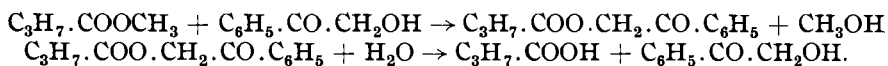


96. Wolfgang Langenbeck und Fritz Baehren: Über organische Katalysatoren, XIII. Mittel.¹⁾: Esterase-Modelle (III).

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

(Eingegangen am 22. Januar 1936.)

Über die Beschleunigung der Ester-Verseifung bei Gegenwart von reaktionsfähigen Alkoholen hat der eine von uns mit J. Balthes²⁾ zwei Mitteilungen veröffentlicht. Nach diesen Untersuchungen besteht die Katalyse aus zwei Teilreaktionen. Zuerst findet eine Umesterung zwischen dem Ester und dem aktiven Alkohol statt, dann wird der neue Ester durch Wasser schnell hydrolysiert. Als Substrat diente vor allem Buttersäure-methylester, als Katalysatoren Glykolsäure-anilid und Benzoyl-carbinol, z. B.:



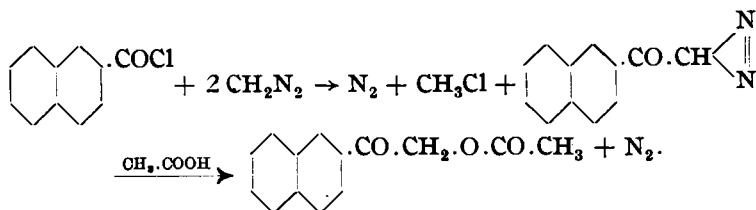
Wir haben früher die Verseifungs-Geschwindigkeit durch Titration mit $n_{/10}$ -Barytlauge nach der Methode von Knaffl-Lenz gemessen. Dabei ließ es sich nicht vermeiden, daß mit jedem Tropfen Lauge ein gewisser p_{H} -Sprung auftrat. Wenn auch bei gleichmäßiger Arbeitsweise recht gut übereinstimmende Werte erzielt wurden, so war es doch erwünscht, ein genaueres Verfahren auszuarbeiten. Bei der Messung der enzymatischen Ester-Spaltung vermeidet man allzu starke Schwankungen, indem man $n_{/100}$ -Lauge und ein möglichst großes Flüssigkeitsvolumen anwendet. Wegen der verhältnismäßig geringen Aktivität unserer Katalysatoren sind wir aber gezwungen, mit kleinen Volumina zu arbeiten, wenn wir große Katalysatormengen umgehen wollen. Läßt man nun die Kapillare der Mikrobürette in die Flüssigkeit eintauchen und sorgt dafür, daß die Lauge sehr langsam ausfließt, so gelingt es leicht, minimale Bruchteile eines Tropfens in die Lösung gelangen zu lassen. Bei einiger Übung kann man auf diese Weise eine fast konstante Färbung des Indikators aufrecht erhalten. Das Verfahren ist wahrscheinlich auch als Mikromethode für enzymatische Messungen brauchbar. Die früheren Ergebnisse konnten unter den neuen Bedingungen im wesentlichen bestätigt werden. Nur fanden wir die Beschleunigungen allgemein etwas kleiner.

Ferner haben wir ein allgemeines Verfahren ausgearbeitet, um kompliziertere und empfindliche Abkömmlinge des Benzoyl-carbinols darzustellen. Für die Durchführung der systematischen Aktivierung von organischen Katalysatoren ist es unbedingt erforderlich, synthetische Methoden aufzusuchen, die für alle Derivate bequem anwendbar sind. So haben wir bei den Carboxylase-Modellen stets die Umsetzung aromatischer Amine mit Mesoxal-ester benutzt. Für die Synthese von Esterase-Modellen vom Typus des Benzoyl-carbinols hat sich die Reaktion von Carbonsäurechloriden mit Diazomethan bewährt. Dabei entstehen Diazo-ketone³⁾, die beim Erhitzen mit Eisessig unter Stickstoff-Entwicklung in die Essigsäure-Ester der gesuchten Oxy-ketone übergehen, z. B.:

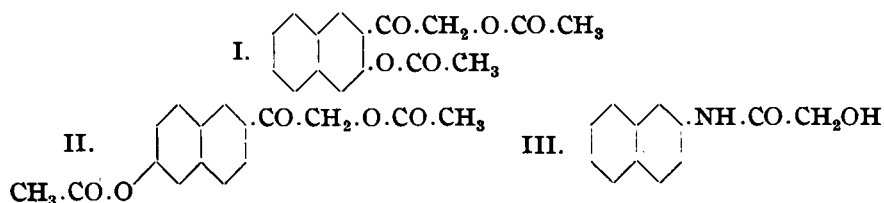
¹⁾ XII. Mittel., B. 69, 248 [1936].

²⁾ B. 67, 387, 1204 [1934].

³⁾ Literatur bei N. A. Preobrashenski u. M. J. Kabatschnik, B. 66, 1541 [1933].



Das Verfahren bietet den Vorteil, daß es unter milden Bedingungen durchführbar ist. Auch die Acetylverbindungen lassen sich sehr leicht verseifen. Überdies erhält man beim Zersetzen der Diazo-ketone mit verdünnter Essigsäure unmittelbar die freien Carbinole. Während die einfachen Abkömmlinge des Benzoyl-carbinols am besten durch längeres Kochen der Halogen-ketone mit Wasser dargestellt werden⁴⁾, ist für empfindlichere Derivate nur die Darstellung mit Diazomethan zu verwenden. Dazu kommt, daß Substitutionsprodukte der aromatischen Carbonsäuren meist recht leicht zugänglich sind. Die Synthese von substituierten Oxy-ketonen wird dadurch sehr erleichtert. Bisher haben wir nach dieser Methode das 3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat (I) und das 6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat (II) dargestellt.



Um zu prüfen, ob unsere Ansicht von dem Mechanismus der Katalyse richtig ist, haben wir quantitativ untersucht, ob die Ester des Benzoyl-carbinols und seiner Derivate wirklich rascher verseift werden, als die Ester anderer Alkohole. Das ist in weit stärkerem Maße der Fall, als wir ursprünglich erwartet hatten. Bei der Titration in 90-proz. Pyridin bei konstantem p_{H} zeigte sich, daß Benzoyl-carbinol-acetat 200-mal so rasch hydrolysiert wird, wie Methylbutyrat. Beim Naphthoyl-(2)-carbinol-acetat fanden wir die 270-fache, beim 6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat sogar mehr als die 1000-fache Verseifungs-Geschwindigkeit. Das wichtige Ergebnis dieser Messungen ist also, daß man durch einfache Substitutionen in der alkoholischen Komponente eines Esters dessen Verseifungs-Geschwindigkeit ganz außerordentlich steigern kann. Für die Katalyse folgt ferner daraus, daß die Wirkung der Oxy-ketone auf der hohen Verseifungs-Geschwindigkeit ihrer Ester beruht. Da aber die katalytische Wirkung weit hinter der Reaktionsfähigkeit ihrer Ester zurückbleibt, muß die erste Teilreaktion der Katalyse, nämlich die Umesterung zwischen Methylbutyrat und Katalysator, die langsamere und geschwindigkeitsbestimmende sein.

⁴⁾ W. Langenbeck u. J. Baltes, B. **67**, 1208 [1934]; R. Weidenhagen, B. **68**, 1953, [1935].

So erklärt sich auch, warum unsere Katalysen am günstigsten im heterogenen System verlaufen, bei Gegenwart von überschüssigem ungelöstem Ester. Wahrscheinlich findet die Umesterung zur Hauptsache in der Ester-Phase statt⁵⁾, wo sie durch die hohe Konzentration des Esters besonders begünstigt ist. Das folgt auch daraus, daß die in Wasser schwer löslichen Katalysatoren, die fast vollständig in der Ester-Phase gelöst bleiben, zum Teil aktiver sind, als die leicht wasser-löslichen. Die dringendste Aufgabe ist es also, durch Substitution im Katalysator-Molekül die Umesterung so zu beschleunigen, daß man auch bei geringer Ester- und Katalysator-Konzentration starke katalytische Wirkungen erhält.

Eine kleine Aktivierung der ersten Teilreaktion haben wir schon jetzt erzielt. Naphthoyl-(2)-carbinol ist etwa 1.5-mal so wirksam wie Benzoyl-carbinol. Die Acetoxy-Derivate I und II ließen sich leider bisher katalytisch nicht messen. Sie gaben mit Barytlauge stark gelbe Produkte, so daß die Indikatorfarbe nicht mehr zu erkennen war. Überraschend ist aber, daß auch die Katalysatoren vom Typus des Glykolsäure-anilids sich durch Substitution im aromatischen Kern aktivieren lassen. Glykolsäure-2-naphthylamid (III) ist etwa 3-mal so aktiv wie Glykolsäure-anilid.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Katalysatoren.

Glykolsäure-anilid nach C. A. Bischoff und P. Walden⁶⁾, Schmp. 97°.

Glykolsäure-1-naphthylamid⁷⁾, Schmp. 128°.

Glykolsäure-2-naphthylamid⁸⁾, Schmp. 138°.

Benzoyl-carbinol nach R. Weidenhagen⁹⁾ dargestellt durch mehrtägiges Kochen von ω -Chlor-acetophenon mit Wasser; Schmp. 86° (aus Ligroin).

Naphthoyl-(2)-carbinol¹⁰⁾ analog aus ω -Brom-methyl-2-naphthylketon; Schmp. 114° (aus Ligroin).

3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol (I).

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2): Technische 3-Oxy-naphthoesäure-(2)¹¹⁾ wurde nach den Angaben von E. Strohbach¹²⁾ gereinigt. Schmp. 214°. Die gereinigte Säure wurde nach H. Gradenwitz¹³⁾ mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Der Schmelzpunkt der 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) wurde zu 186° gefunden.

3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-chlorid: Dargestellt nach R. Anschütz¹⁴⁾. Schmp. 99—100° (aus Ligroin). Das Chlorid ist ziemlich unbeständig und wird am besten sofort weiter verarbeitet.

⁵⁾ vergl. dazu S. C. J. Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 599 [1935].

⁶⁾ A. **279**, 49 [1894].

⁷⁾ A. **279**, 67 [1894].

⁸⁾ A. **279**, 68 [1894].

⁹⁾ B. **68**, 1953 [1935].

¹⁰⁾ W. Madelung u. M. E. Oberwegner, B. **65**, 939 [1932].

¹¹⁾ Der I.-G. Farbenind. A.-G., Werk Leverkusen, danken wir für die freundliche Überlassung von größeren Mengen der isomeren Oxy-naphthoesäuren.

¹²⁾ B. **34**, 4143 [1901].

¹³⁾ B. **27**, 2624 [1894]; R. Lesser, F. Kranepuhl u. G. Gad, B. **58**, 2116 [1925].

¹⁴⁾ A. **376**, 253 [1910].

3-Acetoxy-naphthyl-(2)-diazomethyl-keton: 3 g fein gepulvertes Säurechlorid löste man in 100 ccm absolutem Äther und tropfte die Mischung langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 2.8 g Diazomethan in Äther, die nach Arndt und Amende¹⁵⁾ aus Nitroso-methyl-harnstoff bereitet war. Nach 15-stdg. Stehenlassen in Eis hatten sich 3 g derbe, schwach grünlich-gelbe Prismen des Diazo-ketons ausgeschieden. Schmp. 120—121°.

4.36 mg Sbst.: 0.420 ccm N₂ (17°, 760 mm).

C₁₄H₁₀O₃N₂. Ber. N 11.02. Gef. N 11.12.

Bei raschem Erhitzen zersetzte sich die Substanz unter schwachem Verpuffen. Beim Behandeln mit trockenem Salzsäure-Gas in Äther entstand unter Stickstoff-Entwicklung das 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-ω-chlor-methyl-keton; Ausbeute 2.3 g aus 3 g Säurechlorid. Aus Ligroin lange, schwach grünlich-gelbe Nadeln. Schmp. 90—91°.

0.1726 g Sbst.: 0.0932 g AgCl.

C₁₄H₁₁O₃Cl. Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.36.

3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat: 1.5 g 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-diazomethyl-keton wurden mit 5 ccm Eisessig vorsichtig erwärmt, bis alles gelöst und die Stickstoff-Entwicklung beendet war. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag abgesaugt. Durch Lösen in heißem Eisessig, Abkühlen und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser wurde die Substanz gereinigt. Schließlich krystallisierte man aus Ligroin um. Ausbeute 0.3 g gereinigtes 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-carbinol-acetat. Schwach grünlich-gelbe Nadeln. Schmp. 127°.

34.4 mg Sbst.: 84.6 mg CO₂, 14.6 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₅. Ber. C 67.12, H 4.89. Gef. C 67.02, H 4.75.

3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol: 3 g Diazo-keton wurden mit 20 ccm 50-proz. Essigsäure solange gekocht, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet war. Beim Verdünnen mit Wasser fiel zunächst ein zähes braunes Harz aus, das mehrfach mit viel Wasser ausgekocht wurde. Aus der filtrierten wäßrigen Lösung schied sich beim Erkalten das rohe Carbinol aus. Es wurde aus Ligroin (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g reines Carbinol. Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 117°.

37.9 mg Sbst.: 96.0 mg CO₂, 17.4 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.81, H 5.32. Gef. C 69.09, H 5.14.

6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol (II).

6-Acetoxy-naphthoesäure-(2): Technische 6-Oxy-naphthoesäure-(2) wurde wie die 3-Oxy-säure gereinigt und mit Essigsäure-anhydrid acetyliert¹⁶⁾. Das Acetylprodukt gab nach dem Umlösen aus Wasser den konstanten Schmp. 217° (unkorr.). Butler und Royle geben 221—223° an.

6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-chlorid: 5 g Acetoxy-naphthoesäure wurden mit 7 g Phosphorpentachlorid und 400 ccm Ligroin (Sdp. 70°) auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis eine klare Lösung entstand und die Entwicklung von Salzsäure aufhörte. Aus der filtrierten Lösung schieden

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 444 [1930].

¹⁶⁾ C. Butler u. F. A. Royle, Journ. chem. Soc. London 123, 1654 [1923].

sich beim Erkalten 5 g Säurechlorid in langen, farblosen Nadeln aus. Schmp. 124°.

0.1626 g Sbst.: 0.0936 g AgCl.

$C_{13}H_9O_3Cl$. Ber. Cl 14.28. Gef. C 14.18.

6-Acetoxy-naphthyl-(2)-diazomethyl-keton: 3.5 g Säurechlorid wurden in 500 ccm absolutem Äther gelöst und in eine eisgekühlte ätherische Lösung von 2.8 g Diazomethan eingetropt. Nach dem Stehenlassen in Eis schieden sich über Nacht 2 g lange, schwach grünlich-gelbe Nadeln des Diazo-ketons aus. Schmp. 123°. Das Filtrat wurde zur Zersetzung des überschüssigen Diazomethans mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und von der Lösung 400 ccm Äther abdestilliert. Nach 3-stdg. Aufbewahren in Eis schieden sich nochmals 1.5 g Diazo-keton vom Schmp. 123° ab.

3.09 mg Sbst.: 0.296 ccm N_2 (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 10.92.

6-Acetoxy-naphthyl-(2)- ω -chlor-methyl-keton: 2 g Diazo-keton wurden mit 100 ccm absolutem Äther versetzt und unter Eiskühlung trocknes Salzsäure-Gas eingeleitet. Dabei gingen die Krystalle unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Allmählich schieden sich 1.3 g des Chlor-ketons in farblosen Nadeln aus. Die Mutterlauge lieferte beim Einengen nochmals 0.7 g Chlor-keton. Schmp. 112°.

0.151 g Sbst.: 0.081 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.27.

6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat: 2 g Diazo-keton wurden mit 5 ccm Eisessig vorsichtig erhitzt, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser ausgefällt und wiederholt durch Lösen in heißem Eisessig, Abkühlen und vorsichtigen Zusatz von Wasser umgefällt. 1.5 g schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 112°.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89. Gef. C 67.12 (67.10), H 4.93 (4.83).

Versuche zur Darstellung der 1-Acetoxy-naphthoesäure-(2).

1-Oxy-naphthoesäure-(2) versuchten wir nach den Angaben von R. Schmitt und E. Burkard¹⁷⁾, S. Jacobson und B. Ghosh¹⁸⁾, H. Weil und W. Heerdt¹⁹⁾ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natrium-acetat zu acetylieren. Wir erhielten stets ein Produkt vom Schmp. 198°, das sich bei der Analyse als reine 1-Oxy-naphthoesäure-(2) erwies.

$C_{11}H_8O_3$. Ber. C 70.21, H 4.26. Gef. C 70.45 (70.46), H 4.60 (4.51).

Bei Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure zum Essigsäureanhydrid erhielten wir nur Verharzungsprodukte. Die oben genannten Autoren geben für ihre Acetylierungsprodukte sehr verschiedene Schmelzpunkte an (158° und 143°). Wir müssen annehmen, daß sie keine reinen Stoffe in Händen gehabt haben, zumal sie keine Analysen veröffentlichen. Es liegt hier offenbar ein neuer Fall von sterischer Hinderung vor.

Meßmethode.

In ein Reagensglas von etwa 150 mm Länge und 15 mm Durchmesser wägt man den Katalysator (meist $5 \cdot 10^{-4}$ Mol.) ein und löst ihn durch Zugabe

¹⁷⁾ B. **20**, 2700 [1887].

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 432 [1915].

¹⁹⁾ B. **55**, 227 [1922].

von 0.5 ccm Buttersäure-methylester, nötigenfalls unter gelindem Erwärmen. Zu dieser Lösung pipettiert man 2 ccm Wasser und 2 Tropfen einer 1-proz. alkohol. Phenolphthalein-Lösung.

Eine Mikrobürette mit Glashahn füllt man mit n_{10} -Barytlaug, verbindet die Auslaufspitze des Hahnes durch einen Kapillarschlauch mit einer 20 cm langen Glaskapillare und reguliert mit einem Schrauben-Quetschhahn den Kapillarschlauch so, daß beim Öffnen des Glashahns nur alle 3 bis 5 Sek. ein Tropfen aus der Glaskapillare ausfließt.

Durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen verbindet man nun das Reagensglas mit einem dünnen Gaseinleitungsrohr (lichte Weite 2—3 mm), sodaß das Rohr den Boden des Reagensglases fast berührt. Durch die zweite Öffnung des Stopfens führt man die Glaskapillare der Mikrobürette ein, so daß sie etwa 3 mm in das Wasser eintaucht. Die Öffnung des Korkstopfens muß so bemessen werden, daß die Kapillare nur locker darin sitzt und noch Gas daneben entweichen kann.

Als Thermostat dient am besten ein Becherglas von 3000 ccm Inhalt, das mit Wasser gefüllt und mit einem Thermo-regulator nebst Rührwerk versehen wird (Temperatur meist 70°). Das Reagensglas soll mindestens 7 cm in den Thermostaten eintauchen. Durch das Gas-Einleitungsrohr läßt man einen Wasserstoffstrom von 15 ccm pro Minute durch das Reaktionsgemisch streichen um eine gute Durchmischung und die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der wäßrigen Lösung und der Ester-Phase zu erreichen.

Nachdem man zum Temperatur-Ausgleich mindestens zwei Minuten gewartet hat, kann man mit der Titration beginnen, wobei der Glashahn jedesmal nur ganz kurz geöffnet wird. Zum Vergleich der Indikatorfarbe dient ein zweites Reagensglas, das man mit 2 ccm eines Ammoniak-Ammonchlorid-Puffers vom p_H 8.5 und 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung beschickt hat.

Messungen.

Verseifungs-Geschwindigkeit der Ester: Die Ester wurden in 2 ccm 90-vol.-proz. Pyridin gelöst, mit 2 Tropfen 1-proz. alkohol. Phenolphthalein-Lösung versetzt, und, wie bei der Meßmethode angegeben, mit n_{10} -Barytlaug titriert. Temperatur 40°.

| Ester | Mole in 2 ccm Pyridin | cm n_{10} -Barytlaug nach Min. | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 20 | |
| Buttersäure-methylester | 10 ⁻³ | | | | | | | | | | 0.05 | 0.16 |
| | 10 ⁻³ | | | | | | | | | | 0.05 | 0.16 |
| Benzoyl-carbinol-acetat | 5 × 10 ⁻³ | | 0.10 | 0.20 | 0.27 | 0.31 | 0.34 | 0.35 | 0.39 | 0.41 | 0.41 | |
| Naphthoyl-(2)-carbinol-acetat | 5 × 10 ⁻³ | | 0.11 | 0.27 | 0.36 | 0.40 | 0.44 | 0.46 | 0.48 | 0.52 | 0.52 | |
| 6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat | 5 × 10 ⁻³ | 0.28 | 0.46 | 0.65 | 0.76 | | | | | | | |

Beim 6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat bleibt die Verseifung nicht bei der Abspaltung von einer Acetylgruppe stehen. Anscheinend wird langsamer auch die Phenolester-Gruppe hydrolysiert. Der spätere Verlauf ist wegen der starken Gelbfärbung nicht mehr zu erkennen. Rechnet

man auf gleiche Konzentrationen um, so ist die Anfangs-Geschwindigkeit der Verseifung beim 6-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat über 1000-mal so groß wie beim Buttersäure-methylester. Beim 3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol-acetat tritt sofort bei Beginn der Titration eine intensive Gelbfärbung auf, so daß eine exakte Messung unmöglich ist.

Verseifung des Buttersäure-Methylesters mit verschiedenen Katalysatoren bei 70°.

| Katalysator | Mole in 2 ccm H ₂ O | ccm Ester | ccm n_{10}^2 -Ba(OH) ₂ nach Min. | | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|------------------|---|------|------|------|
| | | | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Ohne Katalysator..... | — | 0.5 | 0.11 | 0.23 | 0.32 | 0.43 |
| Benzoyl-carbinol | 5×10^{-4} | — | 0.00 | 0.00 | | |
| Benzoyl-carbinol | 5×10^{-4} | 0.5 | 0.27 | 0.44 | 0.60 | 0.76 |
| Naphthoyl-(2)-carbinol..... | 5×10^{-4} | — ⁸⁰⁾ | 0.00 | 0.00 | | |
| Naphthoyl-(2)-carbinol..... | 5×10^{-4} | 0.5 | 0.33 | 0.66 | 1.02 | 1.39 |
| Glykolsäure-anilid | 5×10^{-4} | — | 0.00 | 0.00 | | |
| Glykolsäure-anilid | 5×10^{-4} | 0.5 | 0.24 | 0.40 | 0.62 | 0.76 |
| Glykolsäure-1-naphthylamid | 5×10^{-4} | — ⁸⁰⁾ | 0.00 | 0.00 | | |
| Glykolsäure-1-naphthylamid | 5×10^{-4} | 0.5 | 0.34 | 0.63 | 0.91 | 1.19 |
| Glykolsäure-2-naphthylamid | 10^{-4} | — ⁸⁰⁾ | 0.00 | 0.00 | | |
| Glykolsäure-2-naphthylamid | 10^{-4} | 0.5 | 0.19 | 0.35 | 0.50 | 0.66 |
| Glykolsäure-2-naphthylamid | 5×10^{-4} | 0.5 | 0.49 | 0.93 | 1.39 | 1.87 |

Glykolsäure-2-naphthylamid ist also bisher der aktivste Katalysator. Er beschleunigt unter unseren Bedingungen die Ester-Verseifung um das 4- bis 5-fache.

97. Kurt Rehorst und Herbert Scholz: Über das Dilacton der *d*-Zuckersäure.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 18. Januar 1936.)

Das seit etwa einem halben Jahrhundert krystallisiert bekannte Doppellacton der Manno-zuckersäure nimmt eine bisher einzigartige Stellung ein. Seine Eigenschaften stehen mit der gebräuchlichen Konstitutionsformel (I) insofern nicht in Einklang, als diese es nicht ermöglicht, das chemische Verhalten zwanglos zu erklären, geschweige denn vorauszusagen. In alkalischem Medium nämlich tritt beim Erwärmen Verharzung ein; es werden ferner unter gleichen Bedingungen ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung reduziert¹⁾. Aus diesen Reaktionen wird im allgemeinen auf eine freie Aldehyd- oder Ketongruppe geschlossen. Das Doppellacton der Manno-zuckersäure ist bisher der einzige krystallisiert bekannte, derartig reduzierende Körper, der keine dieser beiden Gruppen aufweist.

Beachtenswert ist weiterhin sein Verhalten gegen alkalische Jodlösung. Sofort, schon bei 15—20°, werden auf jedes Molekül Doppellacton genau 4 Atome Jod unter Jodoform-Ausscheidung verbraucht²⁾. Dies deutet

⁸⁰⁾ In 90-proz. Pyridin.

¹⁾ H. Kiliiani, B. 20, 339 [1887].

²⁾ H. Kiliiani, B. 58, 2362 [1925].