

Da bei der Ableitung die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt und das Eindringen von Säure in den Austauscher vernachlässigt wurde, gelten Gleichungen (9) und (11) nicht für höhere Säurekonzentrationen. Entsprechende Ausdrücke für solche Säurekonzentrationen können jedoch in Analogie zu den Betrachtungen von *Kraus* und *Nelson*⁵ bzw. von *Marcus* und *Coryell*⁶ gewonnen werden. Die Anwendung solcher Ausdrücke für eine Diskussion des beobachteten Verlaufes von D erfordert Angaben über die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Formen von ÄDTE und ist daher verhältnismäßig kompliziert. Überlegungen hierzu sollen später mitgeteilt werden.

Abb. 1 zeigt, daß der Verteilungskoeffizient für die Aufnahme von ÄDTE in Kationenaustauscher beträchtliche Werte erreichen kann. Dieses „Verschlucken“ von ÄDTE durch Kationenaustauscher in saurem Milieu muß in verschiedenen Fällen, wie z. B. bei der Vorbereitung von Austauschersäulen für chromatographische Trennungen, im Auge behalten werden.

Der eine von uns (*T. S.*) dankt dem *Dr.-Theodor-Körner-Stiftungsfond* für die Unterstützung seiner Arbeiten durch Zuerkennung eines Förderungspreises 1959.

⁵ *K. A. Kraus* und *F. Nelson*, in „The Structure of Electrolytic Solutions“ (*W. J. Hamer*, Hrsgb.), New York 1959.

⁶ *Y. Marcus* und *C. D. Coryell*, Bull. Res. Council Israel **A 8**, 1 (1959).

Über die Bildung von Milchsäure aus Triosen durch Einwirkung von Säuren

(Kurze, vorläufige Mitteilung)

Von

V. Prey, H. Berbalk und E. Steinbauer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. November 1960)

Im Rahmen einer Untersuchung über gefärbte Substanzen in Zuckeraufbereitungssäften und Weißzucker¹ hatten wir auch das Verhalten dieser Stoffe (Kondensationsprodukte aus Kohlehydraten und Aminosäuren) gegen 6n-Salzsäure untersucht und dabei beträchtliche Mengen Milchsäure gefunden. Das Auftreten dieser großen Milchsäuremengen war zunächst überraschend, da bekanntlich aus Hexosen in Gegenwart

¹ *V. Prey*, Zucker **13**, 514 (1960); *V. Prey, E. Steinbauer und H. Berbalk*, Zuckerind. **10**, 300 (1960).

starker Säuren Hydroxymethylfurfurol bzw. Lävulinsäure gebildet wird. R. Weidenhagen² hatte allerdings bei Erhitzen von Saccharose, Glucose und Fructose in wässriger und salzsaurer Lösung geringe Mengen Milchsäure erhalten können und nahm an, daß sie einer Spaltung der Hexosen in Triosen und anschließenden Umwandlung derselben entstammt. In der Literatur ist jedoch bisher nichts über eine derartige Umwandlung Triose → Milchsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren bekannt geworden. Außer der Bildung von Huminsäuren bei der Behandlung von Triosen mit Säuren ist lediglich der Abbau von Methylglyoxal zu Ameisensäure und Acetaldehyd unter dem Einfluß von n/2 Schwefelsäure von R. Pummerer und Mitarbeitern³ näher beschrieben worden.

Wir haben nun ebenfalls in der oben zitierten Arbeit¹ die Vermutung ausgesprochen, daß die Milchsäure aus Triosen stammt und deshalb diese Reaktion jetzt näher untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß sowohl Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd als auch Methylglyoxal bei der Behandlung mit Salzsäure in überwiegender Menge Milchsäure liefern. Andere saure Reaktionsprodukte konnten mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Die Milchsäuremenge steigt mit der Säurekonzentration, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur. Dihydroxyaceton und Methylglyoxal verhalten sich ähnlich, während Glycerinaldehyd anscheinend langsamer umgewandelt wird, ein Verhalten, das auch für die Umsetzung im alkalischen Milieu bekannt ist. Die folgende Tabelle 1 gibt diese Verhältnisse wieder.

Tabelle 1. Milchsäurebildung aus Triosen und Methylglyoxal durch HCl

	Reaktionsbedingungen					
	0,1 n HCl 8 Stdn. W. B.	0,1 n HCl 1 Stde. Rkf.	0,1 n HCl 2 Stdn. Rkf.	0,1 n HCl 3 Stdn. Rkf.	1 n HCl 8 Stdn. W. B.	6 n HCl 8 Stdn. W. B.
Methyl-glyoxal	—	—	—	+	+	+
Glycerin-aldehyd	—	—	—	—	+	+
Dihydroxy-aceton	—	—	—	+	+	+

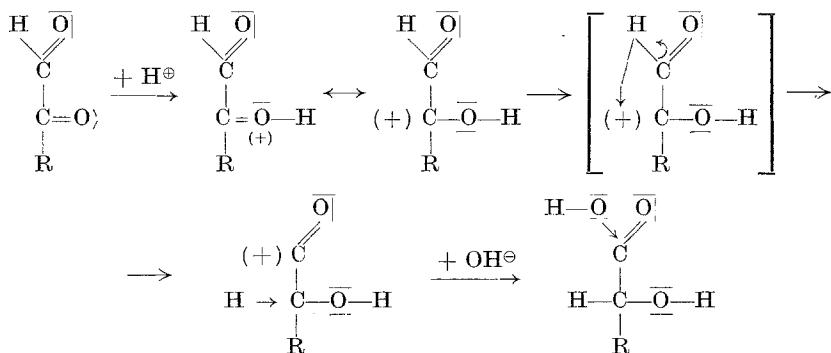
W. B. = siedendes Wasserbad
Rkf. = Rückfluß

² R. Weidenhagen und C. Stelzig, Zucker **12**, 244 (1959).

³ R. Pummerer, O. Guyot und L. Birkofer, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 480 (1935).

Des weiteren haben wir Phenylglyoxallösungen mit 6n-HCl bei höherer Temperatur behandelt und als Reaktionsprodukt Mandelsäure gefunden. Die Umsetzung verläuft also hier offenbar in gleicher Weise.

Der Übergang von Methylglyoxal in Milchsäure kann nun als innermolekulare Cannizzaro-Reaktion aufgefaßt werden, die nach neueren Anschauungen auch in saurer Lösung verlaufen kann und deren entscheidender Schritt die Wanderung eines H-Anions ist⁴. Wir würden daher folgenden Reaktionsmechanismus vorschlagen:



$R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Die Untersuchungen werden von uns mit Markierung fortgesetzt und wir werden in Kürze über die erhaltenen Ergebnisse weiter berichten.

⁴ E. Müller, „Neuere Anschauungen der organ. Chem.“ 2. Aufl. (1957), S. 235, 282; V. Franzen, „Reaktionsmechanismen“. 1. Folge, S. 21 (1958); W. v. E. Doering, T. I. Taylor E. F. Schoenesaldt, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 455 (1948), O. K. Neville, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3499 (1948).

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 17. Mitt.:¹

Kinetik der Diazotierung in nicht wässrigeren Lösungsmitteln (Kurze Mitteilung)

Von

H. Schmid und G. Muhr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 18. November 1960)

Unsere kinetischen Untersuchungen der Diazotierung des Anilins in salzsaurer Methylalkohollösung bei konstanter ionaler Konzentration