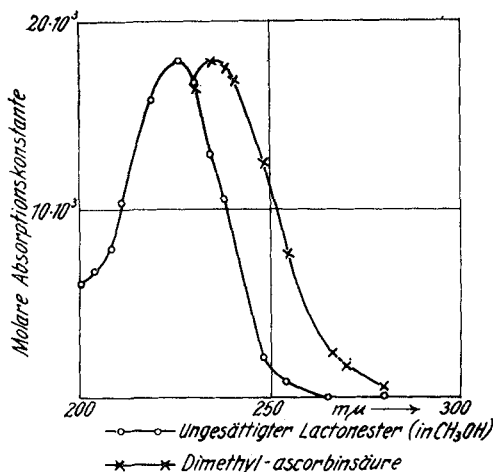


407. Otto Th. Schmidt, Hans Zeiser und Helmut Dippold: Über die Einwirkung von Diazomethan auf Zuckersäure¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Nachdem wir vor einiger Zeit²⁾ beobachtet hatten, daß *d*-Weinsäure und deren Dimethylester von Diazomethan zum *d*-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester durchmethyliert werden, und daß auch die Trioxy-glutar-säuren (*l*-Arabo- und Xylo-) 45–50% Methoxyl aufnehmen, haben wir dieselbe Reaktion auch bei *d*-Zuckersäure studiert. Wir verwendeten dazu zunächst die freie Dicarbonsäure (I)³⁾. Die Säure reagiert in ätherischer Suspension sehr lebhaft mit Diazomethan. Dabei ist es gleichgültig, ob wir das Diazomethan aus Nitrosomethyl-urethan oder aus Nitrosomethyl-harnstoff herstellen; nur wenn die Diazomethan-Lösungen scharf (über metallischem Natrium) getrocknet werden, versagt die Reaktion, wie übrigens auch gegenüber Weinsäure. Unter den Methylierungsprodukten der Zuckersäure isolierten wir in einer Ausbeute von 26% eine schön krystallisierende Verbindung



vom Schmp. 87° und der spezif. Drehung + 84°. Die Untersuchung dieser Substanz hat ein überraschendes Ergebnis geliefert. Die Verbindung hat die Zusammensetzung C₉H₁₂O₆, das Mol.-Gew. 216 und enthält 3 Methoxylgruppen (43%). Sie reduziert soda-alkalische Permanganat-Lösung in der Kälte sofort, gibt in alkoholischer Lösung mit Tetranitromethan eine zwar schwache, aber noch deutlich wahrnehmbare Gelbfärbung, addiert 1 Mol. Wasserstoff und desgleichen, wenn auch träge, 1 Mol. Brom. Eine Färbung mit Eisenchlorid liefert sie nicht. Die Verbindung enthält also eine Doppelbindung,

an welcher sich keine freie OH-Gruppe befindet. Sie enthält ferner einen Lactonring, der schwerer, als es bei den gewöhnlichen γ -Lactonen der Zuckergruppe der Fall ist, von verdünnter Natronlauge geöffnet wird. In diesem Verhalten erinnert sie an Ascorbinsäure oder deren Dimethyl-Derivat⁴⁾, mit dem sie auch in der Absorptionskurve⁵⁾ große Ähnlichkeit⁶⁾ zeigt (Fig.).

¹⁾ Vorgetragen am 24. April d. J. in Bonn bei der Tagung der Nordwestdeutschen und Südwestdeutschen Chemie-Dozenten. Die ersten Beobachtungen der vorliegenden Arbeit wurden gemeinsam mit H. Zeiser gemacht; die Durchführung erfolgte mit H. Dippold. O. Schmidt.

²⁾ Otto Th. Schmidt u. Hans Zeiser, B. **67**, 2120 [1934].

³⁾ K. Rehorst, B. **61**, 166 [1928].

⁴⁾ F. Micheel u. K. Kraft, Ztschr. physiol. Chem. **222**, 239 [1933].

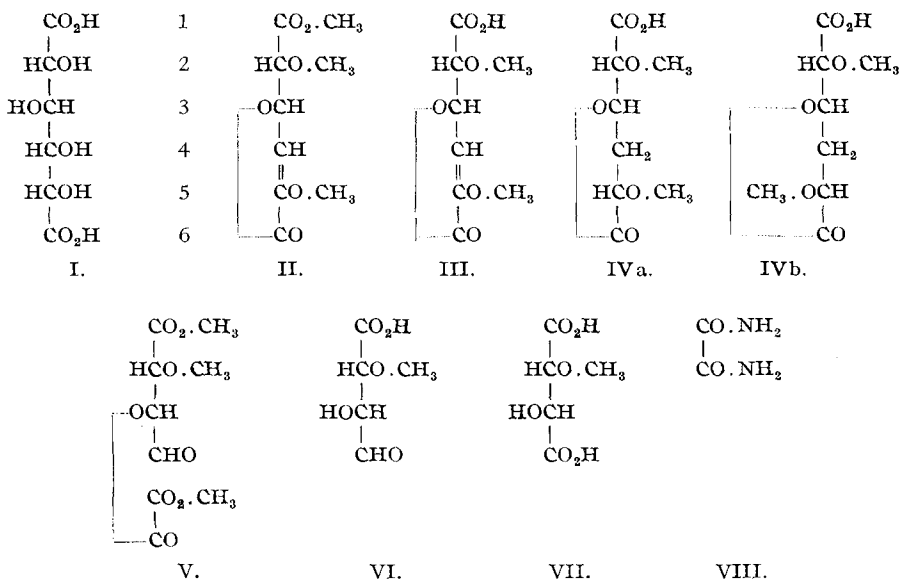
⁵⁾ F. Micheel u. W. Schulte, A. **519**, 75 [1935].

⁶⁾ W. N. Haworth, E. I. Hirst u. F. Smith (Journ. chem. Soc. London **1934**, 1558) geben die maximale Absorption einer alkohol. Lösung der Dimethyl-ascorbinsäure bei 230 m μ an.

Von den 3 Methoxygruppen ist nur eine als Methyl ester gebunden. Die Verbindung vom Schmp. 87° ist ein ungesättigter Lacton-Ester (II). Durch Hydrolyse entsteht aus ihm die gleichfalls schön kristallisierende ungesättigte Lacton-Säure $C_8H_{10}O_6$ (III), die bei 168° schmilzt und die spezif. Drehung $+72.5^{\circ}$ besitzt. Schärfere als beim Lacton-Ester, wo die Estergruppe die Beurteilung erschwert, zeigt sich in dieser Verbindung die erhöhte Stabilität des Lacton-Rings.

Die Hydrierung der ungesättigten Lacton-Säure führt zu einer gesättigten Lacton-Säure $C_8H_{12}O_6$, die bei $128-129^{\circ}$ (konstant) schmilzt, die spezif. Drehung von $+98.4^{\circ}$ besitzt und nun eine normale Titration der Lactongruppe (auf dem Wasserbade) gestattet. Für die Verbindung $C_8H_{12}O_6$ sind 2 epimere Formen möglich (IVa und IVb), da bei der Absättigung der Doppelbindung am C-Atom 5 ein neues asymmetrisches C-Atom auftritt. Wir nehmen an, daß in der Verbindung vom Schmp. $128-129^{\circ}$ eines der beiden Epimeren, IVa oder IVb, in reiner Form vorliegt. Die Hydrierung des ungesättigten Lacton-Esters vom Schmp. 87° dagegen ergibt einen Sirup, dessen Verseifung zwar auch zu einer gesättigten Lacton-Säure $C_8H_{12}O_6$ führt, deren spezif. Drehung aber $+84.7^{\circ}$ beträgt, und deren Schmelzpunkt durch häufiges Umkristallisieren unter großen Verlusten bis $144-145^{\circ}$ getrieben werden kann. Es scheint bei der Hydrierung des Esters ein Gemisch der IVa und IVb zugehörigen Methyl ester entstanden zu sein.

Einblick in die Konstitution des ungesättigten Lacton-Esters (II) verschafft die Spaltung mit Ozon. Der dabei entstehende Aldehyd-Ester (V) wird nicht isoliert, sondern gleich hydrolysiert. Hierbei wird Oxalsäure



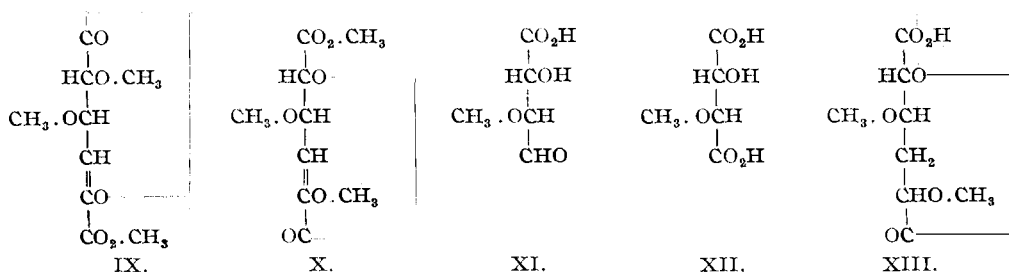
in theoret. Ausbeute erhalten, ferner eine stark reduzierende Substanz, deren völlige Reinigung nicht gelungen ist. Es ist eine einfach methylierte Tetruron-säure (VI); bei der Oxydation mit Brom liefert sie in einer Ausbeute von 50%

d. Th. (ber. auf ungesättigten Lacton-Ester) Monomethyl-*d*-weinsäure (VII) vom Schmp. 179° und der spezif. Drehung + 49.6°⁷⁾. Vermeidet man nach der Ozonisierung die Verseifung des Zwischenproduktes V, so gelingt es leicht, durch Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak die Oxalsäure als Oxamid (VIII) zu fassen.

Aus diesen Befunden ergeben sich für die Konstitution des ungesättigten Lacton-Esters (II) folgende Schlüsse:

- 1) Von den 3 OCH₃-Gruppen ist eine als Methylenester gebunden.
- 2) Die Doppelbindung muß zwischen den C-Atomen 4 und 5 der Zuckersäure entstanden sein. Wäre ihr Platz zwischen 2 und 3, so hätte nach der Ozonisierung und Oxydation Monomethyl-mesoweinsäure erhalten werden müssen.
- 3) Am C-Atom 4 kann sich kein Sauerstoff befinden; das beweist das Auftreten der reduzierenden Substanz (methylierte Tetruronsäure) bei der Ozon-Spaltung. Mit dieser Feststellung scheidet die Annahme eines Lacton-Rings von 1 nach 4 aus.
- 4) Der Lactonring kann auch nicht von 1 nach 5 gehen (Formel IX), da sonst die beiden außer der Estergruppe vorhandenen Methoxygruppen in 2- und 3-Stellung stehen und bei der Ozonisierung und nachfolgenden Oxydation zur Bildung der *d*-Dimethoxybernsteinsäure führen müßten.
- 5) Der Lacton-Ring muß also vom C-Atom 6 ausgehen, und in 5-Stellung muß sich eine OCH₃-Gruppe befinden. Es entsteht bei der Ozon-Spaltung ein Di-ester der Oxalsäure (V), der die Bildung von Oxamid verständlich macht.

Die Ergebnisse der Verseifung und des Ozon-Abbaus geben aber noch keine Entscheidung zwischen Formel II und der nun allein noch möglichen Formel X.



Die aus diesen beiden Verbindungen zu erwartenden Monomethyl-*d*-weinsäuren VII und XII sind identisch, aber ihre Vorstufen, die Tetruronsäuren VI und XI sind verschieden. Verbindung VI sollte ein methoxylhaltiges Osazon liefern, XI dagegen entweder nur ein Hydrazon oder ein methoxylfreies Osazon⁸⁾. Diese Beweisführung scheiterte indes daran, daß wir weder mit gewöhnlichem, noch mit *p*-Nitro- oder 2.4-Dinitro-phenylhydrazin ein brauchbares Hydrazon oder Osazon fassen konnten.

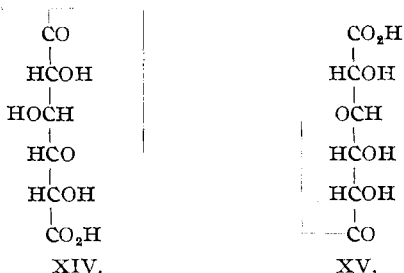
⁷⁾ W. N. Haworth, Journ. chem. Soc. London **107**, 15 [1915].

⁸⁾ P. Brigl u. R. Schinle (B. **63**, 2887 [1930]) erhielten aus 2-Methyl-glucose methoxylfreies Glucosazon.

Zur Entscheidung zwischen den Formeln II und X haben wir das optische Verhalten der gesättigten Lacton-Säure vom Schmp. 128—129⁰ herangezogen. Diese Verbindung besitzt mit + 98.4⁰ eine so ausgeprägte Rechtsdrehung, daß der Lactonregel von C. S. Hudson⁹⁾ zufolge in ihr ein Lactonring vorliegen muß, bei welchem die lactonbildende OH-Gruppe in der Projektionsformel rechts geschrieben werden muß, wenn die lactonbildende Carboxylgruppe oben steht. Das ist nur bei den der Formel II entsprechenden Formeln IVa und IVb möglich, nicht aber bei Formel XIII, die einer ungesättigten Lacton-Säure X entsprechen würde. Dabei ist es unerheblich, ob wir Formel IVa oder IVb zugrunde legen, da die gemessenen Drehungen von + 98.4⁰ und + 84.7⁰ (gesättigte Lacton-Säure Schmp. 144—145⁰) beide stark rechts liegen^{10) 11)}.

Es ist somit für den ungesättigten Lacton-Ester vom Schmp. 87⁰ die Formel II bewiesen; die Uronsäure VI ist 3-Methyl-*l*-threuronsäure.

Der krystallisierte ungesättigte Lacton-Ester bildet unter den Methylierungsprodukten der freien Zuckersäure mit 26% Ausbeute einen verhältnismäßig kleinen Anteil. Der Rest der Substanz ist höher methyliert und zum Teil ebenfalls ungesättigt. Einzelheiten über den „Restsirup“ entnehme man der Beschreibung der Versuche.



Nach der freien Zuckersäure haben wir deren Monolacton, die Zuckerylactonsäure¹²⁾, der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Wir erhielten dabei denselben schön krystallisierenden ungesättigten Lacton-Ester vom Schmp. 87⁰ und der spezif. Drehung + 84⁰ (Formel II). Bemerkenswerterweise ist aber die Ausbeute bei Verwendung der Lactonsäure wesentlich besser, nämlich 59%. Dieser Befund ist besonders überraschend, weil man bisher mit guten Gründen¹³⁾ die Zuckerylactonsäure nach Formel XIV mit

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 338 [1910]; **33**, 405 [1911]; K. Freudenberg u. W. Kuhn, B. **64**, 716 [1931].

¹⁰⁾ Wir haben es vermieden, für unsere Beweisführung die ungesättigten Verbindungen II und III heranzuziehen, weil über das optische Verhalten ungesättigter Lactone keine Regeln bekannt sind. Doch zeigt unser Beispiel, daß die Lactonregel auch bei den Verbindungen II (Drehung + 84⁰) und III (Drehung + 72.5⁰) schön erfüllt ist.

¹¹⁾ Noch auf einem anderen Wege können wir Formel XIII und damit Formel X ausschließen. Mit einer neuerdings aufgefundenen Methode, über die der eine von uns (Schmidt) demnächst in anderem Zusammenhang berichten wird, ist es möglich, zu zeigen, daß in den α -Stellungen der zur gesättigten Lacton-Säure vom Schmp. 128—129⁰ gehörenden freien Dicarbonsäure keine freien OH-Gruppen stehen können.

¹²⁾ O. Sohst u. B. Tollens, A. **245**, 1 [1888].

¹³⁾ E. Fischer u. O. Piloty, B. **24**, 521 [1891].

einem Ring von 1 nach 4 formuliert hat, während die daraus entstehende Verbindung II, wie wir sicher bewiesen haben, in 1-Stellung eine Methylester-Gruppe und den Lacton-Ring von 3 nach 6 trägt. Wenn Verbindung XIV in II übergehen soll, müßte man annehmen, daß (außer den anderen Vorgängen bei der Methylierung) in der Zuckerlactonsäure einerseits die freie Carboxylgruppe in 6-Stellung sich der Methylierung durch Diazomethan entzieht und Lacton bildet, und daß andererseits der vorhandene Lactonring von 1 nach 4 geöffnet und die entstehende Carboxylgruppe verestert wird. Es gibt nun zwar für beide Vorgänge Analogien. So beobachteten vor einem Jahr K. Alder u. G. Stein¹⁴⁾, daß das Acetylhydrat der *trans*-3.6-Endomethylen-4-ketohexahydrophthalsäure unter der Einwirkung von Diazomethan nicht den Di-ester, sondern den entsprechenden Lacton-Ester liefert. Ferner ist die Tatsache, daß freie Zuckersäure in den ungesättigten Lacton-Ester (II) übergeführt wird, selbst ein Beispiel hierfür. Und daß Lactone unter dem Einfluß von Diazomethan aufgespalten und in Methylester übergeführt werden können, haben Hans Fischer u. H.-J. Hofmann¹⁵⁾ vor kurzem an Azlactonen gezeigt¹⁶⁾. Dennoch möchten wir den geschilderten, an sich möglichen Reaktionsverlauf nicht ohne weitere Prüfung als sicher hinnehmen. Viel zwangloser ließe sich die bessere Ausbeute an Verbindung II aus Zuckerlactonsäure verstehen, wenn dieser die Formel XV zukäme. Wir haben die Nachprüfung der Konstitution der Zuckerlactonsäure in Angriff genommen und hoffen bald über das Ergebnis berichten zu können.

Zusammenfassend sehen wir also, daß auch Zuckersäure, ähnlich wie Weinsäure und die Trioxy-glutarsäuren von Diazomethan weitgehend an den Hydroxylgruppen methyliert wird. Ganz neuartig ist das Auftreten der Doppelbindung im Verlaufe der Reaktion. Ein analoger Fall ist uns nicht bekannt. Es wird unsere Aufgabe sein, an anderen, ähnlichen Molekülen zu untersuchen, welche Voraussetzungen der Konstitution und vielleicht auch der Konfiguration diesen eigenartigen Reaktionsverlauf ermöglichen.

Der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg danken wir ergebenst für zur Verfügung gestellte Mittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten.

Beschreibung der Versuche

Zuckersäure.

Die freie *d*-Zuckersäure stellten wir nach den Angaben von K. Rehorst¹⁷⁾ aus Kartoffelstärke über das saure zuckersaure Kalium und das Silbersalz her. Da wir durch einige Abänderungen der von Rehorst mitgeteilten Vorschrift die Ausbeute verbessern konnten, sei unsere Arbeitsweise kurz beschrieben.

60 g sorgfältig getrocknetes Silbersalz der *d*-Zuckersäure werden in einer 2-l-Flasche in 90 ccm Wasser von 0° suspendiert, mit 90 ccm (theor. 94.4 ccm) 3-*n*.Salzsäure, die in einer Kältemischung vorgekühlt ist, versetzt und $\frac{3}{4}$ Min. lang kräftig geschüttelt. Sodann wird ein ebenfalls mit Kältemischung vorge-

¹⁴⁾ A. 525, 193 [1936].

¹⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 245, 139 [1937].

¹⁶⁾ Ein weiteres Analogon hierzu hat der eine von uns (Schmidt) kürzlich beobachtet: Fuconsäure-lacton wird von Diazomethan glatt in Fuconsäure-methylester übergeführt (Veröffentlichung erfolgt gelegentlich).

¹⁷⁾ B. 61, 166 [1928].

kühltes Gemisch aus 1400 ccm Isobutylalkohol und 300 ccm absol. Alkohol zugefügt, gut durchgeschüttelt und noch 10—15 Min. in der Kältemischung belassen. Darauf wird über Talkum abgesaugt und das chlorfreie Filtrat sofort bei 12 mm und 45° Badtemperatur in einer Destillationsapparatur mit 2 cm weitem Destillierrohr eingengt. Wenn etwa $\frac{1}{5}$ des Lösungsmittelgemischs abdestilliert ist, wird die Lösung mit krystallisierter freier Zuckersäure geimpft und weiter eingengt, wobei die Abscheidung der Zuckersäure rasch fortschreitet. Nach längstens 3 Stdn. ist das Lösungsmittel bis auf 20—30 ccm abdestilliert; die grob krystalline, rein weiße Zuckersäure wird abgesaugt, mit absol. Alkohol verrieben, wiederum abgesaugt und mit absol. Alkohol und Äther nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 18.5—19.5 g, das entspr. 65—68% der aus dem Silbersalz freigemachten Säure. (K. Rehorst gibt 43.15% Ausbeute an.) Ein Umkrystallisieren der Substanz, das in der Regel sehr verlustreich ist, erübrigt sich, da die auf diese Weise gewonnenen Präparate gleich den von Rehorst für die umkrystallisierte Säure angegebenen Schmp. 125° zeigen.

Der verwendete Isobutylalkohol läßt sich für weitere Ansätze benützen, wenn man das Destillat, das etwa 10—15% Wasser und verhältnismäßig wenig Äthylalkohol enthält, mit Pottasche gut trocknet und destilliert. Das so zurückgewonnene Isobutanol wird für die nächste Darstellung von freier Zuckersäure wiederum im Verhältnis 14:3 mit absol. Äthanol vermischt.

Diazomethan und freie Zuckersäure.

1) Diazomethan aus Nitrosomethylurethan¹⁸⁾: Wir bedienen uns der Arbeitsweise, wie wir sie bei der Methylierung der *d*-Weinsäure und der Trioxy-glutarsäuren beschrieben haben¹⁹⁾.

Zu einer eisgekühlten Suspension von 4.5 g feingepulverter *d*-Zuckersäure in 20 ccm absol. Äther wird unter häufigem Umschütteln Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan destilliert. Um möglichst wenig Methylalkohol aus dem Entwicklungsgefäß ins Destillat zu bekommen, wird die Destillation abgebrochen, wenn die übergelassenen Äther-Tropfen gerade noch schwach gelb gefärbt sind. Die Zuckersäure reagiert sehr lebhaft. Eine zweite, ebenso große Menge Diazomethan, die sogleich anschließend in das Reaktionsgefäß destilliert wird, reagiert auch noch kräftig. Über Nacht bleibt die Reaktionsflüssigkeit unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 0° stehen. Inzwischen hat sich alle Zuckersäure gelöst. Die Lösung, noch schwach gefärbt und einige Flocken enthaltend, wird filtriert, auf etwa 10 ccm eingengt und von neuem mit Diazomethan aus 5 ccm Urethan versetzt. Auch jetzt tritt noch deutliche Stickstoff-Entwicklung ein, doch wird nicht mehr alles Diazomethan verbraucht. Nach weiterem 15—20-stdg. Stehenlassen bei 0° haben sich derbe farblose Krystalle abgeschieden, die, abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet, bei 87° schmelzen. Ihre Menge beträgt 1.2 g, das sind 26.7% der angewendeten Zuckersäure. Die weitere Einwirkung von Diazomethan auf die ätherische Mutterlauge dieser Krystallisation führt nicht mehr zu einer weiteren Abscheidung. Indes kommt es gelegentlich vor, daß schon vor der Einwirkung der 3. Portion Diazomethan eine geringere Abscheidung der Verbindung vom Schmp. 87° erfolgt.

¹⁸⁾ H. v. Pechmann, B. 28, 856 [1895].

¹⁹⁾ B. 67, 2122 [1934].

Die Substanz — es ist der ungesättigte Lacton-Ester II — ist löslich in Methanol, Äthanol, Eisessig und Essigester, löst sich schwer in Äther und Wasser und sehr schwer in Petroläther. Beim Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sie in derben Prismen, aus Petroläther (Sdp. 75—95°) in sehr langen, dünnen, watteartig zusammengefügtten Nadelchen. Der Schmp. bleibt unverändert 87°. Die Verbindung reduziert soda-alkalische Permanganat-Lösung in der Kälte sofort, gibt mit Eisenchlorid keine Färbung und entfärbt Bromwasser in der Kälte nur sehr langsam, heiß rascher. Die Lösung in absol. Alkohol zeigt mit Tetranitromethan eine schwache, aber noch wahrnehmbare Gelbfärbung.

4.592 mg Sbst.: 8.410 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. — 3.925 mg Sbst.: 12.825 mg AgJ.
 C₉H₁₂O₆ (216.10). Ber. C 49.98, H 5.60, (OCH₃)₃ 43.06.
 Gef. „ 49.95, „ 5.82, „ 43.13.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 12.327 mg Sbst. in 102.264 mg Campher:
 $\Delta = 22.5^\circ$. Mol.-Gew. gef. 214.

$[\alpha]_D^{20} = (+3.48^\circ \times 5) : (1 \times 0.2071) = +84.1 \pm 0.6^\circ$ (absol. Methanol).

35.078 mg Sbst. in Tetrachlorkohlenstoff verbr. nach Mc Ilhiney²⁰⁾ bei 18-stdg. Stehenlassen 3.82 ccm n₁₀-Brom. Substituierendes Brom wurde nicht beobachtet. Ber. für eine Doppelbindung: 3.25 ccm n₁₀-Brom.

Titration mit n₁₀-NaOH (Phenolphthalein): 0.1872, 0.2652 g Sbst. verbr. kalt keine Lauge; auf dem Wasserbade wurden langsam 8.60, 12.40 ccm verbraucht. Da die Weiter-titration nun nur noch sehr langsam verlaufen wäre, wurden insgesamt 40 ccm Lauge zugefügt und die Lösungen 6 Stdn. bei gew. Temp. aufbewahrt. Zur Rücktitration wurden 22.6, 15.2 ccm n₁₀-Schwefelsäure verbraucht. Das ergibt einen Gesamtverbr. an n₁₀-NaOH von 17.40, 24.80 ccm. Ber. für 2 Äquivalente: 17.35, 24.58 ccm.

2) Diazomethan aus Nitrosomethylharnstoff²¹⁾.

Zu 4.5 g feingepulverter Zuckersäure fügt man unter Eiskühlung 200 ccm einer ätherischen Diazomethan-Lösung, die aus 21 g Nitrosomethylharnstoff hergestellt und 15 Stdn. bei 0° mit festem Ätzkali getrocknet ist. Die Reaktion ist mäßig, hält aber lange an. Nach 15—20-stdg. Stehenlassen bei 0° wird die noch schwach gelbe Lösung filtriert, auf 15 ccm eingengt und nochmals mit 30 ccm Diazomethan-Lösung (aus 3.5 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt, worauf erneut Stickstoff-Entwicklung einsetzt. Nach weiterem 15-stdg. Stehenlassen unter Kühlung haben sich 1.1—1.3 g (24.5—29%) derbe, farblose Krystalle abgeschieden, die bei 87° schmelzen und sich in allen Eigenschaften (Mischschmelzp., Löslichkeit, Drehung) als identisch mit dem unter 1) beschriebenen ungesättigten Lacton-Ester erweisen. Auch hier ist eine weitere Einwirkung von Diazomethan ohne Erfolg für eine Erhöhung der Ausbeute.

Wird die mit Ätzkali vorgetrocknete Diazomethan-Lösung 2 Tage bei 0° über Natriumdraht aufbewahrt und dann zur Zuckersäure gegeben, so tritt keine Reaktion ein. Der Zusatz von $\frac{1}{5}$ des Äther-Volumens an absol. Methanol bewirkt nur eine äußerst schwache Stickstoff-Entwicklung. Dagegen löst ein außerdem zugefügter Tropfen Wasser kräftige Reaktion aus. Dasselbe Verhalten wird bei Weinsäure beobachtet.

²⁰⁾ Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittlung usw.“, Berlin 1931, S. 658.

²¹⁾ E. A. Werner, Journ. chem. Soc. London **115**, 1098 [1919]; F. Arndt u. I. Amende, Ztschr. angew. Chem. **43**, 444 [1930].

Diazomethan und *d*-Zuckerlactonsäure.

Die zuerst von O. Sohst u. B. Tollens¹²⁾ kristallisiert erhaltene *d*-Zuckerlactonsäure stellen wir im wesentlichen nach den Angaben H. Kiliānis²²⁾ über das Kalksalz der Zuckersäure dar. Den nach der Zerlegung des Salzes durch Oxalsäure erhaltenen farblosen Sirup lassen wir im Exsiccator vollständig durchkristallisieren, was mehrere Wochen erfordert. Das sehr harte Rohkristallinat wird dann gut zerkleinert und im Soxhlet aus Essigester umkristallisiert. Man erhält so ein farbloses, schön kristallisiertes Präparat, das bei 135—136° schmilzt und die spezif. Drehung von $+40.5^{\circ}$ ²³⁾ besitzt.

4.4 g feingepulverte *d*-Zuckerlactonsäure werden mit 20 ccm absol. Äther übergossen und bei 0° mit Diazomethan aus 25 ccm Nitrosomethylurethan ganz in derselben Weise behandelt, wie es bei der Methylierung der freien Zuckersäure beschrieben worden ist. Auch die Lactonsäure reagiert sehr lebhaft mit Diazomethan und ergibt 2.6 g (59% der verwendeten Lactonsäure) ungesättigten Lacton-Ester vom Schmp. 87°. Die Substanz läßt sich aus Wasser oder Petroläther umkristallisieren, ohne ihren Schmelzpunkt zu ändern. Der Mischschmelzpunkt mit dem Methylierungsprodukt aus freier Zuckersäure liegt bei 87°. $[\alpha]_D^{20} = (+3.50^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.2106) = +83.1 \pm 0.6^{\circ}$ (absol. Methanol).

Verseifung des ungesättigten Lacton-Esters.

2 g Substanz vom Schmp. 87° werden mit 25 ccm 2-*n*. Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach 10 Min. ist vollständige Lösung eingetreten. Nach weiteren 70 Min. wird die Lösung mit 25 ccm 2-*n*. Natronlauge versetzt und im Vak. bei 50° zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand, im Exsiccator nachgetrocknet und gepulvert, wird im Soxhlet mit Aceton einige Stdn. extrahiert. Die Acetonlösung hinterläßt beim Eindampfen im Vak. 1.7 g festen Rückstand. Die aus Wasser umkristallisierte Substanz bildet farblose, derbe Kryställchen, die bei 168° (konstant) schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, ist löslich in Essigester und Eisessig, schwer löslich in Wasser und sehr schwer in Benzol.

4.198 mg Sbst.: 7.280 mg CO₂, 1.920 mg H₂O. -- 3.603 mg Sbst.: 8.297 mg AgJ;
Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 4.742 mg Sbst. in 57.516 mg Campher: $\Delta = 16.3^{\circ}$.

C₈H₁₀O₆. Ber. C 47.50, H 4.99, (OCH₃)₂ 30.70, Mol.-Gew. 202.08.
Gef. „ 47.30, „ 5.12, „ 30.42, „ 202.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.61^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.1111) = +72.5 \pm 0.5^{\circ}$ (Wasser).

Die Verbindung reduziert in der Kälte rasch soda-alkalische Permanganatlösung; sie ist eine ungesättigte Lacton-Säure (Formel III).

Titration: 0.1435, 0.1274 g Sbst. verbr. in der Kälte 6.95, 6.15 ccm *n*₁₀-NaOH (ber. für eine Carboxylgruppe: 7.10, 6.30 ccm). Die Fortsetzung der Titration auf dem Wasserbade verläuft außerordentlich langsam, so daß die Lösungen mit je insgesamt 20 ccm *n*₁₀-Natronlauge überalkalisiert und nach 3-stdg. Stehenlassen in der Kälte mit 5.75, 7.05 ccm *n*₁₀-Schwefelsäure zurücktitriert wurden. Der Gesamt-Alkaliverbrauch von 14.25, 12.95 ccm stimmt mit dem für zwei Säure-Äquivalente berechneten (14.20, 12.60 ccm) überein.

²²⁾ B. 58, 2344 [1925].

²³⁾ Julius Meyer, Ztschr. Elektrochem. 13, 501 [1907]; K. Rehorst, B. 69, 524 [1936].

Hydrierung des ungesättigten Lacton-Esters.

1.0 g Substanz vom Schmp. 87° wird in 20 ccm trockenem Methylalkohol gelöst und in Gegenwart von Katalysator aus 0.20 g PtO_2 hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme beträgt etwa 1 Mol., nämlich 113 ccm (red.), während die Berechnung 104 ccm erfordert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen klaren, farblosen Sirup, der nicht krystallisiert.

0.2532 g Subst. verbr. in der Kälte 3.80 ccm n_{10} -NaOH, wurden auf dem Wasserbade weitertitriert bis 12.40 ccm, sodann mit insgesamt 36 ccm Lauge überalkalisiert und nach 24-stdg. Stehenlassen in der Kälte mit 13.00 ccm n_{10} -Schwefelsäure zurücktitriert. Der Gesamt-Verbrauch an n_{10} -Natronlauge entspr. mit 23.00 ccm dem für den gesättigten Lacton-Ester $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (218) berechneten von 23.2 ccm.

0.5 g des sirupösen gesättigten Lacton-Esters werden durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 10 ccm n -Schwefelsäure (Rückflußkühlung) verseift; die Schwefelsäure wird darauf durch Zusatz von 100 ccm n_{10} -Baryt-Lösung in der Hitze entfernt. Die über Talkum filtrierte Lösung wird im Vak. eingedampft und ergibt einen klaren, farblosen Sirup, der rasch krystallisiert. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Auskochen mit 60 ccm Benzol erhält man (aus der Benzol-Lösung) 0.33 g Krystalle, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Äther (im Soxhlet-Apparat) bei 136 — 137° schmelzen. Durch Auflösen in Wasser und Filtration wird eine in Wasser schwer lösliche Beimengung abgetrennt. Das wäßrige Filtrat wird im Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Man gewinnt so 0.150 g farbloser Krystalle, die bei 138° schmelzen. Bei Wiederholung dieses Verfahrens (Lösen in Wasser usw.) werden 70 mg Subst. vom Schmp. 144 — 145° erhalten. Anscheinend wird bei der Hydrierung des ungesättigten Lacton-Esters ein Gemisch der beiden am C-Atom 5 epimeren gesättigten Ester gebildet, deren Trennung nach der Verseifung zu den beiden epimeren gesättigten Lacton-Säuren IVa und IVb bei kleinen Mengen Substanz Schwierigkeiten bereitet.

4.045 mg Subst. (Schmp. 144 — 145°): 6.985 mg CO_2 , 2.100 mg H_2O . — 5.915 mg Subst. (Schmp. 144 — 145°): 17.31 ccm n_{60} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ²⁴).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ (204.1, 2 OCH_3). Ber. C 47.04, H 5.93, OCH_3 30.47.
Gef. „ 47.09, „ 5.81, „ 30.26.

Die Drehung wurde an Subst. vom Schmp. 138° ausgeführt:

$[\alpha]_D^{20} = (+2.21^{\circ} \times 5) : (1 \times 0.1306) = +84.7 \pm 0.4^{\circ}$ (Wasser, Anfangsdrehung).

Hydrierung der ungesättigten Lacton-Säure.

1.01 g Subst. nimmt in absol. Methanol in Gegenwart von Katalysator aus 0.2 g PtO_2 in 3 Tagen 127 ccm (red.) Wasserstoff (ber. 112 ccm) auf. Die vom Platin filtrierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen im Vak. ein rohes Krystallinat, das, aus 300 ccm Benzol umkrystallisiert, 0.83 g (81% d. Th.) schöner, farbloser Nadeln liefert, die bei 119° schmelzen. Die Substanz wird nochmals aus Äther (im Soxhlet) umkrystallisiert und besitzt dann den Schmp. 128 — 129° , der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus Äther, Benzol oder Eisessig nicht mehr ändert. Die gesättigte Lacton-Säure IVa oder IVb ist leicht löslich in Methanol und Wasser, ziemlich schwer in Eisessig, schwer löslich in Benzol und sehr schwer in Äther.

²⁴) Nach F. Vieböck u. C. Brecher, B. **63**, 3207 [1930]; F. Pregel, „Mikroanalyse“, 4. Aufl. v. H. Roth, Berlin 1935, S. 220.

4.035 mg Sbst.: 7.000 mg CO₂, 2.180 mg H₂O. — 4.460 mg Sbst.: 10.305 mg AgJ.

Titration: 12.040 mg Sbst. verbr. in der Kälte 6.10 ccm n_{100} -NaOH und wurden auf dem Wasserbade wie ein gewöhnliches (gesättigtes) Lacton weiter titriert bis 11.98 ccm mit scharfem Endpunkt.

C ₈ H ₁₂ O ₆ (204.1).	Ber. C 47.04, H 5.93, (OCH ₃) ₂ 30.47.
	Gef. „ 47.31, „ 6.04, „ 30.52.
	Ber. n_{100} -NaOH kalt 5.90, insgesamt 11.80.
	Gef. „ „ 6.10, „ 11.98.

$$[\alpha]_D^{20} = (+5.28^\circ \times 5) : (1 \times 0.2684) = +98.4 \pm 0.4^\circ \text{ (Wasser, Anfangsdrehung).}$$

Drehung der freien gesättigten Dicarbonsäure und ihres Dinatriumsalzes: 0.1806 g (0.885 MM) Sbst. vom Schmp. 128° wurden mit 1.80 ccm n -NaOH versetzt und mit Wasser zu 5 ccm aufgefüllt. Die Lösung wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und nach Erkalten polarisiert. Mol.-Gew. des Dinatriumsalzes: 266.10; daher $c = 0.885 \times 266.1 : 1000 = 0.2355$ g in 5 ccm.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.00^\circ \times 5) : (1 \times 0.2355) = -21.2 \pm 0.4^\circ \text{ (Wasser), } [M]_D^{20} = -21.1^\circ \times 266.1 : 100 = -56.5^\circ \text{ (Dinatriumsalz).}$$

3 ccm dieser Na-Salz-Lösung, enthaltend $\frac{3}{5}$ von 0.885 MM wurden mit 1.08 ccm n -HCl versetzt, mit Wasser zu 5 ccm aufgefüllt und sofort polarisiert. Die Konzentration der freien Dicarbonsäure (Mol.-Gew. 222.12) betrug $0.885 \times 222.12 \times 3 : 5 \times 1000 = 0.1179$ g in 5 ccm.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.51^\circ \times 5) : (1 \times 0.1179) = -21.6 \pm 0.8^\circ \text{ (Wasser).}$$

$$[M]_D^{20} = -21.6 \times 222.12 : 100 = -48.0^\circ \text{ (freie Dicarbonsäure).}$$

Ozon-Spaltung des ungesättigten Lacton-Esters.

1.5 g Sbst. vom Schmp. 87° (7 MM) werden in 25 ccm Essigester (über K₂CO₃ getrocknet und über P₂O₅ destilliert) gelöst und bei -15° 33 Min. mit einem Ozonstrom behandelt, von dem ermittelt war, daß er in 10 Min. 4.25 Milliatome Jod frei macht, also in 33 Min. 7.0 MM Ozon liefert²⁶⁾). Zur Spaltung des Ozonids wird die Essigester-Lösung, wie es F. G. Fischer angegeben hat²⁶⁾, bei 0° mit Wasserstoff in Gegenwart von 5-proz. Palladium-Calciumcarbonat²⁷⁾ reduziert, wobei 142 ccm (red.) Wasserstoff (ber. 155 ccm) aufgenommen werden. Die filtrierte Lösung hinterläßt beim Einengen im Vak. einen farblosen Sirup, der durch Aufnehmen in Wasser und nochmaliges Eindampfen völlig von Essigester befreit wird. Zur Hydrolyse der Esterbindung (Formel V) wird der Sirup mit 80 ccm Wasser $\frac{5}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die dabei leicht gelb gewordene Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. Sie reduziert Fehlingsche Lösung schon bei gelindem Erwärmen. Je 1 ccm verbr. kalt 18.4, 18.5 ccm (ber. für 3 Carboxylgruppen: 20.8 ccm n_{100} -NaOH (Phenolphth.); in der Hitze findet kein Mehrverbrauch an Lauge statt. 1 ccm verbr. nach vorheriger Neutralisation mit 1.85 ccm n_{10} -NaOH nach R. Willstätter und G. Schudel²⁸⁾ 1.39 ccm n_{10} -Jod (ber. für eine Aldehydgruppe 1.39 ccm).

Die restlichen 97 ccm der Lösung der Ozonisationsprodukte werden mit 2 g Calciumcarbonat unter mechanischem Rühren neutralisiert. Der Niederschlag, bestehend aus Calciumoxalat und unverbrauchtem Carbonat, wird abgesaugt, gut ausgewaschen, darauf in 2- n . Schwefelsäure gelöst und

²⁶⁾ F. G. Fischer, H. Düll u. L. Ertel, B. **65**, 1470 [1932].

²⁸⁾ Manchmal beobachteten wir genau nach der berechneten Ozonisationsdauer in einer hinter das Ozonisierungsgefäß geschalteten Jodkalium-Borsäure-Lösung das erste Auftreten von unverbrauchtem Ozon.

²⁷⁾ M. Busch u. H. Stöwe, B. **49**, 1064 [1916].

²⁸⁾ B. **51**, 780 [1918].

bei 70° mit $n/_{10}$ -KMnO₄ titriert. Der Verbrauch von 133.3 ccm stimmt gut mit dem für 1 Mol. Oxalsäure berechneten (134.7 ccm) überein.

Das Filtrat der Calciumoxalat- und -carbonat-Abscheidung wird im Vak. zur Trockne eingedampft. Es bleibt ein gelblicher fester Rückstand, der nach weiterer Trocknung im Exsiccator 0.900 g (78% d. Th.) beträgt. Die Substanz ist amorph und sehr hygroskopisch, reduziert schon bei mäßiger Wärme stark Fehlingsche Lösung und rötet bei 40° fuchsinschweflige Säure deutlich. Es ist das (nicht ganz reine) Kalksalz der 3-Methyl-*l*-threuronsäure (Formel VI).

2.500 mg Sbst.: 3.575 mg AgJ. — 5.737 mg Sbst.: 2.004 mg CaSO₄. — 20.500 mg Sbst. verbr. 1.69 ccm $n/_{10}$ -Jod (nach Willstätter u. Schudel).

C₁₀H₁₄O₁₀Ca (334). Ber. Ca 11.95, (OCH₃)₃ 18.56, $n/_{10}$ -Jod 2.46 ccm.

Gef. „ 10.30, „ 18.90, „ 1.69 ccm.

Stark 30% der ursprünglich vorhandenen Aldehyd-Wirkung sind verlorengegangen.

Monomethyl-*d*-weinsäure: Aus 1 g ungesättigtem Lacton-Ester(216) wird, wie soeben beschrieben, durch Ozon-Abbau die (nach Abtrennung des Calciumoxalats anfallende) Kalksalz-Lösung der Uronsäure hergestellt und mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. Die Analyse von 5 ccm dieser Lösung (Ca als Oxalat gefällt, dieses mit 2.00 ccm $n/_{10}$ -KMnO₄ titriert) ergibt für die Gesamtlösung einen Gehalt von 4.00 Milli-Äquivalenten Calcium (ber. 4.63). Die restlichen 95 ccm der Lösung werden unter vermindertem Druck bis auf 2 ccm eingedampft und mit 3.8 ccm *n*-H₂SO₄ und 100 ccm Alkohol versetzt. Nach 15 Stdn. wird vom Gips abgetrennt und das Filtrat im Vak. eingeeengt. Der hinterbleibende Sirup der freien Uronsäure wird in 50 ccm Wasser aufgenommen und mit 0.3 ccm Brom (Überschuß) versetzt. Nach 4 Tagen reduziert die Lösung Fehlingsche Lösung nicht mehr. Das unverbrauchte Brom wird bei 60° mit Luft abgetrieben. Mit Silbersulfat werden die Bromionen entfernt, darauf mit Schwefelwasserstoff die Silberionen und schließlich mit $n/_{10}$ -Baryt quantitativ die Sulfationen. Die so erhaltene klare, farblose Lösung hinterläßt beim Eindampfen zur Trockne 0.360 g rohe, aber völlig durchkristallisierte (Blättchen) Monomethyl-*d*-weinsäure. Die Ausbeute entspricht 50%, ber. auf angewendeten ungesättigten Lacton-Ester. Die rohe Säure wird in 8 ccm trockenem Aceton gelöst und mit wenig Benzol gefällt. Nach 15 Stdn. werden 0.19 g farbloser Blättchen isoliert, die bei 176° schmelzen. Nochmaliges Umkristallisieren liefert reine Monomethyl-*d*-weinsäure(VII) in Gestalt farbloser Prismen, die bei 179° schmelzen.

4.320 mg Sbst.: 5.810 mg CO₂, 1.950 mg H₂O. — 4.268 mg Sbst.: 7.92 ccm $n/_{50}$ -Na₂S₂O₃.

C₆H₈O₆ (164.06). Ber. C 36.57, H 4.91, OCH₃ 18.91.

Gef. „ 36.68, „ 5.05, „ 19.19.

$[\alpha]_D^{20} = (+0.90 \times 2) : (1 \times 0.0363) = +49.6 \pm 0.6^\circ$ (c = 1.8, Wasser).

W. N. Haworth beschreibt die durch Methylung von *d*-Weinsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge hergestellte Monomethyl-*d*-weinsäure²⁰⁾ als eine bei 174° schmelzende Substanz (OCH₃ = 17.6 statt 18.9) von der spezif. Drehung + 45.9° (c = 2). Wir haben die einfach methylierte Weinsäure nach seinen Angaben dargestellt und zunächst den Schmelzpunkt der aus Äther umkristallisierten Substanz ebenfalls zu 174° gefunden. Aus Essig-

²⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 15 [1915].

ester umkrystallisiert (farblose Prismen), schmilzt die synthetische Substanz konstant bei 179°. $[\alpha]_D^{20} = (+0.96^{\circ}.5):(1.0.1000) = +48.0 \pm 0.8^{\circ} (c = 2, H_2O)$. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate lag bei 179°.

Ozon-Abbau zu Oxamid: 1 g des ungesättigten Lacton-Esters wird in 10 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit der ber. Menge Ozon behandelt. Der Eisessig wird im Vak. abdestilliert und durch wiederholtes Einengen mit absol. Methanol völlig entfernt. Darauf wird das hinterbleibende farblose Öl mit 30 ccm absol. Methanol versetzt, das bei 20° mit Ammoniak gesättigt war. Die im ersten Augenblick farblose Lösung wird rasch gelb und scheidet mit zunehmender Färbung reichlich Oxamid in weißen, derben Kryställchen aus. Die Mutterlauge der ersten, 0.115 g betragenden Menge wird auf 2 ccm eingengt, mit 10 ccm Methanol versetzt und liefert nach einigen Tagen nochmals 0.05 g Oxamid. Die Gesamt-Ausbeute beträgt 40.5% d. Th.

2.740 mg Sbst.: 0.753 ccm N₂ (21°, 754 mm Hg).

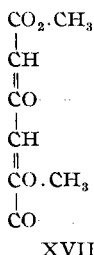
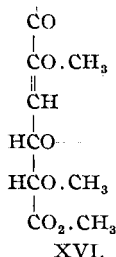
45.00 mg Sbst., in 5 ccm 2-n. NaOH 20 Min. auf dem Wasserbade verseift, mit 15 ccm 2-n. H₂SO₄ versetzt, verbraucht in der Wärme 10.06 ccm *n*₁₀-KMnO₄.

C₂H₄O₂N₂ (88.05). Ber. N 31.82, *n*₁₀-KMnO₄ 10.22.

Gef. „ 31.66, „ 10.06.

Untersuchung des Restsirups.

Da bei der Einwirkung von Diazomethan nur ein Teil der Zuckersäure in den krystallisierenden Lacton-Ester vom Schmp. 87° umgewandelt wird, erhebt sich die Frage, was mit dem (größeren) Rest der Substanz geschieht. Der „Restsirup“ enthält mehr Methoxyl als der Lacton-Ester, nämlich 46 bis 47%. Er läßt sich durch Destillation scharf in 2 Fraktionen trennen, die dennoch ihrerseits wieder Gemische zu sein scheinen. Die tiefer siedende überwiegende Fraktion I enthält 51% Methoxyl, besitzt das mittlere Mol.-Gew. 245 (aus Titration), nimmt bei der katalytischen Hydrierung soviel Wasserstoff auf, daß 7 von 10 Molekülen einfach ungesättigt erscheinen, und ergibt bei der sauren Verseifung ein ebenfalls nicht krystallisierendes Gemisch mit



34% Methoxyl. Fraktion II enthält 44% Methoxyl und besitzt ein mittleres Mol.-Gew. von 230; etwa jedes zweite Molekül ist ungesättigt und bei der Verseifung entsteht ein Sirup mit 28% Methoxyl. Nur in kleiner Menge haben wir aus dieser Fraktion noch ungesättigten Lacton-Ester vom Schmp. 87° isoliert. Es wäre naheliegend, anzunehmen, daß in Fraktion II ein isomerer Ester etwa der Formel XVI enthalten sei; doch können wir darüber nichts aussagen. Indes haben wir aus dieser Fraktion in außerordentlich kleiner

Menge eine schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 215° isoliert, welche die Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ hat und 2 Methoxygruppen besitzt. Da der Dehydroschleimsäure-dimethylester (Schmp. 109—110°) ausscheidet, sollte dieser Substanz die Konstitution XVII oder eine der 3 damit isomeren Konstitutionen zukommen, bei welchen ein δ -Lactonring und das C-Atom 4 als Sitz der Methoxygruppe angenommen werden.

Gesamtsirup.

Die aus zahlreichen Versuchen angesammelten ätherischen Mutterlaugen des bei der Methylierung der freien Zuckersäure isolierten ungesättigten Lacton-Esters werden nach längerem Stehenlassen filtriert, eingengt und völlig von Äther befreit. Es sind etwa 60 g Restsirup.

2.110, 2.236 mg Sbst.: 9.50, 10.13 ccm n_{50}^2 - $Na_2S_2O_3$. Gef. OCH_3 46.55, 46.87.

0.1037, 0.0980 g Sbst. verbr., mit 20 ccm n_{10}^2 -NaOH überalkalisiert und nach 24 Stdn. mit 11.40, 11.70 ccm n_{10}^2 - H_2SO_4 zurücktitriert, 8.60, 8.30 ccm Lauge. Daraus errechnet sich ein Mol.-Gew. von 241, 236 (bei 2 Carboxylgruppen).

3.24 g Sirup werden $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade mit 20 ccm 2-n. Salzsäure erhitzt, darauf mit 20 ccm 2-n. NaOH versetzt. Nach Eindampfen der Lösung wird der Rückstand in der Wärme mit 30 ccm Aceton aufgenommen. Die filtrierte, chlorfreie Acetonlösung hinterläßt beim Einengen im Vak. einen rötlichen, hygroskopischen, sehr viscosen Sirup.

2.763, 2.858 mg Sbst.: 8.40, 8.57 ccm n_{50}^2 - $Na_2S_2O_3$. Gef. OCH_3 31.44, 31.00.

0.0910, 0.1119 g Sbst. verbr. kalt sofort 4.10, 5.00 ccm n_{10}^2 -NaOH, wurden darauf, da die Weitertitration in der Hitze nur recht langsam vor sich geht, mit insgesamt 15 ccm Lauge überalkalisiert und nach 24 Stdn. mit 7.05, 5.20 ccm n_{10}^2 - H_2SO_4 zurücktitriert. Aus dem Gesamtverbrauch von 7.95, 9.80 ccm n_{10}^2 -NaOH errechnet sich ein Mol.-Gew. von 229, 229.

Die fraktionierte Destillation des übrigen unverseiften Restsirups liefert einen Vorlauf (6 g) vom Sdp._{0.005} 120—135°, der nicht untersucht wird, ferner

Fraktion I (40 g) vom Sdp._{0.005} 135—137° und Fraktion II (7 g) vom Sdp._{0.005} 141—143°.

Fraktion I.

2.973, 2.425 mg Sbst.: 14.61, 11.95 ccm n_{50}^2 - $Na_2S_2O_3$. Gef. OCH_3 50.83, 50.95.

0.1663, 0.1421 g Sirup verbr. kalt 0.5 ccm n_{10}^2 -NaOH, wurden darauf mit insgesamt mit 15 ccm Lauge überalkalisiert und nach 15 Stdn. mit 1.40, 3.28 ccm n_{10}^2 - H_2SO_4 zurücktitriert; der Verbrauch von 13.60, 11.72 ccm n_{10}^2 -NaOH entspr. Mol.-Gew. 245, 243.

2.962 g Sbst. nahmen in absol. Methanol in Gegenwart von Katalysator aus 0.5 g PtO_2 in 15 Stdn. 190 ccm (red.) Wasserstoff auf. Das daraus errechnete scheinbare Mol.-Gew. von 350 besagt, daß etwa 70% der Moleküle einfach ungesättigt, die übrigen gesättigt sind.

1.5 g Sirup werden mit 10 ccm 2-n. HCl $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, sodann mit 10 ccm 2-n. NaOH versetzt. Durch Eindampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Aceton und Verdampfen des Acetons wird ein heller, sehr zäher Sirup gewonnen.

2.335, 2.240 mg Sbst.: 7.77, 7.42 ccm n_{50}^2 -Thiosulfat. Gef. OCH_3 34.42, 34.25.

0.1322, 0.1980 g Sbst. verbr. kalt 7.00, 13.30 ccm n_{10}^2 -NaOH, heiß (langsam) insgesamt 11.60, 16.80 ccm Lauge. Daraus Mol.-Gew. 228, 235.

Fraktion II.

2.442, 1.970 mg Sbst.: 10.37, 8.44 ccm $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat. Gef. OCH_3 43.92, 44.30.

0.4455 g Sbst. in warmem Wasser gelöst, dann abgekühlt. Kaltverbrauch: 2.00 ccm n_{10} -NaOH; in der Wärme bis 18.50 ccm weitertitriert wie ein Lacton, dann mit insgesamt 45 ccm Lauge überalkalisiert und nach 19 Stdn. (Zimmertemperatur) mit 6.90 ccm n_{10} -Schwefelsäure zurücktitriert. Der Gesamtverbrauch von 38.10 ccm Lauge entspricht einem Mol.-Gew. von 234.

3.525 g Sirup in Methylalkohol nahmen katalytisch in 15 Stdn. 180 ccm (red.) Wasserstoff auf. Das daraus errechnete scheinbare Mol.-Gew. von 440 weist darauf hin, daß etwa jedes zweite Molekül eine Doppelbindung besitzt. 0.8 g Sirup werden wie bei Fraktion I verseift und ergeben einen rötlichen, ziemlich harten, hygroskopischen Sirup.

9.975, 4.560 mg Sbst.: 26.78, 12.48 ccm $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat. Gef. OCH_3 27.76, 28.02.

0.4847 g Sbst. verbr. kalt 24.00 ccm n_{10} -NaOH, in der Wärme bis 37.6 ccm, dann mit insgesamt 50 ccm Lauge überalkalisiert. Nach 20-stdg. Stehenlassen in der Kälte wurde mit 5.40 ccm n_{10} - H_2SO_4 zurücktitriert. Der Gesamtverbrauch an Alkali entspricht mit 44.60 ccm einem Mol.-Gew. von 218.

Der Rest des Sirups der Fraktion II (unverseift) wird mit demselben Volumen absol. Äther überschichtet. Es beginnt bald die Abscheidung kleiner, dünner farbloser Nadelchen. Nach einigen Tagen werden sie von der Mutterlauge abgetrennt, mit absol. Äther gewaschen und getrocknet. Es sind 50 mg vom Schmp. 212° . Durch Umkrystallisieren aus Essigester wird der Schmp. bis 215° gebracht. Die Substanz (in Pyridin gelöst) ist opt. inaktiv.

4.105 mg Sbst.: 7.850 mg CO_2 , 1.68 mg H_2O . — 3.114 mg Sbst.: 10.13 ccm $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ (184.06, Formel XVII). Ber. C 52.16, H 4.38, $(\text{OCH}_3)_2$ 33.71.
Gef. „ 52.15, „ 4.58, „ 33.64.

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung krystallisiert nach längerem Stehenlassen und teilweisem Verdunsten des Äthers eine kleine Menge des ungesättigten Lacton-Esters (II) in derben, farblosen Krystallen, die bei 87° schmelzen und im Gemisch mit dem zu Anfang gewonnenen Lacton-Ester keine Depression ergeben.

408. Karl Philipp Jung und Joachim Löbering: Die Kinetik polymerer Aldehyde, IX. Mittel.¹⁾: Die Bruttokonstante des Auflösungsvorganges fester Polyoxymethylene.

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1937.)

In der I. und II. Mittel.²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß in bestimmten Fällen die Konstanten 1. Ordnung einen Gang zeigen. Gerade diese Abweichung gibt uns aber ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand, einen weiteren Einblick in den Mechanismus des Auflösungsvorganges der Polyoxymethylene zu erhalten. Aus diesem Grunde mußte eine möglichst große Reihe ver-

¹⁾ VIII. Mittel., B. 70, 2331 [1937].

²⁾ I.: B. 69, 1844 [1936]; II.: B. 69, 2194 [1936].