

Isosaccharose ($[\alpha]_D = +34,5^0$) + invertase¹).

Temps	initial	4 h.	24 h.	72 h.	7 j.	14 j.	17 j.
α_D observé	+1,045 ⁰	+1,01 ⁰	+0,905 ⁰	+0,82 ⁰	+0,66 ⁰	+0,51 ⁰	+0,47 ⁰
% de subst. hydrolysée.	0	2,1	8,4	13,6	23,2	32,2	34,6

Maltose (hydraté: $[\alpha]_D = +127,3^0$) + invertase.

Temps	initial	1 h.	4 h.	24 h.	48 h.	72 h.	6 j.
α_D observé	+4,63 ⁰	+4,47 ⁰	+4,23 ⁰	+2,77 ⁰	+2,27 ⁰	+2,22 ⁰	(équilibre) +2,14 ⁰
% de subst. hydrolysée	0	6	14,5	67,5	85,5	87,5	90

Salicine ($[\alpha]_D = -61,0^0$) + invertase.

Temps	initial	1 h.	24 h.	72 h.	5 j.	8 j. (équil.)
α_D observé	-2,22 ⁰	-2,02 ⁰	-0,19 ⁰	+0,85 ⁰	+1,05 ⁰	+1,10 ⁰
% de subst. hydrolysée	0	5,8	59,4	89,8	95,7	97,1

β -Méthylglucoside ($[\alpha]_D = -32,0^0$) + invertase.

Temps	initial	4 h.	24 h.	72 h.	7 j.	14 j.	22 j.
α_D observé	-1,165 ⁰	-0,96 ⁰	-0,28 ⁰	+0,48 ⁰	+1,10 ⁰	+1,49 ⁰	+1,675 ⁰
% de subst. hydrolysée	0	7,0	30,1	56,1	77,2	90,5	96,8

Saccharose ($[\alpha]_D = +66,2^0$) + β -fructofuranosidase (*Weidenhagen*).

Temps	initial	15 min.	30 min.	60 min.	80 min.	120 min.
α_D observé	(calculé)	+2,40 ⁰	+0,41 ⁰	-0,27 ⁰	-0,60 ⁰	0,70 ⁰ - -0,735 ⁰
% de subst. hydrolysée	0	63,5	85	95,5	98,8	100

Isosaccharose ($[\alpha]_D = +32,7^0$) + β -fructofuranosidase (*Weidenhagen*).

Temps	initial	48 h.	120 h.
α_D observé	+1,19 ⁰	+1,19 ⁰	+1,19 ⁰
% de substance hydrolysée	0	0	0

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

181. Über den Aceton-d-dioxy-succindialdehyd (Aceton-l-weinsäure-dialdehyd)

von Hermann O. L. Fischer und Herbert Appel.

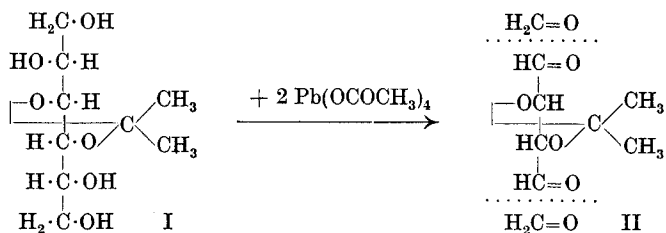
(30. X. 34.)

Nachdem uns vor einiger Zeit²⁾ die Darstellung des Aceton-d-glycerinaldehyds durch Einwirkung von Blei-tetraacetat auf 1,2,5,6-Di-aceton-mannit gelungen war, schien es uns reizvoll, auch den 3,4-Mono-aceton-mannit mit dem gleichen Reagens zu behandeln. Wie im Fall des Di-aceton-mannits haben wir zunächst die Darstellungsmethode des Ausgangsmaterials verbessern müssen und

¹⁾ La concentration de cette solution (avant l'adjonction de l'invertase) n'était exceptionnellement que de 3,33% au lieu de 4,00%.

²⁾ H. O. L. Fischer und E. Baer, *Helv.* **17**, 622 (1934).

konnten dann aus dem nunmehr mit Sicherheit zugänglichen 3,4-Mono-aceton-mannit (I)¹⁾ mit 2 Mol Blei-tetraacetat in Benzol in einer Ausbeute von etwa 80% den erwarteten Aceton-d-dioxy-succindialdehyd (Aceton-l-weinsäure-dialdehyd) (II) erhalten.



Der neue Körper liefert allerdings bei der Verbrennung stets etwas zu niedrige Kohlenstoff-Zahlen, dagegen gute Werte bei der Acetonbestimmung und der Titration. Er wurde charakterisiert durch sein Bis-phenylhydrazon, sein Tetra-äthylacetal und durch Überführung in l-Weinsäure; diese wurde isoliert als saures Kaliumsalz von der Drehung $-0,82^\circ$ in 9,1-proz. n. salzsaurer Lösung²⁾.

Ferner haben wir den Aldehyd durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure in den freien d-Dioxy-succindialdehyd (l-Weinsäure-dialdehyd) übergeführt, dessen Bis-phenylhydrazon in seinen Eigenschaften gut übereinstimmte mit dem älteren Präparat von *M. Bergmann*³⁾. Dieser Forscher hatte den l-Weinsäure-dialdehyd durch *Hofmann*'schen Abbau von Schleimsäurediamid gewonnen, aber nur als Bis-phenylhydrazon isolieren können, während *Wohl* und *Mylo*⁴⁾ den freien Meso-weinsäure-dialdehyd durch ihre elegante, aber vielstufige, vom Acetylen ausgehende Synthese bereitet haben.

Wir hoffen, dass die einfache Darstellung eines durch Aceton geschützten, optisch aktiven Dioxy-succindialdehyds uns besondere synthetische Möglichkeiten eröffnen wird.

Zum chemischen bzw. optischen Verhalten des neuen Dialdehyds ist zu sagen, dass sich seine spezifische Drehung in absolutem Alkohol in einem Falle von $+14,2^\circ$ bis $-16,6^\circ$ in 24 Stunden änderte. Man könnte vermuten, dass diese auffallende Erscheinung auf einer Addition von Alkohol an die beiden Aldehydgruppen beruht (doppelte Halbacetalbildung⁵⁾), denn beim Behandeln der Lösung von der Enddrehung $-16,6^\circ$ mit Phenylhydrazin erhält man das gleiche Bis-phenylhydrazon wie aus frisch hergestelltem Dialdehyd.

¹⁾ Literatur im experimentellen Teil S. 1576.

²⁾ *M. Bergmann*, B. **54**, 2657 (1921).

³⁾ *M. Bergmann*, B. **54**, 2651 (1921).

⁴⁾ *Wohl* und *Mylo*, B. **45**, 322 (1912).

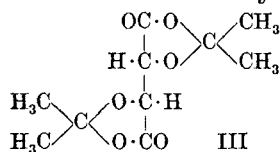
⁵⁾ *Meerwein*, B. **53**, 1829 (1920); *A. Müller*, Helv. **17**, 1231 (1934); dort auch weitere Literatur.

Ein Versuch, durch Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf Aceton-d-dioxy-succindialdehyd ein acetoniertes, optisch aktives Dioxy-acetonyl-aceton zu erhalten, verlief unübersichtlich, da das in guter Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt Eigenschaften zeigte, die unmöglich einem solchen Körper zukommen können. Die Reaktion soll an diesem Beispiel und an dem des Aceton-d-glycerinaldehyds weiter untersucht werden.

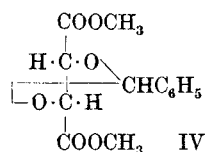
Wie alle 1,4-Dialdehyde ist unser neuer Aldehyd extrem alkaliempfindlich. So lässt sich zum Beispiel die *Willstätter-Schudel*-Titration nur in der abgeänderten Form nach *Auerbach-Bodländer* in Bicarbonat-Soda-Lösung durchführen und gibt hier ein fast theoretisches Resultat, während man in natronalkalischer Lösung kaum mehr als die Hälfte der theoretischen Menge findet.

Zur Nomenklatur möchten wir bemerken, dass wir es vorziehen, den Aldehyd sterisch nicht den Oxyssäuren, sondern den Zuckern zuzuordnen, denen er in seinen chemischen Eigenschaften besser entspricht. Daher bezeichnen wir ihn als d-Dioxy-succindialdehyd und geben den auf die Weinsäurereihe hinweisenden Namen nur an zweiter Stelle an.

Die Synthese unseres neuen acetonierten Aldehyds liefert zum ersten Male ein Weinsäurederivat, das den gleichen Acetonrest an den beiden alkoholischen Hydroxylen trägt, während ältere Versuche von uns¹⁾, die sich mit der direkten Acetonierung der Weinsäuren befassten, Produkte lieferten, bei denen auf eine Weinsäuremolekel zwei andersartig gebundene Acetonreste kommen (III). Die Acetonierung von Weinsäure-dimethylester gelang bisher nach keiner der bekannten Methoden, wohl aber konnten wir mit Benzaldehyd und Zinkchlorid in leidlicher Ausbeute den gut krystallisierten Benzyliden-d-weinsäure-dimethylester (IV) herstellen, aus dem sich leicht das Hydrazid gewinnen liess. Auch in diesen Verbindungen erblicken wir ein zu verschiedenen Synthesen brauchbares Material.



Acetonverbindung der
d-Weinsäure.



Experimentelles.

3,4-Mono-aceton-mannit (I).

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von *Irvine* und *Paterson*²⁾ hergestellt. Das in der ursprünglichen Form scheinbar

¹⁾ *H. O. I. Fischer* und *C. Taube*, B. **60**, 486 (1927).

²⁾ Soc. **105**, 908 (1914).

nicht ganz sichere¹⁾ Verfahren wurde etwas modifiziert und lieferte dann konstante, brauchbare Ausbeuten.

120 g Tri-aceton-mannit²⁾ werden in 2 Liter Alkohol (95%) gelöst und 2 Liter 0,2-proz. wässriger Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird 3 Stunden in einem Bad von 40° aufbewahrt. (Es hat sich als unnötig erwiesen, die Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Messung der Drehung zu kontrollieren.) Man schüttelt dann etwa 10 Minuten mit 30 g Silbercarbonat; der Rest der Salzsäure wird sofort unschädlich gemacht durch Zugabe von verdünnter Natronlauge bis zur deutlichen Blaufärbung von Lackmuspapier. Die durch ein mit Kohle gedichtetes Filter gesaugte Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft³⁾, und der Sirup mit heissem Aceton aufgenommen. Man saugt vom ungelösten Mannit ab und dampft erneut unter vermindertem Druck ein. Der meist schon kristalline Rückstand wird in käuflichem Essigester heiss gelöst. Zu der heissen Lösung gibt man vorsichtig Petroläther bis zur eben bleibenden Trübung und impft. Nach einigen Stunden saugt man den auskristallisierten Monoacetonmannit ab und löst noch einmal aus 2—3 Teilen Essigester um. Ausbeute 39 g = 44,5% der Theorie. Smp. 85°. $[\alpha]_D^{20} = +1,10 \times 10/0,3725 \times 1 = +29,5^\circ$.

Aceton-d-dioxy-succindialdehyd (II).

(Aceton-l-weinsäure-dialdehyd.)

5,5 g Mono-aceton-mannit und 22 g Bleitetraacetat (2 Mol) werden mit 200 cm³ Benzol (absolut, thiophenfrei) übergossen und unter Umschütteln etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die zuerst hellbraune Lösung wird rasch farblos. An den oberen Wänden des Kolbens und im Kühler schlagen sich Formaldehyddämpfe nieder. Die Reaktion ist beendet, wenn feuchtes Kaliumjodid-Stärke-Papier durch einen Tropfen der Lösung nicht mehr blau gefärbt wird. Man kühlt dann ab, saugt ab und entzieht dem Rückstand den Aldehyd durch Behandlung mit 100 cm³ kaltem, absolutem Aceton. Man vereinigt Aceton- und Benzol-Lösung und dampft unter vermindertem Druck bei 30° Badtemperatur ein. Der Rückstand wird in 100 cm³ absolutem Äther aufgenommen; man filtriert von ungelösten Bleisalzen ab, dampft wieder ein (30° Bad), und löst in 100 cm³ Chloroform. Die Chloroformlösung wird mit 20 cm³ gesättigter Natriumbicarbonatlösung und anschliessend mit 10 cm³ Wasser kurz geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet.

¹⁾ Vgl. Ohle, Erlbach, Hepp, Toussaint, B. **62**, 2983 (1929). Zur Frage der Konstitution der Verbindung vgl. Micheel, A. **496**, 77 (1932), Müller, B. **65**, 1053 (1932), Brigl und Grüner, B. **66**, 931 (1933). ²⁾ E. Fischer, B. **28**, 1168 (1895).

³⁾ Wenn sich hierbei noch merkliche Mengen an unverändertem Tri-aceton-mannit abscheiden sollten, so lassen sie sich leicht durch Filtrieren der auf etwa 300 cm³ eingengten Lösung entfernen.

Dann dampft man unter vermindertem Druck ein und destilliert unmittelbar anschliessend an der Quecksilberpumpe. Ein scharfer Siedepunkt ist nicht zu beobachten. Wahrscheinlich destilliert der Aldehyd in verschiedenen Polymerisationsstufen über. Die Destillation beginnt ungefähr bei 70° unter 2 mm¹⁾. Wenn etwa die Hälfte des Kolbeninhalts übergegangen ist und das Thermometer 95° erreicht hat (der Druck beträgt dann meistens noch gegen 0,2 mm), bricht man zweckmässig ab. Man löst den zähen Kolbenrückstand in Chloroform oder absolutem Aceton — eventuell unter leichtem Erwärmen —, dampft unter vermindertem Druck ein und destilliert unmittelbar anschliessend von neuem; man beobachtet wieder das gleiche Steigen des Siedepunkts. Durch Wiederholung dieser Operation kann man den gesamten Aldehyd in 4—5 Portionen überdestillieren, ohne die Destillationstemperatur über 100° steigen zu lassen. Der Aldehyd enthält noch geringe Mengen Formaldehyd; man kann sie zum grössten Teil entfernen durch Auflösen in absolutem Äther, Filtrieren und erneute Destillation. Ausbeute 2,8 g an gereinigtem Dialdehyd.

Der Aldehyd ist zunächst eine wie Wasser bewegliche, farblose Flüssigkeit mit einer Anfangsrefraktion von etwa $n_D^{22} = 1,4400$. Viskosität und Refraktion nehmen rasch zu und spätestens nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit in ein farbloses Glas verwandelt. Im Refraktometer verläuft die Umwandlung schneller; als Endwert kann man ungefähr $n_D^{22} = 1,4700$ beobachten. Die Substanz reduziert heisse *Fehling'sche* Lösung stark.

In absolutem Alkohol gelöst zeigt der Aldehyd ziemlich rasch abfallende, positive Drehung.

Ein frisch hergestelltes Präparat wurde direkt nach der Destillation untersucht: 0,4403 g in 10 cm³ absolutem Alkohol; 1 dm; $\alpha_D = +1,17^{\circ}$; $[\alpha]_D^{18} = +26,6^{\circ}$. Nach 6 Stunden war die Drehung auf $[\alpha]_D^{18} = +5,2^{\circ}$ ($\alpha_D = +0,23^{\circ}$) gesunken.

Ein 2 Monate altes Präparat wurde unter zeitweiligem Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst, wozu etwa eine Stunde erforderlich war; dann wurde die Drehung bestimmt: 0,8661 g in 10 cm³ absolutem Alkohol; 1 dm; $\alpha_D = +0,80^{\circ}$; $[\alpha]_D^{18} = +9,2^{\circ}$. Dann wurde eingedampft, der Aldehyd destilliert und anschliessend die Drehung gemessen: 0,4874 g in 10 cm³ absolutem Alkohol; 1 dm; $\alpha_D = +0,69^{\circ}$; $[\alpha]_D^{18} = +14,2^{\circ}$. Die Drehung sank in 24 Stunden auf $[\alpha]_D^{18} = -16,6^{\circ}$ ($\alpha_D = -0,81^{\circ}$).

Mit tiefer greifenden chemischen Änderungen ist dieser Drehungsabfall jedoch nicht verbunden, denn aus der Lösung liess sich in guter Ausbeute das gleiche (Smp. 145° ; Drehung $[\alpha]_D^{18} = -241^{\circ}$) Bis-phenylhydrazon gewinnen, wie aus frisch hergestellten Präparaten.

4,561 mg Subst. gaben 8,650 mg CO₂ und 2,770 mg H₂O

C ₇ H ₁₀ O ₄ ; 158,1	Ber. C 53,13	H 6,37%
	Gef. „ 51,72	„ 6,79%

¹⁾ Die Destillationstemperaturen sind sämtlich Innentemperaturen.

Acetonbestimmung: Das Destillat von 89,3 mg Subst. verbrauchte 33,55 cm³ 0,1-n. Jodlösung = 36,35% Aceton. Ber.: 36,7% Aceton.

Titration (*Willstätter-Schudel-Auerbach-Bodländer*)¹⁾: 65,4 mg Subst. verbrauchten 16,35 cm³ 0,1-n. Jodlösung = 98,7% d. Th. Ber.: 16,56 cm³ 0,1-n. Jodlösung.

Die Umsetzung des Aldehyds mit Diazomethan geht sehr glatt vor sich und führt in guter Ausbeute zu einer Flüssigkeit (Sdp. 50—51° bei 0,025 mm; $n_D^{25,5} = 1,4468$), deren Analyse zwar ungefähr auf das erwartete Diketon stimmt, die aber nach ihren sonstigen Eigenschaften diese Verbindung nicht sein kann. Mit ihrer näheren Untersuchung sind wir beschäftigt.

Aceton-d-dioxy-succindialdehyd-tetraäthylacetal.

2,9 g Mono-aceton-mannit werden in der beschriebenen Weise oxydiert. Der nach dem Eindampfen der Aceton-Benzol-Lösung verbleibende Rückstand wird zweimal mit je 10 cm³ absolutem Alkohol unter vermindertem Druck abgedampft. Nun löst man in 10 cm³ absolutem Alkohol, gibt 10 cm³ mit Ammoniumchlorid gekochten absoluten Alkohol und 15 cm³ Orthoameisensäure-äthylester hinzu und lässt 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Danach versetzt man mit 100 cm³ Äther, wäscht mit verdünnter Ammoniaklösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft unter vermindertem Druck ein und destilliert. Man erhält 2 g zwischen 90 und 100° (0,5 mm) siedendes Rohprodukt. Bei erneuter Destillation zeigt es den Sdp. 88—89° (0,08 mm). Nach kurzem Kochen mit verdünnter Säure reduziert das Acetal *Fehling'sche* Lösung stark.

Drehung: 0,5029 g in 10 cm³ absolutem Alkohol; 1 dm; $\alpha_D = +0,81^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +16,1^\circ$

4,962 mg Subst. gaben 10,610 mg CO₂ und 4,310 mg H₂O

3,038 mg Subst. gaben 9,125 mg AgJ

C ₁₅ H ₃₀ O ₆ ;	306,2	Ber. C 58,78	H 9,87	OC ₂ H ₅ 58,84%
		Gef. „ 58,32	„ 9,72	„ 57,74%

Der etwas zu niedrige Äthoxylwert kann durch dreitägiges Nachacetalisieren auf 58,83% gebracht werden.

Aceton-d-dioxy-succindialdehyd-bis-phenylhydrazon.

1 g Mono-aceton-mannit wird in der beschriebenen Weise oxydiert. Die Aceton-Benzol-Lösung wird unter vermindertem Druck bei 20° Badtemperatur eingedampft, der Sirup in absolutem Alkohol aufgenommen und erneut eingedampft. Dann löst man in wenig absolutem Alkohol und gibt Phenylhydrazin hinzu. Aus der mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzten Lösung scheidet sich rasch das zuerst ölige, bald krystalline Bis-phenylhydrazon ab. Man vervollständigt die Krystallisation durch Wasserzusatz, saugt ab und verreibt mit einem Gemisch (1:1) von Benzol und Petrol-

¹⁾ *R. Willstätter und Schudel*, B. 51, 780 (1918); *F. Auerbach und E. Bodländer*. Z. angew. Ch. 36, 602 (1923).

äther; dadurch wird der grösste Teil der färbenden Verunreinigungen entfernt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schöne farblose Nadeln. Smp. 145°. Ausbeute 0,65 g. Die Substanz enthält 1 Mol Krystallwasser.

5,131 mg Subst. gaben 12,085 mg CO₂ und 3,150 mg H₂O
 3,276 mg Subst. gaben 0,461 cm³ N₂ (25°, 747 mm)
 C₁₉H₂₂O₂N₄ + 1 H₂O; 356,2 Ber. C 64,01 H 6,79 N 15,73%
 Gef. „ 64,24 „ 6,87 „ 15,84%

$$[\alpha]_D^{20} = -8,09 \times 10/0,3385 \times 1 = -239,0^{\circ} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{OH)}$$

0,4020 g Subst. verloren bei 80° (12 mm) in 2 Stunden 0,0199 g = 4,95% (ber. 5,06%); dann ist Gewichtskonstanz erreicht. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht.
 4,776 mg Subst. gaben 11,725 mg CO₂ und 2,700 mg H₂O; 0,006 mg Rückstand
 3,087 mg Subst. gaben 0,447 cm³ N₂ (24°; 757 mm)

C₁₉H₂₂O₂N₄; 338,2 Ber. C 67,42 H 6,56 N 16,57%
 Gef. „ 67,04 „ 6,33 „ 16,58%

$$[\alpha]_D^{22} = -5,52 \times 10/0,2201 \times 1 = -250^{\circ} \text{ (C}_2\text{H}_5\text{OH)}$$

d-Dioxy-succindialdehyd-bis-phenylhydrazon.

2,7 g Mono-aceton-mannit werden in der beschriebenen Weise oxydiert. Zu dem nach dem Eindampfen der Aceton-Benzol-Lösung verbleibenden Rückstand gibt man 25 cm³ 0,1-n. Schwefelsäure und erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbad bis das Öl sich völlig gelöst hat; gleichzeitig erfolgt Abscheidung von etwas Bleisulfat. Dann wird die Lösung zur Entfernung des Acetons 5 Minuten unter vermindertem Druck auf 50° erwärmt. Aus der erkalteten, filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von 3,5 g Phenylhydrazin das zuerst ölige, bald krystalline Bis-phenylhydrazon aus. Man giesst vom Niederschlag ab und verreibt gut mit einem Gemisch (1:1) von Benzol und Petroläther. Nach dem Absaugen erhält man 3 g eines braunen, bei 168° schmelzenden (Zers.) Krystallpulvers.

Das Bis-phenylhydrazon kann auf folgendem Wege farblos erhalten werden, wobei man allerdings über zwei Drittel der Substanz verliert:

Man gibt eine zur Lösung nicht ganz ausreichende Menge Aceton (kalt) hinzu, verreibt gut und fällt mit Petroläther das Phenylhydrazon wieder aus; dann krystallisiert man aus heissem Alkohol um¹⁾. Die Behandlung mit Aceton-Petroläther und die Umkrystallisation werden noch zweimal wiederholt. Ausbeute 0,6—0,8 g farbloser, dreieckiger Blättchen. Smp. 181° (Zers.).

¹⁾ Die alleinige Umkrystallisation aus Alkohol liefert gelbe Krystalle. Dadurch erklärt es sich vermutlich, dass Wohl und Mylo (l. c.) das Meso-weinsäure-dialdehyd-bis-phenylhydrazon als *gelb* gefärbt beschreiben. Es empfiehlt sich, die Krystallisation aus Alkohol möglichst schnell vorzunehmen, da bei längerem Kochen bereits wieder Gelbfärbung der Lösung (Autoxydation, vgl. Busch und Dietz, B. 47, 3277 (1914)) eintritt und man dann ein gelbes Präparat erhält.

Bei längerem Aufbewahren, namentlich im Licht, tritt wieder leichte Gelbfärbung des Präparats ein¹⁾.

4,210 mg Subst. gaben 9,890 mg CO₂ und 2,280 mg H₂O
 1,961 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (25°, 757 mm)
 C₁₆H₁₈O₂N₄; 298,2 Ber. C 64,39 H 6,08 N 18,8%
 Gef. „ 64,34 „ 6,09 „ 18,2%

$$[\alpha]_D^{20} = -1,54 \times 10/0,1347 \times 1 = -114,3^{\circ} \text{ (Pyridin)}$$

Auch durch gleichartige Hydrolyse des Acetals (II) kann man dieses Bis-phenylhydrazon erhalten.

Oxydation zur l-Weinsäure.

2,8 g frisch hergestellter, destillierter Aceton-d-dioxy-succin-dialdehyd werden mit 50 cm³ 0,1-n. Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Lösung erhitzt. Zur Entfernung des Acetons destilliert man unter vermindertem Druck etwa 10 cm³ ab. Dann verdünnt man auf 210 cm³ und gibt 8,5 g Brom zu (3 Mol). Man lässt 36 Stunden stehen; ab und zu schüttelt man die Lösung um. Dann ist der Aldehyd verbraucht, was man am Ausbleiben der Braunfärbung beim Erhitzen mit Alkali erkennt. Das überschüssige Brom wird durch Hindurchsaugen von Luft entfernt, mit Wasser aufgeschlämmtes Silberacetat hinzugegeben und mit Salzsäure und Silberacetat ausgetüpfelt bis die Lösung halogen- und silberfrei ist. Dann dampft man unter vermindertem Druck ein. Auf Zusatz von Kaliumacetatlösung zu den letzten Kubikzentimetern der Flüssigkeit krystallisiert bald das Kalium-l-bitartrat aus. Ausbeute 1,5 g. In der zehnfachen Menge 0,1-n. Salzsäure gelöst zeigt es im 1 dm-Rohr eine Drehung von $-0,82^{\circ}$, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur²⁾.

Benzyliden-d-weinsäure-dimethylester (IV).

40 g d-Weinsäure-dimethylester, 20 g trockenes Zinkchlorid und 500 g Benzaldehyd werden bis zur klaren Lösung geschüttelt (etwa 1 Stunde) und 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann giesst man unter Rühren in eine Lösung von 600 g Natriumbisulfit in 5 Liter Wasser. Der Benzylidenester scheidet sich zuerst ölig, bald krystallin ab; danach fällt auch ein Teil der Benzaldehydbisulfitverbindung aus. Man saugt ab, verrührt den Rückstand mit 3 Liter Wasser, wobei die Bisulfitverbindung in Lösung geht, und saugt wieder ab. Der Rückstand wird 2mal mit je 100 cm³ Aceton verrührt und die Acetonlösung abgesaugt. Zu der eventuell durch

¹⁾ *M. Bergmann* (l. c.) gibt für die Verbindung an: Smp. 177—179° (Zersetzung) und $[\alpha]_D^{20} = -99,6$ (Pyridin). Er schreibt jedoch selbst, dass sein Präparat nicht völlig rein gewesen sei, und er bei systematischen Fraktionierungsversuchen eine Drehung von -116° erreicht habe. Das Auftreten des zweiten, von *M. Bergmann* beschriebenen Bis-phenylhydrazons haben wir nicht beobachtet.

²⁾ *M. Bergmann*, l. c.

nochmalige Filtration geklärten Acetonlösung gibt man etwa 150 cm³ Wasser; es scheidet sich ein gelbes Öl ab. Man trennt durch Dekantieren und gibt zu beiden Teilen mehr Wasser; aus der dekantierten Lösung fällt dabei der fast reine Ester in feinen Nadeln (14 g). Auch das Öl wird krystallin (7 g) (es kann sehr gut direkt auf Hydrazid verarbeitet werden). Wenn nötig, wird nochmals aus Aceton-Wasser umkrystallisiert. Smp. 74°.

5,198 mg Subst. gaben 11,160 mg CO₂ und 2,480 mg H₂O und 0,016 mg Rückstand.

C ₁₃ H ₁₄ O ₆ ; 266,1	Ber. C 58,63	H 5,30%
	Gef. „ 58,73	„ 5,35%

Drehung: 0,1742 g in 10 cm³ absolutem Alkohol; 1 dm; $\alpha_D = -0,77^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -44,2^\circ$

Benzyliden-d-weinsäure-dihydrazid. 1 g Benzyliden-weinsäure-dimethylester werden in 10 cm³ Methanol gelöst und mit 1 g Hydrazin $\frac{1}{2}$ Stunde rückfliessend gekocht. Beim Abkühlen (eventuell Einengen) krystallisiert das Hydrazid aus. Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkrystallisiert. Smp. 179—180,5°.

4,965 mg Subst. gaben 9,005 mg CO₂ und 2,350 mg H₂O (Spur Rückstand).

2,954 mg Subst. gaben 0,529 cm³ N₂ (25°, 775 mm)

C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₄ ; 266,1	Ber. C 49,61	H 5,30	N 21,06%
	Gef. „ 49,46	„ 5,30	„ 20,92%

Basel, Anstalt f. organ. Chemie und Pharmazeutische Anstalt.

182. Notes pour servir à l'analyse de quelques acides réducteurs du soufre

par Emile Cherbuliez et Anna Herzenstein.

(30. X. 34.)

Au cours de travaux sur les eaux minérales de Pistany (Tchécoslovaquie), nous avons été amenés à mettre au point quelques procédés analytiques permettant soit d'identifier, soit de doser différents acides réducteurs du soufre, se trouvant en solution aqueuse *très diluée*, et ceci avec un matériel extrêmement simple, transportable et utilisable partout.

I. HYDROGÈNE SULFURÉ.

L'identification de ce corps ne présente aucune difficulté. Son dosage dans les eaux sulfureuses par contre n'est pas toujours simple à exécuter, car l'hydrogène sulfuré y est souvent accompagné d'autres substances réductrices de l'iode (« thiosulfate » de toute une série