

Das Peroxyd ist in allen organ. Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich, ebenfalls in verd. Lauge. Es kann auch durch Sublimation bei 0.01 mm und 50° Badtemp. gereinigt werden. Das Peroxyd verträgt längeres Erhitzen auf 70°. Nach 1-stdg. Kochen mit 2-n. methylalkohol. Kalilauge kann ein großer Teil unverändert zurückgewonnen werden. Mit verd. Säuren tritt in der Kälte keine Reaktion ein, in der Hitze erfolgt langsame Zersetzung,

0.02898, 0.02678 g wurden in einer unter CO₂ hergestellten NaJ-Eisessiglösung $\frac{1}{2}$ bzw. 2 Stdn. stengelassen. Der geringe Blindwert der Lösung wurde in Abzug gebracht. Verbr. an n_{10}^D -Thiosulfat 3.53, 3.26 ccm, ber. 3.41, 3.14 ccm.

Katalytische Hydrierung von Dekalinperoxyd: 340 mg Peroxyd wurden in 20 ccm Alkohol bei Gegenwart von 0.2 g Platinschwarz mit Wasserstoff geschüttelt. Unter merklicher Wärmeentwicklung wurde in 5 Min. die ber. Menge aufgenommen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene *trans*-Dekalol-(9) durch Vakuumsublimation gereinigt. Blättchen, Schmp. 52—53°. Die Identifizierung erfolgte durch Bildung eines krystallisierten Chromsäureesters⁴⁾.

Die Reduktion kann auch durch Kochen mit Natriumsulfit in 50-proz. Alkohol erreicht werden.

Benzoylierung von Dekalinperoxyd: Zu einer Lösung von 1.7 g Dekalinperoxyd in 10 ccm absol. Pyridin wird unter Eiskühlung eine Lösung von 1.2 ccm Benzoylchlorid in ebenfalls 10 ccm Pyridin im Laufe $\frac{1}{2}$ Stde. zugetropft. Man läßt die Mischung am besten noch 24 Stdn. im Eisschrank stehen. Dann wird in überschüss. eisgekühlte verd. Schwefelsäure gegossen. Das abgeschiedene Benzoat wird nach dem Erstarren abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus 10 ccm Methanol umkrystallisiert. Dünne farblose Blättchen, Schmp. 67—68°.

C₁₇H₂₄O₃ (274.35). Ber. C 74.42, H 8.08. Gef. C 74.67, H 7.95.

Bei der unter gleichen Bedingungen wie oben ausgeführten katalytischen Hydrierung (Dauer 40 Min.) entstanden fast quantitativ *trans*-Dekalol-(9) und Benzoesäure.

7. Kurt Rehorst und Annerose Naumann: Zur Kenntnis der *d*-Gulonsäure und *d*-Idonsäure.

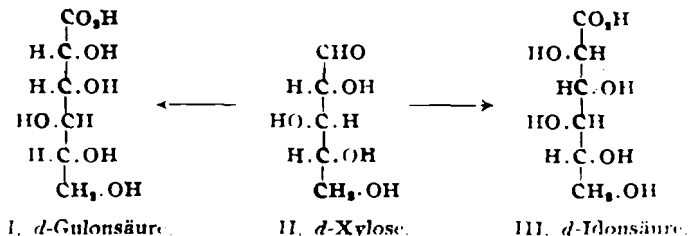
[Aus d. Institut f. Biochemie u. Landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 10. November 1943.)

Bei der in anderem Zusammenhang zu beschreibenden Erstdarstellung der krystallisierten *d*-Idozuckersäure, die im Rahmen der Untersuchungen über die Doppellactone der Tetraoxyadipinsäuren¹⁾ durchgeführt worden ist, fielen als Zwischenprodukte *d*-Gulonsäure (I) und *d*-Idonsäure (III) reichlich an²⁾. Da diese Verbindungen verhältnismäßig wenig untersucht sind, wurden einige krystallisierte Abkömmlinge neu hergestellt; über Beobachtungen und Folgerungen soll berichtet werden.

⁴⁾ W. Hüchel u. M. Blohm, A. 502, 114 [1933].

¹⁾ K. Rehorst, B. 75, 1644 [1942] und früher.

²⁾ E. Fischer u. F. W. Fay, B. 28, 1975 [1895].



Von den beiden aus *d*-Xylose (II) durch Blausäure-Anlagerung sich bildenden α -epimeren Oxysäuren entsteht bekanntlich^{*)} überwiegend die *d*-Gulonsäure (I). Es ist das eine Bestätigung der Befunde von I. G. W. Maltby^{*)}, denen zufolge bei dieser Umsetzung diejenige Oxysäure als Hauptprodukt anfällt, bei der das neugebildete Asymmetriezentrum umgekehrt konfiguriert ist wie das Kohlenstoffatom 3 des Ausgangszuckers. Durch Temperaturänderung bei der Darstellung kann im Gegensatz zu früheren Annahmen^{*)} das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte nur unwesentlich verschoben werden.

Von der *d*-Gulonsäure ist das kristallisierte γ -Lacton bekannt^{*)}; die freie Säure, das δ -Lacton und Metallsalze sind kristallinisch nicht beschrieben. Das erstmalig kristallisiert hergestellte Natriumsalz der *d*-Gulonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$, zeigt $[\alpha]_D^{20}$: $+11.5^\circ$. Dieser Wert steht in Einklang mit den Angaben von I. U. Nef^{*)} und P. A. Levene und G. M. Meyer^{*)}, die das Salz lediglich in Lösung hergestellt und die spezif. Drehung zu $[\alpha]_D^{20}$: $+11.5^\circ$ bzw. $+12.7^\circ$ ermittelt hatten.

Zur Darstellung der kristallisierten freien Säuren der Zuckergruppe bzw. deren δ -Lactone sind zwei Verfahren bekannt. Beide laufen darauf hinaus, die aus einem Salz freigemachte Säure der Einwirkung von Wasser nach Möglichkeit zu entziehen. Bei dem älteren Verfahren^{*)} wird zu diesem Zweck ein Gemisch von absol. Alkohol und Isobutylalkohol verwandt, während I. M. Brackenbury und F. W. Upson^{*)} mit Eisessig arbeiten. Beide Wege führten bei der *d*-Gulonsäure jedoch bisher nicht zum Ziel; es entstand überraschend immer wieder ausschließlich das γ -Lacton. Die spezif. Drehung der freien *d*-Gulonsäure und ihr Verlauf in wässriger Lösung wurden daher durch Freimachen aus dem kristallisierten Natriumsalz mit einer äquivalenten Mineralsäuremenge zu $[\alpha]_D^{20}$: -6.0° ermittelt. Dieser Wert und auch der weitere Verlauf der spezif. Drehung stimmen mit den Angaben von P. A. Levene und H. S. Simms^{*)}, die mit einem in Lösung bereiteten Natriumsalz gearbeitet hatten, überein. Eine den zunächst deutlichen Drehungsanstieg wiedergebende Kurve erreicht nach etwa 8 Stdn. mit $[\alpha]_D^{20}$: -0.8° ihren Höhepunkt, um dann langsam abzufallen ($[\alpha]_D^{20}$: -38.6° nach 17 Tagen). Der Verlauf der spezif. Drehung der *d*-Gulonsäure ist nach den Befunden der amerikanischen Forscher^{*)} so zu erklären,

^{*)} Journ. chem. Soc. London **1926**, 1629; **1929**, 2769.

^{*)} E. Fischer, A. **270**, 64 [1892].

^{*)} A. **408**, 204 [1914].

^{*)} Journ. biol. Chem. **26**, 355 [1916].

^{*)} K. Rehorst, B. **61**, 163 [1928]; **63**, 2279 [1930].

^{*)} Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2512 [1933].

^{*)} Journ. biol. Chem. **65**, 31 [1925].

daß die freie Säure rasch zunächst fast ausschließlich in das rechtsdrehende δ -Lacton übergeht; während aber das Gleichgewicht hier nach etwa 8 Stdn. erreicht ist, geht der mit der δ -Lactonbildung gleichzeitig einsetzende Übergang der freien Säure in das linksdrehende γ -Lacton sehr viel langsamer vor sich, dauert dafür aber um so länger.

Die *d*-Idonsäure (III) wurde über die beiden von uns nicht getrennten Dibenzalverbindungen¹⁰⁾ nach der Vorschrift von W. A. van Ekenstein und I. I. Blanksma¹¹⁾ gereinigt. Das daraus gewonnene bisher nicht bekannte kristallisierte Natriumsalz, $C_6H_{11}O_7Na$, zeigte die spezif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$: -9.5° , während P. A. Levene und G. M. Meyer⁶⁾ als spezif. Drehung der aus dem Brucinsalz regenerierten in Lösung dargestellten Verbindung $[\alpha]_D^{20}$: -2.5° angeben. Weiterhin wurde auch das bisher nicht beschriebene Bariumsalz der *d*-Idonsäure, $C_{12}H_{22}O_{14}Ba + 2H_2O$, mit $[\alpha]_D^{20}$: -3.5° kristallinisch gewonnen.

Auch im Falle der *d*-Idonsäure führten Versuche, aus dem kristallisierten Natriumsalz nach der Vorschrift von I. M. Brackenbury und F. W. Upson⁸⁾ mittels Eisessigs zur freien Säure oder einem Lacton zu gelangen, nicht zum Ziel. Dagegen wurde aus dem kristallisierten Bariumsalz der *d*-Idonsäure nach dem älteren Verfahren⁷⁾ zum ersten Male ein kristallisierter Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6$, dem Schmp. 174° und der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: -52.6° erhalten. Dieser verbraucht beim Stehen mit überschüssigem Alkali bei Zimmertemperatur die zur Öffnung eines Lactonringes berechnete Laugenmenge. Da nach der ersten Hudsonschen Säureregeln¹²⁾ das γ -Lacton linksdrehend sein soll, während für das δ -Lacton Rechtsdrehung zu erwarten steht, muß dieser kristallisierte Körper als das bisher unbekanntes *d*-Idonsäure- γ -lacton angesehen werden. Die Annahme, daß in dem neuen Körper ein γ -Lactonring vorliegt, wird weiterhin durch seine Beständigkeit in wäßriger Lösung und den damit zusammenhängenden süßen Geschmack unterstützt. Während nämlich δ -Lactone ausnahmslos bald nach dem Auflösen eine durch den Übergang in die freie Säure bedingte Drehungsänderung aufweisen, die nach 24 Stdn. so gut wie beendet ist, zeigen alle γ -Lactone als Folge des viel festeren Furanringes in den ersten 24 Stdn. eine nur ganz geringfügige Drehungsänderung, die in einigen Fällen sogar ganz ausbleibt. So wird auch bei den γ -Lactonen der *d*-Gulonsäure und *d*-Idonsäure selbst bei tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur eine Drehungsänderung nicht beobachtet.

Die Tatsache, daß diese beiden nach dem gleichen Verfahren⁷⁾ hergestellten Säuren als γ -Lactone herauskommen, ist insofern bemerkenswert, als die nach dieser Vorschrift gewonnenen Verbindungen sich bisher ausnahmslos als die freien Säuren oder ihre δ -Lactone erwiesen hatten. Es ist also notwendig, diejenigen Literaturangaben einer experimentellen Überprüfung zu unterziehen, bei denen anlässlich einer Lactonherstellung lediglich aus Analogiegründen Schlüsse über die Spannweite des Lactonringes gemacht worden sind. So muß es nach diesen Erfahrungen als ungeklärt bezeichnet werden, ob der im Doppellacton der *d*-Zuckersäure vorliegende durch Wasserabspaltung aus der *d*-Zuckerlactonsäure¹³⁾

¹⁰⁾ F. Micheel u. K. Kraft, Ztschr. physiol. Chem. **222**, 235 [1933].

¹¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 1 [1908].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 338 [1910] und spätere Arbeiten.

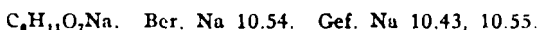
¹³⁾ K. Rehorst u. H. Scholz, B. **69**, 520 [1936]; K. Rehorst, B. **71**, 923 [1938].

erhaltene zweite Lactonring in der Tat noch als δ -Lacton angesprochen werden darf.

Die aus dem krystallisierten Natriumsalz mit der berechneten Mineralsäuremenge freigemachte *d*-Idonsäure hatte $[\alpha]_D^{20}$: +5.2°. Sie zeigte in auffälligem Gegensatz zur freien *d*-Gulonsäure innerhalb der ersten Stunden keinerlei Neigung zum Anstieg, der auf Entstehung des rechtsdrehenden δ -Lactons gegebenenfalls zurückgeführt werden müßte. Die stetige, anhaltende, immer nur geringfügige Abnahme der spezif. Drehung ($[\alpha]_D^{20}$: -13.7° nach 10 Tagen) der freien Säure in wäßriger Lösung spricht dafür, daß hier im wesentlichen nur das linksdrehende γ -Lacton langsam entstehen kann. Die *d*-Gulonsäure und *d*-Idonsäure gehören demnach zu denjenigen Paaren von α -epimeren Oxysäuren¹⁴⁾, von denen die einen bevorzugt zur δ -Lactonbildung neigen (*l*-Arabon-, *d*-Xylon-, *d*-Galakton-, α -*d*-Glucohepton- und *d*-Gulonsäure), während die entsprechenden anderen, nur am Kohlenstoffatom 2 umgekehrt konfigurierten Verbindungen (*l*-Ribon-, *d*-Lyxon-, *d*-Talon-, β -*d*-Glucohepton- und *d*-Idonsäure) dazu kaum befähigt sind. In einer früheren Untersuchung¹⁴⁾ wurde dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Oxysäuren der Zuckergruppe auf eine verschiedene Anordnung der Kohlenstoffatome zueinander zurückgeführt. Nach diesem Erklärungsversuch also soll die bei der *d*-Gulonsäure beobachtete begünstigte δ -Lactonbildung für die Nähe von Carboxylgruppe und δ -Kohlenstoffatom, d. h. für das Vorliegen des Kohlenstoffgerüsts in einer Zangenform sprechen. Andererseits kann das Ausbleiben oder die Verzögerung der δ -Lactonbildung bei der *d*-Idonsäure mit der räumlichen Entfernung dieser beiden Gruppen voneinander zwanglos erklärt werden, d. h. mit der Annahme, daß das Kohlenstoffgerüst der *d*-Idonsäure eine Mäanderform einnimmt.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des krystallisierten Natriumsalzes der *d*-Gulonsäure wurden 40 g krystallisiertes *d*-Gulonsäure- γ -lacton in etwa 150 ccm Wasser gelöst, mit der ber. Menge $n/2$ -NaOH (450 ccm) versetzt und im Vak. auf etwa 150 ccm eingengt. Auf Zugabe der etwa 10-fachen Menge 96-proz. Alkohol schied sich das Salz ölig ab; nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschränk konnte das Fällungsmittel dekantiert werden. Nachdem die letzten Reste des Alkohols durch 3-tägiges Aufbewahren im Vak. über Chlorcalcium aus dem Öl entfernt waren, blieb das Salz an der Luft stehen. Nach etwa 2 Monaten erschienen spontan Nadeln, die rosettenförmig angeordnet bald die ganze Masse durchsetzten. Die Mutterlauge beseitigte man durch Verreiben mit 75-proz. Alkohol und Waschen mit Äther. Das Salz wurde im Vak. über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet. Ausb. 42 g = 86% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: +54.5°/2 \times 2.362 = +11.5° (in Wasser).



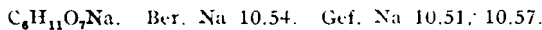
Zur Bestimmung der spezif. Drehung der freien *d*-Gulonsäure und ihres Verlaufes in wäßr. Lösung wurden 0.17301 g Natriumsalz mit der berechneten Menge $n/10$ -HCl (7.93 ccm) zerlegt und auf 10 ccm aufgefüllt. $c = 1.5557$, $l = 2$.

¹⁴⁾ K. Rehorst, A. 508, 143 [1933].

Nach dem Zerlegen	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Nach dem Zerlegen	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
10 Min.	-0.185°	-6.0°	23 Stdn.	-0.07°	- 2.3°
19 Min.	-0.16°	-5.1°	46 Stdn.	-0.25°	- 8.0°
69 Min.	-0.11°	-3.5°	3 Tage	-0.50°	-16.1°
2 Stdn.	-0.10°	-3.2°	5 Tage	-0.66°	-21.2°
3 Stdn.	-0.06°	-1.9°	7 Tage	-0.80°	-25.7°
8 Stdn.	-0.025°	-0.8°	15 Tage	-1.20°	-38.6°
10 Stdn.	-0.025°	-0.8°	17 Tage	-1.20°	-38.6°

Bei einer anderen Untersuchung wurde entsprechend dem Befund von P. A. Levene¹⁵⁾ nach 8 Stdn. sogar eine geringfügige Rechtsdrehung, $[\alpha]_D^{20}$: +0.75°, beobachtet.

Zur Gewinnung des krystallisierten Natriumsalzes der *d*-Idonsäure ging man von einer aus den Dibenzalverbindungen regenerierten Lösung aus; im übrigen wurde wie bei der entsprechenden *d*-Gulonsäure-Verbindung gearbeitet. Das zunächst ebenfalls ölige Salz erstarrte bereits nach 4 Tagen in rosettenförmig angeordneten Nadeln. $[\alpha]_D^{20}$: $-44^\circ/2 \times 2.325 = -0.5^\circ$ (in Wasser).

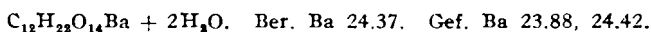


Zur Bestimmung der spezif. Drehung der freien *d*-Idonsäure und ihres Verlaufes in wäbr. Lösung wurden 0.22369 g Natriumsalz mit der ber. Menge Salzsäure zerlegt und auf 10 ccm aufgefüllt. $c = 2.0114$, $l = 2$.

Nach dem Zerlegen	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Nach dem Zerlegen	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
10 Min.	+0.21°	+5.2°	47 Stdn.	-0.02°	- 0.5°
45 Min.	+0.20°	+5.0°	72 Stdn.	-0.11°	- 2.7°
2 Stdn.	+0.185°	+4.6°	96 Stdn.	-0.20°	- 5.0°
5 Stdn.	+0.17°	+4.2°	5 Tage	-0.31°	- 7.7°
8 Stdn.	+0.16°	+4.0°	8 Tage	-0.45°	-11.2°
23 Stdn.	+0.10°	+2.5°	10 Tage	-0.55°	-13.7°

Der Verlauf der spezif. Drehung der *d*-Idonsäure ist in dem theoret. Teil mit dem der *d*-Gulonsäure verglichen und ausgewertet.

Zur Darstellung des krystallisierten Bariumsalzes der *d*-Idonsäure versetzte man 9.84 g sirupöse Säure mit einem geringen Überschuß von $n/5$ -Barytwasser, der nach mehrstdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. mit Kohlendioxyd entfernt wurde. Aus dem im Vak. auf etwa 20 ccm eingedampften Filtrat fiel auf Zugabe der etwa 10-fachen Menge 96-proz. Alkohol das Bariumsalz ölig aus. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank goß man das Fällungsmittel ab. Nachdem das Öl 3 Tage im Vak. über Chlorcalcium aufbewahrt war, blieb es etwa 6 Wochen an der Luft stehen. Dabei bildeten sich spontan Nadeln. Die Krystallisation pflanzte sich beim Reiben rasch durch die ganze Masse fort. Mit 60-proz. Alkohol aufgearbeitet und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet, wurden 2.97 g *d*-idonsaures Barium erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: $-16^\circ/2 \times 2.267 = -3.53^\circ$ (in Wasser).



¹⁵⁾ Journ. biol. Chem. **59**, 123 [1924].