1776 (3)
8) Bernsteinsäure	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CO} \\ \quad \diagup \text{O} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CO} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{HC}-\text{CO} \end{array}$	—	1782 (1) 1854 (3)
9) Methyl-bersteinsäure	$\begin{array}{c} \quad \diagup \text{O} \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CO} \\ \\ \text{HC}-\text{CO} \end{array}$	1726 (2) 1774 (2)	1843 (4)
10) Maleinsäure	$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \\ \text{HC}-\text{CO} \end{array}$	—	1778 (3) 1842 (8)
11) Phthalsäure	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagleft \quad \diagup \text{O} \\ \diagdown \quad \diagdown \text{CO} \end{array} \end{array}$	—	1775 (5) 1841 (7)

täten. Aus dieser Tabelle ergibt sich als experimenteller Befund: a) Daß die Säure-anhydride überraschenderweise im Frequenzgebiet der Doppelbindung ($1400-1900 \text{ cm}^{-1}$) zwei verschiedene Frequenzen aufweisen; b) daß beide Frequenzen gegenüber den in der Säure vorkommenden Werten (1660 , Tab. 1) ausnehmend stark erhöht sind; c) daß diese Erhöhung in inneren Anhydriden um etwa 40 cm^{-1} größer ist als in äußeren Anhydriden, daß aber der Abstand der beiden Frequenzen ω_1 und ω_2 in beiden Fällen nahe der gleiche bleibt. Zahlenmäßig findet man im Mittel:

$$\text{aus Nr. I—6 von Tab. 2 } \bar{\omega}_1 = 1746 (2), \bar{\omega}_2 = 1804 (3), \Delta\omega = 58,$$

$$,, ,, 8—11 ,, ,, 2 \bar{\omega}_1 = 1777 (3), \bar{\omega}_2 = 1845 (5), \Delta\omega = 68.$$

d) Ausnahmen von obigen Regelmäßigkeiten bilden: 1) Methyl-bersteinsäure-anhydrid (Nr. 9), in dessen Spektrum noch eine dritte C:O-Frequenz bei 1726 cm^{-1} gefunden wurde; und 2) Benzoesäure-anhydrid (Nr. 7), bei dem die beiden ω -Werte durch den konstitutiven Einfluß der Arylgruppen in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen (s. S.-R.-E. p. 157, Tab. 39) erniedrigt sind.

3. Diskussion der Ergebnisse: Beschränkt man sich, ohne vorläufig auf die in c) beschriebenen feineren Unterschiede und auf die in d) erwähnten Ausnahmen einzugehen, auf die Verwertung der Aussagen a) und b), dann

ist einerseits die Verschiebung der Frequenzen ω nach höheren Werten, andererseits die Aufspaltung in eine Doppelfrequenz aus der Struktur des Moleküls zu erklären, bzw. es ist aus diesen Tatsachen auf die Struktur zurückzuschließen.

Was 1) die Erhöhung der Frequenzen ω gegenüber der willkürlich als Bezugsgröße angesehenen C:O-Frequenz im Keton anbelangt, so handelt es sich offenbar um eine spezifische Wirkung des benachbarten O-Atoms. Wie nämlich aus den Zahlenangaben der Tabelle 3 zu entnehmen ist, erhöht die Einführung eines O-Atoms im allgemeinen die inneren Frequenzen beider an den Sauerstoff-Valenzen gebundener Radikale; Tabelle 3 zeigt dies für die Radikale C:O und CH₃.

Tabelle 3: Konstitutiver Einfluß des O-Atomes auf die Nachbargruppen.

Name	Formel	ω (C:O)	ω (CH ₃)
Acetaldehyd * ³⁾	H.CO.CH ₃	1716 (2)	2914 (6)
Ameisensäure-methylester*	H.CO.O.CH ₃	1717 (3)	2842 (1), 2955 (3)
Aceton*	H ₃ C.CO.CH ₃	1712 (5)	2917 (3), 2948 (4)
Kohlensäure-dimethylester*	H ₃ C.O.CO.O.CH ₃	1747 (3)	2960 (6)
Acetophenon*	C ₆ H ₅ .CO.CH ₃	1679 (5)	2923 (4)
Benzoesäure-methylester*	C ₆ H ₅ .CO.O.CH ₃	1723 (8)	2950 (4)

Besonders starke Erhöhungen der C:O-Frequenz, selbst noch gegen den ohnedies schon erhöhten Wert im Ester, erhält man, wie Tabelle 4 zeigt, in jenen Fällen, bei denen das benachbarte O-Atom entweder einen besonders geringen Widerstand gegen Hydrolyse besitzt (man vergl. in Tab. 4 Benzoyl-superoxyd, Nr. 14, und Benzoesäure-anhydrid, Nr. 15, mit den zugehörigen Estern Nr. 12 und 13), oder einen Ringschluß bewirkt (man vergl. Phthalid, Nr. 18, mit den Phthalsäure-estern Nr. 16 und 17), oder gar beides zugleich eintritt (man vergl. Phthalsäure-anhydrid Nr. 19 mit Nr. 16, 17, 18, sowie die C:O-Frequenz in der Oxy-lacton-Form und in der Normalform des Maleinsäure-dimethylesters, Nr. 20). Dagegen fehlt jeder Hinweis einer Frequenz-Erhöhung, wenn ein derartiges O-Atom nicht in unmittelbarer Bindung mit dem Carbonyl-Kohlenstoff steht (man vergl. Furfurol, Nr. 23, mit Zimtaldehyd, Nr. 22, bzw. Zimtsäure-äthylester, Nr. 21; in allen drei Molekülen ist die C:O-Gruppe mit C:C konjugiert gebunden und durch sie erniedrigt).

Auf den Mechanismus dieser Verfestigung der C:O-Bindung näher einzugehen, dürfte derzeit verfrüht sein. Parallel mit dieser Verfestigung scheint eine Lockerung der einfachen C—O-Bindung in der Gruppe CO.O zu gehen, so daß die Anreicherung des Kraftfeldes des zentralen C-Atoms an Kraftlinien in der Richtung C:O von einer Verarmung des Kraftfeldes in der Richtung C—O begleitet oder vielleicht verursacht wäre.

³⁾ Bezgl. der mit * bezeichneten Substanzen vergl. S.-R.-E. Kap. IX. Die Beobachtung an Zimtsäure-äthylester ist noch nicht veröffentlicht.

Tabelle 4: Gesteigerter konstitutiver Einfluß des O-Atomes auf die benachbarte C:O-Gruppe.

Name	Formel	ω (C:O)
12) Benzoesäure-methylester*	$C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$	1723 (8)
13) Benzoesäure-äthylester*	$C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	1720 (9)
14) Benzoylsuperoxyd	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$	1781 (6)
15) Benzoesäure-anhydrid	$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$	1722 (3), 1776 (3)
16) o-Phthalsäure-methylester	$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \cdot OR \\ \diagdown \end{array}$	1719 (8)
17) o-Phthalsäure-äthylester	$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \cdot OR \\ \diagdown \end{array}$	1718 (6)
18) Phthalid	$C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array}$	1753 (7)
19) Phthalsäure-anhydrid	$C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array}$	1775 (5), 1841 (7)
Maleinsäure-dimethylester ⁴⁾	$HC-CO \cdot OCH_3$	1727 (8)
20) derselbe in Oxy-lacton-Form	$HC-CO$	
	$HC \begin{array}{c} \\ \diagup O \\ C(OCH_3)_2 \end{array}$	1843 (4)
21) Zimtsäure-äthylester* ³⁾	$HC-CO \cdot OC_2H_5$	1704 (6)
	$C_6H_5 \cdot \ddot{C}H$	
22) Zimtaldehyd*	$HC-CO \cdot H$	1676 (7)
	$C_6H_5 \cdot \ddot{C}H$	
23) Furfurol	$HC = CH$	1683 (10)
	$HC = C \begin{array}{c} \diagup O \\ CO \cdot H \end{array}$	

In diesem Zusammenhang von Interesse sind die Ergebnisse der thermochemischen Messungen, denen zufolge die Bildung der Säureanhydride aus den entsprechenden Säuren mit einer Wärme-Aufnahme von $\Delta Q = 11.5$ bis 13.5 Kcal verbunden⁵⁾ ist, und zwar ziemlich unabhängig davon, wie das Radikal R in $R \cdot CO \cdot OH$ beschaffen ist. Setzt man demzufolge in erster Näherung ΔQ als für alle Anhydride gleich groß an, so kostet die Zerlegung von zwei Gruppen $CO \cdot O$ in ihre Bestandteile um mindestens⁶⁾ ΔQ Kcal mehr Arbeit, als die Zerlegung der Gruppe $OC \cdot O \cdot CO$. Da nun die Festigkeit der C:O-Gruppen im Anhydrid entsprechend ihren höheren Eigenfrequenzen ($\omega \sim 1800$) größer ist als in der Säure ($\omega \sim 1660$), so folgt daraus, daß die Spaltung der beiden einfachen C—O-Bindungen in den zwei Säuregruppen $CO \cdot O$ wesentlich mehr als $dQ = 13$ Kcal Arbeit kosten muß, als die Spaltung der einfachen C—O-Bindungen in $OC—O—CO$; letztere sind also in der Tat viel lockerer.

Was 2) die Verdoppelung der C:O-Frequenzen in den Säureanhydriden anbelangt, so könnte man an folgende mögliche Ursachen hierfür denken: α) Es könnte 1) die Verdoppelung eine Folge des Vorhandenseins zweier

⁴⁾ A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 140, 353 [1931]. ⁵⁾ M. Swietoslawski, Handb. allgem. Chem. 7, 163 [1928].

⁶⁾ Wenn die Aufspaltung zweier OH-Bindungen der Säure nicht weniger Arbeit kostet, als die Zerlegung von H_2O in seine Atome.

verschiedener Formen des Moleküls sein; β) es könnte sich 2) um eine Resonanz-Erscheinung handeln, die zwischen den beiden an sich gleichen Schwingungen der C:O-Gruppen infolge Koppelung durch den Anhydrid-Sauerstoff auftritt, wobei außer der bereits besprochenen Frequenz-Erhöhung auch eine Frequenz-Aufspaltung auftritt; γ) es könnte 3) eine solche Aufspaltung das äußere Zeichen einer Verschiedenheit der beiden C:O-Gruppen, also einer Unsymmetrie des Anhydrid-Moleküls, sein, die durch das übliche Formelbild der Chemie nicht wiedergegeben wird.

Bezüglich der Erklärung α) wäre zu sagen: Wenn auch bei den äußeren Anhydriden verschiedene Molekülformen infolge Betätigung der freien Drehbarkeit um die C—O-Bindungen denkbar, allerdings bei den höheren Homologen schon aus sterischen Gründen nicht sehr wahrscheinlich wären, so versagt diese Erklärung für das Auftreten der Verdoppelung in den inneren Anhydriden. Bei dem einen oder anderen der letzteren könnte man vielleicht an eine zweite, durch Tautomerie entstandene Molekülform denken. Doch ist dagegen einzuwenden, daß sich dann erfahrungsgemäß die zur C:C-Bindung gehörige Frequenz mit einer gegenüber der C:O-Frequenz der Enolform merklich stärkeren Intensität bemerkbar machen sollte, während die Beobachtung nichts dergleichen ergab. Überhaupt wird man sich mit einer für innere und äußere Anhydride verschiedenen Erklärungsweise angesichts der Gleichheit der zu erklärenden Erscheinung kaum zufrieden geben können. Die Erklärungsmöglichkeit α) scheidet demnach nach unserer Meinung aus.

In der Hoffnung, auch über den Erklärungsversuch β) endgültig entscheiden zu können, haben wir die Schwingungsspektren einer Anzahl

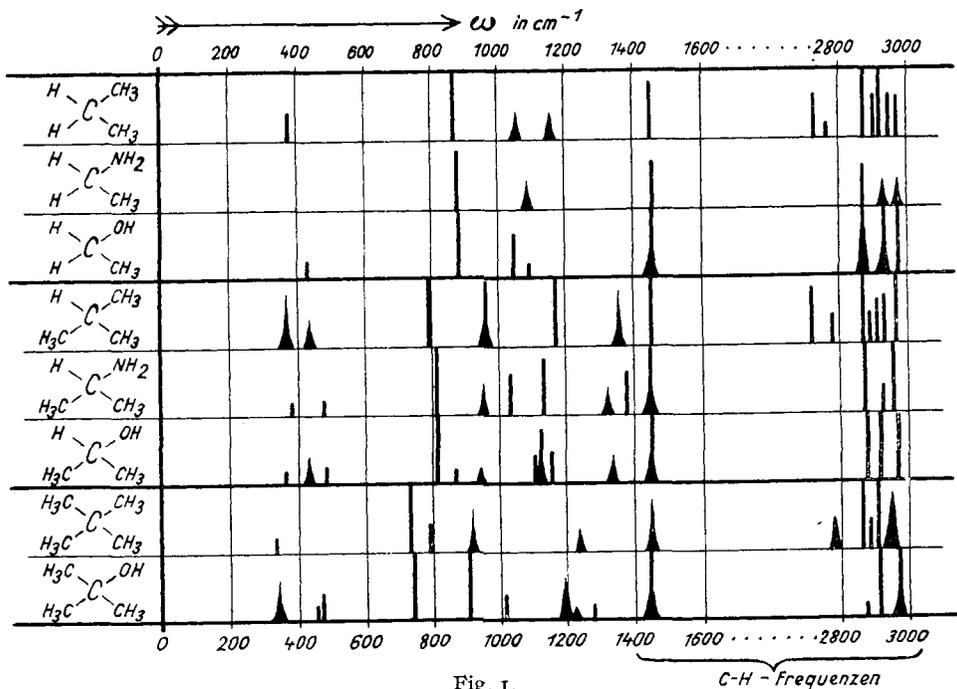


Fig. 1.

C-H - Frequenzen

die konstitutive Empfindlichkeit der C:O-Frequenz in der Carboxalkyl-Gruppe $-\text{CO}.\text{OR}$ merklich geringer ist als in der Gruppe $-\text{CO}.\text{R}$. Man vergleiche z. B. die Werte bzw. die Werteverchiebung der C:O-Frequenzen in den Molekülen der Tabelle 6; aus diesen Zahlen ergibt sich, daß der Ersatz der Methylgruppe durch Cl bzw. C_6H_5 die CO-Frequenz im Keton um rund 3-mal stärker verschiebt als im Ester. Daher wären, wenn die Koppelung durch die CH_2 -Gruppe eine ähnliche Aufspaltung wie durch das O-Atom im Anhydrid bewirkt würde, im Spektrum der Malonsäure-ester zwei CO-Frequenzen im Abstand von $\frac{1}{3}$ des Wertes der offenen Anhydride, also von rund 20 cm^{-1} , zu erwarten; statt dessen beobachtet man nur eine einzige Linie mit einer allerdings größeren Breite als in den aliphatischen Monocarbonsäure-estern, nämlich $\pm 14\text{ cm}^{-1}$ statt $\pm 10\text{ cm}^{-1}$. Wenn man auch in dieser Verbreiterung vielleicht ein Anzeichen für die nicht vollständige Identität der beiden CO-Gruppen erblicken könnte, so ist das Verhalten der Malonsäure-ester doch fast qualitativ verschieden vom Befund in den Anhydriden.

Tabelle 6: Empfindlichkeits-Unterschied der C:O-Frequenz in $\text{CO}.\text{R}$ und $\text{CO}.\text{OR}$.

Name	Formel	ω
Aceton*	$\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{CH}_3$	1712
Acetylchlorid*	$\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}_3$	1805
Essigsäure-ester*	$\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$	1732
Chlor-ameisensäure-ester*	$\text{Cl}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$	1770
Aceton*	$\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{CH}_3$	1712
Acetophenon*	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_3$	1679
Essigsäure-ester*	$\text{H}_3\text{C}.\text{CO}.\text{OCH}_3$	1732
Benzoesäure-ester*	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{OCH}_3$	1723

Etwas anders liegt die Sache bei den Imiden Nr. 26—28 der Tabelle 5, bei denen der Brücken-Sauerstoff der Anhydride durch die Gruppe NH ersetzt wurde. Phthalimid-kalium liefert in wäßriger Lösung eine sehr schwache und unsichere Frequenz bei $\omega = 1642$, verhält sich also in bezug auf die Erniedrigung und undefiniertheit der C:O-Frequenz wie eine Carbonsäure; Diacetimid und Succinimid dagegen scheinen eine Aufspaltung der C:O-Frequenz zu zeigen. Aber auch dieses Ergebnis ist nicht eindeutig, und zwar hier wegen experimenteller Umstände. Die C:O-Frequenz mit $\omega \sim 1700$ kann nämlich bei Verwendung der Quecksilberdampf-Lampe als Erregerlicht nur als vom blauen Hg-Triplett (das sind die Linien $g = 23039$, $f = 22995$, $e = 22938\text{ cm}^{-1}$) erregt beobachtet werden; von diesen Erregerlinien ist e weitaus am stärksten, während von f erregte verschobene Linien nur unter günstigen Umständen beobachtet werden und gegenüber den von e erregten etwa 5-mal weniger intensiv sind. Wenn ein und dieselbe Molekül-Schwingung sowohl von e als von f angeregt wird, erhält man zwei verschobene Linien in der Distanz $f - e = 43\text{ cm}^{-1}$ und mit einer ungefähren relativen Intensität von 5:1. In den Anhydriden beträgt der Abstand der beiden als C:O-Frequenzen (Tab. 2) gedeuteten Raman-Linien $58-68\text{ cm}^{-1}$, das Intensitäts-Verhältnis etwa 5:3; es ist ausgeschlossen, diese beiden Linien als ein und dieselbe Frequenz, einmal von e, einmal von f erregt, an-

zusehen. In den Molekülen Nr. 26 und 27 beträgt jedoch die Distanz der in Tabelle 5 gegebenen Frequenzen nur 41 bzw. 52 cm^{-1} und das Intensitäts-Verhältnis etwa 4:1; es ist daher wahrscheinlich, daß die Interpretation der auf der Platte vorhandenen Doppellinie als zwei verschiedene Schwingungsformen, wie es in Tabelle 5 geschehen ist, unrichtig ist, und daß es sich um ein und dieselbe Schwingung handelt, die sowohl von e als von f erregt wurde. Jedoch kann man angesichts dieser Unsicherheit in der Auslegung des experimentellen Befundes an den Iniden das Ergebnis nur vorsichtig formulieren, indem man das Nicht-auftreten der für das Anhydrid charakteristischen Doppelfrequenz als wahrscheinlich bezeichnet.

Somit bliebe die Erklärung γ), derzufolge als Ursache für die Verdoppelung der C:O-Frequenz in den Anhydriden eine durch eine Asymmetrie des Brücken-Sauerstoffs bedingte Verschiedenartigkeit in der konstitutionellen Beeinflussung der beiden C:O-Gruppen angesehen wird, als die wahrscheinlichste übrig.

Man muß dann erwarten, daß auch in anderen, passend gewählten Molekülen von der Form X. O. X. die inneren Schwingungen der Radikale X, trotz gleichen Baues derselben, in ähnlicher Art verschieden sind, wie die C:O-Frequenzen in der Anhydridgruppe OC.O.CO. Für eine Anzahl derartiger Moleküle (z. B. Dimethyläther) liegen zwar bereits Raman-Spektren vor und zeigen in der Tat den erwarteten Effekt, es soll aber die Besprechung dieser Fälle verschoben werden, bis das vorhandene Material sorgfältig nachgeprüft und neues Material dazugewonnen wurde. Wir werden über die weitere Verfolgung dieses unserer Meinung nach interessanten und wichtigen Konstitutions-Problems berichten.

Anhang.

In den folgenden Angaben ist der Kochpunkt Sdp., wenn nichts Näheres dazu bemerkt, für 760 mm Druck verstanden. Die Spaltbreite des Spektrographen ist in mm, die Expositionszeit in Stunden angegeben. $n = x$ (y) bedeutet, daß die Frequenzen ω aus einem Streuspektrum mit x verschobenen Linien, von denen y wegen Zuordnungsschwierigkeiten nicht verwendet wurden, abgeleitet wurden. Neben dem in cm^{-1} gemessenen Frequenzwert für ω ist in Klammern durch die arabische Zahl die subjektiv geschätzte relative Intensität, durch „b“ eine besondere Breite der Linie und durch die römische Zahl die Häufigkeit des Vorkommens dieser Frequenz im Streuspektrum angegeben; bei nur einmaligem Vorkommen fehlt eine solche Angabe. Geklammerte Frequenzwerte erschienen uns aus irgendeinem Grunde unsicher.

Essigsäure-anhydrid (Kahlbaum): Zur Aufnahme gelangte eine bei 139° (Lit.: 139°) siedende Mittelfraktion. Aufnahme-Bedingungen: mit und ohne Filter, Platte Nr. 546, 547, 14 bzw. 8 Std. Exposit.; Spalt 0.08; Untergrund schwach bzw. mittel; $n = 43$ (I). Ergebnis: $\omega = 200$ (1, II), 352 (5, IV), 422 (1b, II), 526 (2, II), (558) ($\frac{1}{2}$), 599 (1, II), (649) (2), 666 (5, III), 786 (3, III), 804 (2, III), 1010 (3, III), 1219 (2, II), 1374 (3, II), 1428 (4b, II), 1754 (3b), 1805 (3sb), 2940 (8b, V), 2991 (1, II), 3030 (3b, II).

Propionsäure-anhydrid wurde aus Propionylchlorid und Natriumpropionat (Vanino, Hdb. präp. Chemie) dargestellt; für die Aufnahme wurde das Anhydrid noch mehrmals über wasser-freiem Kaliumpropionat destilliert. Sdp. 166.1—169.1° (Lit.: 168.0°). Aufnahme-Bedingungen: mit und ohne Filter, Platte Nr. 629, 630; 15 $\frac{1}{2}$ bzw. 10 Std. Exposit.; Spalt 0.07; Untergrund sehr schwach bzw. mittel; Streuspektrum schwach; $n = 36$ (1). Ergebnis: $\omega = 343$ (4b, IV), (540) ($\frac{1}{2}$), (690) ($\frac{1}{2}$), 781 (2, II), (852) (2), (977) ($\frac{1}{2}$ b), 1079 (4, III), 1257 (2, II), 1416 (4, II), 1456 (4, II), 1745 (2), 1804 (4b), (2744) (2), 2888 (4, IV), 2941 (8b, IV), 2988 (5, IV).

n-Buttersäure-anhydrid (Fraenkel-Landau): 2-malige Rektifikation. Sdp. 199.4—201.4° (Lit.: 198—199°); vor der Aufnahme noch 1-mal unter vermindertem Druck destilliert. Aufnahme-Bedingungen: nur mit Filter, Platte Nr. 743, 14 Stdn. Exposit., Spalt 0.07; Untergrund stark, Linien mittel; $n = 15$, alle Linien kommen nur einmal im Spektrum vor. Ergebnis: $\omega = 290$ (2b), 403 ($1/2$), 584 ($1/2$), 869 (2), 1046 (3b), 1101 (2), 1218 ($1/2$), 1288 (1), 1406 (3), 1447 (8), 1742 (2), 1802 (3), 2878 (3), 2938 (5b).

i-Buttersäure-anhydrid (Fraenkel-Landau): 2-malige Rektifikation bei herrschendem Druck; die Fraktion Sdp. 181.3—183° (Lit.: 181.5°) wird noch 1-mal bei 32 mm destilliert (Sdp. 89—90°). Das Anhydrid ist sehr feuchtigkeits-empfindlich. Aufnahme-Bedingungen: nur mit Filter, Platte Nr. 746, 12 $1/2$ Stdn. Exposit., Spalt 0.07; Untergrund schwach, Linien mittel; $n = 19$. Alle Linien kommen nur einmal vor. Ergebnis: $\omega = 232$ (1b), 303 ($1/2$), 422 ($1/2$), 537 ($1/2$), 597 ($1/2$), 641 ($1/2$), 723 (1b), 850 (3), 884 (3), 964 (1), 1103 (2), 1168 (1), 1280 (2), 1449 (6b), 1738 (1), 1799 (2), 2879 (2), 2931 (2b), 2983 (2).

i-Valeriansäure-anhydrid (Fraenkel-Landau): 3-malige Rektifikation unter vermindertem Druck. Sdp.₁₆ 100.0—102.0° (Lit.: Sdp.₁₅ 102—103°). Aufnahme-Bedingungen: nur mit Filter, Platte Nr. 741 und 751, 14 bzw. 17 Stdn. Exposit., Spalt 0.07; Untergrund mittel, Linien mittel; $n = 25$. Ergebnis: $\omega = 247$ (1sb), 334 (1), 357 ($1/2$), 425 (1b, II), 595 (1), 738 ($1/2$), 797 ($1/2$), 840 (4, II), 958 (4, II), 1027 ($1/2$ b), 1113 (3b), 1163 (2b), 1223 (1), 1279 (1), 1333 (2b), 1399 (1), 1449 (6b), 1740 (2b), 1800 (3b), 2876 (3), 2915 (3b), 2969 (3).

n-Capronsäure-anhydrid (Fraenkel-Landau): 3-maliges Fraktionieren unter vermindertem Druck. Sdp._{12.5} 136.6—136.8°; Sdp.₇₆₁ 243.1° unt. Zers. (Lit.: 242°). Aufnahme-Bedingungen: mit Filter Platte Nr. 758, 765, ohne Filter, Platte Nr. 766. 14 bzw. 18 bzw. 5 Stdn. Exposit., Spalt 0.06; Untergrund mittel, Linien mittel; $n = 32$ (1). Ergebnis: $\omega = (332)$ ($1/2$), (397) ($1/2$), (476) ($1/2$), (561) ($1/2$), 841 (3b), 892 (2b), 961 (2b), 1020 (2), 1068 (4, III), 1104 (4, II), 1302 (6, II), 1409 (2, II), 1442 (8b, II), 1745 (2), 1805 (3), 2864 (10, II), 2903 (10, III), 2932 (10, III), 2962 (6, II).

Benzoessäure-anhydrid: Die Darstellung erfolgte durch längeres Kochen von Benzoessäure in überschüssigem Essigsäure-anhydrid; nach Abdestillation des restlichen Essigsäure-anhydrids und der gebildeten Essigsäure wurde unter vermindertem Druck fraktioniert. Sdp._{3.5} 190°; Schmp. 42° (Lit.: Sdp. 350—360°; Schmp. 42°). Aufnahme nur in stark gefiltertem Licht (Platte Nr. 767) mit 0.05 mm Spalt, 10 Stdn. Exposit.; Untergrund sehr stark, Linien mittel; $n = 20$ (1). Die Substanz war im zugeschmolzenen Aufnahmerohr unterkühlt flüssig geblieben. Ergebnis: $\omega = 170$ (5b, II), 615 (5, III), 703 (1), 776 (1b), 871 (1b), 997 (6, II), 1162 (1b), 1208 (1), 1275 (2), 1306 (1), 1598 (4, II), 1722 (3), 1776 (3), 3074 (3).

Bernsteinsäure-anhydrid: Käufliche, durch Umkrystallisieren gereinigte Bernsteinsäure wurde mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid anhydriert; mehrmalige Destillation unter vermindertem Druck. Sdp.₂₀ 139°; Schmp. 123° (Lit.: Sdp.₁₂ 132.6°; Schmp. 120°). Diese Substanz wurde unter verschiedenen Versuchs-Bedingungen 4-mal aufgenommen; zuerst gelöst in Monochlor-benzol bei 85° und 19 $1/2$ Stdn. Exposit. (Platte Nr. 607); dann 2-mal in geschmolzenem Zustand bei 125° bzw. 145° mit verschieden stark gefiltertem Licht und 5 bzw. 8 Stdn. Exposit., wobei sich trotz Filterung Gelbfärbung einstellte (Platte Nr. 624 und 700); endlich ebenfalls geschmolzen und in gefiltertem Licht mit dem lichtstarken Zeiß-Spektrographen¹⁰ mit 25 Min. Exposit. In guter Übereinstimmung ergaben die 4 Aufnahmen: $\omega = 407$ (2b), 551 (2b), 616 (4), 708 ($1/2$), 813 (5), 1003 ($1/2$ b), 1231 (1), 1413 (1b), 1678 ($1/2$ b), 1782 (1), 1854 (3b), 2950 (2).

Monomethyl-bernsteinsäure-anhydrid: Zunächst wurde Methyl-bernsteinsäure (Brenzweinsäure) hergestellt, und zwar im wesentlichen nach den Angaben von Béchamp¹¹); dabei empfiehlt es sich, die Methyl-bernsteinsäure in den ein-

¹⁰) vergl. H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrusch, A. Pongratz, Ztschr. phys. Chem. (B) 17, 233 [1932].

¹¹) Béchamp, Ztschr. Chem. 1870, 371; Compt. rend. Acad. Sciences 70, 1000 [1870].

geengten Destillaten durch Impfen zur Krystallisation zu bringen. Schmp. 111° (Lit.: 112°). Durch Kochen mit frisch destilliertem Acetylchlorid wurde dann das Methylbernsteinsäure-anhydrid dargestellt; das durch Vakuum-Destillation gewonnene Anhydrid wurde durch neuerliche Fraktionierung gereinigt. Sdp.₁₃ 150°; Schmp. 37° (Lit.: Sdp. 272.4°; Schmp. 32°). Die Aufnahme erfolgte nur im gefilterten Licht (Platte Nr. 705) bei 0.08 mm Spalt und 14 Stdn. Exposit.; die Platte zeigt auf starkem Untergrund $n = 29$ Linien. Ergebnis: $\omega = 256$ (3, II), 350 (2, II), 406 (1, II), 527 (0, II), (597) (1/2), 629 (7, III), 776 (5, III), 884 (1), 925 (2), 1103 (1/2), 1126 (1/2), 1373 (1/2), 1406 (2), 1460 (4b), 1726 (2), 1774 (2), 1843 (4b), 2873 (1), 2935 (2), 2995 (1).

Maleinsäure-anhydrid (Kahlbaum): 1-malige Destillation bei 15 mm Druck. Schmp. 53.0—54.0° (Lit.: 53°). Aufnahme-Bedingungen: Im geschmolzenen Zustand bei 70°, 0.07 mm Spalt, 10 Stdn. Exposit., nur im gefilterten Licht (Platte Nr. 485); Untergrund schwach, Linien mittel; $n = 12$. Ergebnis: $\omega = 271$ (3), 408 (2, II), 639 (5, II), 763 (1), 864 (3), 1062 (5), 1227 (1), 1586 (5), 1778 (3b), 1842 (8). Auffallend ist die starke Verschiebung der C:C-Frequenz von 1650 cm⁻¹ im Maleinsäure-ester nach 1586 im Anhydrid.

Phthalsäure-anhydrid: Das käufliche Präparat wurde zur weiteren Reinigung noch 2-mal bei normalem Druck sublimiert. Schmp. 128° (Lit.: 128°). Aufnahme am geschmolzenen Anhydrid bei 140°, 0.07 mm Spalt, 8 1/2 Stdn. Exposit. (Platte Nr. 697), nur im gefilterten Licht; mittlerer Untergrund, kräftiges Streuspektrum; $n = 23$ (3). Ergebnis: $\omega = 143$ (8, II), 195 (3b, II), 249 (2), 341 (2), 532 (7), 634 (6), 731 (7, II), 1008 (8, II), 1104 (4b), 1157 (3), 1243 (7), 1346 (1), 1595 (5b), 1775 (5b), 1841 (7), 3048 (4, ?).

Benzoylsuperoxyd (Kahlbaum) wurde 2-mal in Chloroform gelöst und mit absol. Methylalkohol gefällt. Die Aufnahme erfolgte an einer Chloroform-Lösung (5 g Superoxyd in 10 ccm CHCl₃). Platte Nr. 489, aufgenommen mit Filter, Spalt 0.07, 10 Stdn. Exposit., zeigte ein mittelstarkes Spektrum auf schwachem Untergrund; Platte Nr. 491, ohne Filter bei 6 1/2 Stdn. Exposit. gewonnen, zeigte ein schwaches Spektrum auf starkem Untergrund. Außer den zu Chloroform gehörigen Linien wurden $n = 17$ Linien gefunden, aus denen sich als Superoxyd-Spektrum ergab: $\omega = 616$ (3, II), 842 (1), 888 (3, II), 1003 (5, III), 1025 (1, II), 1160 (1), 1595 (7b, IV), 1781 (6, II).

o-Phthalsäure-dimethylester (Fraenkel-Landau): 2-malige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₅ 166.2—166.4°; Sdp.₇₄₀ 282.4° (Lit.: Sdp. 282°). Aufnahme mit und ohne Filter bei 0.07 mm Spalt und 14 bzw. 8 Stdn. Exposit.; erstere Aufnahme (Platte Nr. 704) zeigte ein mittelstarkes Spektrum auf schwachem, letztere (Platte Nr. 713) ein starkes Spektrum auf starkem Untergrund; $n = 50$ (3). Ergebnis: $\omega = 345$ (1, II), 398 (4b, III), 651 (5, IV), 788 (1, II), 820 (6, IV), 966 (2b, II), 1041 (6, III), 1126 (3b, II), 1162 (3, II), 1283 (5, II), 1299 (5, II), 1445 (2, II), 1486 (2, II), 1583 (3, II), 1603 (3, II), 1719 (8b), 2844 (1/2, II), 2952 (6, V), 3073 (7, V).

o-Phthalsäure-diäthylester (Fraenkel-Landau): 3-malige Fraktionierung unter vermindertem Druck. Sdp.₁₂ 164° (Lit.: Sdp.₁₂ 164°). Aufnahme (Platte Nr. 711, 712) mit und ohne Filter; 0.07 mm Spalt, 14 bzw. 8 Stdn. Exposit.; im ersteren Falle mittelstarkes Spektrum auf sehr schwachem, im zweiten starkes Spektrum auf starkem Untergrund; $n = 58$ (2). Ergebnis: $\omega = 349$ (2, II), 400 (2, II), 649 (5, III), 787 (1/2, II), 847 (4b, III), 1013 (1), 1041 (8, III), 1114 (2b, III), 1161 (3, II), 1273 (4b, II), 1362 (1, II), 1447 (3, II), 1485 (2, II), 1528 (2, II), 1576 (3, II), 1599 (8, II), 1718 (6b), 2874 (3b, III), 2897 (2), 2932 (6b, IV), 2969 (5b, IV), 3070 (7, VI).

Phthalid (Fraenkel-Landau): 1-mal aus heißem Wasser krystallisiert, 3-mal bei 12 mm Druck destilliert. Schmp. 72—73° (Lit.: 73°). Aufnahme mit und ohne Filter (Platte Nr. 718, 719) bei 0.07 mm Spalt und 15 bzw. 8 Stdn. Exposit. Starke Spektren mit $n = 51$ (4) Linien auf schwachem bzw. starkem Untergrund. Ergebnis: $\omega = 159$ (4b, III), 292 (7, IV), 276 (3), 492 (5, IV), 568 (4, II), 766 (10, IV), 849 (5, IV), 1005 (2, II), 1017 (5, II), 1103 (1), 1158 (2, II), 1185 (1, II), 1215 (7, II), 1282 (3, II), 1352 (2b), 1450 (3b, II), 1590 (5, II), 1606 (2, II), 1753 (7b), 2948 (2b, II), 3048 (2, II).

Furfurol (Merck) wurde zunächst durch 2-malige Destillation bei herrschendem Druck von den schwer flüchtigen Verunreinigungen befreit und hierauf zwecks Entfärbung 3-mal bei 20 mm Druck destilliert. Sdp.₂₀ 65°; Sdp.₇₆₀ 161.5° (Lit.: Sdp. 162°). Das nun vollkommen farblose Präparat wurde sofort in das Beobachtungsrohr eingeschmolzen. Nach der Aufnahme, die nur im gefilterten Licht bei 0.08 mm Spalt, 10 Stdn. Exposit. durchgeführt wurde, war Gelbfärbung eingetreten. Die Platte Nr. 708 zeigt auf schwachem Untergrund ein kräftiges Streuspektrum von $n = 18$ (I) Linien. Ergebnis: $\omega = 501$ (3, III), 881 (3), 928 (3), 1018 (5), 1076 (3), 1147 (5), 1212 (2), 1359 (10, II), 1384 (8), 1461 (15), 1561 (4), 1665 (15), 1683 (10).

Furfurol wurde bereits von S. S. Lu¹²⁾ ausgemessen; seine Angaben zeigen starke Streuung der Einzelwerte, aus denen er folgende Frequenzen ableitet: $\omega = 282$ (I), 493 (I), 1369 (7), 1461 (7), 1500 (2), 1662 (3), 2998 (3). Zu bemerken ist, daß in unserer Aufnahme die beiden Frequenzen 1665 und 1683 auf der Platte fast ineinander übergehen.

Malonsäure-dimethylester (Fraenkel-Landau): 2-malige Fraktionierung bei herrschendem Druck, dann 2-malige Destillation bei vermindertem Druck. Sdp.₁₅ 78.4—78.8°; Sdp.₇₆₀ 180.7—181.5° (Lit.: Sdp. 181°). Aufnahme mit und ohne Filter (Platte Nr. 752, 753) mit 0.07 bzw. 0.06 mm Spalt, 14 bzw. 6½ Stdn. Exposit.; $n = 42$ Linien auf schwachem bzw. mittlerem Untergrund. Ergebnis: $\omega = (394)$ (2sb), 380 (4, II), 410 (1, II), 575 (3b, III), 684 (4, III), 786 (2, II), 846 (6, III), 914 (5, II), 946 (2, II), 993 (2, II), 1023 (2, II), 1151 (2, II), 1180 (2, II), 1410 (3, II), 1452 (6b, II), 1741 ± 14 (6b), 2846 (5, II), 2952 (10b, IV), 2994 (5, III), 3030 (5b?).

Malonsäure-diäthylester (Fraenkel-Landau): 2-mal fraktioniert bei herrschendem, 2-mal destilliert bei vermindertem Druck. Sdp.₁₅ 92.2—92.8°; Sdp.₇₆₀ 197.5—198.9° (Lit.: Sdp. 198°). Aufnahme (Platte Nr. 754, 760) mit und ohne Filter, 0.07 bzw. 0.06 mm Spalt, 14 bzw. 9 Stdn. Exposit.; Untergrund mittel bzw. mittelstark, Streuspektrum stark bzw. mittel; $n = 47$. Ergebnis: $\omega = (318)$ (3), 368 (3, II), (426) (½), (448) (½), 568 (2b), 605 (2b, III), 676 (4, II), 787 (2b), 844 (5, III), 866 (4, III), 930 (4, II), 956 (3, II), 1030 (5b, II), 1098 (5b, II), 1113 (5b, II), 1156 (½, II), 1270 (2, II), 1296 (2, II), 1406 (2sb, II), 1454 (8b, II), 1742 ± 14 (5b), 2872 (2, III), 2938 (4b, V), 2981 (5b, IV). Gegenüber den bisherigen Beobachtungen¹³⁾ an der gleichen Substanz ergab sich infolge längerer Exposition und gesicherterer Zuordnung eine merkliche Vergrößerung der Linienzahl im Schwingungsspektrum.

Diacetimid wurde im wesentlichen nach den Angaben von Hentschel¹⁴⁾ gewonnen. Es empfiehlt sich jedoch, als Krystallisationsmittel *n*-Hexan an Stelle von Äther zu verwenden. Für die Aufnahme wurde die Verbindung noch 3-mal in der üblichen Apparatur unter vermindertem Druck destilliert. Schmp. 77.6° (Lit.: 77.5—77.8°). Die Aufnahmen erfolgten an der geschmolzenen Substanz bei 94°, mit und ohne Filter, bei 0.06 bzw. 0.05 mm Spaltbreite und 13½ bzw. 8 Stdn. Exposit. (Platte Nr. 768, 769). Bei ungefiltertem Licht ergab sich ein sehr starker Untergrund, auf dem die Linien nur schlecht zu erkennen waren; $n = 29$. Ergebnis: $\omega = (164)$ (1), 373 (2, III), 415 (6, III), (565) (½), 646 (7, III), 820 (6, II), 962 (3, III), 1020 (2), (1107) (½), 1215 (1b), 1372 (2), 1424 (2b), 1498 (2b), 1684 (2, ?), 1725 (8), 2934 (3b, IV), 3330 (½, II). Die Linie 1684 (2) ist wegen Zuordnungs-Schwierigkeit zweifelhaft; vergl. den Text.

Succinimid (Fraenkel-Landau): 1-malige Sublimation bei 180°, 1-malige Destillation bei 14 mm Druck. Schmp. 124—125° (Lit.: 126°). Die Substanz wurde im geschmolzenem Zustand bei 140°, 0.08 mm Spaltbreite, 8 Stdn. Exposit. aufgenommen; Platte Nr. 699 zeigte ein schwaches Streuspektrum; $n = 17$ (2), auf starkem Untergrund. Ergebnis: $\omega = 538$ (1), 626 (4, II), 848 (2), 994 (1), 1221 (½), 1310 (½), 1398 (5), 1440 (4), 1712 (0?), 1760 (4b), 2866 (½?), 2943 (½), 2976 (0), 3332 (1). Die Linie 1712 ist wieder wegen anzweifelbarer Zuordnung unsicher; siehe Text.

¹²⁾ S. S. Lu, Sc. Rep. Nat. Tsing Hua Univ. **1**, 25 [1931].

¹³⁾ A. Dadiou, K. W. F. Kohlrausch, Monatsh. Chem. **55**, 201 [1930]; N. N. Pal, P. N. Sen-Gupta, Indian Journ. Physics **5**, 13 [1930]; J. C. Goshl, B. C. Kar, Journ. physical Chem. **35**, 1735 [1931].

¹⁴⁾ M. Hentschel, B. **23**, 2394 [1890].

Phthalimid-kalium (Fraenkel-Landau) wurde 2-mal aus der ca. 20-fachen Menge 86-proz. Alkohols (hergestellt aus frisch destilliertem Alkohol und „Leitfähigkeits-Wasser“) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Eine 45-proz. wäßrige Lösung wurde sowohl mit gefiltertem, als ungefiltertem Licht aufgenommen (Platte Nr. 774, 775); bei 0.05 mm Spalt und 22 bzw. 4½ Stdn. Exposit. ergaben die Platten $n = 23$ (2) Linien auf mittlerem bzw. sehr starkem Untergrund. Ergebnis: $\omega = 415$ (Ib), 770 (½, II), 1038 (4, III), 1160 (3b, II), 1200 (½, II), 1389 (3b, II), 1488 (0b, II), 1575 (2, II), 1599 (3, II), 1642 (½?), 3067 (3b, III).

2. H. Ohle und R. Deplanque: Synthese eines C₉-Zuckers durch Umlagerung des Diaceton-glucoseens.

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

(Eingegangen am 21. November 1932.)

Im Rahmen unserer Modellversuche zur Theorie der Glykolyse interessierte die Synthese von partiell geschützten Derivaten der Glucose und Fructonose, deren OH-Gruppe 6 durch Schwefelsäure oder Phosphorsäure verestert ist. Als geeignetes Ausgangsmaterial dafür erschien uns das Diaceton-glucoseen (II), das nach Ohle und v. Vargha¹⁾ bei der Spaltung von 6-*p*-Toluolsulfo-iso-diaceton-glucose (I) mit alkohol. NH₃ entstehen soll. Die nach diesem Verfahren erzielbaren Ausbeuten³⁾ sind jedoch so gering, daß die zur Bearbeitung der gestellten Aufgabe erforderlichen Substanzmengen so nicht zu beschaffen waren. Fußend auf den früheren Erfahrungen, konnten wir nunmehr eine gut funktionierende Methode ausfindig machen, die in der Destillation von I mit Natronkalk im Hochvakuum besteht und durchschnittlich 70% Diaceton-glucoseen liefert.

Das auf diesem Wege sogar krystallisiert erhältliche Diaceton-glucoseen schmilzt schon bei 36–37° und besitzt ganz andere Drehungswerte als von Ohle und v. Vargha angegeben sind. Es ist allerdings schwierig, bei Präparaten verschiedener Darstellungen übereinstimmende Drehungswerte zu bekommen, wie dies auch schon von Helferich²⁾ beim Diaceton-galaktoseen, das übrigens auch nach unserem neuen Verfahren leicht zugänglich ist, betont worden ist. Die höchste beobachtete Drehung war $[\alpha]_D^{18} = +137^{\circ}$. Diese Drehungs-Schwankungen beruhen auf der großen Empfindlichkeit von II gegen Säuren, die die 3,5-ständige Isopropylidengruppe mit größter Leichtigkeit absprengen. Die resultierende Monoaceton-isorhamnose (III), die gleichfalls krystallisiert erhalten wurde, hat nämlich eine fast eben so große, aber entgegengesetzte gerichtete Drehung: $[\alpha]_D = -106.7^{\circ}$. Gegen Alkalien ist Diaceton-glucoseen dagegen auch in der Wärme völlig beständig. Die von Ohle und v. Vargha als II angesprochene Substanz muß daher eine andere Konstitution besitzen. Daß in der durch Natronkalk-Destillation gewonnenen Verbindung das wahre Diaceton-glucoseen vorliegt, wird durch die Ozon-Spaltung bewiesen. 95% der Theorie an monoaceton-*d*-xyluronsaurem Kalium (IV) wurden isoliert. Bei der quantitativen Bestimmung der Brom-Addition stellte sich heraus, daß Diaceton-glucoseen und Diaceton-galaktoseen 13–15% mehr Brom addieren als einer Doppelbindung entspricht.

Die Monoaceton-isorhamnose (III) (Schmp. 99–100°) läßt sich am besten durch Spaltung des Diaceton-glucoseens mit n_{100} -Schwefel-

¹⁾ B. 62, 2425 [1929].

²⁾ B. 62, 2140 [1929].