

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

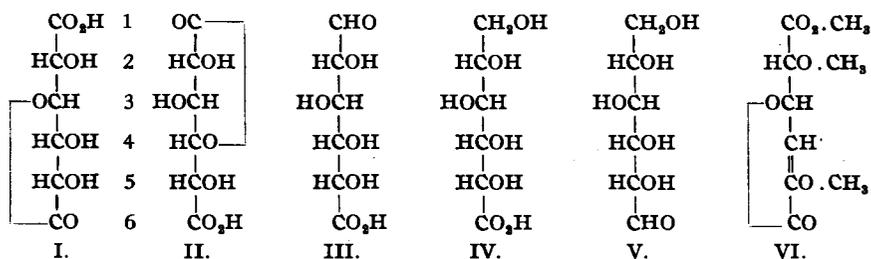
71. Jahrg. Nr. 3. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 493–706 — 9. März,

## 81. Otto Th. Schmidt und Paul Günthert: Die Konstitution der *d*-Zuckerlactonsäure.

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

(Eingegangen am 23. Dezember 1937.)

Für das von O. Sohst und B. Tollens im Jahre 1888<sup>1)</sup> zuerst kristallisiert erhaltene Monolacton der *d*-Zuckersäure, die „Zuckerlactonsäure“, sind die beiden Formeln I und II möglich. In beiden ist ein  $\gamma$ -Lacton angenommen. Das Vorliegen eines  $\delta$ -Lactonringes ist sehr unwahrscheinlich, weil die Verbindung, wie die Beobachtung der Drehungsänderung gezeigt hat<sup>1)</sup>, wenig Neigung besitzt, in wäßriger Lösung den Lactonring zu öffnen<sup>2)</sup>.



Es ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zwischen Formel I und II entschieden worden. Stark zu Gunsten der Formel II mit dem Lactonring von 1 nach 4 sprach der Versuch von E. Fischer und O. Piloty<sup>3)</sup>, in welchem *d*-Zuckerlactonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in *d*-Glucuronsäure (III) und weiterhin in *l*-Gulonsäure (IV) und *l*-Gulose (V) übergeführt wurde. Die Autoren haben auch daraus den Schluß gezogen, „daß in der Zuckerlactonsäure das Carboxyl, welches von der Glucosäure her stammt, die Lactongruppe erzeugt“. Aber Fischer und Piloty haben zu ihrem Versuch nicht die kristallisierte Zuckerlactonsäure verwendet, sondern einen Zuckersäure-Sirup, der — zur Umwandlung der freien Säure in das Lacton — 5 bis 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt worden war. Damit verliert der Versuch

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

<sup>2)</sup> W. N. Haworth, „The constitution of sugars“, London 1929, S. 23.

<sup>3)</sup> B. 24, 521 [1891].

an Beweiskraft, da zwar nur eine krystallisierte Zuckerlactonsäure bis heute bekannt ist, sich aber im Sirup natürlich auch eine zweite Lactonsäure befinden konnte.

Weitere Versuche, welche eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln für das krystallisierte Monolacton gefördert hätten, scheinen nicht vorzuliegen. Vielmehr wurde vielfach<sup>4)</sup> die Konstitution dieser Verbindung mit dem Hinweis auf den Versuch von Fischer und Piloty durch Formel II wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß H. Kiliани im Jahre 1925<sup>5)</sup> versucht hat, die geringe Ausbeute an Glucuronsäure im Fischerschen Versuch dadurch zu verbessern, daß er die krystallisierte Zuckerlactonsäure, oder deren schön krystallisierendes Natriumsalz<sup>6)</sup> mit Natriumamalgam reduzierte. Wohl erhielt Kiliани Lösungen, deren Reduktionsvermögen, von der entstandenen Uronsäure herrührend, größer war, als es Fischer und Piloty beobachtet hatten; aber Kiliани konnte aus diesen Lösungen keine Glucuronsäure, sei es in Gestalt des Glucurons oder eines anderen Derivates, gewinnen.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung<sup>7)</sup> ist die Beobachtung mitgeteilt worden, daß krystallisierte *d*-Zuckerlactonsäure unter der Einwirkung von Diazomethan in den ungesättigten Lacton-Ester der Formel VI übergeführt wird. Dabei war die Ausbeute an Verbindung VI wesentlich größer, wenn man die Lactonsäure methylierte, als wenn man freie Zuckersäure zur Reaktion verwendete. Da die Konstitution und Konfiguration des ungesättigten Lacton-Esters VI mit Sicherheit bewiesen werden konnten, erhob sich die Frage, ob die von Emil Fischer aus dem Reduktionsversuch gefolgerte Formel II für Zuckerlactonsäure zutreffend sei oder ob sie durch Formel I ersetzt werden müsse. Wie in unserer letzten Mitteilung<sup>7)</sup> ausgeführt, würde sich auch ein Übergang von II in den ungesättigten Lacton-Ester VI erklären lassen, da für die dabei notwendigerweise anzunehmenden Ausweichreaktionen — Lactonschluß am C-Atom 6 statt Veresterung einerseits und Lacton-Öffnung unter Veresterung am C-Atom 1 andererseits — Analogiefälle bekannt sind. Dennoch wäre natürlich die Bildung des ungesättigten Lacton-Esters VI viel leichter verständlich, wenn der Zuckerlactonsäure die Formel I zukäme.

Zur experimentellen Entscheidung zwischen den Formeln I und II waren drei Wege in Betracht zu ziehen: Erschöpfende Methylierung und anschließende Oxydation der permethylierten Zuckerlactonsäure, Glykospaltung, oder schließlich die optische Untersuchung. In allen Fällen war darauf zu achten, daß der Lactonring im Verlauf der Reaktion seine Lage nicht veränderte. Diese Voraussetzung konnten wir durch die Methylierung mit Jodmethan und Silberoxyd (andere Methylierungsmethoden scheiden ohnehin aus) nicht schaffen. Es gelang uns nicht, einen einheitlichen Trimethyl-*d*-zuckerlactonsäure-methylester darzustellen. Entweder enthielten unsere Methylierungsprodukte zu wenig Methoxyl, so daß also noch unbesetzte Hydroxylgruppen vorlagen, oder sie enthielten zu viel Methoxyl,

<sup>4)</sup> B. Tollens, „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate“, Leipzig 1914, S. 282; H. Kiliани, B. **56**, 2024 [1923]; K. Rehorst, B. **61**, 165 [1928].

<sup>5)</sup> B. **58**, 2344 [1925].

<sup>6)</sup> H. Kiliани, B. **56**, 2021 [1923].

<sup>7)</sup> O. Th. Schmidt, H. Zeiser u. H. Dippold, B. **70**, 2402 [1937].

woraus zu schließen war, daß der Lactonring wenigstens teilweise geöffnet worden war.

Aber eine bemerkenswerte Beobachtung machten wir bei den Methylierungsversuchen: Nach einer Methylierung mit einem großen Überschuß von Methyljodid und Silberoxyd isolierten wir den ungesättigten Lacton-Ester VI vom Schmp. 87° und der Drehung +84.7° in einer Ausbeute von 3%<sup>8)</sup>. Das Auftreten dieser Verbindung spricht zu Gunsten der Formel I für die Zuckerlactonsäure, da unter den Bedingungen der Methylierung mit Silberoxyd und Methyljodid ein Übergang von II in VI nicht anzunehmen ist.

Eine eindeutige Entscheidung zwischen den Formeln I und II brachte uns die Glykol-Spaltung. Sie läßt erwarten, daß aus Verbindung I unter Aufspaltung der Kette zwischen den C-Atomen 4 und 5 neben Glyoxylsäure *l*-Threuronsäure entsteht, oder aber, daß Verbindung II zwischen den C-Atomen 2 und 3 gespalten wird und neben Glyoxylsäure zu *d*-Erythruronsäure führt. Die beiden Tetruronsäuren sind nicht bekannt; aber ihre Oxydationsprodukte, *d*-Weinsäure und *meso*-Weinsäure eignen sich gut zur Beweisführung.

Die zuerst versuchte Spaltung nach der schönen Methode von R. Criegee<sup>9)</sup> verlief in diesem Falle unübersichtlich. Wir konnten neben etwas unveränderter Zuckersäure keine definierten Spaltstücke isolieren, auch in den mit Bleitetraacetat behandelten Lösungen meistens kein Reduktionsvermögen nachweisen. Das Oxydationsmittel wurde schnell verbraucht. Doch läßt sich diese Tatsache hier nicht mit Sicherheit zu dem Schluß auswerten<sup>10)</sup>, daß die Spaltung zwischen Kohlenstoffatomen mit *cis*-ständigen Hydroxylgruppen angegriffen hat, da wir die Reaktion wegen der Schwerlöslichkeit der Zuckerlactonsäure in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln in Eisessig bei 70° vornehmen mußten, wodurch ein Vergleich der Spaltungsgeschwindigkeit mit derjenigen anderer Glykole erschwert wird. Die an sich außerdem mögliche Spaltung zwischen der freien Carboxylgruppe und dem ihr benachbarten C-Atom<sup>11)</sup>, über deren Geschwindigkeit keine Angaben bekannt sind, haben wir nicht beobachtet (keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung).

So spalteten wir Zuckerlactonsäure mit Überjodsäure nach der Methode von L. Malaprade<sup>12)</sup> in wäßriger Lösung. Die Spaltung verlief außerordentlich schnell; sie erfolgte bei Raumtemperatur schneller als die zur Bestimmung der Überjodsäure übliche Oxydation von Arseniger Säure. Diese Tatsache ist deshalb von Bedeutung, weil in dieser kurzen Zeit die ursprüngliche Lage des an sich sehr beständigen Lactonrings keinesfalls verändert wird. Wir verwendeten 1 Mol. Überjodsäure auf 1 Mol. Zuckerlactonsäure. Ein Überschuß an Oxydationsmittel wurde ebenfalls schnell

<sup>8)</sup> Von den Versuchen der Methylierung beschreiben wir im Versuchsteil nur den, welcher zur Isolierung des ungesättigten Lactonesters geführt hat.

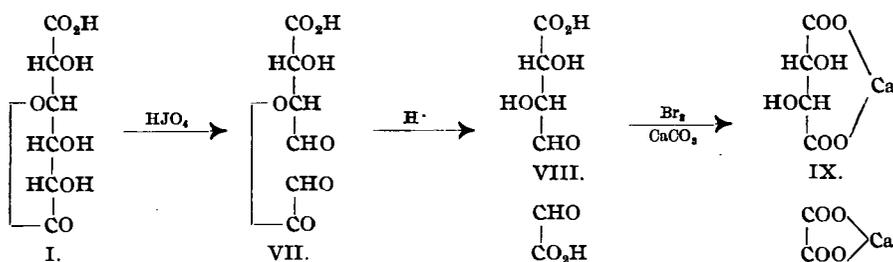
<sup>9)</sup> B. 64, 260 [1931]; 65, 1770 [1932]; A. 495, 211 [1932]; 507, 159 [1933].

<sup>10)</sup> R. Criegee, L. Kraft u. B. Rank, A. 507, 159 [1933].

<sup>11)</sup> Haruomi Oeda, Bull. chem. Soc. Japan 9, 8 [1934].

<sup>12)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 43, 683 [1928]; [5] 1, 833 [1934]; P. Fleury u. J. Lange, Compt. rend. Acad. Sciences 195, 1395 [1932]; P. Fleury u. R. Paris, Compt. rend. Acad. Sciences 196, 1416 [1933]; P. Karrer u. K. Pfähler, Helv. chim. Acta 17, 766 [1934]; E. L. Jackson u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 994 [1937].

verbraucht. Nach beendeter Reaktion entfernten wir die entstandene Jodsäure entweder durch Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat oder durch Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von ein wenig Salzsäure. Es entstand bei der Spaltung der Dialdehyd VII, der zugleich ein Ester der Glyoxylsäure mit *l*-Threuronsäure (VIII) ist.



Während der Lactonring in I sehr beständig ist, wird die aus ihr hervorgegangene Ester-Bindung in Verbindung VII sehr leicht hydrolysiert. Wir haben uns davon überzeugt, daß die Lösung dieser Bindung nicht schon während der Einwirkung der Überjodsäure erfolgt.

Die Hydrolyse der Verbindung VII führt zu einem Gemisch von Glyoxylsäure und *l*-Threuronsäure (VIII). Während es leicht gelingt, Glyoxylsäure als Semicarbazon in quantitativer Ausbeute zu fassen, haben wir die Uronsäure noch nicht in Substanz isoliert. (Versuche dazu sind im Gange.) Wir oxydierten das Gemisch der beiden Säuren mit Brom in Gegenwart von überschüssigem Calciumcarbonat und erhielten neben Calciumoxalat das Kalksalz der *d*-Weinsäure (IX) in einer Ausbeute von 75—80% d. Th. *meso*-Weinsäure entstand nicht.

Dieses Ergebnis beweist eindeutig, daß die krystallisierte *d*-Zuckerlactonsäure die Konstitution der Formel I mit dem Lactonring von 3 nach 6 besitzt.

Den Abbau mit Überjodsäure haben wir mit genau demselben Ergebnis an dem oben erwähnten Natriumsalz<sup>9)</sup> der Zuckerlactonsäure durchgeführt. Also besitzt auch diese Verbindung die gleiche Konstitution wie die krystallisierte Lactonsäure. Das läßt sich auch leicht dadurch zeigen, daß man eine frisch bereitete Lösung des Salzes mit einem Äquivalent Salzsäure versetzt und sofort polarisiert. Man erhält die bekannte spezif. Drehung der freien Zuckerlactonsäure von  $+40.5^{\circ}$ <sup>13)</sup>.

Dieses Natriumsalz verwendeten wir nun auch, um durch die optische Untersuchung die Entscheidung zwischen den Formeln I und II für Zuckerlactonsäure zu treffen. Wir betrachten hierzu die Zuckerlactonsäure als  $\alpha$ -Oxysäure. Formel I entspricht in der Konfiguration des  $\alpha$ -C-Atoms der *d*-Milchsäure, Formel II dagegen — um  $180^{\circ}$  in der Papierebene gedreht — der *l*-Milchsäure. Nach dem Verschiebungssatz für  $\alpha$ -Oxysäuren<sup>14)</sup> ist zu erwarten, daß das Natriumsalz einer Verbindung I eine stärkere, das Salz

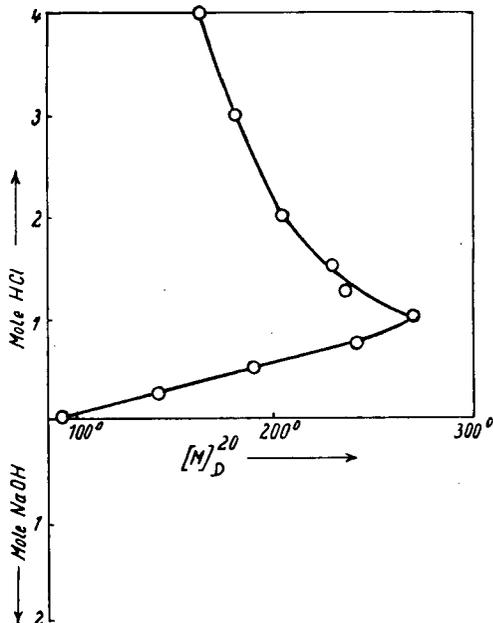
<sup>13)</sup> Julius Meyer, Ztschr. Elektrochem. **13**, 501 [1907]; K. Rehorst u. H. Scholz, B. **69**, 524 [1936].

<sup>14)</sup> K. Freudenberg, „Stereochemie“, Leipzig und Wien 1933, S. 698.

einer Verbindung II eine schwächere molare Rechtsdrehung aufweist als die freie Säure. Die molare Drehung der freien Säure beträgt  $+77.4^{\circ}$ , die des Natriumsalzes  $+99^{\circ}$ .

Schärfer als der Verschiebungssatz zeigt uns die Konfiguration der  $\alpha$ -Oxysäuren die „Molybdatmethode“<sup>15)</sup>, wenn man sie in der von dem einen von uns<sup>16)</sup> ausgearbeiteten Weise verwendet. Wir erhalten in der Mischung von 1 Mol. Natriumsalz der Zuckerlactonsäure und  $1/2$  Mol. Natriummolybdat mit steigenden Zusätzen von Salzsäure ein stark ausgeprägtes Drehungsmaximum nach der rechten Seite (Fig.), welches wie bei allen früheren Messungen<sup>16)</sup> dann erreicht wird, wenn gerade 1 Mol. Salzsäure zugefügt ist. Das beweist, daß die Konfiguration des zur freien Carboxylgruppe der Zuckerlactonsäure  $\alpha$ -ständigen C-Atoms dieselbe sein muß wie in der *d*-Milchsäure.

Also auch die optische Untersuchung führt eindeutig zu Formel I für *d*-Zuckerlactonsäure.



Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für zur Verfügung gestellte Apparate und der Justus-Liebig-Gesellschaft für ein Stipendium an den einen von uns (Paul Günthert).

### Beschreibung der Versuche.

#### Methylierung.

10 g feingepulverter *d*-Zuckerlactonsäure (Schmp.  $135^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+40.5^{\circ}$ ) wurden ohne Lösungsmittel mit 140 g Methyljodid und 60 g Silberoxyd (in Portionen) geschüttelt, dann 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Methylierungsprodukt wurde erschöpfend mit Äther extrahiert und zum Sirup eingedampft. Dieser wurde nochmals mit 170 g Methyljodid und 65 g Silberoxyd behandelt und 11 Stdn. erhitzt. Das so gewonnene sirupöse Produkt wurde destilliert.

Der Vorlauf, bei 12 mm bis zu einer Badtemp. von  $190^{\circ}$  aufgefangen, enthielt 52.5% Methoxyl, während der durchmethylierte Zuckerlactonsäuremethylester  $C_{10}H_{16}O_7$  mit 4 Methoxylgruppen 50.00% enthalten würde.

<sup>15)</sup> O. Lutz u. Br. Jirgensons, B. **65**, 784, 1609 [1932].

<sup>16)</sup> O. Th. Schmidt u. C. C. Weber-Molster, A. **515**, 65 [1935].

2.784, 2.429 mg Sbst.: 14.16, 12.30 ccm  $n_{D_{60}}^{\circ}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>17)</sup>.

Gef. OCH<sub>3</sub> 52.61, 52.37.

Fraktion I (6.2 g), Sdp.<sub>0.16</sub> 138 (vorwiegend)—148°.

3.075, 2.022 mg Sbst.: 16.45, 10.92 ccm Thiosulfat.

Gef. OCH<sub>3</sub> 55.31, 55.79.

Fraktion II (2.08 g), Sdp.<sub>0.16</sub> 148—157°.

3.132, 2.445 mg Sbst.: 15.78, 12.38 ccm Thiosulfat.

Gef. OCH<sub>3</sub> 52.10, 52.35.

Fraktion II schied nach längerem Stehenlassen 0.300 g derbe, farblose Krystalle aus, die bei 83—84° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 65—95°) wurde der Schmelzpunkt auf 87° (konstant) gebracht. Im Gemisch mit dem durch Methylierung der Zuckerlactonsäure mit Diazomethan erhaltenen ungesättigten Lacton-Ester<sup>7)</sup> schmolz die Substanz unverändert bei 87°.

2.462 mg Sbst.: 10.25 ccm Thiosulfat.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (216.10). Ber. (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 43.06. Gef. (OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 43.06.

$[\alpha]_D^{20} = +\frac{1.38^{\circ} \times 2}{1 \times 0.0326} = +84.7 \pm 0.5^{\circ}$  (Methanol).

## Spaltung durch Überjodsäure.

### 1) Überjodsäure.

Die zur Glykospaltung verwendeten Überjodsäure-Lösungen stellten wir nach den Angaben von E. L. Jackson und C. S. Hudson<sup>18)</sup> aus Bariumperjodat durch mehrstündiges Schütteln mit der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure dar. Die von Bariumsulfat durch Glasfilter abgetrennte Lösung enthielt in der Regel eine kleine Menge freier Schwefelsäure, aber keine Jodsäure. Z. B. verbrauchten 5 ccm Überjodsäure-Lösung zur Neutralisation (Bromphenolblau) 18.55 ccm  $n_{10}$ -NaOH und zur Überführung in Jodsäure 31.50 ccm  $n_{10}$ -Arsenik-Lösung<sup>19)</sup>; die von 5 ccm Überjodsäure-Lösung unter Zusatz von verd. Schwefelsäure aus Jodkali freigemachte Jodmenge (gesamt) verbrauchte 125 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat. Es enthielt also 1 ccm Überjodsäure-Lösung 0.315 MM Überjodsäure nach der Titration mit Arsenik, 0.313 MM Überjodsäure nach der Titration mit Thiosulfat und — acidimetrisch — 0.371 MM Gesamtsäure.

### 2) Geschwindigkeit der Spaltung von Zuckerlactonsäure.

0.1209 g Zuckerlactonsäure (0.630 MM) wurden in wenig Wasser gelöst, mit 2 ccm Überjodsäure-Lösung (enthaltend 0.630 MM) vermischt, sofort mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit 15 ccm  $n_{10}$ -Arsenik-Lösung versetzt. Bis zur Zugabe der Arsenigen Säure waren 30 Sek. vergangen. Nach 5 Min. Stehenlassens verbrauchte die Lösung 15.00 ccm  $n_{10}$ -Jod. Das bedeutet, daß die Arsenige Säure schon keine Überjodsäure mehr vorfand. In der Tat verläuft die Reduktion der Überjodsäure durch Zuckerlactonsäure schneller als durch Arsenige Säure: 0.1209 g Zuckerlactonsäure wurden in 15 ccm  $n_{10}$ -Arseniger Säure gelöst, mit überschüssigem Bicarbonat und dann mit 2 ccm Überjodsäure versetzt. Nach 5 Min. verbrauchte die Lösung 14.30 ccm  $n_{10}$ -Jod. Es wurde also bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arseniger

<sup>17)</sup> Nach F. Vieböck u. C. Brecher, B. **63**, 3207 [1930]; F. Pregl, „Mikroanalyse“, 4. Aufl. v. H. Roth, Berlin 1935, S. 220.

<sup>18)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 994 [1937].

<sup>19)</sup> Nach P. Fleury u. J. Lange, Journ. Pharm. Chim. [8] **17** (125), 107 [1933], zitiert nach C. **1933** I, 3745.

Säure und Zuckerlactonsäure fast ausschließlich diese von der Überjodsäure oxydiert, obgleich ein geringer Überschuß (19%) an Arseniger Säure zur Verfügung gestanden hatte.

### 3) Hydrolyse des Dialdehyd-Esters VII.

0.192 g Zuckerlactonsäure (1 MM) wurden in 10 ccm Wasser gelöst, bei 0° mit 1 MM Überjodsäure versetzt und nach 10 Min. titriert. Der Verbrauch von 20.95 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge (Bromphenolblau) zeigt an, daß außer einem Milliäquivalent Carbonsäure, 1 MM Jodsäure und einem kleinen Betrag an freier Schwefelsäure keine weitere Carboxylgruppe vorlag.

0.384 g Zuckerlactonsäure (2 MM) wurden in 3 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 2 MM Überjodsäure versetzt. Nach 10 Min. wurde die Lösung zur Entfernung der entstandenen Jodsäure mit Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion geschüttelt (Bromphenolblau). Das Filtrat des Barium-Niederschlags wurde mit 8 ccm einer 25-proz. Lösung von Semicarbazidchlorhydrat versetzt<sup>20)</sup>. Nach 4 Stdn. Stehenlassens hatte die Lösung kein Semicarbazon abgeschieden. Sie wurde mit 2 ccm 2-*n*. Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und schied nach dem Erkalten rasch 0.1837 g Glyoxylsäure-semicarbazon (ber. 0.262 g) vom Schmp. 203° aus.

0.384 g Zuckerlactonsäure (2 MM) wurden wie zuvor gespalten und mit Bariumcarbonat behandelt. Die Lösung wurde nun mit 1 ccm 2-*n*. Salzsäure 20 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit 1 ccm 2-*n*. Natronlauge neutralisiert. Auf Zusatz von 8 ccm 25-proz. Semicarbazidchlorhydrat-Lösung krystallisierte rasch das Semicarbazon der Glyoxylsäure aus. Seine Menge betrug nach 4-stdg. Stehenlassen 0.2235 g (85% d. Th.). Dies entspricht der Ausbeute, die wir erhielten, wenn wir 2 MM Glyoxylsäure (aus Maleinsäure durch Ozonspaltung dargestellt) unter denselben Bedingungen als Semicarbazon fällten.

Es geht aus diesen drei Versuchen mit Sicherheit hervor, daß die Hydrolyse des Dialdehyd-Esters nicht schon während der Aufspaltung durch Überjodsäure erfolgt.

### 4) Präparative Spaltung.

3.84 g Zuckerlactonsäure oder 4.28 g zuckerlactonsaures Natrium (20 MM) wurden in einer Pulverflasche in 10 oder 45 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 20 MM Überjodsäure versetzt. Nach 10 Min. wurde die Lösung mit 58 ccm 1.75-*n*. Jodwasserstoffsäure (ber. 55.87 ccm) und 10 ccm 2-*n*. Salzsäure versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Vom ausgeschiedenen Jod wurde die Lösung abgesaugt und vom gelösten Jod durch Ausschütteln mit Chloroform und Äther befreit. Sie reduzierte Fehlingsche Lösung stark. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade (10 Min.) wurde sie mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisiert und bei gewöhnlicher Temp. unter mechanischem Rühren mit 3 ccm Brom unter Zusatz von 10 g  $\text{CaCO}_3$  oxydiert. Da nach 25 Min. das Brom verbraucht war, die Lösung aber noch reduzierend wirkte, wurden erneut 2 ccm Brom und 5 g  $\text{CaCO}_3$  zugefügt. Nach insgesamt 90 Min. war die Oxydation beendet. Der Niederschlag, bestehend aus den Kalksalzen der Kohlensäure, Oxalsäure und Weinsäure, wurde isoliert und durch konz. Salzsäure in der Wärme gerade

<sup>20)</sup> W. Mohrschulz, Ztschr. Elektrochem. **32**, 434 [1926].

zur Auflösung gebracht. Die Lösung wurde bei Siedehitze mit festem Natriumacetat bis zur Orange-Färbung von Methylorange abgestumpft. Das abgesetzene Calciumoxalat wurde sofort abgesaugt. Seine Menge betrug 1.3941 g (ber. 2.92 g)<sup>21)</sup>. 0.1367 g dieser Sbst. verbr. 18.70 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> (ber. 18.72 ccm). Das Filtrat des Calciumoxalat-Niederschlags wurde in der Hitze mit 2-n. Natronlauge bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein versetzt, worauf sofort die Abscheidung des Calciumtartrats einsetzte. Nach Stehenlassen über Nacht wurden 3.7 bis 4.1 g Tartrat (ber. 5.2 g) isoliert. Die Ausbeute entspricht 75—80%, ber. auf Zuckerlactonsäure.

26.737, 7.045 mg Sbst.: 13.985, 3.655 mg CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ca + 4H<sub>2</sub>O (260.18). Ber. Ca 15.42. Gef. Ca 15.40, 15.40.

2.000 g Sbst. wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit 76.92 ccm  $n_{10}$ -Oxalsäure in der Hitze zerlegt. Die vom Calciumoxalat befreite Lösung wurde eingengt und zu 50 ccm aufgefüllt. Sie enthielt 1.155 g *d*-Weinsäure:

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.66^\circ \times 50) : (2 \times 1.155) = +14.3^\circ.$$

Nach dem Eindampfen der Lösung wurde 1 g reine *d*-Weinsäure isoliert, die bei 166° schmolz und die richtige Drehung besaß:  $[\alpha]_D^{20} = (+0.73^\circ \times 5) : (1 \times 0.2580) = +14.15^\circ$ .

### Optische Untersuchung.

Wir verwendeten das von H. Kiliани aufgefundenene, schön krystallisierte Natriumsalz der Zuckerlactonsäure<sup>6)</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>Na [214].

$[\alpha]_D^{20} = (+2.03^\circ \times 5) : (1 \times 0.2191) = +46.3 \pm 0.3^\circ$  (Wasser);  $[M]_D = 46.3^\circ \times 214 : 100 = +99^\circ$ ; molare Drehung des Natriumsalzes. Die Drehung war nach 7 Stdn. unverändert.

Zur Bestimmung der Drehung der freien Säure wurden 3 ccm der Natriumsalzlösung, enthaltend  $\frac{3}{5}$  von 0.2191:0.214 = 0.6143 MM, mit 0.63 ccm *n*-Salzsäure versetzt, zu 5 ccm mit Wasser aufgefüllt und sofort polarisiert. Die Konzentration an Zuckerlactonsäure [192] betrug  $0.6143 \times 0.192 = 0.1179$  g in 5 ccm.

$[\alpha]_D^{20} = (+0.95^\circ \times 5) : (1 \times 0.1179) = +40.3^\circ$ ;  $[M]_D = +40.3^\circ \times 192 : 100 = +77.4^\circ$ ; molare Drehung der Zuckerlactonsäure.

Die auf diese Weise gemessene Drehung stimmt mit der Drehung der krystallisierten Zuckerlactonsäure überein.

Molybdat-Drehungskurve<sup>16)</sup>. Lösung 1: 0.6423 g Natriumsalz (3 MM) wurden zu 10 ccm in Wasser gelöst<sup>22)</sup>. Lösung 2: 1.2107 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (5 MM) wurden ebenfalls zu 10 ccm in Wasser gelöst. Je 0.5 ccm der Lösung 1 (enthaltend 0.15 MM Na-Salz) wurden mit 0.15 ccm von Lösung 2 (enthaltend 0.075 MM Molybdat) vermischt. Zu diesen Mischungen wurde soviel *n*- oder  $n_{10}$ -Salzsäure gefügt, daß 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 2.00, 3.00 und 4.00 MM Salzsäure für 1 MM Natriumsalz der Zuckerlactonsäure vorhanden waren; darauf wurde das Volumen der Lösungen mit Wasser zu 1.5 ccm ergänzt und sofort polarisiert. Die in der Kurve angegebenen Werte sind molare Drehungen.

<sup>21)</sup> Die verhältnismäßig schlechte Ausbeute an Calciumoxalat (47.5%) ist dadurch bedingt, daß Glyoxylsäure, wie wir durch besondere Versuche feststellten, bei der Oxydation mit Brom je nach Menge des Brom-Überschusses wechselnde, aber stets unbefriedigende Ausbeuten an Oxalsäure liefert.

<sup>22)</sup> Wir verwendeten die Lösung innerhalb 7 Stdn. zu den Messungen.