

Tabelle 1.

Substrat $\alpha$ -D-Glucoside von	Anfangs- drehung	Zeit t'	Drehung*) nach t'	% Spaltung	Wertig- keit <sup>10)</sup>
Glucose (= Maltose) . . . .	+3.23	20	+2.31	48	0.095
Methanol . . . . .	+2.14	30	+1.83	21	0.042
Phenol- . . . . .	+3.20	3	+2.32	34.5	0.50
<i>o</i> -Kresol- . . . . .	+2.93	3	+2.20	32.2	0.49

\*) Nach Berücksichtigung der Ferment-Eigendrehung.

### 357. Walter Hückel und Ulrich Lampert: Über Cyclohexan-dicarbonensäuren vom Typus der Weinsäure<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 12. Oktober 1934.)

Die vorliegende Arbeit sollte einmal Beiträge zur Frage der Waldenschen Umkehrung bei Reaktionen von Säuren bringen, welche dem Weinsäure-Typus entsprechen; ferner war dabei die Möglichkeit ins Auge gefaßt, einen Dreiring, und zwar einen Äthylenoxyd-Ring, an den Cyclohexan-Ring anzugliedern, um festzustellen, ob dies außer in *cis*- auch in *trans*-Stellung möglich ist. Mit der Frage nach dem sterischen Verlauf der Reaktionen und nach der Konfiguration solcher Säuren der acyclischen Reihe haben sich R. Kuhn und Mitarbeiter<sup>2)</sup> beschäftigt; die in diesen Arbeiten gezogenen Schlüsse gründen sie letzten Endes nur auf das Verhältnis der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten, nach dem sie die Zuordnung zu bestimmten Konfigurationen vornehmen. Ob diese Schlüsse sicher genug sind, sollte an Beispielen entsprechend gebauter cyclischer Säuren, die allerdings die Substituenten an tertiären Kohlenstoffatomen tragen, also eigentlich der Dimethylweinsäure entsprechen, geprüft werden. Die tertiäre Natur der Substituenten ließ jedoch nicht die Herstellung aller in Betracht kommenden Isomeren zu, so daß die aufgeworfenen Fragen unbeantwortet bleiben mußten; doch liefern die Untersuchungen einen Beitrag zur Kenntnis der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten von Dicarbonensäuren.

Der Gang der Untersuchungen war kurz folgender: Für die  $\Delta^1$ -Tetrahydro-*o*-phthalsäure wurde ein neues Darstellungs-Verfahren ausgearbeitet, das außerdem noch zu einer Cyclohexan-1-oxy-1.2-dicarbonensäure vom Schmp. 178° führte. Aus der  $\Delta^1$ -Tetrahydro-phthalsäure wurde durch Anlagerung von unterchloriger Säure eine der beiden möglichen Cyclohexan-1-chlor-2-oxy-1.2-dicarbonensäuren vom Schmp. 186° hergestellt; die Gewinnung der stereoisomeren Säure gelang auf keine Weise. Aus der Chlor-oxy-säure wurde einmal durch Hydrolyse des Chlors ein Gemisch der beiden stereoisomeren Cyclohexan-1.2-dioxy-1.2-

<sup>10)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **205**, 246 [1932].

<sup>1)</sup> s. die gleichlautende Dissertation von U. Lampert, Greifswald 1933. Einige Vorversuche hat Hr. Dr. E. Kamenz in Freiburg i. Br. ausgeführt.

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. Mitarbeiter, B. **58**, 919 [1925], **59**, 2512 [1926], **61**, 481, 483, 504 [1928].

dicarbonsäuren gewonnen, die getrennt und durch Spaltung der Racemform in ihren Konfigurationen festgelegt wurden: *cis-meso*: Schmp. 184<sup>0</sup>; *trans-rac.*: Schmp. 178<sup>0</sup>. Ferner wurde die Chlor-oxy-säure in die nicht krystallisierende Cyclohexen-1.2-oxyd-1.2-dicarbonsäure übergeführt, welche bei der Hydrolyse nur die *cis*-Dioxy-säure lieferte.

Von den neu hergestellten Dicarbonsäuren wurden durch potentiometrische Titration die erste und zweite Stufe der Dissoziation ermittelt und daraus nach F. Auerbach und E. Smolczyk<sup>3)</sup> die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten berechnet<sup>4)</sup>:

	$k_1 \cdot 10^{-4}$	$k_2 \cdot 10^{-5}$	$k_1 : k_2$
$\Delta^1$ -Tetrahydro-phthalsäure .....	9.86	0.46	212
Cyclohexan-1-oxy-1.2-dicarbonsäure .....	1.57	1.31	11.9
<i>cis</i> -Cyclohexan-1.2-dioxy-1.2-dicarbonsäure ..	9.27	1.88	49.2
<i>trans</i> -Cyclohexan-1.2-dioxy-1.2-dicarbonsäure .	12.2	3.19	38
Cyclohexan-1-chlor-2-oxy-1.2-dicarbonsäure ..	25	3.46	72.3
Zum Vergleich <sup>5)</sup> :			
Bernsteinsäure <sup>6)</sup> .....	0.71	0.40	17.5
<i>trans</i> -Hexahydro-phthalsäure <sup>7)</sup> .....	0.59	0.15	40
<i>cis</i> -Cyclohexan-1.2-diessigsäure .....	0.465	0.669	7.0
<i>trans</i> -Cyclohexan-1.2-diessigsäure.....	0.499	0.674	7.3
Adipinsäure <sup>7)</sup> .....	0.44	0.646	6.9

Für die  $\Delta^1$ -Tetrahydro-phthalsäure ist das Verhältnis  $k_1:k_2$  im Vergleich zur Maleinsäure ( $k_1:k_2 = 24000^8$ ) auffallend klein.

Das Verhältnis  $k_1/k_2$  (*cis-meso*): $k_1/k_2$  (*trans-rac.*) ist bei der Dioxy-säure 1.3; R. Kuhn<sup>9)</sup> fand für die Weinsäuren 2.4, für die stereoisomeren Chlor-oxy-säuren 2.0, für die Dichlor-bernsteinsäuren 1.8, also ganz ähnliche Verhältniszahlen; für die Dibrom-bernsteinsäuren ist allerdings die Zahl 0.29 von R. Kuhn gefunden worden.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des  $\Delta^1$ -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrids<sup>10)</sup>.

In 80 g eisgekühlten Cyclohexanon-1-carbonsäure-2-äthylester<sup>11)</sup> wird unter Eis-Kühlung und Rühren eine gesättigte Lösung von 40 g Natriumcyanid gegeben. Sofort bildet sich das gelbliche Oxy-nitril, das nach 3 Stdn. unter Eiskühlung und Umrühren mit einem geringen Überschuß von Salzsäure zersetzt wird. Allmählich geht das Oxy-nitril in Lösung, und

<sup>3)</sup> F. Auerbach u. E. Smolczyk, Ztschr. physikal. Chem. **110**, 65 [1924].

<sup>4)</sup> Einzelheiten der Messungen s. in der Dissertation von U. Lampert, Greifswald 1933.

<sup>5)</sup> Messungen von Dr. Gehm.

<sup>6)</sup> Auerbach u. Smolczyk:  $0.686 \cdot 10^{-4}$  u.  $0.397 \cdot 10^{-5}$ .

<sup>7)</sup> Die Zahlen anderer Autoren sind nicht streng mit den hier gegebenen Werten vergleichbar, da sie anders berechnet wurden.

<sup>8)</sup> vergl. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 227 [1923].

<sup>9)</sup> R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. **61**, 488 [1928].

<sup>10)</sup> Entsprechend der Darstellung der Dimethyl-maleinsäure-anhydrids nach E. Ott, B. **61**, 2131 [1928]; vergl. A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 298 [1892]; H. Bucherer, B. **27**, 1230 [1894].

<sup>11)</sup> Kötzt u. Michels, A. **350**, 210 [1906], **358**, 198 [1907].

nach 2-tägigem Stehen in der Kälte wird das braungelb gewordene Gemisch nach Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das oben schwimmende Öl abgehoben und mit den Äther-Auszügen der nach dem Abfiltrieren des Ammoniumchlorids verbleibenden salzsauren Lösung vereinigt. Man kann aus der getrockneten, stark eingeeengten Lösung bei längerem Stehenlassen in einer Ausbeute von etwa 30% eine der beiden stereoisomeren Cyclohexan-1-oxy-1.2-dicarbonsäuren in kristallisierter Form erhalten; Schmp. 178° aus Äther + Petroläther.

3.925 mg Sbst.: 7.35 mg CO<sub>2</sub>, 2.20 mg H<sub>2</sub>O. — 184 mg Säure verbraucht, 19.2 ccm *n*/<sub>10</sub>-KOH.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 51.04, H 6.44, Mol.-Gew. 188.1.

Gef. „ 51.07, „ 6.27, „ 191.9.

Zur Gewinnung des Tetrahydro-phthalsäure-anhydrids ist die Isolierung dieser Oxy-säure nicht nötig. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wird im Säbel-Kolben vorsichtig im Vakuum destilliert; bei etwa 140° beginnt die Wasser-Abspaltung, die durch vorsichtiges Erwärmen mit freier Flamme unterstützt wird. Nach ihrer Beendigung geht das Anhydrid unter 20 mm bei etwa 150–170° über, erstarrt in der Vorlage und wird aus Methyl-cyclohexan umkristallisiert; glänzende Schuppen vom Schmp. 74°. Ausbeute an ziemlich reinem Rohprodukt 80% d. Th.

Δ<sup>1</sup>-Tetrahydro-phthalsäure-diäthylester: Bei der Darstellung aus dem Säure-anhydrid, absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure entsteht stets ein noch Anhydrid enthaltendes Produkt. Rein wird der Ester aus dem Silbersalz der Säure erhalten: 20 g Anhydrid, in der Wärme gelöst in 20 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 100 ccm Wasser; dazu 46 g AgNO<sub>3</sub> in 100 ccm Wasser. Aus dem in absol. Äther suspendierten Silbersalz (46 g + Äthyljodid (45 g), 5 Stdn. Wasserbad, der Ester: Sdp.<sub>10</sub> 147°; Ausbeute 70%

$d_4^{19.2} = 1.0803$ ,  $n_{D_c}^{19.2} = 1.47466$ ,  $M_{Hc} = 58.90$  (ber. 58.25),  $EM_{Hc} = +0.65$ .

Die Exaltation entspricht der Exaltation des Malein- und Dimethyl-maleinsäure-esters<sup>12</sup>).

Die Cyclohexan-1-oxy-1.2-dicarbonsäure vom Schmp. 178° gibt, in reinem Zustande destilliert, kein Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid, wohl aber bei der Destillation mit Essigsäure-anhydrid in 70-proz. Ausbeute. Mit Acetylchlorid liefert die Säure das Cyclohexan-1-acetoxy-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, Schmp. 98° (aus Äther).

3.926 mg Sbst.: 8.11 mg CO<sub>2</sub>, 2.08 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.60, H 5.71. Gef. C 56.34, H 5.93.

Erwärmen mit Natronlauge gibt die Oxy-säure vom Schmp. 178° zurück (Mischprobe). In warmer Lösung gelöst, dann mit Schwefelsäure versetzt und extrahiert: Cyclohexan-1-acetoxy-1.2-dicarbonsäure, Schmp. 141° (aus Äther + Petroläther), leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

3.983 mg Sbst.: 7.62 mg CO<sub>2</sub>, 2.27 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.17, H 6.38. Gef. C 52.19, H 6.13.

#### Cyclohexan-1-chlor-2-oxy-1.2-dicarbonsäure.

Zu 4 l Chlorwasser (10 ccm verbrauchten 15.6 ccm *n*-Thiosulfat) wird eine Lösung von 38 g Δ<sup>1</sup>-Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid und 20 g Natriumhydroxyd in 375 ccm Wasser gegeben und das Ganze 1 Tag

<sup>12</sup>) K. v. Auwers u. L. Harres, B. 62, 1686—1687 [1929].

stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom vertrieben; nach dem Ansäuern mit 10 ccm Eisessig werden die entstandenen Säuren in der Hitze mit Bleiacetat als Bleisalze gefällt. Ausbeute 68 g Bleisalze = 64 % d. Th.

280,5 mg Salz: 95,7 mg AgCl. —  $C_8H_9O_5ClPb$ . Ber. Cl 8,3. Gef. Cl 8,45.

Das Bleisalz wird in Äther aufgeschlämmt, mit dem Doppelten der berechneten Menge eis-gekühlter, mit Äther verdünnter konz. Schwefelsäure langsam versetzt und 1 Stde. geschüttelt. Die vom Bleisulfat abgossene ätherische Lösung wird mit Wasser kurz durchgeschüttelt, die wäßrige Lösung nochmals ausgeäthert, und der Äther nach dem Trocknen rasch im Vakuum verdampft. Die hinterbleibende Säure wird aus reinem, trockenem Chloroform vorsichtig umkrystallisiert, Schmp. 186°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton; unlöslich in Petroläther.

3,680 mg Sbst.: 5,82 mg  $CO_2$ , 1,65 mg  $H_2O$ . — 3,688 mg Sbst.: 5,87 mg  $CO_2$ , 1,72 mg  $H_2O$ . — 19,9 mg Sbst., mit 5 ccm *n*-NaOH 1 Stde. erwärmt und nach Volhard titriert, verbraucht, 9 ccm  $n/100$ - $AgNO_3$ , entspr. 3,20 mg Cl.

$C_8H_{11}O_5Cl$ . Ber. C 43,18, H 4,98, Cl 15,95.  
Gef. „ 43,13, 43,41, „ 5,02, 5,22, „ 16,05.

Das Chlor wird sehr leicht, teilweise schon beim Erwärmen in feuchtem Äther und beim Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Chloroform, als Chlorwasserstoff abgespalten unter Bildung von Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonensäure.

Abspaltung des Chlorwasserstoffs durch Natronlauge; Bestimmung der Halbwertszeit bei 0°:

Äquivalente NaOH .....	2,3,	3,0,	4,8,
Halbwertszeit in min .....	53,	42,	21.

Zum Vergleich mit den von Kuhn bei den Chlor-äpfelsäuren erhaltenen Zahlen wurden dessen Messungen an der Chlor-äpfelsäure I, Schmp. 145°, wiederholt und dabei festgestellt, daß die Messungen nicht ganz genau reproduzierbar sind. Es wurden bei der Abspaltung mit 4,8 Äquiv. NaOH nacheinander für die Halbwertszeit bei 0° gefunden 22 min., 24 min., 15 min.; Kuhn gibt 18 min. an. Die Geschwindigkeit der Chlorwasserstoff-Abspaltung der cyclischen Chlor-oxy-säure ist also fast genau so groß wie die der acyclischen; es darf daraus jedoch kein Rückschluß auf die Konfiguration gezogen werden, weil in der cyclischen Säure das Chlor tertiär gebunden ist; ferner können sich in der *meso*-Form der acyclischen Säure Chlor und Hydroxyl ausweichen, in der *cis*-Form der cyclischen Säure nicht. Da bei der cyclischen Säure die Herstellung einer stereoisomeren Form nicht gelang, muß die Frage nach der konfigurativen Zuordnung offen bleiben.

#### Cyclohexan-1,2-dioxy-1,2-dicarbonensäuren<sup>13)</sup>.

Die aus dem Bleisalz der Chlor-oxy-säure erhaltene verdünnte schwefelsaure Lösung der Säure wird 8 Stdn. im Extraktionsapparat extrahiert. Aus der eingeeengten ätherischen Lösung (die nötigenfalls noch längere Zeit erwärmt werden muß, um die letzten Reste der Chlor-oxy-säure zu hydrolysieren) krystallisiert ein Gemisch der isomeren Dioxy-säuren. Die Trennung gelingt durch fraktioniertes Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther, sowie durch Umkrystallisieren aus Chloroform. Die schwerer

<sup>13)</sup> A. v. Baeyer, A. 166, 355 [1873], hat eine von ihm „Tartro-phthalsäure“ genannte Säure vom Schmp. 178—180° aus der Tetrahydro-phthalsäure mit Bromwasser erhalten; er wird wohl ein Gemisch der beiden Stereoisomeren in Händen gehabt haben.

lösliche Säure, die in kleinen, derben Prismen krystallisiert, hat den Schmp. 184° (unt. Zers.); die leichter lösliche kommt in weichen, wolligen Nadelchen heraus und zeigt den Schmp. 178° (unt. Zers.).

3.815 mg (*cis*-)Säure, Schmp. 184°: 6.60 mg CO<sub>2</sub>, 2.04 mg H<sub>2</sub>O. — 208.1 mg Sbst. verbraucht. 20.0 ccm  $n_{10}$ -KOH.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 47.04, H 5.87, Mol.-Gew. 204.1  
Gef. „ 47.18, „ 5.97, „ 208.1.

2.897 mg (*trans*-)Säure, Schmp. 178°: 5.00 mg CO<sub>2</sub>, 1.57 mg H<sub>2</sub>O. — 133 mg Sbst. verbraucht. 13.0 ccm  $n_{10}$ -KOH.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 47.04, H 5.87, Mol.-Gew. 204.1  
Gef. „ 47.07, „ 6.06, „ 204.6.

Spaltung der *rac.* Dioxy-säure vom Schmp. 178°: 0.44 g Säure und 1.005 g Brucin wurden in alkohol. Lösung zusammengegeben. Das ausfallende Salz wurde aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 237°. Zerlegung mit Schwefelsäure gibt eine Säure vom Schmp. 182°.

32.8 mg Säure, in 2 ccm Alkohol gelöst, Drehung im 1-dm-Rohr  $\alpha_D^{20} = +0.75^\circ$ , langsamer Abfall im Laufe der Zeit. — 2.4 mg Säure in 1 ccm Wasser:  $\alpha_D^{20} = +0.05^\circ$ .

In den Mutterlaugen verbleibendes Brucin-Salz, Schmp. 226°, gibt bei der Zerlegung eine linksdrehende Säure.

Mehrere Spaltungsversuche der bei 184° schmelzenden Säure mit verschiedenen Basen verliefen ergebnislos.

#### Cyclohexen-1.2-oxyd-1.2-dicarbonsäure.

3 g Cyclohexan-1-chlor-2-oxy-1.2-dicarbonsäure in 15 ccm Wasser, mit 1.4 g Natriumhydroxyd in 135 ccm Wasser werden nach 20-stdg. Stehen mit 4 g Bariumchlorid 4 Stdn. geschüttelt. Das Bariumsalz der Oxyd-säure fällt feinpulvrig aus, wird abfiltriert, getrocknet, in 20 ccm Äther aufgeschlämmt und mit 14 g konz. Schwefelsäure in 15 ccm Äther 3 Stdn. geschüttelt. Die verdünnte schwefelsaure Lösung wird erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein viscoses Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen ist; Krystalle, die sich bei nicht vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit nach längerer Zeit bilden, sind die *cis*-Dioxy-säure. Reinigung über das schwer lösliche Bleisalz und das schön krystallisierende saure Fenchylamin-Salz, Schmp. 197° (aus Alkohol), führte nicht weiter.

3.364 mg Fenchylamin-Salz: 7.85 mg CO<sub>2</sub>, 2.63 mg H<sub>2</sub>O. — 3.874 mg Sbst.: 9.02 mg CO<sub>2</sub>, 3.00 mg H<sub>2</sub>O. — 4.402 mg Sbst.: 0.165 ccm N (18.5°, 733 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 63.67, H 8.62, N 4.13.  
Gef. „ 63.48, 63.50, „ 8.75, 8.66, „ 4.23.

Mit Wasser gibt die Oxyd-säure nur die *cis*-Dioxy-säure; mit einer trocknen ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff entsteht nur die oben beschriebene Cyclohexan-1-chlor-2-oxy-1.2-dicarbonsäure vom Schmp. 186° (Mischprobe).

#### Cyclohexan-1-chlor-2-oxy-1.2-dicarbonsäure und Acetylchlorid.

2.5 g Säure werden in 10 ccm absol. Äther mit 1.5 g Acetylchlorid 5 Stdn. erwärmt. Aus dem Reaktionsprodukt lassen sich 3 Verbindungen isolieren. Zuerst kommt aus Äther das Anhydrid der Cyclohexan-1.2-diacetoxy-1.2-dicarbonsäure heraus, Schmp. 174° (aus Alkohol) (I), dann eine

Cyclohexan-1.2-diacetoxy-1.2-dicarbonsäure selber, Schmp. 200° (aus Äther) (II) und eine chlorhaltige Säure von unscharfem, um 160° liegendem Schmelzpunkt, vielleicht die Cyclohexan-1-chlor-2-acetoxy-1.2-dicarbonsäure (III). Die beiden erstgenannten Verbindungen entstehen auch aus den beiden stereoisomeren Dioxy-säuren mit Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid, das Anhydrid I auch aus II mit Acetylchlorid. Bei der Hydrolyse mit Natronlauge entsteht aus dem Anhydrid die *cis*-Cyclohexan-1.2-dioxy-1.2-dicarbonsäure vom Schmp. 184°.

3.692 mg Anhydrid, Schmp. 174° (I): 7.23 mg CO<sub>2</sub>, 1.75 mg H<sub>2</sub>O. — 3.764 mg Sbst.: 7.36 mg CO<sub>2</sub>, 1.80 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>17</sub>. Ber. C 53.33, H 5.20. Gef. C 53.41, 53.33, H 5.30, 5.35.

3.580 mg Diacetyl-säure, Schmp. 200° (II): 6.51 mg CO<sub>2</sub>, 1.89 mg H<sub>2</sub>O. — 102.8 mg Säure verbraucht. 7.1 ccm *n*/<sub>10</sub>-KOH.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 50.00, H 5.60, Mol.-Gew. 270.

Gef. „ 49.59, „ 5.91, „ 287.

2.924 mg Chlor-acetyl-säure?, Schmp. unscharf 152° (III): 4.85 mg CO<sub>2</sub>, 1.49 mg H<sub>2</sub>O. — 11.35 mg Sbst., nach Volhard titriert: 4.3 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>, entspr. 15.2 mg Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. C 45.36, H 4.95, Cl 13.40.

Gef. „ 45.24, „ 5.70, „ 13.45.

### 358. Georg Hahn und Otto Schales: Selbstkondensationen des Methyl-glyoxals, I. Mittel.: Huminsäuren aus Drei-Kohlenstoff-Systemen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1934.)

Die naheliegende Annahme, daß die im Pflanzen- und Tierreich weit verbreiteten Cyclite durch Ringschluß aus aliphatischen Polyoxyverbindungen hervorgegangen seien, hat unseres Wissens *in vitro* bis jetzt keine experimentelle Stütze gefunden. *In vivo* dagegen hat Needham<sup>1)</sup> zeigen können, daß Zufuhr von Glucose zu bebrüteten Hühner-Eiern eine Vermehrung ihres Gehaltes an *i*-Inosit hervorruft, und daß sich auf gleiche Weise die Menge Scyllit im Ei des Hunde-Haifisches während der Entwicklung wesentlich erhöhen läßt<sup>2)</sup>. Danach scheint die genetische Beziehung zwischen den beiden Stoffklassen keinem Zweifel zu unterliegen.

Während alle bisherigen Bearbeiter zur experimentellen Klärung dieser Frage von Cellulose, Monosacchariden oder Zucker-alkoholen ausgingen, und durch mehr oder weniger weitgehende Umwandlungen auf rein chemischem Wege Ringschlüsse bewerkstelligten<sup>3)</sup>, veranlaßte uns gerade die Bildungsweise *in vivo*, auch die Zwischenglieder des physiologischen Zucker-Abbaues in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen.

Wie man heute annimmt, ist neben Dioxy-aceton-phosphorsäure (I), die von Meyerhof und Lohmann<sup>4)</sup> isoliert und von W. Kissling<sup>5)</sup> syntheti-

<sup>1)</sup> Needham, Biochem. Journ. **18**, 1371 [1924].

<sup>2)</sup> Needham, Biochem. Journ. **23**, 319 [1929].

<sup>3)</sup> vgl. z. B. Micheel, A. **496**, 77 [1932] u. a.

<sup>4)</sup> Meyerhof u. Lohmann, Naturwiss. **22**, 134 [1934].

<sup>5)</sup> Kissling, B. **67**, 869 [1934].