

zuweisen, so würde man bei genügend hohen Temperaturen wahrscheinlich keine einseitigen Gleichgewichte mehr finden.

Es wäre interessant, zu untersuchen, ob sich die rein pyrogenetische Salicylsäurespaltung durch einen hochspezifischen Kohlendioxyd-aktivator umkehren lässt. Ich habe leider zu einer solchen Untersuchung keine Gelegenheit, halte es aber für wahrscheinlich, dass unter den sogenannten „säurebildenden“ Katalysatoren (Erd-säuren, sauren Phosphaten und dgl.) eine geeignete Substanz zu finden ist.

Genf, Mai 1934.

82. d-Tagatose, Diaceton-d-tagatose und d-Tagaturonsäure

von T. Reichstein und W. Bosshard.

(19. V. 34.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt¹⁾, dass sich l-Sorbose (I) mit 2 Mol Aceton oder anderen Ketonen und Aldehyden in der Weise acetalisiert, dass die l-ständige Hydroxylgruppe frei bleibt. Die entstehende Diaceton-l-sorbose (II) war daher zur Überführung in 2-Keto-l-gulonsäure (l-Gulonsäure) geeignet, welche in l-Ascorbinsäure umgelagert werden kann.

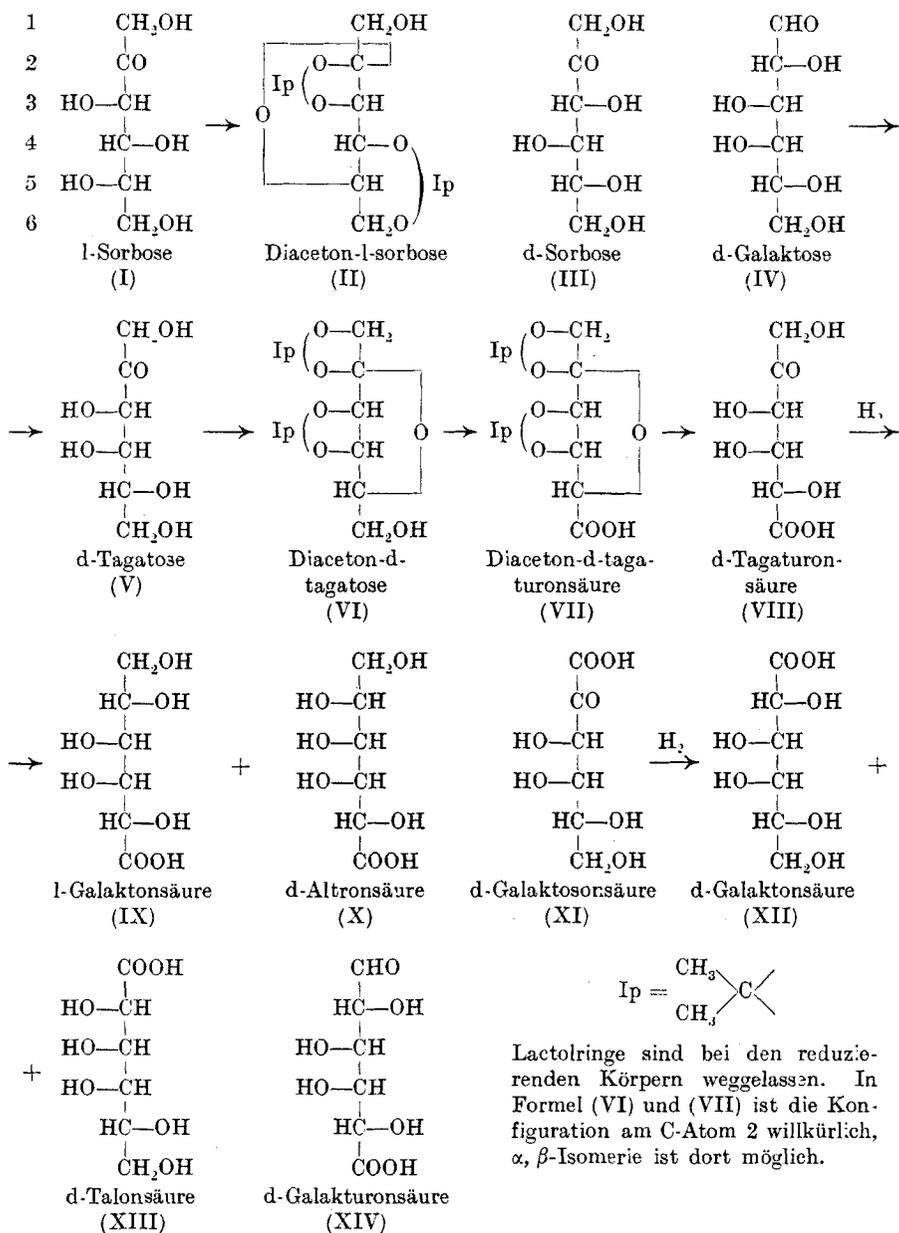
In diesem Zusammenhange wurde auch die d-Tagatose (V) untersucht. Beim Vergleich von (V) mit d-Sorbose (III) ist ersichtlich, dass sich diese beiden Zucker nur durch verschiedene Stellung der Hydroxyle am Kohlenstoffatom 3 unterscheiden. Es lag somit durchaus im Bereich der Möglichkeit, dass auch hier die Acetalisierung in der Weise erfolgt, dass die l-ständige Hydroxylgruppe frei bleibt, wodurch eine gute Herstellungsmethode für die 2-Keto-d-galaktonsäure (d-Galaktosonsäure) (XI) resultieren sollte, die von *Kitasato* auf anderem Wege bereitet worden war²⁾.

Zur Untersuchung der d-Tagatose musste zuerst ein ergiebigeres Verfahren zur Herstellung dieser Ketose ausgearbeitet werden, denn nach der bisherigen Methode von *Lobry de Bruyn* und *van Ekenstein*³⁾, die auf der Umlagerung von d-Galaktose (IV) mit wässrigen Alkalien beruht, wird zur Hauptsache durch weitere Epimerisierung d-Sorbose (III) gebildet, was nicht nur die Ausbeute sehr vermindert, sondern die Reinherstellung ausserordentlich erschwert.

¹⁾ T. Reichstein und A. Grüssner, *Helv.* **17**, 311 (1934).

²⁾ *Bioch. Z.* **207**, 217 (1929).

³⁾ *R.* **16**, 265 (1897).



Recht gut bewährte sich für die Ketisierung wasserfreies Pyridin nach dem Vorschlage von *Danilow*¹⁾. Nach 4-stündigem Kochen wurden bei der Aufarbeitung unter Berücksichtigung der zurück-

³⁾ B. 63, 2271 (1930); vgl. *H. O. L. Fischer*, B. 60, 479 (1927); *Levene und Hill*, J. biol. Chem. 102, 563 (1933); *Schmidt, Treiber*, B. 66, 1765 (1933).

erhaltenen Hauptmenge Galaktose 32% Ausbeute an reiner krystallisierter Tagatose erhalten ohne nachweisbare Beimengung von d-Sorbose. In den Mutterlaugen, die nicht mehr krystallisierten, scheint etwas Talose enthalten zu sein, die aber noch nicht rein abgeschieden wurde.

Die d-Tagatose gibt sehr leicht eine Diacetonverbindung, was schon von *Lobry de Bruyn* und *van Ekenstein* beobachtet wurde¹⁾, die den Körper aber offenbar nicht ganz rein in Händen hatten, da sie ihn als Syrup von $[\alpha]_D = \text{ca.} + 50^\circ$ beschreiben, während wir Krystalle vom Smp. 65° und $[\alpha]_D^{20} = + 72^\circ$ (Wasser) erhielten. Natürlich ist es auch möglich, dass Isomere vorliegen. Wie aus den folgenden Umsetzungen hervorgeht, kommt dem krystallisierten Körper die Formel (VI) zu, wobei die Konfiguration am C-Atom 2 willkürlich ist, da dort α , β -Isomerie möglich ist. Trotzdem also eine Acetalisierung in gleicher Weise wie bei der Sorbose möglich gewesen wäre, erfolgt sie demnach ganz anders, es bleibt die 6-ständige Hydroxylgruppe frei. Die Acetonierung erfolgt auch viel leichter und glatter als bei der Sorbose, offenbar weil sich dort ein 6-gliedriger Ring bilden muss. Bei der Tagatose wurde dementsprechend auch keine Monoacetonverbindung gefasst.

Die genannte Struktur (VI) folgt aus den folgenden Umwandlungen: Wird Diaceton-tagatose (VI) mit alkalischem Permanganat oxydiert, so entsteht ohne Kohlenstoff-verlust eine krystallisierte Diaceton-keto-hexonsäure. In (VI) muss somit eine endständige Hydroxylgruppe frei gewesen sein. — Die Acetonreste lassen sich leicht abspalten, wobei die freie Keto-hexonsäure gebildet wird, die ebenfalls krystallisiert erhalten werden konnte. Für diesen Körper kommen, je nachdem welches der primären Hydroxyle in (VI) frei war, somit nur die Konfiguration (VIII) einer d-Tagaturonsäure²⁾ (= 5-Keto-1-galaktonsäure = 5-Keto-d-altronsäure) oder (XI) einer 2-Keto-d-galaktonsäure (= d-Galaktosonsäure) in Frage. Dass tatsächlich (VIII) richtig ist, konnte durch Reduktion festgestellt werden, die mit Wasserstoff und Nickel unter Druck durchgeführt wurde. Unter der Voraussetzung, dass bei der Hydrierung in saurer Lösung keine Umlagerungen stattfinden, was bisher nie beobachtet wurde, muss aus (VIII) ein Gemisch von l-Galaktonsäure (IX) und d-Altronsäure (X) erwartet werden, aus (XI) dagegen ein Gemisch von d-Galaktonsäure (XII) und d-Talonsäure (XIII). Es wurde aus dem Hydrierungsgemisch der leicht als Cadmiumsalz isolierbare Galaktonsäure-anteil rein abgeschieden und als Amid charakterisiert,

¹⁾ R. 16, 265 (1897).

²⁾ Dies ist die wirkliche d-Tagaturonsäure. Der Name wurde nicht ganz konsequenterweise gelegentlich für die 2-Keto-d-galaktonsäure (XI) benützt, welche aber besser als d-Galaktosonsäure zu bezeichnen ist, wenn man einen Gruppennamen beützen will.

welches sich als l-Form erwies, womit die Konfiguration (VIII) bewiesen ist. —

Ferner erschien, als diese Arbeit bereits fast abgeschlossen war, eine Abhandlung von *F. Ehrlich* und *R. Guttmann*¹⁾, in welcher die durch Alkalien bewirkte Umlagerung von d-Galakturonsäure (XIV) zu einer krystallisierten Keto-hexonsäure geschildert und diese eingehend beschrieben wird. *Ehrlich* macht es dort wahrscheinlich, dass seiner Säure die Konstitution (VIII) zukommt und beschreibt auch eine Diacetonverbindung (VII). In der Tat ist sowohl die nach seinen Angaben bereitete freie Säure wie ihre Diacetonverbindung mit unseren auf ganz anderem Wege erhaltenen Produkten identisch, so dass sich die Resultate gegenseitig bestätigen.

Schliesslich soll noch erwähnt werden, dass der Methylester der d-Tagaturonsäure, der mit Diazomethan leicht erhältlich ist, bei kurzer Behandlung mit einem Mol Natrium-methylat nur sehr geringe Mengen an Substanzen ergibt, die Jod in saurer Lösung reduzieren und sich auch dadurch scharf von den zwei bisher bekannten Osonsäure-estern unterscheidet.

Experimenteller Teil.

d-Tagatose aus d-Galaktose.

100 g d-Galaktose (wasserfrei) werden in 1 kg reinem wasserfreiem Pyridin²⁾ in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehenen Kolben (Bariumoxyd-Verschluss) in einem Ölbad von 145° vier bis fünf Stunden lebhaft gekocht. Hierauf wird das Pyridin im Vakuum abdestilliert. Es kann nach dem Trocknen über Bariumoxyd beliebig oft für denselben Zweck benützt werden. Den krystallisierten Rückstand versetzt man mit ½ Liter destilliertem Wasser und destilliert dasselbe im Vakuum bei 50° wieder ab, diese Prozedur wiederholt man noch 1—2 Mal, bis alle Pyridinreste verschwunden sind. Das letzte Mal dampft man bis zu einem Gewicht des Rückstandes von 150 g ein, löst eventuell gebildete Krystalle durch vorsichtiges Erwärmen und gibt vorsichtig unter Schütteln in kleinen Portionen 200 g absoluten Alkohol zu und zwar nur in dem Tempo, dass die Galaktose krystallisieren kann und nicht amorph gefällt wird (der Alkoholzusatz wird auf ca. 1—2 Stunden ausgedehnt). Unter öfterem Durchschütteln lässt man 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen und beendet die Krystallisation durch 12-stündiges Stehen bei 0°. Die auskrystallisierte Galaktose wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 80 g

¹⁾ B. 67, 573 (1934).

²⁾ Reinigung nach *Zerewitinoff*. Käufliches Reinpyridin wird 2 Tage mit Bariumoxyd (nur grobe poröse Stücke verwenden) bei Zimmertemperatur geschüttelt, im Vakuum über frischem Bariumoxyd destilliert und unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt.

regenerierte Galaktose, die gleich wieder für denselben Zweck benutzt werden kann. Die alkoholischen Lösungen, die Tagatose, etwas Galaktose und wahrscheinlich Talose enthalten, werden im Vakuum bei 50° Badtemperatur zum dicken Syrup eingedampft. Ausbeute 25 g Rohsyrup von ca. 20% Wassergehalt¹⁾.

Die Entfernung der verbliebenen Reste Galaktose erfolgt zweckmässig durch Gärung, wobei man sich vergewissern muss, dass die verwendete Hefe imstande ist, d-Galaktose in einigen Tagen vollständig zu vergären. Wir verwendeten Bäckerhefe, die nach zwei Passagen auf Galaktose-Nährlösung (5 g Galaktose, 50 cm³ Leitungswasser, 50 cm³ Hefebouillon wie unten) die Galaktose in 4 Tagen, vollständig vergor, so dass die Reduktionsprobe mit *Fehling'scher* Lösung vollständig negativ war. Diese wurde zum Impfen verwendet.

50 g Rohsyrup werden in 1500 cm³ Leitungswasser gelöst, mit etwas Kohle entfärbt und filtriert. Zum Filtrat setzt man 500 cm³ Hefebouillon, kocht einmal auf, lässt auf 28° abkühlen, impft mit obiger Hefe und lässt bei 25° gären, wobei das entwickelte Kohlendioxyd in einem Messzylinder über Wasser aufgefangen wird. Die Hefebouillon wird bereitet durch Verteilung von 100 g Bäckerhefe in 1 Liter Leitungswasser, Erhitzen zum Sieden, 10 Minuten langes Kochen und Filtrieren durch Faltenfilter. — Nach 3—4 Tagen nimmt das Gasvolum nicht mehr zu, man unterbricht, wenn es wieder abzunehmen beginnt. Hierauf wird die Hefe abgenutscht, die trübe Lösung mit Kohle geklärt und das fast klare Filtrat im Vakuum bei 50° zum Syrup eingedampft; dieser wird noch warm mit 15—20 cm³ Methanol verdünnt und unter lebhaftem Schütteln zunächst mit 200 cm³ heissem absoluten Alkohol in kleinen Portionen versetzt, so dass der Gummi möglichst pulverig ausfällt, dann wird noch 200 cm³ kalter absoluter Alkohol zugesetzt und nach kurzem Stehen in der Kälte filtriert. Die Fällung wird in möglichst wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol niedergeschlagen, worauf sie praktisch zuckerfrei ist. Die klaren alkoholischen Lösungen werden im Vakuum zum dünnen, noch leicht fließenden Syrup eingedampft, der beim Impfen sofort, meist auch spontan sehr rasch krystallisiert. Nach 12-stündigem Stehen wird abgesaugt, mit 2 Portionen Methanol, dann mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 13 g reine Tagatose vom Smp. 131—132° korr.; $[\alpha]_D^{20} = -1,6^{\circ}$ ($c = 1,87\%$ in Wasser). Aus der Mutterlauge können nach längerem Stehen noch geringe weitere Mengen erhalten werden. Der verbleibende Syrup (ca. 20 g mit ca. 20% Wassergehalt) zeigt bei der Jodtitration nach *Willstätter-Schudel*²⁾ 28% Aldose an. Da die verwendete Hefe Galaktose vollständig vergärt, so glauben wir, dass es sich um Talose handelt, die gelegentlich isoliert oder nachgewiesen werden soll. Insgesamt wurde 300 g Rohsyrup verarbeitet und 75 g reine d-Tagatose erhalten. Durch Umkrystallisieren aus $\frac{1}{2}$ Teil Wasser unter Zusatz von 3 Teilen absolutem Alkohol konnte der Schmelzpunkt noch bis 134—135° gesteigert werden. Die Drehung betrug dann $[\alpha]_D = -2,3^{\circ}$ ($c = 2,19\%$ in Wasser).

Diaceton-tagatose (VI).

12 g Tagatose, 240 cm³ Aceton und 9,6 cm³ konz. Schwefelsäure wurden bei Zimmertemperatur 16 Stunden lang geschüttelt. Nach knapp 3 Stunden war die Ketose schon in Lösung gegangen.

¹⁾ 200 g solchen Rohsyrups wurden uns von der Firma *F. Hoffmann-La Roche*, Basel, zur Verfügung gestellt, wofür auch hier der beste Dank ausgesprochen sei.

²⁾ In der Ausführungsform von *Auerbach* und *Bodländer*, *Z. angew. Ch.* **36**, 602 (1923).

Die Aufarbeitung geschah wie bei der Acetonierung der l-Sorbose beschrieben¹⁾, nur dass zum Waschen der Ätherlösung 10-proz. statt 20-proz. Pottaschelösung verwendet wurde. Die Vakuumdestillation gab 10,6 g Rohprodukt als gelbliches Öl vom Sdp. 120 bis 130° bei 0,7 mm Druck Hg. Zur Beschaffung von Impfkristallen wurde eine kleine Probe mit Pentan verdünnt längere Zeit durchgekrazt und stark gekühlt. Die Hauptmenge wurde hierauf mit soviel Pentan verdünnt, dass noch keine ölige Fällung eintrat, und geimpft. Nach 2 Stunden war die völlig durchkrystallisierte Masse fest geworden, es wurde mit viel Pentan vermischt, abgesaugt und mit Pentan gründlich nachgewaschen. Ausbeute 7 g (= 40% der Theorie), rein weisse Krystalle vom Smp. 63—65°. Zur Analyse wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 65—66°, $[\alpha]_D^{20} = +81,5^0$ (Aceton, c = 2,16%) resp. + 71,8 (Wasser, c = 1,71%).

4,059 mg Subst. gaben 8,20 mg CO₂ und 2,86 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₆ Ber. C 55,35 H 7,75%

Gef. „ 55,10 „ 7,88%

Aus der Pottaschelösung konnte nur eine geringe Menge harziger Körper, jedoch keine Monoacetonverbindung isoliert werden.

Die Diaceton-tagatose ist in organischen Lösungsmitteln ausser tiefsiedendem Petroläther leicht löslich, auch in Wasser in erheblichem Masse, durch Pottasche etc. kann sie daraus ausgesalzen werden.

Diaceton-d-tagaturonsäure (VII).

7 g Diaceton-d-tagatose wurden unter Verwendung von 3,15 g Kaliumhydroxyd in 70 cm³ Wasser und 6,05 g Kaliumpermanganat in 140 cm³ Wasser oxydiert, wie bei Diaceton-l-sorbose beschrieben²⁾ und analog aufgearbeitet. 1,8 g Diaceton-d-tagatose wurden unverändert zurückerhalten. — Das in absolutem Alkohol sehr leicht lösliche Kaliumsalz der Säure (VII) wurde nicht gereinigt, sondern in wenig Wasser gelöst bei -10° und in Gegenwart von Eis mit vorgekühlter starker Salzsäure bis zur kräftig kongosauren Reaktion versetzt. Die sofort krystallisiert ausgefallene Säure wurde bei ständiger Gegenwart von Eis mit viel Äther ausgeschüttelt und dieser nach gehörigem Trocknen mit Natriumsulfat vorsichtig abdestilliert, zum Schluss im Vakuum. Ausbeute 3,1 g Säure (VII) = 42%, resp. unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials 56,6%. Smp. roh 105—118°.

Ein Teil wurde im Hochvakuum destilliert, wobei ganz ohne Zersetzung bei 180° und 0,5 mm ein farbloser dicker Honig überging, der aus Benzol-Benzin umkrystallisiert wurde. Smp. im Reichert-

¹⁾ Helv. 17, 318 (1934).

²⁾ Helv. 17, 320 (1934).

Mikroskop 102—103°, im Röhrchen wird er meist höher, aber nicht ganz scharf bei ca. 118—121° korr. gefunden.

3,661 mg Subst. gaben 7,01 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O
 3,577 mg Subst. verbrauchten 0,6625 cm³ 0,02-n. NaOH korr.
 C₁₂H₁₈O₇ Ber. C 52,52 H 6,63% Äquiv. 274,15
 Gef. „ 52,22 „ 7,12% „ 270,0

Eine nach *Ehrlich* und *Guttmann*¹⁾ hergestellte Probe der Säure zeigte beim Schmelzpunkt dasselbe Verhalten, ebenso die Mischprobe.

Eine weitere Probe wurde in wässriger Soda gelöst und die filtrierte Lösung bei — 10° mit starker Salzsäure gefällt, die bis zur Eisbildung vorgekühlt worden war. Die ausgefallenen Krystalle wurden sofort mit Eiswasser erschöpfend ausgewaschen und zunächst an der Luft, dann im nicht evakuierten Exsikkator 12 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie enthalten dann ½ Mol Krystallwasser, das also ziemlich fest gebunden ist.

3,710 mg Subst. gaben 6,93 mg CO₂ und 2,29 mg H₂O
 C₁₂H₁₈O₇ + ½ H₂O Ber. C 50,86 H 6,77%
 Gef. „ 50,95 „ 6,91%

Der krystallwasserhaltige Körper ist in Äther viel schwerer löslich als der wasserfreie. Der Schmelzpunkt wurde im *Reichert*-Mikroskop zu 98—99°, im Röhrchen jedoch zu 117—121° gefunden; es wird dies daran liegen, dass die partielle Acetonabspaltung, die dabei sicherlich stattfindet, bei den beiden Bestimmungsmethoden verschieden weitgehend verlaufen kann.

$[\alpha]_D^{18}$ des Halbhydrates = + 33,5° (c = 1,70% in Aceton), auf wasserfreie Substanz berechnet somit + 34,4°, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Ehrlich* und *Guttmann*, nämlich + 34,8°.

d-Tagaturonsäure (VIII).

2 g Diaceton-tagaturonsäure (VII) wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und 1½ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde im Vakuum bei 45° zum Syrup gedampft, dieser krystallisierte erst nach mehrmaligem Abdampfen mit absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Butylalkohol. Die mit wenig absolutem Äthanol angeriebenen und nachgewaschenen Krystalle wogen 0,5 g und zeigten einen Smp. 106—108°. Eine nach *Ehrlich* und *Guttmann* hergestellte Probe zeigte 108—109°, die Mischprobe 106—108°.

$[\alpha]_D^{19}$ = — 12,55° (c = 1,60% in Wasser) Enddrehung, nach ½ Stunde erreicht. In guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Ehrlich*. Da seine Arbeit inzwischen erschienen war, wurde auf Analyse verzichtet.

¹⁾ B. 67, 573 (1934).

Verhalten gegen verdünnte Mineralsäure in der Hitze: Eine Probe von 87 mg krystallisierter d-Tagaturonsäure wurde mit 0,45 cm³ 0,2-normaler Salzsäure in einer Glasampulle unter Kohlendioxyd eingeschmolzen 2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei Braunfärbung eintrat. Der Inhalt zeigte rote Reaktion mit Anilin-acetat (Furfurol). Bei der Jodtitration wurden nur knapp 0,3 cm³ 0,1-n. Lösung verbraucht (was 2,6 mg Ascorbinsäure resp. eines Isomeren oder 1,7 mg Reduktinsäure entspricht, die Bildung der letzteren ist wahrscheinlicher).

Methylester: 1 g d-Tagaturonsäure wurden in 40 cm³ absolutem Methanol gelöst und bei -10° unter lebhaftem Schwenken trockene ätherische Diazomethanlösung zufließen gelassen, bis die gelbe Farbe deutlich bestehen blieb. Dann wurde im Vakuum zum Syrup gedampft, der bisher nicht krystallisierte. Er zeigte $[\alpha]_D = \text{ca.} + 13^\circ$ (c = 1,845% in Methanol). Die Lösung des Esters reagiert neutral, entfärbt aber *Fehling'sche* Lösung stark, beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt bald saure Reaktion ein.

Eine Probe des Methylesters wurde in Methanollösung mit einem Äquivalent Natrium-methylatlösung versetzt und die gelbe Mischung zum Sieden erhitzt und rasch abgekühlt. Nach Zusatz von 1,2 Äquivalenten wässriger Salzsäure verschwand die gelbe Farbe. Die mit Wasser verdünnte Mischung verbrauchte nur Spuren Jodlösung.

Hydrierung der d-Tagaturonsäure.

Um die relativ grossen Verluste zu vermeiden, die bei der Acetonabspaltung und Isolierung der leicht löslichen Tagaturonsäure entstehen, wurde direkt die Diacetonverbindung hydriert, da unter den Hydrierungsbedingungen ohnehin zunächst die Acetonreste abgespalten werden.

1,6 g Diaceton-d-tagaturonsäure, 2 cm² Wasser, 10 cm² katalytisch reiner Alkohol und 15 cm³ einer alkoholischen Nickel-Kiesel-säuregel-Suspension (enthaltend 0,125 g Nickel pro cm³) wurden in einem Hochdruck-Rotierautoklaven mit Glaseinsatz bei einem Anfangsdruck von 120 Atm. Wasserstoff unter lebhaftem Drehen in einer Stunde auf 135° aufgeheizt, 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen und schliesslich noch eine Stunde auf 140° erhitzt. Nach dem Erhalten wurde vom Katalysator abfiltriert, dieser mit etwas Wasser nachgewaschen, aus dem Filtrat der Alkohol vertrieben, Nickelreste in der Hitze mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das von Schwefelwasserstoff durch Evakuieren befreite Filtrat des Nickelsulfids über wenig Kohle blank filtriert. Es zeigte gegen *Fehling'sche* Lösung keine reduzierende Wirkung beim Kochen. Nach Zusatz von überschüssigem Cadmiumhydroxyd, welches frisch aus Cadmiumsulfatlösung mit verdünnter Natronlauge ausgefällt und erschöpfend ausgewaschen worden war, wurde ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, bis Lakmus kaum mehr gerötet wurde. Dann wurde in der Hitze längere Zeit unter Schütteln mit Kohlendioxyd behandelt zur Zerlegung eventuell gebildeter basischer Salze, kurze Zeit gekocht und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft, der nach Stehen über Nacht reichliche Mengen von Krystallen abschied. Diese wurden abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute 0,35 g Cadmiumsalz exsikkatortrocken.

Zur Charakterisierung wurde das Cadmiumsalz in kochendem Wasser gelöst und heiss mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Cadmiumsulfid abgesaugte Lösung wurde mit einer Spur Kohle blank filtriert und im Vakuum zur Trockne gedampft, der teilweise krystallisierte Rückstand wurde mehrmals unter Zusatz von wenig Wasser im Vakuum bei 90° eingedampft und zum Schluss noch ½ Stunde bei dieser Temperatur im Vakuum gehalten, wobei ein dicker Syrup resultierte. Dieser wurde in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst, von wenig unlöslichen Flocken durch Filtration befreit und nach Zusatz von 10 cm³ absolutem Methanol mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Das bald ausfallende Amid wurde nach ½-stündigem Stehen abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Smp. roh 163—168°. Zur Reinigung wurde aus wenig Wasser, unter Zusatz von Methanol umkrystallisiert. Smp. korr. 178° (*Reichert-Mikroskop*). Eine Probe von l-Galaktonsäure-amid aus d-Galakturonsäure, sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich. $[\alpha]_D^{25} = -32^\circ$ ($c = 1,745\%$ in Wasser), es handelt sich also mit Sicherheit um die l-Form.

Aus den Mutterlaugen des Cadmium-l-galaktونات wurde nach Entfernung möglichst aller Reste schwer löslichen Cadmiumsalzes das Cadmiumion in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff entfernt und die blank filtrierte Lösung durch Erwärmen mit Calciumcarbonat ins Calciumsalz verwandelt. Nach ½-stündigem Erhitzen war die Lösung neutral und hatte 0,11 g Calciumcarbonat verbraucht. Nach Filtration wurde im Vakuum zum Syrup eingengt, der nach 1-tägigem Stehen spiessige Krystalle abschied. Es dürfte sich um d-altronsaures Calcium handeln.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. M. Furter ausgeführt.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule.

83. Die physikalische Farbstoffkondensation als Mittel zur Aufklärung des Feinbaus der Gespinnstfasern und der Färbevorgänge

von Robert Haller und J. Okany-Schwarz.

(22. V. 34.)

Seit den Arbeiten des einen von uns mit *Ruperti*¹⁾ hat durch das Phänomen der physikalischen Farbstoffkondensation auf der Faser der eine oder andere Vorgang in der Textilveredlungsindustrie

¹⁾ Textilberichte 1925, 669; Cellulosechemie 16, 188—195 (1925).