

28. Heinz Ohle und Norbert Senger: Die Konstitution der Monoaceton-furtondisäuren.

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

(Eingegangen am 28. November 1935.)

Durch Oxydation von β -diaceton-fructose-1-schwefelsaurem Kalium mit KMnO_4 in neutraler Lösung haben Ohle und Neuscheller¹⁾ ein Trikaliumsalz der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_{11}\text{SK}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten, dem sie auf Grund der feichten Hydrolyse zu Aceton, H_2SO_4 , Methyl-glyoxal, Glykolsäure und CO_2 die Konstitution I zuschrieben. Einen analogen Stoff haben Ohle und Couticos²⁾ aus α -Diaceton-fructose-3-schwefelsäure und Ohle und Garcia y Gonzalez³⁾ aus Diaceton-glucosonsäure erhalten. Die diesen Stoffen zugrunde liegende Muttersubstanz wurde der Kürze halber als Furtondisäure bzw. Furtontrisäure bezeichnet. Da es nicht gelang, den Schwefelsäure-Rest aus den beiden erstgenannten Verbindungen zu entfernen, ohne das Gesamtmolekül zu zerstören, richteten wir unsere Bemühungen darauf, die freien Monoaceton-furtondisäuren auf einem anderen Wege zugänglich zu machen, um ihre Konstitution einwandfrei sicher zu stellen. Schon Ohle und Garcia hatten Versuche angestellt, durch Oxydation der β -Diaceton-fructose selbst zu definierten Produkten zu gelangen, jedoch ohne einen entscheidenden Erfolg. Wir haben diese Versuche nun wieder aufgenommen und die Konstitutionsfrage der β -Monoaceton-furtondisäure geklärt.

Im Interesse einer einfachen und kurzen Darstellung nehmen wir das wichtigste Resultat vorweg. Außer der seinerzeit angenommenen Formel I für die β -Monoaceton-*l*-furtondisäure-1-schwefelsäure wird den damaligen Versuchsergebnissen auch die Formel II gerecht, die wir aber nicht diskutiert hatten, weil wir unter dem Eindruck der glatten Oxydation der β -Diaceton-fructose zu Diacetonglucosonsäure und ähnlicher Beobachtungen in der Zucker-Chemie⁴⁾ die Annahme für berechtigt hielten, daß die Oxydation bevorzugt an den endständigen C-Atomen stattfindet, besonders wenn sie eine freie Hydroxylgruppe tragen oder den Angriffspunkt der Lactol-Sauerstoffbrücke bilden. Diese Auffassung hat sich als falsch erwiesen. Der α -Monoaceton-*l*-furtondisäure-1-schwefelsäure kommt die Konstitution II zu, der schwefelsäure-freien Muttersubstanz demgemäß Formel III. Die Furtondisäuren sind danach nicht Derivate der Dioxyacetyl-malonsäure, sondern der Dioxy-acetessigsäure. Eine Umlagerung während der Oxydation hat also nicht stattgefunden, vielmehr ist die C-Kette der Fructose zwischen den C-Atomen 4 und 5 aufoxydiert⁵⁾ worden. Dieses Resultat ergibt sich auf Grund der folgenden Befunde:

Ohle und Garcia hatten die Oxydation der β -Diaceton-fructose in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat-Mengen durchgeführt, die 6 und 9 Atomen Sauerstoff je Molekül Zucker entsprachen. Diese Dosierung

¹⁾ B. 62, 1651 [1929]. ²⁾ B. 63, 2912 [1930]. ³⁾ B. 64, 2804 [1931].

⁴⁾ vergl. Ohle u. Berend, B. 58, 2585 [1925]; Reichstein u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 17, 311, 753 [1934], 18, 790 [1935]. — Auch die zahlreichen Konstitutions-Aufklärungen methylierter Zucker durch Oxydation mit HNO_3 sprachen dafür.

⁵⁾ vergl. Angew. Chem. 48, 474 [1935].

mußte auf Grund der Oxydations-Kurve (vergl. Fig. 1) für die präparative Bearbeitung besonders günstig erscheinen. Die unbefriedigenden Ergebnisse dieser Autoren haben uns veranlaßt, den aufsteigenden Ast der Kurve systematisch durchzuarbeiten. Dabei fanden wir, daß bei Anwendung einer nur

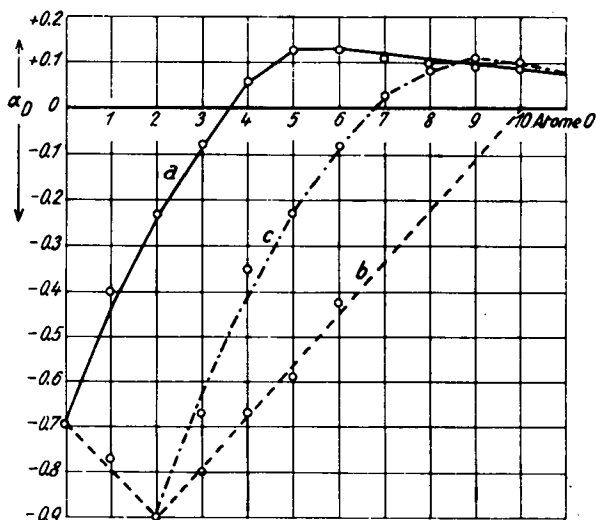


Fig. 1: Oxydationskurven der β -Diaceton-fructose.

Kurve a: β -Diaceton-fructose in neutraler Lösung.

Kurve b: β -Diaceton-fructose in alkalischer Lösung.

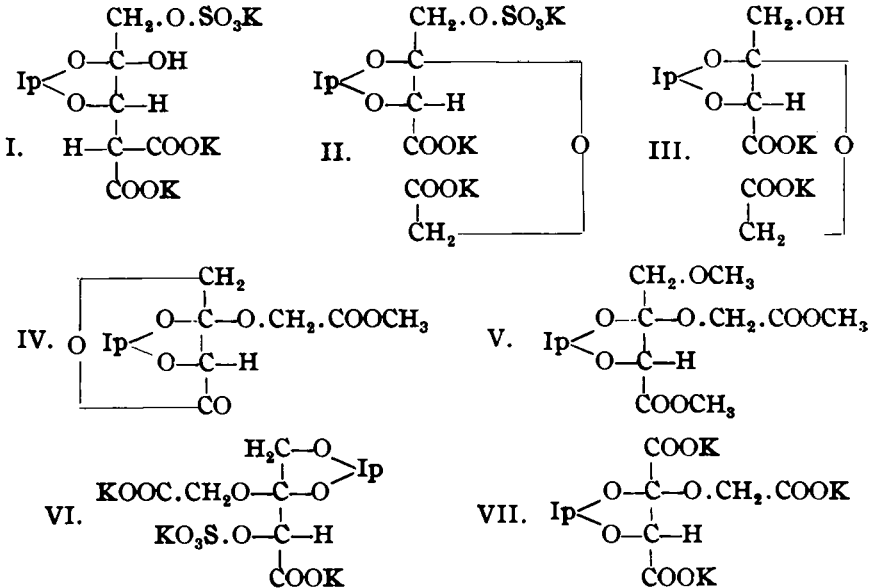
Kurve c: Diacetonoglucosonsaures Kalium in neutraler Lösung.

4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge KMnO_4 je Mol. β -Diaceton-fructose am leichtesten und in bester Ausbeute ein gut krystallisiertes Salz der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ isoliert werden kann. Die zugrunde liegende Säure gibt gut definierte Salze des Calciums, Bariums und Silbers. Sie zerfällt in der Wärme schnell und recht glatt im Sinne der Gleichung: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO} + \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH} + \text{CO}_2$, analog II und liefert bei der Veresterung mit Pyridin-*N*-sulfonsäure⁶⁾ in Pyridin in sehr guter Ausbeute das Trikaliumsalz der β -Monoaceton-*l*-furtondisäure-1-schwefelsäure (II). Sie ist mithin als die gesuchte Muttersubstanz von II,¹ also als β -Monoaceton-*l*-furtondisäure (III) aufzufassen.

Bei der Methylierung des Silbersalzes von III erhielten wir 2 Stoffe: Den krystallisierten Methylester eines Lactons $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (IV), der bei alkalischer Verseifung III regeneriert, und den Dimethylester der *l*-Methyl- β -monoaceton-*l*-furtondisäure $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (V), der durch verd. Kalilauge zum Dikaliumsalz der *l*-Methyl- β -monoaceton-*l*-furtondisäure verseift wird. Auch diese Säure zerfällt analog III in Aceton, CO_2 und Glykolsäure, aber das erwartete Methyl-dioxy-aceton konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

⁶⁾ vergl. Baumgarten, B. 59, 1169, 1976 [1926].

IV enthält ein aktives Wasserstoffatom, das uns bis zuletzt⁶⁾ für die früher vertretene Formulierung entsprechend I eingenommen hat. Wo dieses steht, muß noch offen bleiben. Im Gegensatz zu III spaltet IV bei der Hydrolyse mit Säuren viel schwerer CO₂ ab. Praktisch ohne CO₂-



Entwicklung verläuft die Spaltung mit siedender methylalkohol. HCl. Man erhält in einer Ausbeute von fast 90% d. Th. Oxy-tetransäure, die nach Dehydrierung mit Chinon und Kupplung mit *o*-Phenylendiamin als das von Ohle und Groß⁷⁾ beschriebene charakteristische Chinoxalin-Derivat C₁₆H₁₄O₂N₄ isoliert und identifiziert wurde. Die Entstehung der Oxy-tetransäure ist nur mit den Formeln III und IV vereinbar, nicht mit einer I analogen Struktur. Damit ist der experimentelle Ausgangspunkt für unsere Vorstellungen über die Ursache des leichten Zerfalls der Zucker bei der Glykolyse⁸⁾ zu Fall gebracht. Die von uns durchgeführten Reaktionen verlaufen nach einem ganz anderen Prinzip, ihre Analogie zu der 2. Gärungsgleichung ist lediglich formaler Natur. Sie können also weder als Beweis für — noch gegen — diese Vorstellungen herangezogen werden.

Für die α -Monoaceton-*l*-furfurondisäure-3-schwefelsäure von Ohle und Coutsicos kommt also höchstwahrscheinlich Formel VI in Frage. Ihre Muttersubstanz dürfte sich aus der α -Monoaceton-fructose oder geeigneter, in Stellung 3 substituierter Derivate durch Oxydation mit Bleitetraacetat nach Criegee darstellen lassen. Vielleicht ergibt sich dabei auch eine Möglichkeit, die Konfiguration des C-Atoms 2 in der α - und β -Diacetonfructose auf chemischem Wege zu bestimmen.

Die Ausbeute an III bei der neutralen Oxydation von β -Diacetonfructose ist gering. Etwa 33% der eingesetzten Substanz werden unver-

⁷⁾ B. 68, 2262 [1935].

⁸⁾ H. Ohle, Die Chemie der Mono-saccharide und der Glykolyse, S. 131ff.

ändert zurückgewonnen und etwa 12% d. Th. an III isoliert. Zweifellos haben sich noch größere Mengen gebildet, aber infolge der noch unvollkommenen Trennungs-Methode konnten sie nicht restlos erfaßt werden. Ein erheblicher Teil von III ist auch durch weitere Oxydation zerstört worden.

Um uns über das Verhalten von III gegen Permanganat bei neutraler und alkalischer Reaktion zu unterrichten, haben wir auch von dieser Substanz die Oxydations-Kurve aufgenommen (vergl. Fig. 2).

Wiederum tritt, wie bei der β -Diaceton-fructose (vergl. Fig. 1) der Einfluß des Alkalis deutlich in Erscheinung. Oxydiert man daher III in alkalischer Lösung mit 4 Äquiv. KMnO_4 , so sollte man die Entstehung der Monoaceton-furtontrisäure (VII) erwarten, doch geht schon aus der Lage des Kurven-Punktes und der von Ohle und Garcia angegebenen Drehung für diese Verbindung hervor, daß die Oxydation hier nicht so einheitlich verläuft wie bei der β -Diaceton-fructose. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß IV ein aktives Wasserstoffatom enthält, dessen Anwesenheit in III sich auch bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln durch eine leichtere Angreifbarkeit an dieser Stelle bemerkbar machen dürfte. Es ist uns daher nicht gelungen, das zweifellos in erheblicher Menge entstandene Trikaliumsalz der Monoaceton-furtontrisäure in reinem Zustand zu gewinnen.

Dagegen findet bei der Oxydation von III in neutraler Lösung eine Anreicherung der Monoaceton-furtontrisäure nicht statt, wie aus Kurve a der Fig. 2 ersichtlich ist. Aus diesem Befund geht deutlich hervor, daß bei der Oxydation der β -Diaceton-fructose, solange die Lösung annähernd neutral bleibt, III nicht in erheblichem Betrage am C-Atom 1 angegriffen wird, sondern durch primären Angriff an den noch vorhandenen C-H-Bindungen, besonders leicht an derjenigen, die das aktive H-Atom enthält, zerstört wird.

Die Bedingungen der präparativen Durchführung der Oxydation sind nun nicht ganz dieselben wie bei der Aufnahme der Oxydationskurven. Diese wurden bei viel geringerer Konzentration ermittelt, wobei die Reaktions-Flüssigkeit sich nicht erheblich erwärmte. Bei der präparativen Bearbeitung trat dagegen infolge der wesentlich höheren Konzentration der Reaktions-Teilnehmer eine Temperatur-Steigerung bis auf etwa 80° ein, wobei die Flüssigkeit durch Abgabe von CO_2 carbonat-alkalisch wurde. Diesem Umstand ist es offenbar zuzuschreiben, daß bei den präparativen Arbeiten der Angriff am C-Atom 1 in erhöhtem Maße erfolgte. So wurden etwa 2% d. Th. an Diaceton-glucosonsäure nachgewiesen. Ferner deutet der stark erhöhte Kaliumgehalt der Mutterlaugen-Produkte von III, sowie ihre Fällbarkeit mit basischem Bleiacetat darauf hin, daß große Mengen Monoaceton-furtontrisäure entstanden sind.

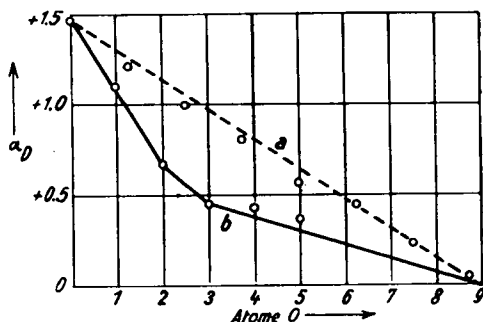


Fig. 2: Oxydationskurven des Dikaliumsalzes der β -Monoaceton-l-furtondisäure.

Kurve a: in alkalischer Lösung.
Kurve b: in neutraler Lösung.

Bei der Oxydation von β -Diaceton-fructose-1-schwefelsäure, die stets bei etwa 95° und mit noch größeren Mengen Permanganat (6.5 statt 4 Atome O) ausgeführt worden war, haben Ohle und Neuscheller die Bildung von nur 15% SO_4 -Ionen festgestellt. Es können also maximal nur 15% der oxydierten Substanz am C-Atom 1 primär angegriffen worden sein im Sinne der Gleichung: $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3' + 2\text{O} + 2\text{OH}' = \text{R} \cdot \text{COO}' + \text{SO}_4'' + \text{H}_2\text{O}$. Der nach dieser Gleichung umgesetzte Anteil des Ausgangsmaterials ist aber sicher viel kleiner als 15%, denn die SO_4 -Ionen können sich auch auf andern Reaktions-Wegen bilden, zum Beispiel durch primären Angriff des Oxydationsmittels an den C-H-Bindungen der C-Atome 3 oder 6 oder durch restlose Zerstörung von II.

Wie ziehen daraus folgende Schlüsse: 1) Die β -Diaceton-fructose kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen oxydiert werden, die im wesentlichen durch die H-Ionen- bzw. OH-Ionen-Konzentration bestimmt werden. 2) In alkalischer Lösung greift das Oxydationsmittel fast ausschließlich zuerst an der O-H-Bindung der primären Carbinolgruppe an, offenbar in der Weise, daß die durch das Alkali in erhöhtem Maße vorhandenen Alkoholat-Ionen durch die MnO_4 -Ionen entladen, und die dadurch gebildeten Radikale zu den Ionen der Diaceton-glucosonsäure weiter oxydiert werden. 3) Bei neutraler Reaktion findet der Angriff des Oxydationsmittels bevorzugt an den C-H-Bindungen statt, und zwar nicht an den C-H-Bindungen der primären Carbinolgruppe, sondern an den C-H-Bindungen der verätherten Carbinolgruppen. 4) Daß die C-H-Bindungen verätheter sekundärer Carbinolgruppen leichter angegriffen werden als die verätheter primärer Carbinolgruppen, wird durch unsere Beobachtungen noch nicht bewiesen, aber wahrscheinlich gemacht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung der zur Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Mittel.

Beschreibung der Versuche.

Oxydations-Kurven der β -Diaceton-fructose (Fig. 1).

Je 0.520 g β -Diaceton-fructose (= 0.002 Mol) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen n - KMnO_4 versetzt. In einer zweiten Versuchsreihe wurden außerdem je 4 ccm n - KOH zugefügt. Die Filtrate wurden nach Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure im Vakuum auf 50 ccm eingengt und im 2-dm-Rohr polarisiert.

Atome O	α_D^{20} Neutral (Kurve a)	α_D^{20} alkalisch (Kurve b)
0	—0.69	—0.69
1	—0.40	—0.77
2	—0.23	—0.90
3	—0.08	—0.80
4	+0.06	—0.67
5	+0.13	—0.59
6	+0.13	—0.42
7	+0.11	
8	+0.10	
9	+0.09	
10	+0.09	

Das Minimum der Kurve b entspricht dem Drehungswert für diaceton-glucosonsaures Kalium. Die Werte für die Kurve c, welche die Oxydation des diaceton-glucosonsauren Kaliums in neutraler Lösung darstellt, sind aus den Daten von Ohle und Garcia durch Umrechnung auf die gleichen Konzentrations-Verhältnisse gewonnen.

Darstellung des Kaliumsalzes der β -Monoaceton-*l*-furtondisäure.

In eine Lösung von 520 g reiner β -Diaceton-fructose (aus Wasser umkrystallisiert) in 8 l Wasser wurden unter Turbinieren 843 g KMnO_4 (= 4 Atome O) in kleinen Portionen innerhalb von 45 Min. eingetragen. Danach stieg die Temperatur erst langsam, dann schneller, bis auf etwa 80° an. Nach beendeter Reaktion wurde abgesaugt, das MnO_2 reichlich mit heißem Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser mit verd. H_2SO_4 neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Das Eindampfen mußte besonders gegen Ende der Operation wiederholt unterbrochen werden, um ausgefallenes K_2SO_4 und Ausgangsmaterial abzufiltrieren und das Filtrat nachzuneutralisieren. Nach Einengen auf etwa 200 ccm war der Sirup sulfatfrei. Er wurde dann bis zur glas-artigen Konsistenz weiter entwässert und mit der doppelten Menge absol. Methanol verrieben, wobei er meist völlig in Lösung ging und nach mehr oder weniger langem Stehen bei 20° 50—75 g monoaceton-furtondisaures Kalium mit $[\alpha]_D^{20} = +50^\circ$ abschied. Zur Reinigung wurde das Salz in einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge kochendem 90-proz. Methylalkohol gelöst, nach Eindampfen der filtrierten Lösung im Vakuum mit wenig Wasser aufgenommen und bei etwa 40° im Exsiccator langsam eingedunstet. Innerhalb von einigen Tagen schied sich das K-Salz in großen Krystallen als Monohydrat ab. $[\alpha]_D^{18} = +53.2^\circ$ (Wasser; $c = 3.254$).

0.7651 g Sbst. (bei 20° im Exsiccator getrocknet): 0.0395 g H_2O (100°, 20 mm, P_2O_5). — 0.1298 g Sbst.: 0.1491 g CO_2 , 0.0485 g H_2O . — 0.2789 g Sbst.: 0.1409 g K_2SO_4 .
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ (344.3). Ber. C 31.37, H 4.10, K 22.71, H_2O 5.23.
 Gef. „ 31.33, „ 4.18, „ 22.67, „ 5.19.

Das Silbersalz fällt aus der konz. wäßrigen Lösung des K-Salzes mit Silbernitrat bei 0° und färbt sich in feuchtem Zustand bald schwarz. Es enthält 1 Mol. Wasser.

0.6532 g Sbst.: 0.0242 g H_2O (100°, 20 mm, P_2O_5). — 0.2813 g Sbst.: 11.7 ccm 0.1-n. $(\text{NH}_4)\text{SCN}$.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ (481.9). Ber. H_2O 3.74, Ag 44.78. Gef. H_2O 3.71, Ag 44.87.

Das Bariumsalz wurde durch Fällung mit Bariumchlorid in der Hitze erhalten und enthält 1.5 Mol. Wasser, die bereits im Exsiccator langsam abgegeben wurden.

0.8677 g Sbst.: 0.0572 g H_2O (100°, 20 mm, P_2O_5). — 0.5798 g Sbst. (getrocknet): 0.3508 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Ba}$ (385.5). Ber. Ba 35.64, 1.5 H_2O 6.55. Gef. Ba 35.60, 1.5 H_2O 6.59.
 Löslichkeit in Wasser bei 22° etwa 1:25.

Das in gleicher Weise bereitete Calciumsalz krystallisierte mit $6\text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft jedoch nur 1.5 H_2O wieder auf. Löslichkeit des Hexahydrats bei 22° etwa 1:17.

1.7247 g Sbst.: 0.4742 g H_2O (100°, 20 mm, P_2O_5). — 0.2771 g Sbst. (getrocknet): nehmen auf 0.0264 g H_2O . — 0.3551 g Sbst. (getrocknet): 0.1659 g CaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Ca}$ (288.2). Ber. Ca 13.91, 6 H_2O 27.27, 1.5 H_2O 9.38.

Gef. „ 13.75, „ 27.50, „ 9.53.

In den alkohol. Mutterlaugen vom monoaceton-furtondisauren Kalium blieben stets erhebliche Mengen optisch aktiver Stoffe gelöst. Auf Zusatz

von Äther oder sehr viel Äthanol fiel ein voluminöser Niederschlag, der sehr hygroskopisch war und sich nur unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit ab-saugen ließ, ohne zu verschmieren. Die bei 100°/20 mm getrocknete Substanz zeigte $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$ und enthielt 27% K., ber. für wasser-freies Trikalium-salz der Monoaceton-furtontrisäure 31.0%. Ohle und Garcia gaben für die Drehung des Monohydrates $[\alpha]_D = +10.4^\circ$ an.

Zum Nachweis von Diaceton-glucosonsäure wurden 8 g dieses Rückstandes ($\frac{1}{10}$ des Rückstandes von einem Oxydations-Ansatz von 260 g β -Diaceton-fructose) in wenig Wasser gelöst, mit 25 ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ versetzt und wiederholt ausgeäthert. Der durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewonnene Rückstand wurde mit 25 ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ bei 40° bis zur Drehungs-Konstanz aufbewahrt, die Schwefelsäure mit Baryt entfernt, das Filtrat mit KOH neutralisiert, im Vakuum stark eingeengt und vorsichtig mit Methanol gefällt. Wir erhielten 0.4 g glucosonsaures Kalium mit $[\alpha]_D^{19} = -73.6^\circ$, entsprechend 5.2 g diaceton-glucosonsaurem Kalium im Gesamt-rückstand.

Hydrolytische Spaltung der β -Monoaceton-*l*-furtondisäure.

In 90-proz. Essigsäure wurde bei 20° auch nach 24 Stdn. keine merkliche Änderung der Drehung wahrgenommen. Bei 40° war dieselbe Lösung aber bereits in 48 Stdn. optisch inaktiv. In $n\text{-HCl}$ oder $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ tritt auch bei 20° ein rascher Zerfall ein unter starker CO_2 -Entwicklung. Die Lösung riecht nach der Spaltung süßlich, wie nach Acetol oder Acetoin und reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte stark, entfärbt aber nur sehr wenig Jod: 1.720 g Sbst.: 1.87 ccm 0.1- n .Jod.

Zur quantitativen Bestimmung der Bruchstücke wurde die Hydrolyse mit siedender verd. H_2SO_4 vorgenommen; sie ist dann in wenigen Minuten beendet.

CO_2 -Bestimm.: 0.9578 g Sbst.: 5.22 ccm $n\text{-HCl} = 0.1148$ g $\text{CO}_2 = 0.94$ Mol. CO_2 .

Glykolsäure-Bestimm.: 0.9121 g Sbst.: 0.6100 g bas. Pb-Glykolat = 0.75 Mol. Glykolsäure.

Methyl-glyoxal-Bestimm.: 1.720 g Sbst.: 1.305 g Methyl-glyoxal-Dimedon vom Schmp. 163° = 0.78 Mol. Methyl-glyoxal.

Das Methylglyoxal wurde auch als Di-phenylhydrazon isoliert.

Trikaliumsalz der β -Monoaceton-*l*-furtondisäure-1-schwefel-säure.

5 g Monoaceton-furtondisaures Kalium wurden nach Entwässern bei 100°/20 mm mit 2.57 g Pyridin-Sulfat, 8 g Pyridin-*N*-sulfonsäure und 100 g absol. Pyridin 3 Tage auf der Maschine geschüttelt. Das Reaktionsgemisch gossen wir in einen Überschuß von 2- n . KOH, destillierten unter zeitweiligem Nachgeben von Wasser das Pyridin im Vakuum ab, neutralisierten mit verd. H_2SO_4 , fällten das K_2SO_4 mit Methanol, dampften im Vakuum ein und reinigten den Rückstand durch Lösen in wenig Wasser (10 ccm) und vorsichtigen Zusatz von Methanol. Beim Animpfen krystallisierte das Trikaliumsalz in einer Ausbeute von 5.2g = 81% d. Th. mit 2 Mol. Krystall-

wasser, $[\alpha]_D^{20} = + 30.45^0$ (Wasser; $c = 1.248$), das in jeder Beziehung mit den von Ohle und Neuscheller beschriebenen Präparaten identisch war.

0.8289 g Sbst.: 0.0615 g H_2O (100°, 20 mm). — 0.2633 g Sbst. (trocken): 0.1446 g $BaSO_4$. — 0.2110 g Sbst. (trocken): 0.1256 g K_2SO_4 .

$C_4H_{11}O_{11}SK_3$ (444.5). Ber. S 7.21, K 26.40, $2H_2O$ 7.49.

Gef. „ 7.54, „ 26.71, „ 7.42.

Oxydations-Kurven der β -Monoaceton-*l*-furtondisäure.

Je 0.002 Mol. Dikaliumsalz in 10 ccm Wasser wurden mit steigenden Mengen Permanganat, ausgedrückt in Atomen O, versetzt. In der alkalischen Oxydations-Reihe wurden außerdem je 4 ccm *n*-KOH zugefügt. Die Drehung wurde nach Filtration, Neutralisieren und Einengen auf 50 ccm im 2-dm-Rohr bestimmt.

a) neutrale Lösung		b) alkalische Lösung	
Atome O	α_D^{20}	Atome O	α_D^{20}
0	+ 1.47	0	+ 1.47
1.25	+ 1.22	1	+ 1.11
2.5	+ 0.98	2	+ 0.66
3.75	+ 0.80	3	+ 0.46
5.0	+ 0.57	4	+ 0.44
6.25	+ 0.46	5	+ 0.37
7.5	+ 0.23		
8.75	+ 0.05		

Die Oxydation des Dikaliumsalzes in alkalischer Lösung wurde mit 5 g Substanz, 2 Mol. Alkali und 4 Äquiv. $KMnO_4$ durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Oxydation der β -Diaceton-fructose. Die Oxydation verlief viel schneller als in neutraler Lösung. Die nach dem Abtrennen des K_2SO_4 zurückbleibende amorphe, sehr hygroskopische Masse wies einen Kaliumgehalt von 28.3% (nach Trocknen bei 130°, 20 mm) auf (ber. für Trikaliumsalz 31%) und zeigte $[\alpha]_D^{20} = + 22.3^0$ (Wasser; $c = 3.005$). Durch wiederholtes Lösen in wenig Methanol und Fällen mit Äthanol nach der Angabe von Ohle und Garcia ließ sich die Drehung nicht wesentlich erniedrigen. Der tiefste erreichbare Wert betrug + 19.4°. Wahrscheinlich liegt ein schwer trennbares Gemisch von Di- und Tri-Kaliumsalz III und VII vor. Mit basischem Bleiacetat fiel ein feinkörniger, nicht deutlich kristallisierter Niederschlag der Zusammensetzung $C_6H_9O_9 (Pb.OH)_3 + 2H_2O$, der bei 100°, 20 mm sein Krystallwasser abgab, während Ohle und Garcia ihr basisches Bleisalz der Monoaceton-furtontrisäure in mikroskopischen Nadeln erhalten hatten, die bei 100°, 20 mm noch 1 Mol. Wasser zurückhielten. Zur eindeutigen Identifizierung wird man andere Derivate der Monoaceton-furtontrisäure heranziehen müssen.

Methylierung der β -Monoaceton-*l*-furtondisäure.

Die Methylierung wurde durch 48-stdg. Kochen des getrockneten Silber-salzes mit etwa der 7-fachen Menge Jodmethyl und unter Zusatz der halben Menge Silberoxyd vorgenommen. Nach 24 Stdn. wurde nochmals die gleiche Menge Silberoxyd zugegeben. Wir erhielten zunächst einen Sirup mit etwa 23% OCH_3 , der sich durch wiederholte Fraktionierung bei etwa

1 mm Druck in 2 Anteile mit 16% und 27% OCH_3 zerlegen ließ. Die 2. Fraktion mit dem geringeren OCH_3 -Gehalt krystallisierte nach einigen Wochen spontan. Dadurch wurde bei den späteren Methylierungen eine recht glatte Trennung der beiden Bestandteile ermöglicht. Mitunter konnten wir bei der ersten Destillation des Roh-Gemisches bei guter Kühlung wenige Milligramme eines in langen Nadeln erstarrenden Vorlaufs isolieren, die bei 55—56° schmolzen, optisch inaktiv waren und 51.45% OCH_3 enthielten. Wahrscheinlich handelt es sich um das Methyl-lactolid des Methyl-dioxy-acetons, für das H. O. L. Fischer⁹⁾ den Schmp. 59.5° angibt, und dessen Bildung durch eine geringfügige Zersetzung der Furtondisäure ohne weiteres verständlich ist. Zu einer sicheren Identifizierung reichte jedoch die Menge nicht aus.

β -Monoaceton-*l*-furtondisäure-methylester-lacton (IV).

23 g Ag-Salz gaben 10 g rohes Methylkörper-Gemisch. Dieses wurde zunächst, ohne zu fraktionieren, im Hochvakuum destilliert; es ging bei 0.1 mm und einer Bad-Temp. von 140° als farbloser Sirup über. Seine Lösung in einem Gemisch von Benzol und Benzin (1:2) schied auf Animpfen die Hauptmenge der Ester-lactons aus. Nach Umlösen aus wenig Toluol war die Substanz analysen-rein und schmolz bei 89.5°. $[\alpha]_D^{22} = +56.6^\circ$ (Methanol; $c = 2.030$); $n_D^{20} = +64.2^\circ$ (Benzol; $c = 2.880$).

0.1230 g Sbst.: 0.2189 g CO_2 , 0.0656 g H_2O . — 0.0281 g Sbst.: 6.75 ccm 0.1-n. Thio-sulfat. — 0.1522 g Sbst. in 13.185 g Benzol: $\Delta = 0.263^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$. Ber. C 48.76, H 5.73, OCH_3 12.60, Mol.-Gew. 246.1.
Gef. „ 48.54, „ 5.97, „ 12.42, „ 226.

Das Ester-lacton ist in den organischen Lösungsmitteln meist schon in der Kälte gut löslich, nur nicht in Benzin, ebenfalls nicht in Wasser. Bei der Verseifung mit 2 Mol. KOH in 80-proz. Methanol lieferte es mit 86% Ausbeute das Dikaliumsalz zurück. Das Alkali wurde zu der siedenden Lösung in kleinen Portionen gegeben (Indicator Phenol-phthalein). Dabei zeigte sich, daß die Hälfte des Alkalis sehr rasch verbraucht wird, offenbar unter Aufspaltung des Lactonringes, während das 2. Mol. KOH viel langsamer reagiert und zur Abspaltung des Methylalkohols verwendet wird. Das Ester-lacton wurde durch weitere Behandlung mit CH_3J und Ag_2O nicht verändert. Ebenso wenig reagierte es mit Natrium in absol. Äther oder bei der Acetylierung in Pyridin.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewitinoff mit einer Lösung des Ester-lactons in absol. Pyridin ergab folgende Werte: 0.2252 g Sbst.: 28.4 ccm CH_4 (21°, 736 mm) = 1.25 H. — 0.2830 g Sbst.: 28.6 ccm CH_4 (20°, 746 mm) = 1.02 H. — 0.2981 g Sbst.: 36.2 ccm CH_4 (21°, 736 mm) = 1.20 H.

Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen und mit denselben Reagenzien β -Diaceton-fructose geprüft:

0.2464 g Sbst.: 28.8 ccm CH_4 (16°, 736 mm) = 1.24 H. — 0.2930 g Sbst.: 24.0 ccm CH_4 (20°, 746 mm) = 0.87 H. — 0.2286 g Sbst.: 22.4 ccm CH_4 (22°, 740 mm) = 1.03 H.

Blindversuche ohne Substanz ergaben nur 2—3 ccm Gas.

⁹⁾ B. 65, 351 [1932].

Abbau des Ester-lactons mit methylalkohol. Salzsäure.

0.3962 g Ester-lacton wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 10 ccm *n*-HCl versetzt. Bei 20° änderte sich die Drehung dieser Lösung nur sehr langsam. Bei 40° ging die Drehung in 24 Stdn. von + 1.7° auf + 0.31° zurück. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten dann 1.3 ccm *n*/₁₀-Jod, entsprechend der Bildung von etwa 20% Oxy-tetronsäure. Eine merkliche CO₂-Entwicklung wurde dabei nicht beobachtet. Daher wurden 0.5422 g Ester-lacton (= 0.0022 Mol.) unter gleichzeitiger Bestimmung der entwickelten CO₂ mit 25 ccm 0.7-*n*.methylalkohol. HCl 1.5 Stdn. auf 70° erhitzt: Gef. 2.04 ccm *n*/₁₀-HCl = 4.6% CO₂ d. Th.

Die entwickelte Kohlensäure wurde durch einen schwachen Luftstrom in Barytlaug übergetrieben und titrimetrisch bestimmt. Die Reaktionslösung war nach Auffüllen auf 50 ccm optisch inaktiv. Die saure Flüssigkeit änderte ihre Farbe auf Zusatz von FeCl₃-Lösung nicht, färbte sich aber beim Abstumpfen der Lösung mit NH₃ intensiv violett. 5 ccm der Lösung verbrauchten nach Verdünnen mit 10 ccm Wasser 3.5 ccm *n*/₁₀-Jod entsprechend 87.5% d. Th. an Oxy-tetronsäure.

Die restlichen 45 ccm der Lösung wurden mit verd. Ammoniak gegen Kongo neutralisiert, mit 0.002 Mol. Chinon versetzt und nach 2 Stdn. mit 0.004 Mol. *o*-Phenylendiamin. Nach kurzer Zeit fielen 0.3396 g = 66% d. Th. feiner, gelber Nadeln des Kondensationsproduktes aus, das nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol bei 166.5—167.5° schmolz und mit dem von Ohle und Groß beschriebenen Oxy-chinoxalin-Derivat C₁₈H₁₄O₂N₄ nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisch war.

2.644 mg Sbst.: 0.439 ccm N (25°, 753 mm).

C₁₈H₁₄O₂N₄ (294.1). Ber. N 19.05. Gef. N 18.84.

Auch das aus unserem Präparat bereitete Triacetat vom Schmp. 180° erwies sich mit dem Triacetat von Ohle und Groß nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als identisch.

1-Methyl-β-monoaceton-*l*-fурtondisäure-dimethylester.

Die Benzol-Benzin-Mutterlaugen des Ester-lactons wurden eingedampft und der Sirup im Hochvakuum bei 0.05 mm und 140° Badtemperatur fraktioniert. ²/₃ der Substanz wurden als erste Fraktion aufgefangen und erwiesen sich als fast reiner Dimethylester. Aus dem restlichen Drittel ließ sich durch Behandlung mit Benzol-Benzin auf Animpfen noch eine geringe Menge Ester-lacton abscheiden. Der Dimethylester krystallisierte bisher nicht. [α]_D²⁰ = + 33.8° (Methanol; c = 2.220).

0.1460 g Sbst.: 0.2623 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.0344 g Sbst.: 21.43 ccm *n*/₁₀-Thio-sulfat.

C₁₂H₁₀O₅ (292.2). Ber. C 49.29, H 6.90, OCH₃ 31.86.

Gef. „ 49.00, „ 6.72, „ 32.21.

Dikaliumsalz der 1-Methyl-β-monoaceton-*l*-fурtondisäure. Zu einer Lösung von 2.786 g des Dimethylesters in 100 ccm 80-proz. Methanol tropften wir 2 Mol. *n*-KOH. Das Alkali wurde von Anfang an sehr langsam verbraucht, im Gegensatz zur Verseifung des Ester-lactons. Nach 2 Stdn. war die Lösung neutral. Nach Entfärbung mit Tierkohle und Eindampfen des Filtrats im Vakuum wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgelöst und die Lösung im Exsiccator bei 40° langsam eingedunstet. Dabei

schieden sich 0.8 g analysenreines Dikaliumsalz mit $[\alpha]_D^{25} = +45.85^\circ$ (Wasser; $c = 1.876$) aus. Aus den Mutterlaugen wurden auf Zusatz von Methanol noch 1.25 g desselben Salzes mit $[\alpha]_D^{25} = +44.7^\circ$ erhalten. Das Salz enthielt kein Krystallwasser.

0.1876 g Sbst.: 0.0964 g K_2SO_4 . — 0.0282 g Sbst.: 4.96 ccm n_{10} -Thiosulfat.

$C_{10}H_{14}O_8K_2$ (340.3). Ber. K 22.98, OCH_3 9.12.

Gef. „ 23.06, „ 9.09.

Die 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure gab ebenfalls ein in Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz.

Bei der Hydrolyse mit siedender n - H_2SO_4 gaben 1.2478 g Sbst. 0.1520 g $CO_2 = 94.2\%$ d. Th. für 1 Mol. CO_2 . Ferner lieferte die Spaltung von 0.9221 g Sbst. 0.5816 g basisches Bleiglykolat = 69.6% d. Th. für 1 Mol. Glykolsäure.

Beim Versuch, in der Spaltungs-Flüssigkeit das erwartete Monomethyl-dioxy-aceton mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin nachzuweisen, entstand nur in sehr geringer Ausbeute eine schlecht definierte, rote Substanz, die unscharf bei 220° schmolz und 2.37% Methoxyl enthielt. Für eine weitere Reinigung reichte das Material nicht aus.

29. Rudolf Pummerer, Georg Matthäus und L. Socias-Viñals: Über den Nachweis von Methyl-glyoxal und die Ozon-Spaltung des Kautschuks (17. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 2. Dezember 1935.)

1) Einleitung.

Seit den Arbeiten von Harries spielt die Frage, ob bei der Ozon-Spaltung des Kautschuks Methyl-glyoxal entsteht, für die Konstitutions-Aufklärung dieses Kohlenwasserstoffs eine große Rolle. Da Harries kein Methyl-glyoxal fand, nahm er die ringförmige Bindung der Isopenten-Reste $-CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2-$ an und die Abwesenheit einer endständigen Gruppe $-CH : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$, die Methyl-glyoxal liefern müßte. Mit der Wahrscheinlichkeit, daß doch eine offene, sehr lange Kette im Kautschuk-Molekül vorliegt, erhob sich erneut die Notwendigkeit auf Methyl-glyoxal bei der Ozon-Spaltung zu fahnden, und zwar auch auf unter Umständen entstehende ganz kleine Mengen, da ja die Kettenlänge sehr groß sein konnte. Aus der Ausbeute an Methyl-glyoxal konnte man gegebenenfalls, wenn keine Nebenreaktion mitspielte, Rückschlüsse auf die Kettenlänge ziehen. Wenn z. B. 0.1% des Kohlenstoff-Skeletts bei der Spaltung als Methyl-glyoxal auftreten würde, so könnte man von den 3 Kohlenstoff-Atomen auf eine 1000-mal so große Kettenlänge, also auf 3000 C-Atome oder 600 Isopren-Bausteine, schließen. Diese Untersuchung haben wir zum Abschluß unserer früheren Arbeiten über die Ozon-Spaltung von Kautschuk unternommen, die uns etwa 90% d. Th. an Spaltstücken der Lävulinaldehyd(säure)-Reihe gebracht hatten.