

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 5. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 923–1126 — 4. Mai.

148. Kurt Rehorst: Über die Umsetzung des Doppellactons der *d*-Mannozuckersäure mit Alkali.

[Aus d. Institut für Biochemie u. Landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau. Vorgetragen auf der Gautagung der mittel- und ostdeutschen Chemie-Dozenten in Leipzig am 30. Oktober 1937.]

(Eingegangen am 22. März 1938.)

Bei allen von Zuckern sich herleitenden Mono- und Dicarbonsäuren sind die krystallisierten Säuren und deren Salze identisch mit den entsprechenden aus den Lactonen gewonnenen Verbindungen. Als zunächst einzige Ausnahme ist die *d*-Mannozuckersäure beschrieben worden¹⁾. Die freie krystallisierte Säure und die aus ihr oder ihrem Diamid hergestellten Alkalisalze sind bekannt und haben keine auffallenden Eigenschaften. Die aus dem Doppellacton der *d*-Mannozuckersäure mit überschüssigem Alkali dargestellten Salze und die aus diesen freigemachte Dicarbonsäure jedoch sind mit den obigen Verbindungen nicht identisch und weisen überdies ein bemerkenswertes Reaktionsvermögen auf. So tritt bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali auf das Dilacton besonders beim Erwärmen Verharzung ein; das Reaktionsprodukt reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, es lagert Blausäure an und zerfällt mit Jod und Alkali unter Jodoform-Ausscheidung. Dieses unerwartete Verhalten des Doppellactons der *d*- und natürlich auch der *l*-Mannozuckersäure ist schon lange bekannt und eingehend untersucht worden, ohne daß eine Klärung bisher möglich gewesen wäre. So plante H. Kiliاني²⁾, durch Anlagerung von Blausäure in alkalischem Medium und nachfolgende Verseifung eine Tricarbonsäure zu erhalten. Aus dem Säuregemisch jedoch konnte nach Reduktion als einziger identifizierter Körper Adipinsäure abgeschieden werden. Diese kann nach Kiliاني nur so entstanden sein, daß die gesuchte Tricarbonsäure bei der Reduktion unter Kohlendioxyd-Abgabe wieder zerfällt, oder daß, und das ist wahrscheinlicher

¹⁾ K. Rehorst, B. **65**, 1476 [1932].

²⁾ B. **61**, 1155 [1928]; **64**, 2018 [1931]; **65**, 1272 [1932]. Zusammenstellung der älteren meist von Kiliاني stammenden Arbeiten bei 1).

und hat sich in der Folge als richtig herausgestellt, ein Teil des ursprünglichen Dilactons unter diesen Bedingungen von der Blausäure-Anlagerung nicht erfaßt wird³⁾).

Um zu ersten Vorstellungen über die beim Behandeln des Doppellactons mit Alkali sich abspielenden Vorgänge zu gelangen, wurde von Aufbaureaktionen, bei denen überdies voraussichtlich eine Vielzahl von Stoffen entstehen wird, Abstand genommen. Es erschien zweckmäßig, zu versuchen, durch milden oxydativen Abbau und quantitative Erfassung der dabei entstehenden Produkte einen Einblick zu gewinnen. Dabei war nahelegend, die Oxydation mit dem bereits bei Zimmertemperatur wirksamen Jod und Alkali vorzunehmen, unter deren Einfluß das Kohlenstoffgerüst des Doppellactons unter Jodoform-Bildung augenblicklich zerschlagen wird⁴⁾. Dazu kam noch, daß, oberflächlich betrachtet, im Gegensatz zur Blausäure-Anlagerung die Oxydation mit Hypojodid, bezogen auf das Dilacton, insofern quantitativ zu verlaufen schien, als nach Kiliani⁴⁾ 1 Mol. Dilacton ganz genau 4 Atome Jod verbraucht. Unter den allerverschiedensten Bedingungen ist es bisher gelungen, den Jodverbrauch nur ganz wesentlich heraufzusetzen. Die ausgeschiedene Jodoform-Menge besagt jedoch, daß, wenn aus 1 Mol. Dilacton 1 Mol. Jodoform gebildet wird, nur 19.50% des ursprünglich angewandten Dilactons an dieser Umsetzung beteiligt sind.

Als zweites Produkt dieser schnell und milde verlaufenden Oxydation wurde Oxalsäure sichergestellt und quantitativ ermittelt. Die dabei gefundenen Werte ergeben, daß, falls 1 Mol. Dilacton 1 Mol. Oxalsäure liefert, nur 10.73% des Ausgangsmaterials in Oxalsäure umgewandelt worden sind. Selbst wenn man also annimmt, daß bei dieser Umsetzung ein bestimmter Anteil des Dilactons Jodoform bildet und ein anderer Teil zu Oxalsäure oxydiert wird, sind bisher nur 30.23% des ursprünglich angewandten Ausgangsmaterials in den Spaltstücken wiedergefunden.

Um die maximale Jodmenge für die Oxydation zu verbrauchen, ist es erforderlich, das Dilacton zuvor mit einem geringen Überschuß an Alkali in bestimmter Weise zu behandeln. Die Lactone anderer Säuren werden unter gleichen Bedingungen, wie unzählige Male beobachtet worden ist, quantitativ aufgesprengt und in die Alkalisalze übergeführt. Da das Dialkalisalz der *d*-Mannozuckersäure aber mit Jod und Alkali nicht reagiert¹⁾, lag in Anbetracht der Ausbeuten an Jodoform und Oxalsäure die Vermutung nahe, daß das Doppellacton durch Alkali zum Teil in reaktionsfähige u. a. mit Jod und Alkali Jodoform und Oxalsäure liefernde Verbindungen übergeht, während der Rest wohl normal reagieren, d. h. das Dialkalisalz der *d*-Mannozuckersäure (VI) bilden dürfte. In der Tat ist dieses in dem Reaktionsgut nach der Oxydation mit Jod in alkalischem Medium in einer Menge nachgewiesen worden, die recht genau der Hälfte des zu der Umsetzung angewandten Dilactons entspricht. Die Bestimmungsmethode ist aber mit Fehlermöglichkeiten, besonders Verlusten, behaftet; auch müssen zur Berechnung aus Kontroll-

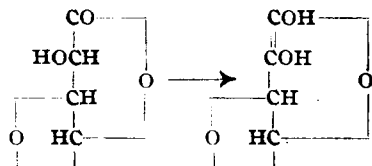
³⁾ Diese Möglichkeit wurde bereits von Hrn. Geh.-Rat Kiliani in einem Brief vom 23. 1. 1936 diskutiert.

⁴⁾ B. 58, 2344 [1925].

versuchen ermittelte Korrekturen angebracht werden. Der oben genannte Wert gibt also nur ein annähernd genaues Bild und muß als Mindestwert angesprochen werden.

Über die beim Behandeln des Doppellactons mit Alkali sich sonst abspielenden Vorgänge gibt folgende Beobachtung einen Anhaltspunkt. Das zuvor alkalisch gemachte Dilacton reagiert nur dann unter Jodoform-ausscheidung und Oxalsäure-Bildung, wenn zunächst überschüssige Jodlösung, deren erste Anteile in beträchtlichem, meßbarem Umfange augenblicklich aufgenommen werden, zugegeben wird, und wenn dann noch Alkali hinzukommt. Mit einer fertigen Hypojodidlösung tritt anscheinend fast überhaupt keine Reaktion, jedenfalls keine Jodoform-Ausscheidung ein. Aus diesem Verhalten kann nur geschlossen werden, daß der oxydierenden Wirkung des Hypojodids eine Jodanlagerung naturgemäß an mindestens eine Doppelbindung vorausgeht.

Es lag zunächst der bereits von W. N. Haworth⁵⁾ diskutierte Gedanke nahe, an einen durch überschüssiges Alkali bewirkten Übergang des Doppellactons in einen Endiol-Körper etwa nach nebenstehendem Schema zu denken. Hierfür könnten neben dem Additionsvermögen der Sofortverbrauch an Alkali ohne Öffnung des Lactonringes, ferner die in gewissem Umfange zu beobachtende Hydrolyse und die positive Eisenchloridreaktion sprechen. Sicherlich findet eine derartige Umsetzung



mittels Alkalis in beschränktem Umfange bei allen Lactonen auch beim Doppellacton der *d*-Mannozuckersäure statt. Damit allein kann aber das ganz besondere chemische Verhalten dieser Verbindung kaum erklärt werden. Gegen die Annahme, daß Doppelbindungen in merklichem Umfang zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 im Dilacton auftreten sollen, spricht zunächst der negative Ausfall der Prüfung auf Endiol-Gruppen mit Ferrosulfat⁶⁾. Der Entstehung der Oxalsäure weiterhin müßte eine Wanderung der gerade geschaffenen Doppelbindung vorausgehen; ganz besonders aber ist nicht einzusehen, warum, abgesehen noch vom Dilacton der Zuckersäure (XIV)⁷⁾ alle sonst bekannten Mono- und Dilactone der Säuren der Zuckerguppe in alkalischem Medium zwar die Eisenchloridreaktion geben, aber weder reduzieren noch sich mit Jod und Alkali umsetzen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß im Doppellacton I der Jodanlagerung und später der Entstehung von Oxalsäure die Bildung einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 bzw. 4 und 5 vorangehen muß. Eine einfache direkte Wasserabspaltung jedoch zwischen den in Frage kommenden Kohlenstoffatomen unter dem Einfluß eines ganz geringen Alkaliüberschusses ist in der Chemie der Zuckeralkohole bzw. Oxysäuren beispieslos und auch wenig glaubhaft⁸⁾. Wahrscheinlich wird die Bildung von Doppel-

⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52, 482 [1933] (C. 1933 II, 1208).

⁶⁾ A. Szent-Györgyi, Ztschr. physiol. Chem. 225, 168 [1934]; K. Maurer u. B. Schiedt, Biochem. Ztschr. 285, 67 [1936].

⁷⁾ K. Rehorst u. H. Scholz, B. 69, 520 [1936].

⁸⁾ vergl. jedoch O. Th. Schmidt u. Mitarbeiter, B. 70, 2402 [1937]; 71, 493 [1938].

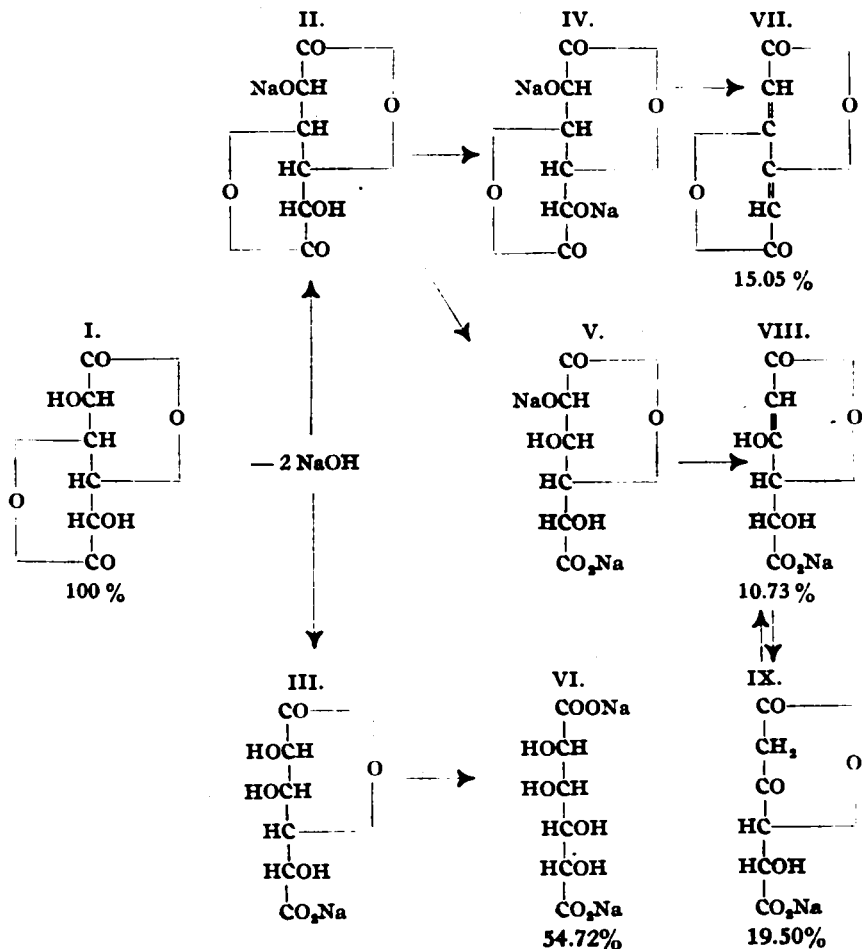
bindungen durch einen anderen Vorgang eingeleitet. Bei der Titration des Doppellactons mit Alkali wird in auffälligem Gegensatz zu anderen γ -Lactonen, die sich dabei ausnahmslos als verhältnismäßig beständig erweisen, ein Teil der Lauge sofort verbraucht. Dieser Sofortverbrauch kann aber etwa mit einer aus irgendwelchen Gründen leichteren Aufspaltbarkeit der Lactonringe deshalb nicht erklärt werden, weil dabei das Dialkalisalz der Mannozuckersäure besonders rasch entstehen müßte, das ebenso wie das Mono- und Dikaliumsalz der Zuckersäure mit Fehlingscher Lösung und mit Jod und Alkali gar nicht reagiert. Es ist naheliegend, den ganz auffälligen Sofortverbrauch an Alkali in Zusammenhang zu bringen mit der Bildung jener reaktionsfähigen Körper, in denen in der Folge Doppelbindungen entstehen. Abgesehen von den beiden Lactongruppen ist die einzige Stelle im Dilacton, bei der saurer Charakter plausibel sein könnte, die Alkoholgruppe am Kohlenstoffatom 2, da sie von einer Lactongruppe und dem eine Sauerstoffbrücke tragenden Kohlenstoffatom 3 eingeschlossen ist. Entsprechendes gilt für die Oxygruppe am Kohlenstoffatom 5.

Wenn man sich diesen Gedankengängen nicht verschließt, kann angenommen werden, daß bei der Umsetzung des Dilactons mit einem Überschuß von Alkali, aus dem genau 2 Moleküle herausgenommen werden¹⁾, sich etwa folgendes abspielen dürfte (vergl. hierzu das Schema auf S. 927). Zunächst geht ein Teil des Dilactons I intermediär in den Körper II über, aus dem je nach dem Eintritt eines zweiten Mol. Lauge ein Gemisch von IV und V entstehen wird; eine Ringöffnung im Körper II am Kohlenstoffatom 1 ist unwahrscheinlich. Etwa gleichzeitig wird der Rest des Dilactons I, gemäß der nach vollzogener Oxydation gefundenen Menge Dialkalisalz, mindestens 50% des Ausgangsmaterials, in das Monoalkalisalz der Lactonsäure III übergehen, aus dem sich durch Aufnahme eines weiteren Moleküls Lauge das Dialkalisalz der *d*-Mannozuckersäure (VI) bilden wird. Es bleibe dahingestellt, ob der Übergang von IV und V in Stoffe mit Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 bzw. 4 und 5 durch Abspaltung von Alkalilauge (Hydrolyse) spontan, wie es fast den Anschein hat, erfolgt, oder ob diese durch die Jodzugabe erst ausgelöst wird. Auf jeden Fall ist vor der Jodaddition mit dem Übergang von IV in VII und von V in VIII zu rechnen, welch letzterer Körper infolge Keto-Enol-Tautomerie sich in einem weitgehend nach der Ketoform IX verschobenen Gleichgewicht befinden wird.

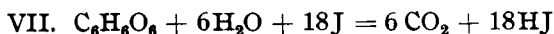
In welchem Umfange das ursprüngliche Doppellacton in VIII und IX übergeht, ergibt sich aus der gefundenen Oxalsäure- bzw. Jodoformmenge, nämlich zu 10.73 bzw. 19.50%. Da weiterhin, wie oben kurz erwähnt, der Sofortverbrauch des schwach alkalisch gemachten Dilactons an Jod genau gemessen werden kann, Jodanlagerung aber nur an VII und VIII erfolgt und die Menge von VIII bekannt ist, läßt sich rechnerisch ermitteln, daß 15.05% des ursprünglich angewandten Doppellactons in VII umgewandelt sein müssen. Die Differenz der Summe von VII + VIII + IX zu 100 sagt aus, daß sich 54.72% des Ausgangsmaterials im Reaktionsgut als Dialkalisalz (VI) wiederfinden müssen, während 50% als Mindestwert experimentell sichergestellt worden sind.

Durch Zufügung von überschüssigem Jod und Alkali verändert sich VI gar nicht¹⁾, während VII, wohl mit Sicherheit nur intermediär entstehend,

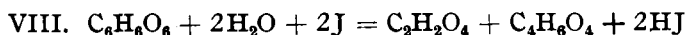
völlig zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut werden und VIII in Oxal- säure und Mesoweinsäure oder *l*-Erythronsäure zerfallen dürfte. Körper IX, der einen der Ketogruppe benachbarten Methylenrest aufweist, liefert unter gleichen Bedingungen wohl Kohlendioxyd, Jodoform und Mesoweinsäure. Der analytische Nachweis der letzteren steht noch aus, während unter den Oxydationsprodukten neben Oxalsäure und Jodoform Kohlendioxyd nachgewiesen ist und das Vorliegen von *l*-Erythronsäure durch Analyse ihres γ -Lactons wahrscheinlich gemacht werden konnte.



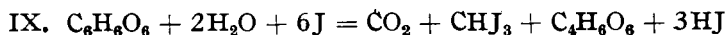
An Hand vorstehenden Schemas kann der Gesamtverbrauch von Jod in Alkali für 1 Mol. Dilacton (174.05 g) berechnet werden. VI wird dabei überhaupt nicht umgesetzt¹⁾, während VII, VIII und IX in bezug auf das in der gleichen Oxydationsstufe befindliche Dilacton wie folgt reagieren:



15.05% von 174.05 g Dilacton verbrauchen 343.85 g Jod unter Zerfall in Kohlendioxyd und Jodwasserstoffsäure.



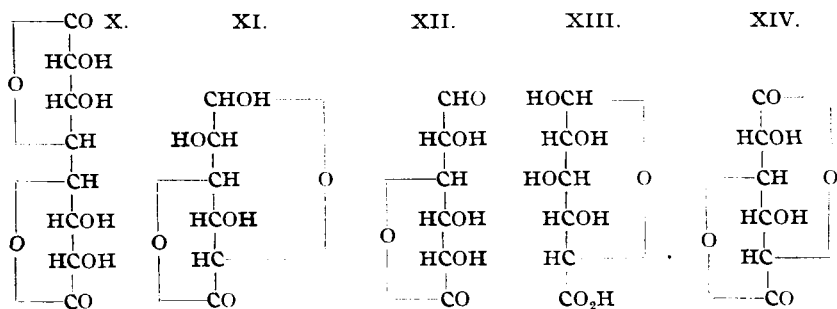
10.73% von 174.05 g Dilacton verbrauchen 27.25 g Jod unter Bildung von Oxalsäure, *l*-Erythronsäure- γ -lacton und Jodwasserstoffsäure.



19.5% von 174.05 g Dilacton verbrauchen 148.50 g Jod, wobei Kohlendioxyd, Jodoform, Mesoweinsäure und Jodwasserstoffsäure entstehen.

1 Mol. Dilacton verbraucht demnach insgesamt rechnerisch 519.6 g Jod. Bei einem im experimentellen Teil beschriebenen Versuch wurden für 13.1017 g Dilacton 305.45 ccm *n*-Jodlösung gemessen, für ein Mol demnach 515.0 g Jod gefunden, so daß 1 Mol Dilacton den Angaben Kilianis⁴⁾ entsprechend rechnerisch wie experimentell fast genau 4 Atome Jod (507.7 g) allerdings zufällig verbraucht.

Die eigenartige Umsetzungsfähigkeit des Doppellactons der *d*-Mannozuckersäure wird, wenn vorstehende Überlegungen richtig sind, hervorgerufen durch den sauren Charakter der Oxy-Gruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 5, der letzten Endes bedingt sein soll durch die beiden ineinandergreifenden sauerstoffhaltigen Ringe. Auf der Suche nach Analogiefällen ist der ausdrückliche Hinweis Kilianis⁹⁾ über die Nichtreduzierbarkeit des bereits von G. Peirce¹⁰⁾ dargestellten Doppellactons der *d*- α , α -Mannooctonsäure (X) insofern bemerkenswert, als in dieser Verbindung die beiden Lactonringe nicht ineinandergreifen.



Daß das Lacton der *d*-Mannuronsäure (XI) in alkalischem Medium Fehlingsche Lösung reduziert und in bestimmtem Umfang auch Jod verbraucht, ist angesichts der Aldehydgruppe nicht verwunderlich. Der auffallend starke, jedoch unter Jodoform-Ausscheidung vor sich gehende Jodverbrauch¹¹⁾ dürfte mit Sicherheit mit den in diesem Falle zweifellos in-

⁹⁾ B. 61, 1155 [1928].

¹⁰⁾ Journ. biol. Chem. 23, 337 [1915].

¹¹⁾ W. L. Nelson u. L. H. Cretcher, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2130 [1930] (C. 1930 II, 1517).

einandergreifenden sauerstoffhaltigen Ringen zusammenhängen, deren Spannweite in Formel XI allerdings willkürlich angenommen ist.

Angesichts dieses Befundes bei XI konnte beim Lacton der *d*-Glucuronsäure, dem *d*-Glucuron, erwartet werden, daß auch dieser Körper sich mit Jod und Alkali unter Jodoformausscheidung umsetzen würde, zumal der negative Ausfall der Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure darauf schließen ließ, daß die Aldehydgruppe im Glucuron in einer Halbacetalform vorliegt. Das Unvermögen, mit Jod und Alkali unter Jodoformausscheidung zu reagieren, war daher überraschend und muß wohl wie das Ausbleiben der Mutarotation darauf zurückgeführt werden, daß im *d*-Glucuron (XII) die Aldehydgruppe doch frei ist, der Körper also nicht zwei ineinandergreifende sauerstoffhaltige Ringe enthalten kann. In der Tat gelang die Kuppelung des *d*-Glucurons (XII) mit Dimethyl-hydroresorcin, während die freie krystallisierte *d*-Glucuronsäure (XIII) sich mit Dimedon nicht umsetzen ließ, also in der Halbacetalform vorliegt.

Nach allen diesen Erfahrungen konnte daher erwartet werden, daß auch das vor einiger Zeit zum ersten Male krystallisiert hergestellte Doppel-lacton der *d*-Zuckersäure (XIV)¹²⁾ gleichfalls reduzierende Eigenschaften zeigen und mit Jod und Alkali Jodoform liefern würde. Nach Darstellungsweise und Eigenschaften muß der aus *d*-Zuckerlactonsäure hergestellte Körper als ein γ,δ -Doppellacton angesprochen werden¹²⁾. Da δ -Lactonringe erfahrungsgemäß besonders bei der Umsetzung mit Laugen erheblich leichter aufspaltbar sind als die γ -Verbindungen, und da entsprechend den vorangegangenen Ausführungen in Körper XIV die Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 2 und 4 nur solange sauren Charakter haben sollen, als noch beide Ringe intakt sind, stand von vornherein zu erwarten, daß das Reduktionsvermögen und die Jodoformausscheidung von XIV ganz erheblich geringer sein müßten als bei dem zwei γ -Lactonringe enthaltenden Doppel-lacton der *d*-Mannozuckersäure (I). In der Tat zeigt XIV, gemessen am Verbrauch von Fehlingscher Lösung und auch Jodlösung, nur etwa 22% der Reduktionskraft von I⁷⁾.

Es ist damit zu rechnen, daß dieser an einem Beispiel untersuchte und zu klären versuchte Umsetzungsmechanismus einer reaktionsfähigen Klasse von Verbindungen, die in vivo leicht aber nur intermediär entstehen dürften, auch zur Erklärung des Ablaufs biochemischer Vorgänge gelegentlich wohl in Betracht gezogen werden muß.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat zur Ausführung der vorliegenden Arbeit leihweise einige Apparate zur Verfügung gestellt, wofür ehrerbietiger Dank ausgesprochen wird. Auch der Schering A.-G., Berlin, sei an dieser Stelle für geschenkweise Lieferung größerer Mengen krystallisierte *d*-Mannose bestens gedankt.

¹²⁾ Dem Formelbild XIV ist die von O. Th. Schmidt und P. Günthert (B. 71, 493 [1938]) wahrscheinlich gemachte neue Struktur der *d*-Zucker- γ -lactonsäure mit dem Lactonring vom Kohlenstoffatom 6 zu 3 zugrunde gelegt. Nach der alten Schreibweise der *d*-Zucker- γ -lactonsäure würden die beiden sauerstoffhaltigen Ringe des γ,δ -Doppellactons der *d*-Zuckersäure auf die gleiche Seite der Kohlenstoffkette zu liegen kommen, was zwar nicht unmöglich ist, aber ein geringeres Maß von Wahrscheinlichkeit für sich hätte.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Doppellactons der *d*-Mannozuckersäure mit Jod in alkalischem Medium.

13.1017 g Dilacton, $C_6H_6O_6$, in 600 ccm Wasser ohne Erwärmen unter Schütteln gelöst, wurden mit 157.3 ccm *n*-Natronlauge (ber. 150.55 ccm) und 2 Min. darauf mit 405.0 ccm *n*-Jod-Jodnatrium versetzt; das letztere enthielt 229.4 g Natriumjodid im *l*. Nach weiteren 3 Min. trat auf Zugabe von 600.3 ccm *n*-Natronlauge unter geringer Gasentwicklung (Kohlendioxyd) sofort reichlich Jodoform-Ausscheidung ein. $\frac{1}{2}$ Stde. später wurde nach Zugabe von 687 ccm 2-*n*.Schwefelsäure das überschüssige Jod mit 99.55 ccm *n*-Thiosulfat zurücktitriert, wobei gegen Schluß 20 ccm einer 1-proz. Stärkelösung als Indicator dienten. 13.1017 g Sbst. benötigten also 305.45 ccm *n*-Jod, 1 Mol Dilacton (174.05 g) verbraucht demnach 4058 ccm *n*-Jod = 515 g Jod.

Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank wurde der Niederschlag durch einen engporigen Glasfiltertiegel abgesaugt, mit Wasser saugend ausgewaschen und über Chlorcalcium zur Konstanz getrocknet: 5.7809 g Jodoform = 19.5% der für 1 Mol Jodoform aus 1 Mol Doppellacton berechneten Menge. Für die Analyse¹³⁾ wurde aus Äther umkrystallisiert und über Chlorcalcium getrocknet:

4.698, 4.770 mg Sbst. : 0.520, 0.550 mg CO_2 , 0.180, 0.160 mg H_2O . — 18.049, 20.019 mg Sbst. : 32.795, 36.365 mg Ag J.

CHJ₃. Ber. C 3.04, H 0.26, J 96.70.
Gef. „ 3.02, 3.14, „ 0.43, 0.38, „ 98.20, 98.20.

Die vereinigten Filtrate und Waschwasser vom Jodoform versetzte man portionsweise mit im ganzen 112.18 g in Wasser suspendiertem Silberoxyd. Das Filtrat der Silberfällung, im Vak. auf etwa $1\frac{1}{2}$ *l* gebracht, wurde solange mit immer je 5 g in Wasser angerührtem Silberoxyd (im ganzen waren noch 35 g erforderlich) geschüttelt, bis gerade Silber-Ionen an die Stelle von Halogen-Ionen getreten waren. Gleichzeitig hatte die Flüssigkeit ihren kongosäuren Charakter verloren, war aber immer noch stark lackmus-sauer.

Das Jodsilber wurde abgesaugt, mit 600 ccm Wasser, das mit 20.50 ccm 2-*n*.Schwefelsäure angesäuert war, aufgeschwemmt, wiederum abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Flüssigkeiten, im Vak. auf etwa $\frac{3}{4}$ *l* eingeengt, wurden mit weiteren 5 ccm 2-*n*.Schwefelsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrat vom Silbersulfid krystallisierten beim Einengen im Vak. auf etwa 200 ccm anorganische Salze aus, die abgesaugt und mehrfach mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Das verbleibende Filtrat gab, 3 Tage lang im Soxhlet kontinuierlich mit Äther extrahiert, an diesen seine Oxalsäure ab, die nach Verjagen des Lösungsmittels in zunächst ammoniakalischer und dann essigsaurer Lösung als Kalksalz gefällt und als gebrannter Kalk bestimmt wurde: 0.4528 g Calciumoxyd entspr. 0.72695 g wasserfreier Oxalsäure = 10.73% der für 1 Mol Oxalsäure aus 1 Mol Dilacton berechneten Menge.

¹³⁾ Die Mikroelementaranalysen wurden von Dr. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf, ausgeführt.

Anlässlich eines anderen Versuches wurde der Ätherextrakt auf kristallisierte Oxalsäure hin aufgearbeitet, die, im Vak. über Schwefelsäure getrocknet, als kristallwasserfreie Oxalsäure bestimmt werden konnte:

0.0679, 0.0897 g Sbst. verbr. gegen Phenolphthalein 14.95, 19.70 ccm n_{10} -Natronlauge, während für wasserfreie Oxalsäure 15.10, 19.90 ccm berechnet sind.

Von der durch Extraktion mit Äther oxalsäurefreien und auf 1 l aufgefüllten Lösung wurden 10 ccm zu einer Sulfatbestimmung entnommen. Es ergab sich, daß in den verbliebenen 990 ccm Sulfat-Ionen in einer Menge vorhanden waren, die 71.6235 g Schwefelsäure entsprach. Nachdem der Hauptteil mit 176.5 g kristallwasserhaltigem Bariumchlorid gefällt worden war, wurde im Filtrat vom Bariumsulfat der Rest der Sulfat-Ionen ausgetüpfelt. Die unveränderte *d*-Mannozuckersäure wurde aus der von Bariumsulfat befreiten Flüssigkeit mit Barytwasser als basisches Bariumsalz gefällt, abgesaugt, mit konz. Barytwasser ausgewaschen und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltene Menge, 18.26 g, mit Berücksichtigung des Bariumgehaltes einschließlich der in Kontrollversuchen experimentell ermittelten Verluste, besagt, daß von 13.1017 g Dilacton nach erfolgter Behandlung mit Jod in alkalischem Medium 6.5573 g unverändert geblieben sind, d. h. daß 50.05% des Ausgangsmaterials als basisches Bariumsalz der *d*-Mannozuckersäure, $C_6H_8O_8Ba$, $Ba(OH)_2$, $3H_2O$, wiedergefunden worden sind, während nach dem auf S. 927 befindlichen Schema sich 54.72% berechnet.

Aus dem basischen Bariumsalz konnte mit Schwefelsäure die *d*-Mannozuckersäure in Freiheit gesetzt, als Doppellacton zur Krystallisation gebracht und dieses durch die sehr charakteristische spezif. Drehung der kristallwasserfreien Verbindung ($[\alpha]_D = + [100 \times 6.335^\circ] : [2 \times 1.555] = + 203.7^\circ$) identifiziert werden.

Nachdem aus dem Filtrat vom basischen Bariumsalz der *d*-Mannozuckersäure mittels Kohlendioxyds in der Hitze Bariumcarbonat ausgefällt und entfernt worden war, wurden die noch vorhandenen Barium-Ionen mit 344.5 ccm n_{10} -Schwefelsäure ausgetüpfelt. Es müssen sich also noch recht beträchtliche Mengen organischer Säuren in Lösung befunden haben, unter denen jedoch, wie aus dem unten beschriebenen Kontrollversuch hervorgeht, unverändert gebliebene *d*-Mannozuckersäure mengenmäßig eine nur untergeordnete Rolle gespielt haben konnte.

Um das nachzuweisen, wurden in einem Leerversuch 3.4284 g Doppellacton in 250 ccm Wasser gelöst und mit überschüss. Barytwasser als basisches Bariumsalz gefällt; in dem wie oben behandelten Filtrat waren durch Austüpfeln mit 26.95 ccm n_{10} -Schwefelsäure nur noch 0.2345 g *d*-Mannozuckersäure-Doppellacton nachweisbar.

Aus dem Filtrat von Bariumsulfat konnten mit Wasserdampf flüchtige Säuren nicht abgetrieben werden. Der Rückstand, im Vak. auf etwa 50 ccm eingengt und von dabei ausgefallenen anorganischen Salzen befreit, wurde 2 Tage kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung lieferte 0.50 g eines gelben Sirups, aus dem alsbald Nadeln herauskamen. Diese wurden mit 96-proz. Alkohol verrieben, abgesaugt, mit absol. Alkohol und Äther gewaschen und aus 96-proz. Alkohol umkristallisiert: 0.02 g.

4.723 mg Sbst. ¹³⁾: 6.965 mg CO_2 , 2.190 mg H_2O .

$C_4H_6O_4$. Ber. C 40.66, H 5.12. Gef. C 40.22, H 5.19.

Im theoretischen Teil ist auseinandergesetzt, daß es sich bei diesem Körper möglicherweise um *l*-Erythronsäure- γ -lacton handeln dürfte.

Titration des Doppellactons der *d*-Mannozuckersäure
in alkalischem Medium mit Jod.

0.3358 g Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 40.55 ccm n_{10} -Natronlauge versetzt (ber. 38.60 ccm) und nach 3 Min. langem Stehenlassen unter Zugabe von 1 ccm 1-proz. Stärkelösung als Indicator mit 16.00 ccm n_{10} -Jod titriert. Von diesem Wert sind als im Leerversuch experimentell ermittelter Verbrauch für die überschüssig vorhandenen 1.95 ccm n_{10} -Natronlauge 0.25 ccm n_{10} -Jod abzusetzen, so daß sich für 0.3358 g Doppellacton ein Sofortverbrauch von 15.75 ccm n_{10} -Jod ergibt. 1 Mol Dilacton nimmt demnach in schwach alkalischem Medium umgehend 8163 ccm n_{10} -Jod auf, während ein Sofortverbrauch von 20000 ccm n_{10} -Jod erfolgen müßte, wenn das Dilacton sich vollständig in einen Körper mit nur einer Doppelbindung umgewandelt hätte. An dem Übergang in Substanzen mit Doppelbindungen können demnach im Höchsthalle 40.82% des Ausgangsmaterials beteiligt sein, während aus der gefundenen Oxalsäuremenge hervorgeht, daß Körper VIII mit einer Doppelbindung nur zu 10.73% entstanden ist. Es folgt also weiter, daß $(40.82 - 10.73) : 2 = 15.05\%$ des ursprünglich angewandten Dilactons in den wahrscheinlich überhaupt nur intermediär entstehenden Körper VII mit zwei Doppelbindungen umgewandelt sein müssen.

Anlagerung von Dimethyl-hydroresorcin (Methon)
an *d*-Glucuronsäure- γ -lacton.

1.59 g Methon wurden in 40 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 1.00 g *d*-Glucuron in etwa 13.5 ccm Wasser versetzt und nach Stehenlassen über Nacht 7 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Die erkaltete Lösung lieferte beim Eindunsten im Vak. über Chlorcalcium einen mit Krystallen durchsetzten Sirup. Diesen verrührte man mit 50-proz. Alkohol; die Krystalle wurden abgesaugt, mit 50-proz. Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft, später im Vak. über Schwefelsäure getrocknet: 0.66 g.

Die Substanz wird bei 135° etwas weich, zeigt bei 139° Schmelzbeginn und schmilzt bei 140—141°.

0.1077 g Sbst.: 0.2277 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₉ + H₂O. Ber. C 57.86, H 7.07. Gef. C 57.66, H 6.98.

Es muß dahingestellt bleiben, ob es sich bei dieser Verbindung um eine Anlagerung von *d*-Glucuron an Methon mit 1 Mol. Krystallwasser handelt oder um ein Kuppelungsprodukt der *d*-Glucuronsäure. Bemerkenswerterweise ist es aber nicht gelungen, die letztere mit Dimedon umzusetzen.