

100. Rudolf Pummerer, Olga Guyot und Leonhard Birkofer: Über den Mechanismus der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen (II. Mitteil.) und über einen hydroxyl-freien glucosanartigen Körper.

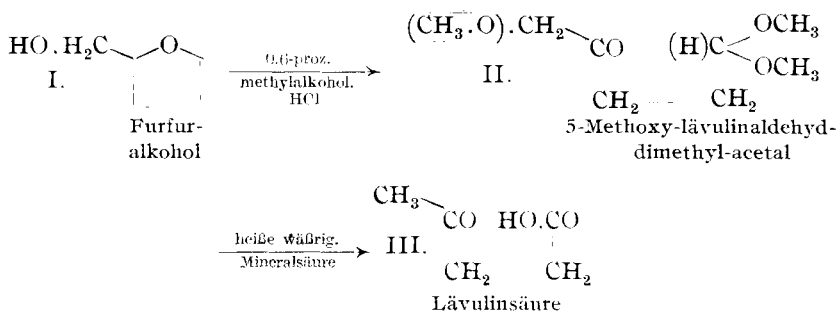
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Februar 1935.)

Theoretischer Teil.

1) Der Mechanismus der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen.

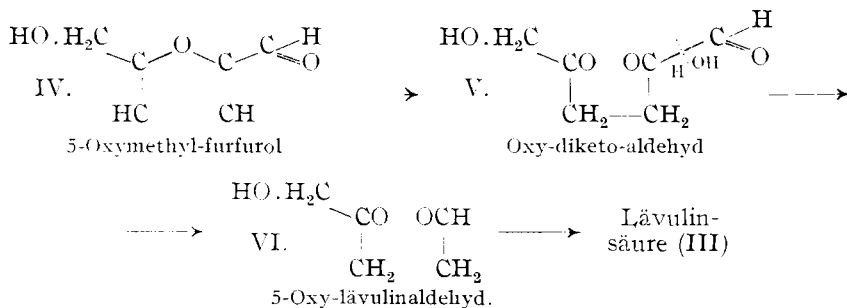
In der I. Mitteilung¹⁾ wurde über die Aufspaltung des Furfuralkohols (I) mit 0.1-proz. methylalkohol. Salzsäure berichtet. Diese hatte in etwa 10% Ausbeute das Dimethylacetal des 5-Methoxy-lävulinaldehyds der Formel II ergeben. Durch Verringerung der Konzentration des Furfuralkohols auf 10% und Erhöhung der Konzentration der Salzsäure auf 0.6% ist es jetzt gelungen, die Verharzung und Bildung anderer Produkte zurückzudrängen und 30% vom angewandten Furfuralkohol (= 20% d. Th.) an Aufspaltungsprodukt zu erzielen:



Das merkwürdige Verhalten dieses Körpers gegen heiße Mineralsäure hatte uns den Schlüssel zur Erklärung der Lävulinsäure-Reaktion der Hexosen gegeben. Dabei tritt allmählich eine Sauerstoff-Verschiebung ein, bei der unter gleichzeitiger Hydrolyse der 3 Methoxygruppen in ziemlich glatter Reaktion Lävulinsäure (III) entsteht. Dieser Platzwechsel zwischen der 5-ständigen Methoxylgruppe mit dem 1-ständigen Aldehyd-Wasserstoff ist sowohl mit der Pinakolin-Umlagerung (Wanderung einer Hydroxylgruppe) wie mit der Cannizzaroschen Reaktion (Oxydation einer Aldehydgruppe) vergleichbar und stellt einen neuen, dritten Typus der Sauerstoff-Verschiebung (Dismutierung) dar, die hier zwischen einer Alkoholgruppe und einer Aldehydgruppe vor sich gehen kann. Wir haben damals auf Grund unserer Beobachtungen die folgende Erklärung für die Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen gegeben. Der erste experimentell verwirklichte Schritt bei der Verwandlung der Hexosen (besonders der Fructose) durch Mineralsäuren besteht in der Bildung von Oxymethyl-furfurol (IV). Der nächste sollte nach unserer Meinung die Aufspaltung des Furanringes zu einem Oxy-diketoaldehyd (V) sein, der unter Abspaltung von Ameisensäure den 5-Oxy-lävulin-

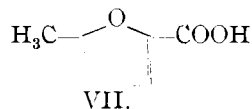
¹⁾ R. Pummerer u. W. Gump, B. 56, 1002 [1923].

aldehyd (VI) und weiter wie oben durch 1.5-Dismutierung Lävulinsäure liefert:



Unsere Erklärung der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen hat mehrfache Zustimmung erfahren, so von seiten des Holländers H. P. Teunissen, der eine umfangreiche Monographie über Snelheidsmetingen bij de Opening van den furanring in het oxymethylfurfurol verfaßt hat und erst kürzlich von Weidenhagen²⁾, der die Lävulinsäure-Bildung aus Methyl-glucosid studiert hat. Trotzdem war es wünschenswert, unsere Erklärung durch weitere Versuche genauer zu stützen.

Unsere Auffassung von dem Auftreten eines Zwischenproduktes V setzt voraus, daß zuerst Ringöffnung und nachher erst Abspaltung der Ameisensäure und Sauerstoff-Wanderung eintritt. An sich wäre schon beim Oxymethyl-furfurol (IV) eine Dismutierung zu Methyl-brenzschleimsäure VII denkbar, die dann der Aufspaltung usw. anheim fallen könnte. Deswegen haben wir uns diese Säure aus Rhamnose über Methyl-furfurol bereitet und ihr Verhalten gegen heiße Mineralsäure untersucht. Es schließt die Einschaltung der Methyl-brenzschleimsäure in unseren Reaktions-Mechanismus eindeutig aus. Denn nicht Ameisensäure, sondern Kohlensäure wird überraschend leicht und quantitativ beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure abgespalten, indem die ganze Methyl-brenzschleimsäure verschwindet. Die α' -ständige Methylgruppe erleichtert diese Decarboxylierung außerordentlich, denn Brenzschleimsäure selbst spaltet unter gleichen Bedingungen nur zu 5% Kohlensäure ab.



Mit dem Ausscheiden der Methyl-brenzschleimsäure als Zwischenprodukt wird die sofortige Aufspaltung von IV zu V, wie oben formuliert, fast zur Gewißheit. Es war noch die Frage, ob ein solcher α -Keto-aldehyd leicht beim Kochen mit Mineralsäure eine Abspaltung von Ameisensäure erleidet, wie wir seinerzeit angenommen hatten. Merkwürdigerweise liegen beim einfachsten α -Keto-aldehyd, dem Methyl-glyoxal, darüber keine Literatur-Angaben vor. Wir haben festgestellt, daß beim Kochen von Methyl-glyoxal mit $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure unter Rückfluß im Laufe von 44 Std. 30% an Ameisensäure entstehen, die überdestilliert und als Natriumsalz isoliert wurde. Auch Acetaldehyd wurde als das andere Spaltstück der Hydrolyse gemäß

²⁾ R. Weidenhagen u. Borys Korotkyj, Ztschr. d. Vereins d. Dtsch. Zuckerindustrie 84, 470 [1934]. Über die Umwandlung verschiedener Kohlenhydrate in Äthoxymethyl-furfurol und Lävulinsäure-äthylester.

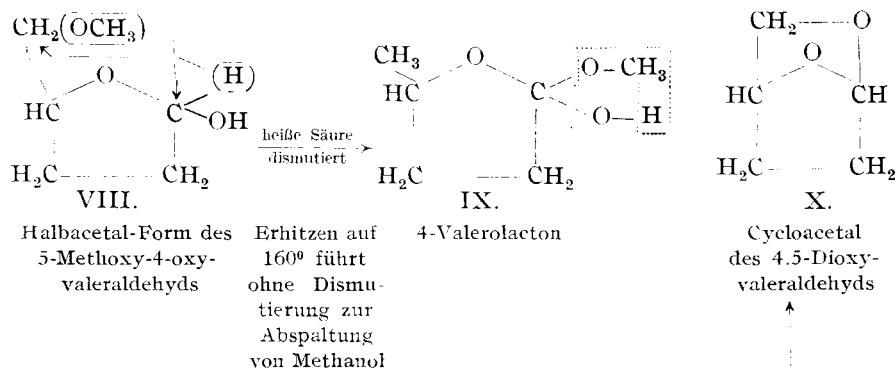
folgender Formulierung nachgewiesen: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \text{---} \text{CHO}$. Nach diesem Be-

fund ist also auch der oben formulierte Übergang V zu VI an einem analogen Fall experimentell gestützt.

Die Bildung von Ameisensäure und Acetaldehyd aus Methyl-glyoxal wäre auch nach vorheriger Cannizzaro-Reaktion zu Milchsäure denkbar. Dieselbe Überlegung gilt für unser Zwischenprodukt V. Aber die Cannizzarosche Reaktion geht gewöhnlich nur in alkalischer Lösung vor sich.

2) Die Sauerstoff-Verschiebung (Dismutation) des 4.5-Dioxy-valeraldehyds zu Valerolacton.

Es hat uns interessiert zu untersuchen, ob die eigenartige Dismutation des 5-Methoxy-4-keto-valeraldehyds (II \rightarrow III) durch das Vorhandensein der Ketogruppe bedingt ist, die ja α -ständige Oxygruppen stark beeinflusst. Deshalb wurde schon 1924 von O. Guyot³⁾ durch katalytische Hydrierung des Keto-aldehydacetals mit Platin und Wasserstoff das entsprechende Acetal des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyds dargestellt. Qualitative Feststellungen ergaben schon damals, daß es durch kalte Säure leicht zum freien Aldehyd hydrolysiert wird, und daß heiße Säure dismutiert unter Umlagerung des Dioxy-aldehyds in ein Lacton. Die weitere Aufklärung dieser Reaktion ist jetzt von L. Birkofer durchgeführt worden. Die Dismutierung konnte hier mit der 5-ständigen Methoxygruppe oder mit der 4-ständigen, durch die Reduktion gebildeten, Oxygruppe eintreten. Auch hier reagiert die 5-ständige Methoxygruppe wie beim Keto-acetal. Denn aus dem Aldehyd entsteht 4-Valerolacton vom Sdp. 88°/12 mm, identifiziert durch die Darstellung des Hydrazino-lactons vom Schmp. 61°. 5-Valerolacton siedet bei 113—114°/12 mm. Die Dismutierung zum 4-Valerolacton (IX) wird am besten mit dem freien Aldehyd vorgenommen, dem nach der Molekularrefraktion die Halbacetal-Formel VIII zuzuschreiben ist. Also verläuft der Vorgang folgendermaßen:



Die Dismutierung läßt sich auch hier mit $n/2\text{-H}_2\text{SO}_4$ durch 3-stdg. Kochen durchführen, und ergibt 70% Ausbeute an Lacton. Auch mit *n*-Essigsäure kann man die Sauerstoff-Verschiebung bewerkstelligen.

³⁾ Dissertat., Greifswald 1925.

3) Das Cyclo-acetal des 4.5-Dioxy-valeraldehyds, ein einfaches hydroxyl-freies Modell der Glucosane.

Die Darstellung des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyds erfolgte nicht nur zum Studium der Dismutation, sondern noch aus einem anderen Grund. Hier bestand nämlich die Möglichkeit, ein einfaches Modell der Glucosane aufzubauen, wenn es gelang, nicht nur ein Halbacetal, wie bei den meisten Oxy-aldehyden, sondern ein Vollacetal der Aldehydgruppe mit dem 4- und 5-ständigen Hydroxyl zu bilden. Dieses Cyclo-acetal (X) entsteht tatsächlich ganz analog der Darstellung der Glucosane aus α - und β -Glucose durch Erhitzen auf 160° mit oder ohne neutrale wasser-bindende Mittel. Die Ausbeute an dem Cyclo-acetal war bisher etwa 35%. Diese hydroxyl-freie Verbindung vom Glucosan-Typus ist um ein C-Atom ärmer als die Glucosane, von denen das Glucosan selbst ein 1.2, 1.5-Oxyd, das Lävoglucosan ein 1.5, 1.6-Oxyd darstellt. Man könnte unser Cyclo-acetal auch als Bis-desoxy-xylosan oder -ribosan bezeichnen, da ihm zu einem Xylosan 2 Hydroxylgruppen in der 2- bzw. 3-Stellung fehlen. Es ist ein eigenartig und ziemlich stark riechendes, bei 91°/16 mm siedendes, farbloses Öl, mischbar mit allen üblichen Solventien einschließlich Wasser. Es ist sehr veränderlich und färbt sich auch verschlossen schon im Laufe eines Tages gelblich.

Verhalten gegen Säuren: Im Gegensatz zum Dioxan, das auch 2 Sauerstoff-Brücken enthält, die aber nicht vom gleichen C-Atom ausgehen, zeigt unser Cyclo-acetal keine Neigung zur Bildung von Oxoniumsalzen mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Hierin erweist sich es als Aldehydderivat, dessen Brücken-Sauerstoffatome sich wie die des Acetals oder des Äthyl-glucosids verhalten, die nach unserer Feststellung auch keine Fällung geben. Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen eines Aldehyd-Hydrats sind saurer als die eines alkohol. Hydroxyls, die Sauerstoff-Brücken weniger „basisch“ als beim Dioxan. Beim Kochen mit Mineralsäure erleidet auch das Cyclo-acetal die Sauerstoff-Verschiebung zu Valerolacton, wie durch Titration der mit $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure gekochten Substanz festgestellt wurde. Die Reaktionen der Substanz werden weiter untersucht. Ein weiteres Derivat des 4.5-Dioxy-valeraldehyds wurde beim Erhitzen des 5-Methoxy-4-oxy-valer-acetals mit Phthalsäure-anhydrid erhalten, wobei 3 Methoxygruppen abgespalten werden und der Di-phthalsäure-ester der Cycloform des Dioxy-aldehyds entsteht (s. Versuchsteil 3a).

4) Einwirkung von heißer verdünnter Essigsäure auf Zucker.

Es war naheliegend, die von uns an zwei Oxy-aldehyden aufgefundene Sauerstoff-Verschiebung auch bei der wichtigsten Klasse der Oxy-aldehyde, bei den Zuckern zu suchen. Dort ist die Dismutierung zu Saccharinsäuren, bei der Galactose z. B. zu Meta-saccharinsäure der Formel $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ schon lange bekannt. Die Analogie ist aber eine formale, da nicht Säure, sondern heiße Kalkmilch diese Umlagerung hervorruft. Man könnte das als strengere Parallele zu unserer Reaktion deuten, wenn nicht die wissenschaftliche Untersuchung der Saccharinsäure-Bildung die Bearbeiter (Kiliani⁴), Windaus⁵) zu der Ansicht geführt

⁴) H. Kiliani, B. 18, 642 [1885], 35, 3528 [1902], 41, 158 [1908].

⁵) A. Windaus, Chemiker-Ztg. 29, 564 [1905].

hätte, daß überhaupt keine einfache Dismutierung vorliegt, sondern zuerst ein Abbau zu C₃-Zuckern und dann erneute Kondensation eintritt.

Um zu sehen, ob bei den Zuckern eine Parallele zu unserer Oxy-aldehyd-Reaktion besteht, mußten wir dasselbe Reagens, also verd. heiße Säure, einwirken lassen. Bei der Verwendung von Mineralsäure ist natürlich die Gefahr der Lävulinsäure-Bildung groß. Deswegen haben wir mit gemessenen Mengen heißer *n*-Essigsäure gearbeitet und bei Glucose, Fructose und Rhamnose geprüft, ob durch langes Kochen unter Stickstoff eine Vermehrung des Säure-Wertes eintritt. Bisher ist es uns noch nicht gelungen, eine solche nachzuweisen. Bei mehrtägigem Kochen treten nur ganz geringfügige Schwankungen des Säure-Wertes auf. Da der 4.5-Dioxy-valeraldehyd aber doch den Zuckern schon recht nahe steht, wollen wir noch weitere Versuche mit Pentosen und Desoxy-pentosen machen, um den Geltungs-Bereich unserer Reaktion abzugrenzen. Wir halten es für möglich, daß diese Art der Dismutation bei Zuckern auch biochemisch irgendwo Bedeutung besitzt. Am ehesten könnte man versucht sein, bei der Fett-Bildung aus Zucker an verwandte Reaktionen zu denken.

Nach einer anderen Richtung haben unsere Kochversuche mit *n*-Essigsäure doch ein positives Resultat ergeben. Man kann nämlich aus Fructose so bequemer, als es in der Literatur angegeben ist, Oxymethyl-furfurol darstellen, während Glucose nur eben nachweisbare Spuren liefert. Das ursprüngliche Salzsäure-Verfahren von Kiermayer⁶⁾ ist unvorteilhaft, weil sowohl Verharzung als Lävulinsäure-Bildung die Ausbeute sehr stark schmälern. Erhitzen von Fructose mit 0.3% Oxalsäure unter Druck gilt als das beste Verfahren, gibt aber nach der Literatur-Angabe auch nur 20% d. Th. an Oxymethyl-furfurol, während sehr viel Fructose verharzt. Wir haben durch Kochen mit *n*-Essigsäure die Verharzung eingeschränkt und nach 3-tägigem Kochen unter Stickstoff und Rückfluß beim ersten Versuch über 11% d. Th. an Oxymethyl-furfurol mit Essigester extrahieren können.

Dieses Ergebnis wird sich bei Ausarbeitung der Methode sicher noch verbessern lassen, zumal bei unserem Verfahren nicht nur die Verharzung zurückgedrängt, sondern auch die Lävulinsäure-Bildung vermieden wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir aufrichtig für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

1) Dimethylacetal des 5-Methoxy-lävulinaldehyds.

Die Vorschrift von R. Pummerer und W. Gump⁷⁾ wurde durch eingehendes Studium verbessert, da die Weiterarbeit von der Zugänglichkeit des Keto-acetals abhing. Zur Zurückdrängung der Verharzung, die in der 1. Phase als di-molekulare Reaktion aufzufassen ist, wurde bis zu einer Verdünnung des Furfuralkohols in Methanol von 1:10 heruntergegangen. Dagegen wurde die Chlorwasserstoff-Konzentration von 0.1% bis auf 0.8% gesteigert und die beste Ausbeute bei 0.6% festgestellt. Dieses Vorgehen

⁶⁾ J. Kiermayer, Chemiker-Ztg. **19**, 1003 [1895].

⁷⁾ B. **56**, 999 [1923].

erfaßt bei der Aufspaltung auch sicher den Furfuryl-methyläther, der bei geringeren Säurekonzentrationen immer als Nebenprodukt auftritt.

Verbesserte Vorschrift (L. Birkofer): 90 g Furfuralkohol werden in 900 g absol. Methanol gelöst und soviel absol. methylalkohol. Salzsäure zugegeben, daß eine Gesamtkonzentration der Säure von 0.6% erreicht wird. Hierauf wird 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich bald rotbraun; nach dem Erkalten wird mit soviel nochmals schwach geglühtem Kaliumcarbonat versetzt, als zur Herbeiführung schwach alkalischer Reaktion nötig ist. Ein größerer Überschuß wird wegen der Alkali-Empfindlichkeit des Keto-acetals vermieden. Nun wird von $K_2CO_3 + KCl$ abfiltriert, Methanol im Vakuum abgedampft und das zurückbleibende braune Öl im Vakuum destilliert. Bei 16—18 mm gehen von 65—110° etwa 75 g nur schwach gelbliches, scharf riechendes Öl über. Unter Kühlung und Schütteln werden allmählich 185 cm konz. Natriumbisulfit-Lösung zugegeben, dann wird noch 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Man trennt etwa 20 g in Bisulfit unlösliches Öl ab, neutralisiert unter Kühlung mit Natronlauge und zerlegt die Bisulfit-Verbindung mit Soda.

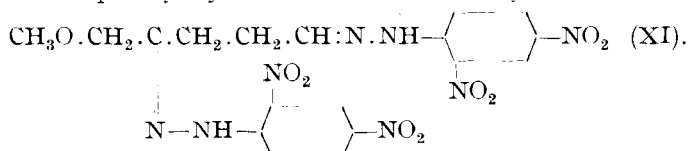
Man nimmt in Äther auf und leitet in die Lösung zur Beseitigung von freiem Alkali Kohlensäure ein. Dadurch lassen sich die Verharzungen beim Eindampfen wesentlich zurückdrängen. Die Äther-Lösung wird über Nacht mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und bei 16 mm fraktioniert. 1.) Vorlauf bis 93°, 2.8 g, 2.) Zwischenfraktion 93—98°, 2.6 g, 3.) Hauptfraktion 98—102°, 31 g. 3) ist reines Keto-acetal, die durchschnittliche Ausbeute beträgt 30% vom Gewicht des eingesetzten Furfuralkohols.

Für die Messung der Refraktion wurde die Hauptfraktion nochmals im Vakuum destilliert und der bei 100—101° übergehende Hauptanteil, der eine gut stimmende Analyse lieferte, verwendet.

$$d_4^{20} = 1.0332; n_D^{20} = 1.42635. \text{ MR. ber. } 44.08, \text{ gef. } 43.68.$$

Das in Bisulfit unlösliche Öl wurde nach dem Trocknen der Äther-Lösung bei 15 mm rektifiziert und lieferte einen Vorlauf (bis 35°), eine Mittelfraktion (35—40°) und eine weitere, nicht mehr trennbare Fraktion 40—54°. Aus der Mittelfraktion mehrerer Darstellungen ließ sich Furfuryl-methyläther vom Sdp.₁₅ 38° isolieren, der sich durch den stark anisartigen Geruch verriet und Brom in Chloroform-Lösung entfärbte. Ein besonderer Versuch⁸⁾ zeigte, daß fertiger Furfuryl-methyläther mit besserer Ausbeute aufzuspalten ist als Furfuralkohol, doch wird dieser Vorteil durch Einbuße bei der Verätherung ausgeglichen. Es war aber möglich, die Entstehung des Äthers als Nebenprodukt sehr zu beschränken durch Verwendung höher proz. Salzsäure (s. o.).

Bis-dinitrophenylhydrazon des 5-Methoxy-lävulinaldehyds.



Wir haben früher eine verhältnismäßige Beständigkeit des Keto-acetals gegen Säure, die auch den Äther fast völlig aufspaltet, festgestellt und bisher

⁸⁾ O. Guyot, Dissertat., Greifswald 1925.

den freien 5-Methoxy-lävulinaldehyd noch nicht erhalten können. Beim Umsatz des Acetals mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 10 Vol.-proz. Schwefelsäure werden die 2 Acetal-methoxyle aber abgespalten und man erhält das 1.4-Bis-dinitrophenylhydrazon des 5-Methoxy-lävulinaldehyds. 3.5 g Keto-acetal wurden mit 750 ccm einer 1-proz. Lösung des Reagens in 10 Vol.-proz. Schwefelsäure angesetzt und bei etwa 37° auf dem Wasserbade 12 Stdn. erwärmt. Orangebraune Blättchen vom Zersp. 192° (unkorr.) nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol, das kalt schwer, heiß leichter löst. In Petroläther ist das Dihydrazon unlöslich, in Benzol leicht löslich. Auch 10-proz. Sodalösung löst warm mit gelbbrauner Farbe.

4.633 mg Sbst.: 7.445 mg CO₂, 1.561 mg H₂O. --- 3.801 mg Sbst.: 0.780 ccm N (24°, 738 mm).

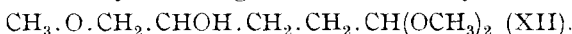
C₁₈H₁₈O₉N₈. Ber. C 44.08, H 3.67, N 22.87.

Gef. „ 43.83, „ 3.77, „ 22.90.

2) 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd (O. Guyot u. L. Birkofer).

a) Darstellung seines

Acetals durch Hydrierung von 5-Methoxy-lävulinaldehyd.



Die katalytische Hydrierung mit Platinmohr nach R. Willstätter, die bereits in der Dissertation Guyot beschrieben ist, geht recht langsam vor sich. Im allgemeinen wurde 2—3 Wochen hydriert bei allmählicher Zugabe von viel Katalysator. Neuerdings wurde der Platin-Kieselgel-Katalysator Nr. 17 der Membranfiltergesellschaft in Göttingen verwendet und das Keto-acetal nicht mehr in Substanz, sondern unter Zusatz von Wasser hydriert, was zwar nicht rascher, aber sicherer zum Ziele führt. Andere Lösungsmittel wie Alkohole oder Äther lassen den Katalysator leichter ermüden. Aktivierungsversuche des Katalysators mit Sauerstoff nach eingetretener Ermüdung waren nützlich, aber Zusatz von Ferrosalz nach Faillebin⁹⁾ hatte keine Beschleunigung zur Folge.

Darstellung: 20 g Keto-acetal und 50 ccm Wasser werden mit anfangs 0.5 g Katalysator in der Schüttelente mit Wasserstoff geschüttelt und allmählich im Laufe der Hydrierungsdauer von 3 Wochen noch 2.3 g Katalysator bei Ermüdung der vorherigen Menge zugegeben, so daß im ganzen 2.8 g benötigt wurden. Es waren 2.876 l Wasserstoff (0°, 760 mm) bis zur Konstanz bei neuer Katalysatorzugabe aufgenommen, während 2.525 l berechnet waren. Nach Eintritt der Konstanz wird vom Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit festem Kaliumchlorid gesättigt, ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation unter 12 mm liefert der obige Rückstand der Äther-Lösung 3 Fraktionen: 1) Vorlauf bis 96°, 2) 96—102°, 3) 102—104°; die dritte Fraktion ist die Hauptfraktion und reines Oxyacetal, während die ersten beiden noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial enthalten, wie an der Gelbfärbung mit Natronlauge erkennbar ist. Die Ausbeute wurde durch gemeinsame Fraktionierung mehrerer Versuche erzielt, kann also auf obige 20 g Keto-acetal nicht genau angegeben werden. Sie beträgt im Durchschnitt 60% d. Th. an reinem Produkt.

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **175**, 1077 [1922], **177**, 1118 [1923].

Beschreibung. Das Dimethylacetal des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyds ist eine leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. 102—104°/12 mm. Mit Wasser ist es mischbar und in den üblichen organischen Solventien leicht löslich. Gegen Natronlauge ist es im Gegensatz zum Keto-acetal weder kalt noch heiß empfindlich, die Reaktionen mit Fehlingscher Lösung und fuchsinschwefliger Säure sind negativ.

0.1735 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.1535 g H₂O.

C₈H₁₈O₄. Ber. C 53.93, H 10.11. Gef. C 54.11, H 9.90.

$d_4^{20} = 1.0100$; $n_D^{20} = 1.42845$. M_D ber. 45.59, gef. 45.38.

Bei den Versuchen, die freie Hydroxylgruppe mit Phthalsäureanhydrid nachzuweisen, entstand unter Abspaltung der 3 Methoxylgruppen die Di-phthalestersäure des 4.5-Dioxyvaleraldehyds (s. 3a).

b) Der freie 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd (Halbacetal-Formel XIII).

Darstellung aus dem Acetal. Zur Hydrolyse der Acetalgruppen wurden 6 g des reinen Dimethyl-acetals (a) mit 60 g $\frac{1}{2}$ n-Schwefelsäure 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sehr bald Gelbfärbung und der obstartige Geruch des freien Aldehyds auftreten. Nach 8 Tagen wurde mit Natriumbicarbonat abgestumpft, mit Kaliumchlorid ausgesalzen und mit Natriumsulfat getrocknet. Da der Aldehyd alkaliempfindlich ist, vermeidet man besser Kaliumcarbonat¹⁰⁾ beim Aussalzen. Die Vakuumdestillation liefert sofort den reinen Aldehyd vom Sdp.₁₆ 95—96°. Der Aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristisch obstartigem, aber etwas scharfem Geruch. Bei längerem Aufbewahren färbt er sich gelblich. In den üblichen Lösungsmitteln ist er sehr leicht löslich. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reduziert, fuchsinschweflige Säure wird nicht gerötet (Halbacetalformel wie bei den Zuckern). Auch die Molekularrefraktion spricht dafür, daß der Aldehyd in Form seines cyclischen Halbacetals vorliegt.

5.340 mg Sbst.: 10.787 mg CO₂, 4.464 mg H₂O.

C₆H₁₂O₃. Ber. C 54.51, H 9.15. Gef. C 55.09, H 9.35.

$d_4^{20} = 1.0565$; $n_D^{20} = 1.43427$. M_D ber. f. Cycloform 32.52, f. Aldoform 33.09, gef. 32.52.

Wir haben noch kein kristallisiertes Derivat des Aldehyds darstellen können. Beim Umsatz mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung wurde nur Hydrazodicarbonamid erhalten, das erst nach langem Stehen in Spuren als Niederschlag ausfiel. Mit Phenylhydrazin entsteht ein rotes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war und noch nicht weiter untersucht wurde. Mit Dinitrophenylhydrazin trat in 10 Vol.-proz. Schwefelsäure sofort eine milchige Färbung auf, die sich aber erst nach 16-stdg. Stehen auf dem heißen Wasserbade als orangegelber, flockiger Niederschlag absetzte. Es zeigte sich aber aus Analyse und Reaktionen, daß hier nicht das erwartete Dinitrophenylhydrazon des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyds entstanden war, sondern das Bis-dinitrophenylhydrazon des 5-Methoxy-lävulinaldehyds (XI), indem bei der Reaktion offenbar die 4-ständige sekundäre Oxygruppe wieder zur Ketogruppe dehydriert worden war.

3.789 mg Sbst.: 6.187 mg CO₂, 1.350 mg H₂O. — 4.610 mg Sbst.: 0.968 ccm N (26°, 700 mm).

C₁₈H₁₈N₈O₉. Ber. C 44.06, H 3.70, N 22.87.

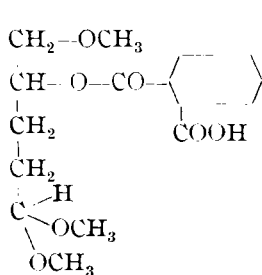
Gef. „ 44.53, „ 3.99, „ 22.76.

¹⁰⁾ Dies war ursprünglich in der Dissertat. Guyot, S. 35, angegeben.

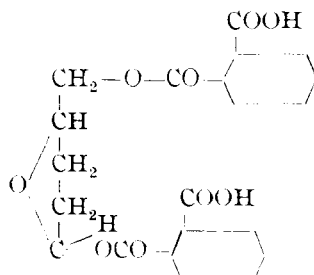
3) Abkömmlinge des 4.5-Dioxy-valeraldehyds.

a) Darstellung der Di-phthalestersäure aus dem Acetal des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyds (G. u. B.).

Zum Nachweis der Oxygruppe im 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd-acetal wurde die Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid (0.9 g auf 0.5 g Oxy-acetal) durch Erhitzen auf 120—130° durchgeführt. Bereits nach 1 Stde. tritt eine tiefrotbraune Farbe auf, nach 3 Stdn. läßt man erkalten, wobei die ganze Masse fest wird. Man zerkleinert und behandelt zur Entfernung der Neutralteile mit Äther und 5-proz. kalter Soda-Lösung, mit der kräftig durchgeschüttelt wird wobei letztere die entstandene Estersäure festhält. Nach Abtrennung des Äthers macht man mit Salzsäure mineralsauer, sättigt mit Kochsalz und äthert die Estersäure aus, die nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers als halb feste Masse hinterbleibt. Durch Verreiben in einer Mischung von Äther-Petroläther läßt sich feste Phthalsäure daraus abscheiden, das eingedunstete Filtrat wird beim wiederholten Verreiben mit Petroläther schließlich fest. Zur weiteren Trennung von Phthalsäure extrahiert man mit Ligroin und erhält daraus zarte, weiße, perlmutterglänzende Blättchen der Estersäure, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 80° schmelzen (unk.). Wir hatten zunächst eine Phthalestersäure der Formel XIII erwartet oder bei eintretender Hydrolyse der Acetalgruppe durch die Estersäure den entsprechenden freien Aldehyd. Der Eingriff des Phthalsäureanhydrids geht aber noch weiter, indem auch die dritte Methoxygruppe hydrolysiert und durch den Rest der Phthalsäure ersetzt wird, wie es in Formel XIV ersichtlich ist. Die durch Reduktion gebildete Oxygruppe trägt gar keinen Phthalsäure-Rest, sondern ist halbacetalartig an die freigewordene Aldehydgruppe gebunden, während das dadurch gebildete „Aldehyd-hydroxyl“ glycosidisch den 2. Phthalsäure-Rest trägt (XIV).



XIII.



XIV.

Diese Konstitution ergibt sich aus der Analyse, aus der Titration, die eine zweibasische Säure anzeigt, und aus der Beständigkeit gegen Fehlingsche Lösung. Erst wenn man die Estergruppe mit heißer Salzsäure hydrolysiert hat, tritt die Fehlingsche Reaktion ein.

4.898 mg Sbst.: 10.960 mg CO₂, 2.152 mg H₂O.

C₂₁H₁₈O₉. Ber. C 60.87, H 4.37. Gef. C 61.03, H 4.92.

6.646 mg Sbst. verbr. 3.2 ccm *n*₁₀₀ NaOH = 1.28 mg NaOH (ber. 1.28 mg für zwei basische Säure der Formel XIV).

b) Cyclo-acetal (= Anhydrid Formel X des 4.5-Dioxy-valeraldehyds (B)).

Versuch 1: 1.5 g frisch dest. 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd wurden in einem Reagensglas mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr 5 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich ganz allmählich stark rotbraun gefärbt und wurde bei 16 mm fraktioniert: 1. Fraktion bis 89°; 2. Fraktion 89—90°; Hauptfraktion 0.4 g; 3. Fraktion 90—110° ohne erkennbaren Haltepunkt. In dem vorgelegten Chlorcalcium-Rohr ließ sich der abgespaltene Methylalkohol nach Schotten-Baumann nachweisen.

Versuch 2: Um die Abspaltung des Methylalkohols zum Cyclo-acetal zu erleichtern, wurden 2.2 g desselben Aldehyds mit 1 g wasserfreiem Calciumchlorid 4 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Diesmal trat die Rotbraunfärbung sofort sehr stark auf. Von der gewünschten Hauptfraktion von Sdp.₁₆ 90—91° waren trotz der größeren Aldehydmenge wieder nur 0.4 g entstanden.

Die beiden konstant siedenden Fraktionen wurden vereinigt und noch 3-mal zur völligen Reinigung für Analyse und Bestimmung der Konstanten fraktioniert. Das Cyclo-acetal ist ein farbloses Öl von charakteristischem Geruch und dem Sdp.₁₆ 91°.

3.993 mg Sbst.: 8.780 mg CO₂, 3.059 mg H₂O.

C₅H₈O₂. Ber. C 60.00, H 8.00. Gef. C 59.97, H 8.57.

$d_4^{20} = 1.0494$; $n_D^{20} = 1.42370$. M_D ber. 24.17, gef. 24.30.

Das Cyclo-acetal ist spielend löslich in Äther, Alkohol und Wasser, aus der neutral reagierenden wäßrigen Lösung läßt es sich aussalzen. Die Reaktion ist neutral. Das farblose Öl wird schon beim Stehen über Nacht in verschlossener Flasche gelblich. Ebenso wie das Glucosan Pictets¹¹⁾ verhält es sich gegen fuchsinschweflige Säure indifferent und reduziert auch nur in der Wärme Fehlingsche Lösung. Ammoniakalische Silberlösung wird erst beim Kochen und dann nur schwach reduziert. Mit 1-proz. Äther-Chlorwasserstoff wurde bei mehrtägigem Stehen ein chlorhaltiger aber nicht einheitlicher Körper erhalten. Der Sdp. war noch der des Cyclo-acetals.

4) Die Sauerstoffverschiebung zu 4-Valerolacton bei Abkömmlingen des 4.5-Dioxy-valeraldehyds (G. u. B.).

Beim Kochen des freien Aldehyds, des Cyclo-acetals und des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd-acetals mit $n/2$ -Schwefelsäure tritt dieselbe Sauerstoffwanderung von der 5- in die 1-Stellung ein, die beim 5-Methoxy-lävulin-aldehyd zur Lävulinsäure führt. Das Verhalten der mit Säure gekochten Lösung zeigt bei der Titration die Anwesenheit eines Lactons an. Wir teilen zunächst die Ergebnisse der Titrationen mit und beschreiben dann die präparative Gewinnung des 4-Valerolactons.

a) 1 g Dimethyl-acetal des 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyds wurden mit 10 ccm $n/2$ H₂SO₄ 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit trat Gelbfärbung ein, die allmählich dunkelbraun wurde, Verharzung, Auftreten einer Ölhaut. Nach dem Erkalten wurde zurücktitriert und über den Schwefelsäurewert hinaus folgende Mengen n_{10} -NaOH verbraucht: Kalt bei direktem Titrieren 7.3 ccm; nach $1/2$ stdg. Stehen mit Laugenüberschuß weitere 10.9 ccm, nach $1/2$ stdg. Kochen mit Laugenüberschuß 15.4 ccm. Gesamtverbrauch 33.6 ccm = 134.4 mg NaOH. Berechnet für Oxy-valeriansäure waren

¹¹⁾ Pictet u. Castan, Helv. chim. Acta 3, 645 [1920]; Cramer u. Cox, Helv. chim. Acta 5, 884 [1922].

224 mg, also kann man schließen, daß 60% d. Th. an Oxy-valeriansäure gebildet wurden, wovon zunächst beim Titrieren die Hauptmenge als Valerolacton vorlag.

b) 1 g 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd wurden ebenfalls mit 10 ccm $n_{1/2}$ -H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht. Dann nach dem Erkalten wie oben in Etappen titriert und 8.7 + 13.8 + 30.49 ccm n_{10} -NaOH verbraucht, im ganzen 52.59 ccm = 210.36 mg NaOH. Berechnet waren für Oxy-valeriansäure 303 mg, also in Valerolacton umgelagert 70% d. Th.

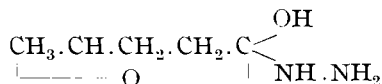
c) 0.0295 g Cyclo-acetal des 4.5-Dioxyvaleraldehyds wurden mit 10 ccm $n_{1/2}$ -H₂SO₄ zuerst eine Stunde unter Rückfluß gekocht und dann ein aliquoter Teil titriert. Mehrverbrauch aufs Ganze umgerechnet 0.3 ccm n_{10} -NaOH, was 10% Umlagerung entsprechen würde. Zur Aufspaltung von nicht erfaßtem Lacton wurde mit Überschuß von Natronlauge 1 Stde. erwärmt und wieder zurücktitriert. Verbrauch 1.8 ccm n_{10} -NaOH für Lactonaufspaltung. Summe: 2.1 ccm, entspricht 8.4 mg NaOH. Ber. 11.8 mg für völlige Umlagerung, also ist die Umlagerung nur zu 70% erfolgt.

d) Darstellung und Identifizierung von 4(γ)-Valerolacton (B.).

Da die Ausbeute aus dem 5-Methoxy-4-oxy-valeraldehyd (b) nicht so sehr viel besser als die aus dem Acetal (a) war, wurde der Umweg über den freien Aldehyd zur präparativen Darstellung des Valerolactons erspart und vom Acetal ausgegangen. 5 g Dimethyl-acetal wurden mit 20 ccm $n_{1/2}$ -H₂SO₄ 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Als Zwischenprodukt tritt, wie sich am Geruch erkennen läßt, freier Aldehyd auf. Nach Beendigung der Reaktion wird gekühlt, zuerst mit Kaliumcarbonat vorsichtig neutralisiert, dann mit einem Überschuß ausgesalzen, mit Äther 8-mal ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand bei 12 mm rektifiziert. Nach einem Vorlauf bis 86° ging ein kleiner Teil zwischen 86—88° über, die Hauptmenge konstant bei 88°, dem für γ -Valerolacton bekannten Siedepunkt. Ausbeute 1.5 g, 46.7% d. Th.

Titration: 0.1100 g Valerolacton verbr. 11 ccm n_{10} -NaOH = 44 mg NaOH. Ber. 44.4 mg.

Um die Verharzung zurückzudrängen, wurde bei einem 2. Versuch das Volumen der Flüssigkeit vergrößert (50 ccm $n_{1/2}$ -H₂SO₄) und Kohlensäure eingeleitet. Es wurde aber keine Verbesserung der Ausbeute erzielt. Ein Vergleichspräparat von 4-Valerolacton wurde durch Reduktion von Lävulin-säure hergestellt und zeigte den Sdp.₁₀ 87°. Zur weiteren Identifizierung wurde aus beiden Präparaten das Hydrazinolacton¹²⁾ der Formel:



dargestellt. Dieser Körper kommt aus Essigester leicht ölig heraus. Besser eignet sich Benzol zur Reinigung. Der Schnip. liegt dann bei 61.5° (unkorr.). Bei der Umsetzung des durch Umlagerung gebildeten Valerolactons mit Hydrazinhydrat wollte das Reaktionsprodukt nicht krystallisieren, sondern blieb lange Zeit zähflüssig, bis beim Anreiben mit Petroläther und Stehenlassen im Exsiccator schließlich Krystallisation eintrat. Das so erhaltene Hydrazinolacton zeigte mit dem anderen keine Schmelzpunkts-Depression.

¹²⁾ Blaise u. A. Luttringer, Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 790 [1905].

5) Erhitzungsversuche von Zuckern mit verdünnten Säuren (B.).

Die Erhitzungsversuche von Zuckern mit verdünnten Säuren hatten zunächst den Zweck festzustellen, ob nicht auch im sauren Medium eine „Saccharinsäure-Bildung“ analog der Sauerstoff-Verschiebung bei unserem Dioxyaldehyd auftritt. Man mußte Wasserstoffionenkonzentrationen aufsuchen, bei denen noch keine Lävulinsäure-Bildung auftritt, und hatte auch da schon u. U. mit der Konkurrenz-Reaktion der Bildung von Oxymethylfurfurol zu rechnen, die bei der maßanalytischen Verfolgung der Kochversuche mit $n/_{10}$ -NaOH aber nicht störend war. Zunächst wurden 5 g Glucose einmal mit 40 ccm $n/_{2}$, einmal mit $n/_{10}$ -H₂SO₄ unter Stickstoff und Rückfluß 23 Stdn. gekocht. Schon nach einigen Stdn. trat starke Braunfärbung und Trübung der ganzen Flüssigkeit ein. Die Titration beim ersten Versuche ergab eine kleine Vermehrung der Acidität: 1 ccm verbrauchte zuerst 4.80 $n/_{10}$ -NaOH, nachher 5.1 ccm. Zum Nachweis der Lävulinsäure wurde die ganze Lösung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin (in Schwefelsäure 1:10) gefällt, die Fällung mit kalter Sodalösung digeriert. Es zeigte sich, daß sie saure Bestandteile enthielt, die mit gelber Farbe in Lösung gingen, also auf Lävulinsäure schließen ließen. Kochversuche mit Essigsäure (s. u.) verhielten sich anders. Dieser Versuch ließ im Destillat auch Ameisensäure erkennen, desgl. der Kochversuch mit $n/_{10}$ -Schwefelsäure.

Deswegen wurden weitere Versuche vorwiegend mit Essigsäure an gestellt, die bis zu 3-*n*. Essigsäure keine Lävulinsäure bildet. Beim Kochen von 5 g Traubenzucker mit 40 ccm *n*. Essigsäure tritt nur bei Luftzutritt eine kleine Vermehrung der freien Säure ein, die dann von Braunfärbung begleitet ist. Unter Stickstoff blieb nach 87-stdg. Kochen der Titer konstant, bei einem Parallelversuch sank sogar der Verbrauch an $n/_{10}$ -NaOH pro ccm der sauren Lösung von 9.6 auf 9.4. Beim 42-stdg. Kochen von je 5 g Glucose mit 50 ccm 2-*n*. und 3-*n*. Essigsäure traten ebenfalls kleine Verringerungen der Acidität ein, die sich aber um 1% hielten. Zur Prüfung auf Oxymethylfurfurol wurde mit Wasserdampf destilliert. In beiden Fällen wurden die Farben-Reaktionen mit α -Naphthol und Resorcin nur ganz schwach gegeben (Rosafärbung). Von der mit *n*-Essigsäure gekochten Lösung wurden 2 ccm zur Prüfung auf ein etwa gebildetes Saccharinsäurelacton mit $n/_{10}$ -NaOH neutralisiert und mit 20 ccm Überschuß 24 Stdn. stehen gelassen. Der Alkaliverbrauch war nicht größer, als ihn eine entsprechende Glucose-Lösung auch unter gleichen Bedingungen zeigt (entsprechend 0.03 ccm $n/_{10}$ -HCl). Ein Erhitzungsversuch mit *n*-Ameisensäure unterschied sich in keiner Weise vom Essigsäureversuch. Wir hatten bei dem Versuch auch ein biochemisches Interesse daran, ob die Ameisensäure vielleicht reduzierend auf Zucker einwirken kann, und legten deshalb hinter dem Rückflußkühler eine Waschflasche mit Baryt und ein Natronkalk-Rohr vor. Im Baryt-Rohr trat aber nur spurenweise Trübung durch Kohlensäure auf.

Um eine etwa störende Wirkung des 6-ständigen Hydroxyls der Glucose auszuschalten, haben wir unseren Umlagerungsversuch auch mit Rhamnose durchgeführt und 2.5 g in 20 ccm $n/_{2}$ -H₂SO₄ unter Stickstoff 51 Stdn. gekocht. Nach etwa 5 Stdn. trat Braunfärbung auf, am Ende der Reaktion war keine Aciditätsvermehrung festzustellen. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging aber, wie zu erwarten war, Methyl-furfurol über, das mit den üblichen

Reagenzien (Fehling, ammoniakal. Silberlösung, α -Naphthol in konz. Schwefelsäure) nachzuweisen war.

Ein Versuch mit Rhamnose in *n*-Essigsäure verlief analog.

Auch Fructose (5 g) gab beim Kochen mit 50 ccm *n*-Essigsäure keine Säurevermehrung, aber starke Schwarzbraunfärbung und Karamelgeruch. Während oben bei den Glucose-Versuchen kaum Oxymethyl-furfurol entstanden war, ließ sich schon mit wenigen Tropfen des Wasserdampfdestillates dieses Kochversuches dagegen Oxymethyl-furfurol durch die Farbreaktionen (α -Naphthol, Resorcin) einwandfrei nachweisen. Die Darstellung von Oxymethyl-furfurol geschieht am besten aus Fructose mit 0.3-proz. Oxalsäure unter Druck bei 130–135° unter Bedingungen, bei denen Glucose fast nichts davon liefert. Beim offenen Kochen mit Essigsäure liegen also die Verhältnisse ähnlich. Deshalb wurde auch die präparative Darstellung auf diesem bequemeren Wege versucht.

20 g Fructose wurden mit 300 ccm *n*-Essigsäure unter Stickstoff und Rückfluß 68 Stdn. gekocht. Die große Verdünnung wurde gewählt, um die Polymerisations-Gefahr zu verringern. Die Flüssigkeit färbt sich zwar dunkel, aber lange nicht so stark wie beim Oxalsäure-Verfahren. Sie wird nach dem Erkalten filtriert, mit Calciumcarbonat neutralisiert, einige Stdn. stehen gelassen, abfiltriert, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und 6-mal mit Essigester (im ganzen 700 ccm) ausgeschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Ester-Lösung wurden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch Destillation im Hochvakuum 1.6 g Oxymethyl-furfurol vom Sdp._{1,2} 125° erhalten (11.4% d. Th.). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich hier um einen Tastversuch handelt, bleibt die Ausbeute hinter der besten, mit Oxalsäure bei 130–135° erhaltenen, die gegen 20% betrug, nicht allzu sehr zurück. Vielleicht läßt sich dieses bequemere Verfahren durch Ausarbeitung auch wesentlich ergiebiger gestalten.

6) Versuche zu Kapitel 1 des Theoretischen Teiles, die den Mechanismus der Lävulinsäure-Bildung aus Oxymethyl-furfurol betreffen.

a) Erhitzungsversuch von Brenzschleimsäure: 4 g wurden in 60 ccm $n/2$ -H₂SO₄ gelöst und 63 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß gekocht, wobei oben ein Péligot-Rohr mit Barytlauge und ein Natronkalk-Rohr nachgeschaltet wurden, um die auftretende Kohlensäure messen zu können. Der Säuregehalt der Brenzschleimsäure-Lösung hatte nach dem Kochen abgenommen. 1 ccm der Lösung verbrauchte vorher zur Neutralisation 9.4 ccm $n/10$ -NaOH, nachher 9.0 ccm. Die Unrechnung auf 60 ccm ergibt eine Abnahme um $60 \times 0.4 = 24$ ccm $n/10$ -NaOH, was dem Verschwinden von 0.2688 g Brenzschleimsäure entspricht. Diese Menge müßte, wenn Decarboxylierung eintritt, 0.1056 g Kohlensäure liefern. Im Péligot-Rohr hatte sich ein kräftiger Niederschlag von 0.5023 g BaCO₃ gebildet, der 0.1120 g CO₂ entspricht. Die nahe Übereinstimmung der beiden Kohlensäurewerte gestattet die Aussage, daß im wesentlichen nur zu etwa 5% Decarboxylierung eintritt. Beim Erkalten der sauren Lösung krystallisierte wieder reine Brenzschleimsäure vom Schmp. 128° aus. Eine Aufspaltung der Brenzschleimsäure im gleichen Sinne wie bei Oxymethyl-furfurol müßte je ein Mol. Bernsteinaldehydsäure und Ameisensäure liefern, also eine Erhöhung des Säurewertes herbeiführen.

b) Erhitzungsversuch von Methyl-brenzschleimsäure: α' -Methyl-brenzschleimsäure wurde aus Methyl-furfurol mit Silberoxyd nach Hill, Sawyer und Sylvester dargestellt¹³⁾. 0.15 g Methyl-brenzschleimsäure wurden mit 30 ccm $n_{1/2}$ -H₂SO₄ 20 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß wie oben erhitzt. Der Titer der sauren Lösung sank dabei von 4.8 ccm n_{10} -NaOH auf 4.42 ccm, was bei 30 ccm einer Abnahme um $30 \times 0.38 = 11.4$ ccm = 45.6 mg NaOH gleichkommt. Diese Menge ist äquivalent 0.1436 g Methyl-brenzschleimsäure, die verschwunden sind unter Decarboxylierung. Dabei müssen 0.0523 g CO₂ auftreten, während aus dem Péligot-Rohr 0.2166 g BaCO₃; 0.0482 g CO₂ isoliert wurden. Der Versuch zeigt, daß 95.7% der Methyl-brenzschleimsäure durch Decarboxylierung verschwunden sind. Bei der Aufspaltung unter Bildung von Ameisensäure und Lävulinsäure mußte sich der Säurewert um etwa denselben Wert vermehren, um den er tatsächlich abgenommen hat. Also findet keine Aufspaltung in diesem Sinne statt.

c) Erhitzungsversuch von Methyl-glyoxal mit $n_{1/2}$ -Schwefelsäure: 2 g Methyl-glyoxal wurden mit 100 ccm $n_{1/2}$ -H₂SO₄ unter Durchleiten von Stickstoff am Rückflußkühler 44 Stdn. gekocht, wobei die Temperatur des Kühlwassers so gehalten wurde, daß sie bei etwa 25° lag, so daß wohl Acetaldehyd, nicht aber das mit Wasserdampf flüchtige Methyl-glyoxal durchgehen konnte. Als Vorlagen dienten 2 Waschflaschen, die 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Schwefelsäure 1:10 enthielten. Die Reaktionsflüssigkeit nahm Braunfärbung an, in der Vorlage entstand eine reichliche Fällung von Hydrazon. Nach der Reaktionszeit zeigte die Flüssigkeit eine Zunahme des Verbrauchs an n_{10} -NaOH, die 0.3733 g gebildeter Ameisensäure entsprach. Um diese zu isolieren, wurde der Kolbeninhalt zur Entfernung von Methyl-glyoxal mit Dinitrophenylhydrazin gefällt, vom Niederschlag abfiltriert und nun mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat zeigte die Reduktion von ammoniakal. Silberlösung und Sublimat, nicht aber von Fehlingscher Lösung. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde es eingedampft und das entstandene Salz aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmp. lag bei 254—255° (unkorr.), wie der von Natriumformiat, mit dem das Salz auch in den Reaktionen identisch war. Beim Verreiben mit Bisulfat entstand der Geruch nach Ameisensäure.

Der Hydrazon-Niederschlag in der Vorlage wurde zur Vollendung der Reaktion noch 8 Stdn. auf 37° erwärmt und dann gewaschen. Er wog 2.13 g. Um etwas mitentstandenes Methyl-glyoxal-dinitrophenylosazon abzutrennen, wurde er aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 1.84 g Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 165°.

2 g Methyl-glyoxal sollten bei völliger hydrolytischer Spaltung 1.277 g Ameisensäure und 1.222 g Acetaldehyd liefern. Entstanden sind nach der Vermehrung der Acidität 0.3733 g Ameisensäure, woraus hervorgeht, daß nur 29.37% Methyl-glyoxal gespalten wurden. Diesem Anteil würden 0.3565 g Acetaldehyd bzw. 1.96 g Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon entsprechen. Gefunden wurden 2.13 g Rohprodukt und 1.84 g umkrystallisiertes Hydrazon, was also gute Übereinstimmung bedeutet. Beim 44-stdg. Kochen mit $n_{1/2}$ -H₂SO₄ wurde also Methyl-glyoxal zu etwa 30% in Ameisensäure und Acetaldehyd gespalten.

¹³⁾ Hill, Sawyer, Journ. Amer. chem. Soc. **20**, 171 [1898]; Hill, Sylvester, ebenda, **32**, 187 [1910].