



Zusatz des von Barch<sup>2)</sup> als Katalysator empfohlenen Natriumorthovanadats. Bei einer vereinfachten Aufarbeitung der Reaktionsprodukte über die Calciumsalze gelang es, neben wenig Oxalsäure, in einer Ausbeute von etwa 18% d. Th. das linksdrehende Kaliumsalz einer rechtsdrehenden Säure zu isolieren, die sich tatsächlich mit der *d*-Trioxy-glutarsäure (II) oder genauer *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure als identisch erwies. Da diese Verbindung sich unter diesen Bedingungen nur durch Aboxydation der endständigen  $\text{CH}_2(\text{OH})$ -Gruppe der Keturonsäure bilden kann, so ist hiermit der endgültige Beweis für die Konstitution der 5-Keto-*l*-galaktonsäure (*d*-Tagaturonsäure) (I) erbracht<sup>3)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

5.0 g reine 5-Keto-*l*-galaktonsäure wurden in einem kleinen Meißl-Kölbchen mit eingeschliffenem Gärverschluß zusammen mit 0.001 g Natriumorthovanadat in 9.7 ccm Salpetersäure ( $d = 1.2$ ) gelöst und die Lösung auf 50° erwärmt. Nach 1 Stde. trat kräftige Stickoxyd-Entwicklung ein, die im Laufe von 24 Stdn. im wesentlichen beendet war. Nach 48-stdg. Erwärmen wurde die schwach bräunliche Lösung auf 50 ccm aufgefüllt; sie zeigte eine Rechtsdrehung von  $\alpha_D = +1.22^0$  ( $l = 2$ ). Durch wiederholtes Verdampfen im Vakuum bei 35–40° unter Wiederaufnahme mit Wasser ließ sich die restliche Salpetersäure vollkommen vertreiben, und es hinterblieb als Rückstand ein mit Krystallen durchsetzter, schwach gelblicher Sirup. Er wurde in Wasser gelöst und die wäßrige Lösung unter mäßigem Erwärmen mit überschüssigem Calciumcarbonat behandelt. Das hierbei ausgeschiedene Calciumoxalat wurde mit dem überschüssigen Carbonat abfiltriert und nach dessen Auflösen in verd. Essigsäure und Waschen mit Wasser in Mengen von 0.74 g erhalten. Demnach waren bei der Oxydation aus der Keturonsäure 9% Oxalsäure entstanden.

Das die löslichen Calciumsalze enthaltende wäßrige Filtrat ergab beim Einengen im Vakuum bei 30–35° ein krystallines, in kugligen Aggregaten sich abscheidendes Calciumsalz (1.6 g), aus dessen Filtrat durch Alkohol sich noch 2.3 g desselben Calciumsalzes ausfällen ließen. Im alkohol. Filtrat waren noch geringe Mengen einer nicht weiter untersuchten Substanz nachweisbar, die im Gegensatz zu dem abgeschiedenen Calciumsalz bereits in der Kälte stark reduzierte.

Das im Gesamtgewicht von 3.9 g, entspr. 55.6% d. Th., erhaltene Calciumsalz war linksdrehend und entsprach nach dem Trocknen an der Luft in seiner Zusammensetzung dem von früheren Autoren<sup>4)</sup> beschriebenen Calciumsalz der *d*-Trioxy-glutarsäure von der Formel  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7\text{Ca}, 3\text{H}_2\text{O}$ .

0.1545 g Sbst.: 0.0314 g CaO.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7\text{Ca}, 3\text{H}_2\text{O}$  (272.2). Ber. Ca 14.7. Gef. Ca 14.5.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3653 [1933].

<sup>3)</sup> Die von uns zum erstenmal isolierte und in ihrer Konstitution erkannte 5-Keto-*l*-galaktonsäure ist unterdes mit identischen Eigenschaften auch auf synthetischem Wege, ausgehend von der *d*-Galaktose über die *d*-Tagatose und ihre Aceton-Verbindung, von T. Reichstein und W. Bosshard dargestellt worden. Die uns von Hrn. Dr. Reichstein, Zürich, freundlichst vor der Veröffentlichung im Manuskript zur Kenntnis gegebene Arbeit ist jetzt in den Helv. chim. Acta **17**, 753 [1934] erschienen.

<sup>4)</sup> W. Will u. C. Peters, B. **22**, 1697 [1889].

0.4856 g Subst., in 20 ccm Wasser gelöst,  $c = 2.428$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = -0.56^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -11.5^{\circ}$ .

Zur genaueren Identifizierung wurde das Calciumsalz in das Kaliumsalz verwandelt, indem man eine Lösung von 3.7 g Ca-Salz in 200 ccm Wasser mit etwas mehr als der berechneten Menge reinem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmte. Die von Calciumcarbonat unter Zusatz von etwas aktiver Kohle klar und farblos abfiltrierte Lösung des Kaliumsalzes ergab, zuerst im Vakuum bei  $35^{\circ}$  konzentriert und dann im Vakuum über Schwefelsäure weiter verdunstet, einen hellen Sirup, aus dem sich nach einigem Stehen wohl ausgebildete, monokline Täfelchen abschieden. Der schließlich erhaltene Krystallbrei wurde nach Anrühren mit wenigen Tropfen Eiswasser scharf abgesaugt und die reinweißen Krystalle an der Luft getrocknet. Man gewann hierbei ein bereits fast reines Kaliumsalz der *d*-Trioxy-glutarsäure in Mengen von 1.1 g, entspr. 17.6% d. Th., bezogen auf die ursprünglich angewandte Keturonsäure.

0.3100 g Subst., in 10 ccm Wasser gelöst,  $c = 3.1$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{21} = -0.54^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -8.7^{\circ}$ .

Zur vollständigen Reinigung wurde das Salz nochmals in Wasser gelöst und die klarfiltrierte Lösung portionsweise mit Alkohol bis jeweils zur Trübung versetzt, wonach sich beim Aufbewahren in der Kälte sehr bald farblose Krystalle von der in der Literatur beschriebenen typischen Form des Kaliumsalzes der *d*-Trioxy-glutarsäure<sup>5)</sup> abschieden. Die insgesamt erhaltenen luft-trockenen Krystalle (0.8 g) verloren beim Trocknen über  $P_2O_5$  im Vakuum bei  $78^{\circ}$  0.34% Wasser. Sie erwiesen sich dann ihrer Zusammensetzung und ihrer Drehung nach als identisch mit dem Kaliumsalz der *d*-Trioxy-glutarsäure von der Formel  $C_5H_6O_7K_2$ .

0.1584 g Subst.: 0.1082 g  $K_2SO_4$ . — 0.2757 g Subst.: 0.1885 g  $K_2SO_4$ .  
 $C_5H_6O_7K_2$ . Ber. K 30.51. Gef. K 30.65, 30.68.

0.2204 g K-Salz, in 6 ccm Wasser gelöst,  $c = 3.673$ ,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = -0.63^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -8.6^{\circ}$ .

#### Spezifische Drehung der freien Säure.

0.1848 g K-Salz in 7 ccm Salzsäure, enthaltend 0.1 g HCl, gelöst.  $c = 1.855$ , bezogen auf die freie Säure,  $l = 2$ :  $\alpha_D^{20} = +0.79^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +21.3^{\circ}$ . Tollens und Rorive<sup>5)</sup> fanden für die spez. Drehung des K-Salzes:  $[\alpha]_D = -8.2^{\circ}$  und  $-8.7^{\circ}$  und für die der freien Säure:  $[\alpha]_D = +21.6^{\circ}$ .

<sup>5)</sup> H. Kiliani u. C. Scheibler, B. **21**, 3276 [1888]; B. Tollens u. W. Mayer, B. **40**, 2435 [1907]; B. Tollens u. F. Rorive, B. **42**, 2009 [1909]; H. Kiliani, B. **64**, 2475 [1931].