

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 <sub>2</sub> O	ccm Ester	ccm $n_{10}^2$ -Ba(OH) <sub>2</sub> nach Min.			
			5	10	15	20
Ohne Katalysator.....	—	0.5	0.11	0.23	0.32	0.43
Benzoyl-carbinol .....	$5 \times 10^{-4}$	—	0.00	0.00		
Benzoyl-carbinol .....	$5 \times 10^{-4}$	0.5	0.27	0.44	0.60	0.76
Naphthoyl-(2)-carbinol.....	$5 \times 10^{-4}$	— <sup>80)</sup>	0.00	0.00		
Naphthoyl-(2)-carbinol.....	$5 \times 10^{-4}$	0.5	0.33	0.66	1.02	1.39
Glykolsäure-anilid .....	$5 \times 10^{-4}$	—	0.00	0.00		
Glykolsäure-anilid .....	$5 \times 10^{-4}$	0.5	0.24	0.40	0.62	0.76
Glykolsäure-1-naphthylamid .....	$5 \times 10^{-4}$	— <sup>80)</sup>	0.00	0.00		
Glykolsäure-1-naphthylamid .....	$5 \times 10^{-4}$	0.5	0.34	0.63	0.91	1.19
Glykolsäure-2-naphthylamid .....	$10^{-4}$	— <sup>80)</sup>	0.00	0.00		
Glykolsäure-2-naphthylamid .....	$10^{-4}$	0.5	0.19	0.35	0.50	0.66
Glykolsäure-2-naphthylamid .....	$5 \times 10^{-4}$	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 reduziert<sup>1)</sup>. 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 verbraucht<sup>2)</sup>. Dies deutet

<sup>80)</sup> In 90-proz. Pyridin.

<sup>1)</sup> H. Kiliiani, B. 20, 339 [1887].

<sup>2)</sup> H. Kiliiani, B. 58, 2362 [1925].

bekanntlich auf einen in Nachbarstellung zu einer Alkohol- oder Ketongruppe befindlichen Methylrest. Der einzige, unseres Wissens weiterhin beschriebene Körper, der ebenfalls, ohne eine Methylgruppe aufzuweisen, bei gleichen Bedingungen unter Jodoform-Ausscheidung reagiert, ist das Lacton der Mannuronsäure<sup>3)</sup>. Naturgemäß liegen eine Reihe verschiedener Erklärungsversuche<sup>4)</sup> für die nicht zu erwartenden und darum bemerkenswerten chemischen Eigenschaften des Manno-zuckersäure-Doppellactons vor. Diese wurden noch besonders auffällig, als sich herausstellte, daß die freie Manno-zuckersäure (II) keinerlei reduzierende Eigenschaften zeigt<sup>5)</sup>. Aus ihr, einer einheitlichen, krystallisierten, nicht reduzierenden chemischen Verbindung, konnte damals durch bloße Wasser-Abspaltung zum ersten Male ein krystallisierter reduzierender Stoff, das Doppellacton, gewonnen werden. Ob diese Reaktion etwa in Parallelogesetz werden muß mit dem vor kurzem ebenfalls durch Wasser-Entzug bewirkten Übergang von am  $\gamma$ -Kohlenstoff alkylierten  $\gamma$ -Oxy-säuren, ihren Lactonen, ferner von ungesättigten Säuren in ungesättigte cyclische Ketone<sup>6)</sup>, soll noch untersucht werden.

In Anbetracht der theoretischen Wichtigkeit des anomalen Verhaltens des Manno-zuckersäure-Doppellactons, in Berücksichtigung der auch technischen Bedeutung, die der quantitativen Kohlenhydrat-Bestimmung mittels Fehlingscher Lösung zukommt, ferner der physiologischen Perspektiven ist eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus des Doppellactons von dem einen von uns (Rehorst) in die Wege geleitet. Um dieser Arbeit eine breitere Grundlage zu geben, lag es nahe, nach anderen, in gleicher Weise reagierenden, womöglich leichter zugänglichen Körpern zu fahnden. Die Richtung, in der die Suche nach derartigen Verbindungen sich zu erstrecken hatte, war gegeben durch die Vermutung<sup>7)</sup>, daß die Reaktionsweise des Manno-zuckersäure-Doppellactons möglicherweise in Zusammenhang stehen könne mit dem insofern eigenartigen Bau des Moleküls, als dies zwei ineinandergreifende Lactonringe aufweist. Da weiterhin erfahrungsgemäß Polyoxy-mono- und -dicarbonsäuren dann besonders zur Lacton-Bildung neigen, wenn sich die Substituenten am 3. und 4. Kohlenstoffatom in *trans*-Stellung zu einander befinden, wurde die Herstellung der bislang unbekanntenen krystallisierten Doppellactone der *d*-Ido-zuckersäure und der besonders leicht zugänglichen *d*-Zuckersäure in Angriff genommen. Über das letztere soll zunächst berichtet werden.

Bereits Tollens<sup>8)</sup> und Mitarbeiter hatten versucht, aus der von ihnen erstmalig krystallisiert hergestellten *d*-Zuckerlactonsäure (IV) durch Wasser-Entzug zum entsprechenden Doppellacton zu gelangen. Die Versuche haben zu keinem abschließenden Ergebnis geführt, weil, wie schon aus der

<sup>3)</sup> W. L. Nelson u. L. H. Cretcher, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2130 [1930].

<sup>4)</sup> H. Killiani, B. **20**, 2710 [1887], **58**, 2349 [1925], **59**, 1473 [1926], **61**, 1155 [1928], **64**, 2018 [1931], **65**, 1272 [1932]; E. Fischer, B. **27**, 3227 [1894]; K. Rehorst, B. **65**, 1476 [1932]; H. Ohle, Ztschr. angew. Chem. **45**, 709 [1932]; W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London **52**, 482 [1933].

<sup>5)</sup> K. Rehorst, B. **65**, 1476 [1932].

<sup>6)</sup> I.-G. Farbenindustrie A.-G., Französ. Pat. 785540 vom 12. II. 1935 (12. VIII. 1935); C. **1935** II, 3978.

<sup>7)</sup> K. Rehorst, B. **65**, 1476 [1932].

<sup>8)</sup> A. **245**, 1, **249**, 215 [1888].

um einige Grade zu niedrig gefundenen spez. Drehung der damals verwendeten Zuckerlactonsäure hervorgeht, das Ausgangsmaterial trotz stimmender Elementar-analyse noch Fremdstoffe enthalten haben muß. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit hat sich nämlich herausgestellt, daß schon geringe Beimengungen von Fremdkörpern das Krystallisieren des Zuckersäure-Doppellactons nicht etwa nur erschweren und verzögern, sondern stets völlig verhindern. Tollens und Mitarbeiter erhielten infolgedessen in allen Fällen mehr oder minder verfärbte Sirupe oder glasig spröde Massen, die niemals krystallisierten, aber zweifellos neben anderen Stoffen den gesuchten Körper bereits enthalten haben müssen. Fast gleichzeitig ist ein Abkömmling des *d*-Zuckersäure-Doppellactons, seine Diacetylverbindung, krystallisiert gewonnen worden<sup>9)</sup>.

Zur Herstellung des freien krystallisierten *d*-Zuckersäure-Doppellactons muß eine ganz besonders gereinigte *d*-Zuckerlactonsäure verwendet werden. Die Formel dieser Verbindung (IV) kann strukturell und konfigurativ als gesichert gelten. Die Wasser-Abspaltung wurde in einer bei anderen Oxy-säuren bewährten Arbeitsweise<sup>10)</sup> vorgenommen, die damals zur Bildung krystallisierter  $\delta$ -Lactone geführt hatte. Auch der auf diese Weise aus *d*-Zuckerlactonsäure zum ersten Mal krystallisiert hergestellte Körper hat Eigenschaften, die dafür sprechen, daß der durch Wasser-Entzug entstandene zweite Ring wohl ein  $\delta$ -Lactonring sein muß. Darauf deutet einmal die nach dem Auflösen in Wasser bald einsetzende und rasch verlaufende Drehungs-Änderung, die mit dem Öffnen eines  $\delta$ -Lactonringes verknüpft zu sein pflegt<sup>11)</sup>. Im Einklang hiermit steht weiterhin der Sofort-verbrauch von Alkali gegen Phenol-phthalein, der fast in gleicher Weise wie bei freien Säuren auch bei  $\delta$ -Lactonen beobachtet wird, während das Öffnen eines  $\gamma$ -Lactonringes, selbst mit überschüssigem Alkali, eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt<sup>11)</sup>. Der Gesamt-verbrauch des neuen Körpers an Alkali entspricht der für das Öffnen zweier Lactonringe theoretisch erforderlichen Menge. Da sich ferner das aus ihm in befriedigender Ausbeute zu gewinnende Kaliumsalz als identisch mit dem Monokaliumsalz der *d*-Zuckersäure erwiesen hat, sprechen wir ihn als das gesuchte *d*-Zuckersäure-Doppellacton an und bringen die Formel III in Vorschlag.

Die chemischen Eigenschaften dieses Körpers, dessen Formel  $C_6H_6O_6$  auch durch die Elementar-analyse gestützt wird, gleichen qualitativ dem chemischen Verhalten der entsprechenden Verbindung der Manno-zuckersäure, da auch bei jener beim Erwärmen mit Alkalilauge Verharzung, sowie Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung zu beobachten ist. Der Körper verbraucht ferner in alkalischem Medium Jod, ebenfalls unter Abscheidung eines Niederschlages, der nach Farbe und Geruch als Jodoform angesprochen werden muß. Quantitativ jedoch weist das *d*-Zuckersäure-Doppellacton gegen Fehlingsche Lösung und alkalische Jodlösung nur etwa 22% der Reduzierkraft auf, die beim Doppellacton der Manno-zuckersäure gemessen wird. Die zur Klärung des Reaktions-Mechanismus dieser Verbindung angewendeten Methoden sollen auf das

<sup>9)</sup> L. Maquenne, Bull. Soc. chim. Paris [2] 48, 720 [1887]; H. Kiliani, B. 22, 525 [1889].

<sup>10)</sup> K. Rehorst, B. 61, 163 [1928].

<sup>11)</sup> K. Rehorst, B. 63, 2279 [1930].

neue Doppellacton übertragen werden. Die Formeln sowie die wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten der vorstehend behandelten Verbindungen seien in Tabelle 1 zusammengestellt<sup>12)</sup>.

Tabelle 1.

	I. <i>d</i> -Manno- zuckersäure- Doppellacton	II. <i>d</i> -Manno- zucker- säure	III. <i>d</i> -Zucker- säure- Doppellacton	IV. <i>d</i> -Zucker- lacton- säure	V. <i>d</i> -Zucker- säure
	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{CH} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{HC} \text{---} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{HC} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{HC} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \text{---} \text{O} \\   \\ \text{HC} \text{---} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$
	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$
Schmp.	180—190°	128.5°	134—135°	130—132°	125—126°
in wäßriger Lsg. $[\alpha]_D$	+201.8° → → +69.6°	+3.6° → → +48.7°	+164.6° → → +33.5° <sup>14)</sup>	+40.8° → → +22.0°	+6.9° → → +20.6°
in alka- lisch. Me- dium	verbr. 1 g Sbst. ccm $n_{10}^2$ -Jod entspricht 0.128 g Sbst. mg Cu	230 <sup>13)</sup>	nichts	53	nichts
	92	nichts	19	nichts	nichts

### Beschreibung der Versuche.

#### *d*-Zuckerlactonsäure.

Die Darstellung des Monokaliumsalzes der *d*-Zuckersäure erfolgte nach der Vorschrift von Sohst und Tollens<sup>15)</sup>, die, in einigen Punkten unwesentlich abgeändert, eine höhere Ausbeute als angegeben lieferte. In einer offenen Porzellanschale werden 200 g Kartoffel-Stärke bei 15—20° mit 200 ccm Wasser und 800 ccm Salpetersäure ( $d = 1.20$ ) kurze Zeit verrührt und auf einem lebhaft siedenden Wasserbade, ohne zu rühren, bis zur gerade be-

<sup>12)</sup> Die Schmelzpunkte und spez. Drehungen wurden, soweit sie nicht in vorstehender Arbeit ermittelt sind, dem Werke „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“ von Tollens-Elsner (Joh. A. Barth, Leipzig.1935) entnommen. Lediglich für die spez. Drehung der *d*-Zuckerlactonsäure sind die von Julius Meyer, Ztschr. Elektrochem. 13, 501 [1907], ermittelten Werte bestätigt und eingesetzt worden.

<sup>13)</sup> H. Kiliani, B. 58, 2362 [1925]. Errechnet aus dem für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$  ermittelten Wert.

<sup>14)</sup> Am 10. Tage nach dem Auflösen war die spez. Drehung auf  $[\alpha]_D = +33.5^\circ$  herabgegangen, die Drehungs-Abnahme aber immer noch nicht zum Stillstand gekommen,

<sup>15)</sup> A. 245, 1 [1888].

ginnenden Verfärbung,  $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. eingedampft. Erst nach Erkalten, stumpft man die Säure mit einem geringen Überschuß von Kaliumcarbonat (110—130 g) ab und säuert mit 100—120 g Eisessig an. Im übrigen wird das Reaktionsprodukt der Vorschrift folgend aufgearbeitet und liefert 65 g Monokaliumsalz der *d*-Zuckersäure, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser mit Kohle rein und oxalsäure-frei ist.

Das K-Salz wird kalt mit Natronlauge neutralisiert, im übrigen den Angaben Kilianis<sup>16)</sup> folgend in das Calciumsalz verwandelt, aus dem, mit einem Unterschuß von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, die *d*-Zuckerlactonsäure, berechnet auf das Calciumsalz fast quantitativ, gewonnen werden kann.

Zur Bestimmung der spez. Drehung wurde die aus Wasser umkrystallisierte Substanz im Vak. über Schwefelsäure getrocknet:  $l = 2$ ,  $c = 2.00166$ ,  $\alpha_D^{20} = +1.62^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +40.5^\circ$ <sup>17)</sup>.

Die aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierte, analysenreine *d*-Zuckerlactonsäure muß, wenn aus ihr die Darstellung von krystallisiertem *d*-Zuckersäure-Doppellacton mit Sicherheit gelingen soll, noch einer weiteren Reinigung unterzogen werden. Zu diesem Zwecke werden 45 g, vorteilhaft in dem von E. Thielepape<sup>18)</sup> beschriebenen Apparat, der sauber und verhältnismäßig schnell arbeitend sich bestens bewährt hat, unter Benützung eines Einsatzes mit Fritte, kontinuierlich mit Äther extrahiert<sup>19)</sup>. Nach den ersten 24 Stdn. empfiehlt es sich, die Vorlage einmal zu wechseln und deren Inhalt zu verwerfen. Bei weiterer Extraktion mit neuem Äther, der jetzt nicht mehr gewechselt zu werden braucht, geht gewöhnlich im Laufe von 14 Tagen bis 3 Wochen ein großer Teil der Lactonsäure in den Äther und scheidet sich aus diesem in nadelförmigen Krystallen in der Vorlage wieder aus. Schmp. und spez. Drehung der auf diese Weise aus Äther umkrystallisierten und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten *d*-Zuckerlactonsäure haben sich nicht geändert. Schmp.  $133^\circ$ , unkor.

Spez. Drehung in wäßriger Lösung ( $l = 1$ ,  $c = 2.066$ ):  $\alpha_D^{10} = +0.83^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{10} = +40.2^\circ$ .

0.1294 g Sbst. verbrauchen zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein sofort etwa 9.20 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. Ein scharfer Endpunkt kann bei direkter Titration jedoch nicht ermittelt werden. Während zunächst Alkali sofort verbraucht wird, geht die Entfärbung des auf weiteren Zusatz von Natronlauge hernach auftretenden Rot zunächst rasch vor sich, beansprucht aber späterhin mehr und mehr Zeit. Ein Überschuß von Natronlauge wurde nach 40 Min. langem Stehen bei  $15$ — $20^\circ$  bis auf einen Gesamtverbrauch von 13.60 ccm  $n_{10}$ -NaOH zurücktitriert. Ber. für die direkte Titration einer freien Carboxylgruppe 6.75 ccm und für den Gesamtverbrauch 13.50 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

Der bereits von Tollens<sup>20)</sup> bei der krystallisierten *d*-Zuckerlactonsäure beobachtete, über Erwarten hohe Sofortverbrauch von Alkali ist weiterhin<sup>21)</sup> auch bei anderen Verbindungen gefunden worden und wohl so zu erklären, daß bei Anwesenheit freier Säuren ganz allgemein der  $\gamma$ -Lactonring aufgelockert wird, so daß auch  $\gamma$ -Lactone nicht erst allmählich Alkali aufnehmen, sondern einen Teil der zum Öffnen des Lactonringes erforder-

<sup>16)</sup> B. 58, 2344 [1925].

<sup>17)</sup> Übereinstimmend mit Julius Meyer, Ztschr. Elektrochem. 18, 501 [1907].

<sup>18)</sup> Chem. Fabrik 4, 302 [1931].

<sup>19)</sup> Ein kleiner Kunstgriff, um die Extraktion wirkungsvoller zu machen und zu beschleunigen, ist B. 61, 169 [1928] beschrieben.

<sup>20)</sup> A. 245, 1 [1888].

<sup>21)</sup> K. Rehorst, A. 503, 143 [1933].

lichen Alkalimenge sofort verbrauchen. Durch Messung des Sofort- und des Gesamtverbrauches an Alkali kann demnach, was gelegentlich versucht worden ist<sup>22)</sup>, der Gehalt einer Lösung an freier Säure und  $\gamma$ -Lacton nicht ermittelt werden.

#### *d*-Zuckersäure-Doppellacton.

Zur Wasser-Abspaltung wird die aus Äther umkrystallisierte *d*-Zuckerlactonsäure in kleinen Portionen, je etwa 2—2.5 g, in dünner Schicht im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt. Nach etwa 15 Stdn. ist für gewöhnlich die für den Verlust von 1 Mol. Wasser berechnete Gewichtsabnahme von 9.38% erreicht. Der Wasser-Austritt erfolgt fast stets, wie früher anlässlich anderer Beispiele beschrieben<sup>23)</sup>, unter nur geringer Verfärbung, ohne daß jedoch die Substanz schmilzt oder auch nur zusammensintert. Ganz vereinzelt entstand ein Sirup, aus dem meist spontan, stets aber nach Animpfen, das gewünschte Doppellacton auskrystallisierte, aber nur wenn die zur Wasser-Abspaltung verwendete Lactonsäure aus Äther gereinigt war.

Zum Umkrystallisieren des Doppellactons werden mehrere Chargen vereinigt und mit warmem absol. Alkohol aufgenommen. Die falls erforderlich filtrierte Lösung wird im Vakuum über Calciumchlorid eingedunstet und liefert das Doppellacton der *d*-Zuckersäure in  $\frac{1}{2}$ —1 cm langen, prismatischen, derben Nadeln, die bisweilen rosetten-artig angeordnet sind. Bei wiederholtem Umkrystallisieren ändern sich die Eigenschaften nicht mehr. Zur Bestimmung der physikalischen und chemischen Konstanten wurde die mit Alkohol und Äther gewaschene Substanz zunächst an der Luft, später im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das *d*-Zuckersäure-Doppellacton sintert bei 132° und schmilzt unkorrigiert zwischen 134° und 135° zu einer klaren Schmelze. Erst bei 160° tritt Gelbfärbung ein; Blasen-Entwicklung und Schäumen wird dabei nicht beobachtet.

0.03095, 0.03085, 0.03050 g Sbst.: 0.04678, 0.04651, 0.04651 g CO<sub>2</sub>, 0.0091, 0.0088, 0.0090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 41.37, H 3.47.

Gef. „ 41.22, 41.12, 41.59, „ 3.29, 3.19, 3.30.

0.1330 g Sbst. verbrauchen zur Neutralisation gegen Phenol-phthalein sofort etwa 8.30 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. Auch hier ist wie bei der *d*-Zuckerlactonsäure ein scharfer Endpunkt nicht festzustellen. Überschüssig zugegebene  $n_{10}$ -NaOH konnte nach 40 Min. langem Stehen bei 15—20° bis auf einen Gesamtverbrauch von 15.30 ccm  $n_{10}$ -NaOH, übereinstimmend mit der zum Öffnen zweier Lactonringe geforderten Menge, zurücktitriert werden.

#### Spez. Drehung in wäßriger Lösung ( $l = 2$ , $c = 1.0733$ ).

Nach d. Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$	Nach d. Lösen	$\alpha_D^{19}$	$[\alpha]_D^{19}$
2 Min.	+3.40°	+158.4°	2 Stdn.	+2.60°	+121.1°
5 „	+3.36°	+156.5°	4 „	+2.04°	+ 95.0°
15 „	+3.28°	+152.8°	8 „	+1.48°	+ 68.95°
30 „	+3.20°	+149.1°	24 „	+0.96°	+ 44.7°
60 „	+2.96°	+137.9°	48 „	+0.90°	+ 41.9°

<sup>22)</sup> B. 24, 1236 [1891], 29, 1855 [1896].

<sup>23)</sup> K. Rehorst, B. 61, 163 [1928].

Titration mit Jod nach Willstätter-Schudel<sup>24)</sup>.

0.0953 g Sbst., gelöst in 11.30 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge (ber. 10.95 ccm), werden mit 8.85 ccm  $n_{10}$ -Jod versetzt. Nach 2 Min. langem Stehen trat auf die Zugabe von 13.30 ccm  $n_{10}$ -NaOH sofort reichlich Jodoform-Ausscheidung ein. In der nach 45 Min. langem Stehen bei 15–20° mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzten Lösung wird der Überschuß an Jod mit 3.80 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert. 1.00 g Dilacton der *d*-Zuckersäure verbrauchen demnach 53.0 ccm  $n_{10}$ -Jod. Der Jod-Verbrauch ist allerdings etwas wechselnd, und anscheinend von den Versuchs-Bedingungen abhängig.

Titration nach Bertrand<sup>25)</sup>.

0.1280 g Sbst., in 4.80 ccm Wasser gelöst, versetzte man mit 15.20 ccm  $n_{10}$ -NaOH (ber. 14.70 ccm). Im übrigen wurde nach der Vorschrift gearbeitet; lediglich an Stelle des Soxhletschen Asbest-Filters trat zum Abfangen des Kupferoxyduls ein feinporiger Jenaer Glasfilteriegel G. 7. Zur Oxydation des durch das abgeschiedene Kupferoxydul gebildeten Ferrosulfats wurden 3.00 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> benötigt. 0.1280 g Sbst. entsprechen demnach 19.00 mg Cu.

0.1280 g *d*-Mannozuckersäure-Doppellacton, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, benötigten unter den gleichen Versuchs-Bedingungen 14.50 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>, entsprechen daher 92 mg Cu.

Zur Überführung des Dilactons der *d*-Zuckersäure in das Monokaliumsalz dieser Säure wurde 1.00 g Sbst. in 5 ccm Wasser gelöst, bei 15–20° mit 0.9 g Kaliumcarbonat (ber. 0.79 g) versetzt, wobei Verfärbung eintrat, und mit 1 ccm Eisessig angesäuert. Beim Einengen dieser Lösung auf einem schwach beheizten Wasserbade schieden sich 0.90 g Monokaliumsalz der *d*-Zuckersäure, d. h. 63% d. Th. krystallinisch aus. Zur Analyse gelangten die durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen, im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Nadeln.

0.2507 g Sbst.: 0.0878 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>K. Ber. K 15.76. Gef. K 15.72.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch ein dem einen von uns (Scholz) vom Ingenieur-Dienst E. V. gewährtes Stipendium, wofür auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei.

Nachschrift bei der Korrektur: In dem am 29. 1. erschienenen Heft 5 des C. 1936 I, 991 gelangte eine Untersuchung von W. F. Goebel und F. H. Babers<sup>26)</sup> zu unserer Kenntnis. In dieser wird darauf hingewiesen, daß das Diacetylmethylglykosid des Glucurons und das *p*-Nitrobenzyl-glykosid aus Diacetyl-chlorglucuron „wohl wegen des Lactonringes“ Fehlingsche Lösung reduzieren. Dieser Grund allein dürfte zur Erklärung des Reduktionsvermögens der beiden Glykoside wohl nicht ausreichen. Es ist jedoch beachtenswert, daß beide Verbindungen ebenfalls zwei ineinandergreifende sauerstoff-haltige Ringe aufweisen.

<sup>24)</sup> B. 51, 780 [1918].

<sup>25)</sup> Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Urban u. Schwarzenberg, 1922), Abteil. 1, Teil 5, S. 174.

<sup>26)</sup> Journ. biol. Chem. 110, 707 [1935].