

Da die Molekelverbindungen in wässriger Lösung stark reduzierend wirken, da sie anderseits in fester Form wegen ihres ausgesprochenen Krystallisationsvermögens und ihres höheren Schmelzpunktes leichter gehandhabt werden als die freien Basen (wie etwa das p-Toluyldiamin oder das m-Phenylendiamin), so sehen wir in ihnen ein vortreffliches Ausgangsmaterial für die Herstellung von Entwickler-<sup>1)</sup> oder Haarfärbelösungen. Ebenso können sie für die Reinigung der technischen Diamine Anwendung finden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### Reduktinsäure, ein stark reduzierendes Abbauprodukt aus Kohlehydraten

von T. Reichstein und R. Oppenauer.

(27. VII. 33)

Es ist schon verschiedentlich beobachtet worden, dass bei energischer Säurebehandlung mancher Kohlehydrat-abkömmlinge Lösungen erhalten werden, die abnorm hohe Reduktionswirkungen zeigen, z. B. gegen *Fehling'sche* Lösung bei kurzem Stehen in der Kälte. In neuerer Zeit erwähnt dies *F. Ehrlich*<sup>2)</sup> für die Tetragalakturon-säure. Anlässlich der Herstellung von d-Galakturon-säure nach seinen Angaben aus Pektin gingen wir dem Körper, der für die starke Reduktionswirkung verantwortlich ist, nach und isolierten ihn in schönen Krystallen vom Smp. 213° (korr., Zers.). Zur Vereinfachung der Bezeichnung gaben wir ihm den Namen „Reduktinsäure“, in dem seine hervorstechendste Eigenschaft zum Ausdruck gebracht werden soll.

Der Körper besitzt die Zusammensetzung  $C_5H_6O_3$  und hat darum besonderes Interesse, weil er sozusagen alle charakteristischen Reaktionen der Ascorbinsäure (C-Vitamin) so täuschend wiedergibt, dass eine qualitative Unterscheidung in Lösung sehr schwer fallen dürfte<sup>3)</sup>. So wird *Fehling'sche* Lösung, Silbernitrat, saure Jodlösung und Dichlorphenol-indophenol in der Kälte reduziert. Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und benötigt zur Neutralisation 1 Äquivalent Alkali, bei der Titration mit Jodlösung werden 2 Atomäquivalente Jod verbraucht. Diese Reaktion ist reversibel, denn aus der oxydierten Lösung kann nach Behandlung mit Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Vgl. auch *Lumière frères* und *Seyewetz*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *F. Ehrlich* und *F. Schubert*, B. 62, 1974 (1929).

<sup>3)</sup> Dies ist nicht so zu verstehen, dass eine Trennung nicht möglich wäre; diese ist vielmehr durch Lösungsmittel usw. wohl zu erreichen.

stoff die Reduktinsäure wieder zurückgewonnen werden. Durch Diazomethan werden nacheinander 1, dann 2 Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bildet sich schon bei längerem Stehen in der Kälte ein Produkt, das zwei Phenylhydrazinreste enthält (Osazon oder Di-phenylhydrazon). Die Ähnlichkeit kommt auch im Spektrum zum Ausdruck. Die Reduktinsäure zeigt im Ultraviolett eine starke Absorptionsbande bei ca. 265 m $\mu$  (10 mg pro Liter in Alkohol). Der lebende Organismus lässt sich dagegen durch die Ähnlichkeit nicht täuschen. Nach dem Ergebnis der physiologischen Prüfung im Laboratorium der Firma *Hoffmann-La Roche A.G.* Basel zeigt die Reduktinsäure beim Meerschweinchen keinerlei antiskorbutische Wirkung.

Bei der Durchsicht der Literatur nach bekannten Verbindungen der Formel C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> fanden wir, dass von *H. Thierfelder*<sup>1)</sup> bereits im Jahre 1887 ein solcher Körper durch längeres Erhitzen von Glucuronsäure mit wässriger Salzsäure hergestellt wurde, der *Fehling'sche* Lösung in der Kälte reduziert und im Schmelzpunkt (197° unkor.) erträgliche Übereinstimmung zeigt. Wir konnten uns überzeugen, dass der aus d-Glucuronsäure erhältliche Körper mit dem aus d-Galacturonsäure oder Pektin bereiteten tatsächlich identisch ist. Er dürfte sich, da er optisch inaktiv ist, auch aus den Antipoden der genannten Säuren sowie wahrscheinlich auch aus anderen „Hexuronsäuren“ reichlich bilden. Ob er auch aus Keto-hexonsäuren entsteht, soll geprüft werden. In viel geringerer Menge entsteht er ferner aus d-Xylose und wahrscheinlich aus anderen Pentosen, dagegen konnte eine Bildung aus Glucose, Gluconsäure, Furfurol und Oxymethylfurfurol nicht nachgewiesen werden. — In geringer Menge haben ferner *Heuser* und *Scherer*<sup>2)</sup> durch trockene Destillation von Xylan im Vakuum einen Körper derselben Zusammensetzung und dem Smp. 200° (kor.) erhalten. Von Reduktionswirkungen ist nur die gegen ammoniakalische Silberlösung erwähnt. Ausser dem Schmelzpunkt würden aber auch die angegebenen Löslichkeiten dafür sprechen, dass auch hier Reduktinsäure vorgelegen hat. Diese ist im Hochvakuum auch fast unzersetzt destillierbar resp. sublimierbar.

In letzter Zeit ist ferner gezeigt worden<sup>3)</sup>, dass durch Alkalibehandlung verschiedener Zucker ein saurer Körper, das sogenannte „Redukton“, entsteht, der ebenfalls die stark reduzierenden Eigenschaften der Ascorbinsäure zeigt. Er ist in reiner Form krystalli-

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **11**, 406 (1887).

<sup>2)</sup> Brennstoffchemie **4**, 97 (1923); C. **1923**, I. 1489.

<sup>3)</sup> *Karrer, v. Euler* und *Hellström*, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **11** B. 6 (1933); *Euler* und *Klussmann*, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **11** B. 8 (1933); *H. v. Euler*, Naturwiss. **21**, 236 (1933).

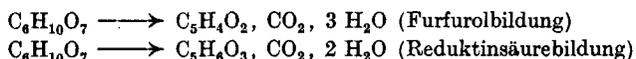


ziehen berechtigt ist. So ist die cyclische Tetronsäure (IV) bedeutend stärker sauer als ihr acyclisches Analogon, der Acetessigester (V).



In dem reversiblen Oxydationsprodukt der Reduktinsäure, welches z. B. mit Jod erhalten wird, erwarten wir das freie Triketon (III) resp. sein Hydrat. Darüber soll in einer späteren Mitteilung gesprochen werden.

Für die Bildung der Reduktinsäure aus den Hexuronsäuren möchten wir vorderhand von einer detaillierten Formulierung absehen, da dieser Vorgang stets nur eine Teilreaktion darstellt, während neben „Huminsubstanzen“ in grösserer Menge Furfurol entsteht. Es scheinen somit die zwei folgenden Reaktionen miteinander zu konkurrieren:



Dass bei beiden ein Mol Kohlendioxyd entweicht, steht im Einklang mit der Bestimmung der Glucuronsäure und Galakturonsäure nach *Lefèvre* und *Tollens*<sup>1)</sup> durch anhaltendes Kochen mit 12-proz. Salzsäure, wobei das entweichende Kohlendioxyd, genau 1 Mol, gemessen wird, während die gebildete Furfurolmenge stets weniger als 1 Mol beträgt. Wir konnten zwar nachweisen, dass durch langsame Destillation von Reduktinsäure mit 12-proz. Salzsäure etwas Furfurol entsteht, dass aber dieser Vorgang ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) unter den genannten Bedingungen nicht quantitativ verläuft.

Von *H. Thierfelder* ist die Bildung der Reduktinsäure aus Glucuronsäure mit der Entstehung der Lävulinsäure aus Hexosen unter analogen Bedingungen in Parallele gesetzt worden. Der Vergleich stimmt nicht ganz, da bei der Bildung der Lävulinsäure ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ ) aus Hexosen ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) noch zwei Wasserstoffatome eliminiert werden müssen und dementsprechend auch kein Kohlendioxyd, sondern Ameisensäure abgespalten wird ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ ). *Thierfelder* gibt zwar an, dass bei der Entstehung der Reduktinsäure aus Glucuronsäure ebenfalls Ameisensäure gebildet wird. Da dies mit der Glucuronsäurebestimmung, die experimentell ziemlich genau geprüft ist und bei der genau 1 Mol Kohlendioxyd gebildet wird, in Widerspruch stehen würde, so lässt sich der Befund von *Thierfelder* nur so deuten, dass die Ameisensäure ihre Entstehung einem anderen Zerfall der Glucuronsäuremolekel verdankt, der aber ausser Ameisensäure ebenfalls noch ein Mol Kohlendioxyd liefern muss.

<sup>1)</sup> B. 40, 4513 (1907); vgl. *Ehrlich* u. *Schubert*, B. 62, 1986 (1929).

## Experimenteller Teil.

### Herstellung der Reduktinsäure.

Als Ausgangsmaterial kann krystallisierte Glucuronsäure oder Galakturonsäure dienen, oder Stoffe, die durch saure Hydrolyse in diese Säuren übergehen, z. B. Pektin. Als bequemstes Material hat sich bisher die „Tetra-galakturonsäure a“ erwiesen, die aus Citrus-Pektin<sup>1)</sup> durch sechsständiges Erwärmen mit 5-proz. Salzsäure auf 80—85° nach *Ehrlich* und *Schubert*<sup>2)</sup> in einer Ausbeute von ca. 50% (des Gewichtes an Pektin) gewonnen wurde. Nachteilig ist die schwere Filtrierbarkeit, wegen der schleimigen Beschaffenheit der Polysäure. Das Zuckerrüben-pektin ist in dieser Beziehung viel leichter zu verarbeiten.

Aus „Tetra-galakturonsäure a“<sup>3)</sup>. Die Tetrasäure stellte nach dem Trocknen im Vakuum ein weisses Material von hornartiger Beschaffenheit dar, das zu einem weissen Pulver zerrieben wurde.

Zur Feststellung der Bildungsgeschwindigkeit und der günstigsten Ausbeuten wurden je 0,3 g Tetrasäure, mit 5 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure aufgerührt, in kleinen Bombenröhrchen aus Jenaer Felsenglas eingeschmolzen, diese mit Drahtgeflecht umwickelt und in einem Ölbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der stets vorhandene Druck durch die Spitze abgelassen, der Inhalt von schwarzen Huminsubstanzen abfiltriert, diese mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von Stärkelösung mit 0,1-n. Jodlösung titriert.

Zeit	Temp.	Verbrauch an Jodlösung	Entspr. Ausbeute
<i>Versuche mit 1-proz. Schwefelsäure.</i>			
45'	125°	0,8 cm <sup>3</sup>	0,25%
25'	140°	1,6 „	3,0%
20'	150°	2,7 „	5,0%
20'	170°	4,7 „	8,8%
20'	180°	4,4 „	8,2%
90'	150°	6,2 „	11,5%
<i>Versuche mit 5-proz. Schwefelsäure.</i>			
8'	150°	2,9 cm <sup>3</sup>	5,5%
15'	150°	5,6 „	10,3%
75'	150°	5,3 „	10,0%

Für die präparative Herstellung hat es sich als günstig erwiesen, mit 5-proz. Schwefelsäure ziemlich energisch zu behandeln, da da-

<sup>1)</sup> Das Material wurde von der *Sugro-A.G.* Basel bezogen.

<sup>2)</sup> B. 62, 1974 (1929).

<sup>3)</sup> Analog aus d-Galakturonsäure, d-Glucuronsäure und anderen ähnlichen asche-freien Materialien.

durch offenbar Nebenprodukte weitgehend zerstört werden, so dass die Reduktinsäure sehr leicht direkt krystallisiert erhalten werden kann.

100 g Tetragalakturonsäure werden in einem Rundkolben aus Jenaer Glas mit 500 cm<sup>3</sup> 5-proz. Schwefelsäure (Gewichts-%) vermischt und dieser in einem Autoklaven, in den zur bessern Wärmeübertragung Wasser bis zur Höhe des inneren Niveaus gegeben wird, 1½ Stunden auf 150—155° erhitzt. Nach Abkühlen auf 100° kann geöffnet und der noch heisse Inhalt von schwarzen Huminsubstanzen abfiltriert werden. Das gelbe Filtrat wird kochend mit der auf die verwendete Schwefelsäure möglichst genau berechneten Menge heisser konzentrierter Barytlösung versetzt. Dann wird eine kleine Menge filtriert und geprüft und die Hauptmenge mit kleinen Portionen verd. Schwefelsäure oder Barytlösung nachgefällt, bis eine abzentrifugierte oder abfiltrierte Probe auf Zusatz von Bariumchloridlösung blank bleibt, aber mit verd. Schwefelsäure eine eben noch sichtbare Trübung von Bariumsulfat ergibt. Nun wird das Bariumsulfat abgesaugt, mit siedendem Wasser nachgewaschen und die stark saure Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft. Der krystallisierte Rückstand wird in der eben nötigen Menge absolutem Alkohol heiss gelöst und nach dem Erkalten mit mindestens der zehnfachen Menge peroxydfreiem Äther versetzt, wodurch Verunreinigungen niedergeschlagen werden. Die von diesen abgeessene Lösung wird filtriert, Rückstand und Filter mit Äther gut ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation von Äther befreit. Zum Schluss wird im Vakuum zum dicken Syrup verdampft, der mit Aceton soweit verdünnt wird, dass er leicht fliesst. Die Krystallisation setzt bald ein. Nach einigem Stehen evtl. bei 0° wird gut durchgemischt, abgesaugt und mit kaltem Aceton gut ausgewaschen. Ausbeute 4—5 g gelbliche Krystalle, die schon sehr rein sind.

Aus der Mutterlauge kann noch eine zweite ebenso reine Krystallisation gewonnen werden, wenn die eingeengte Acetonlösung nochmals mit viel Äther gefällt wird, wodurch weitere Verunreinigungen entfernt werden. Schliesslich wird die letzte Mutterlauge im Vakuum vollständig eingedampft, der Syrup in abs. Alkohol gelöst und so lange mit lauwarm gesättigter alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht oder leichter auszentrifugiert, mit Alkohol gewaschen, in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte, leicht gelbe Lösung wird im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Aceton angerieben, abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausbeute insgesamt 7 g, während der Gehalt am Anfang titrimetrisch zu 11—12 g bestimmt wurde. Gelbliche Krystalle, Smp. 213—213,5° korr., Zersetzung.

Zwecks Reinigung zur Analyse wurde in kochendem Alkohol gelöst, filtriert, stark eingeengt und verschlossen krystallisieren gelassen. Die abgesaugten Krystalle wurden mit Aceton und Äther nachgewaschen und im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Schmelzpunkt und Farbe waren unverändert.

5,267 mg Subst. gaben 10,18 mg CO<sub>2</sub>, 2,46 mg H<sub>2</sub>O

4,271 mg Subst. verbr. 7,56 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Jodlösung

4,312 mg Subst. verbr. in dest. Wasser 1,870 cm<sup>3</sup> 0,02-n. NaOH und nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl noch 7,530 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Jodlösung.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 52,61 H 5,31% Alkali-äquivalent 114 Jod-äquivalent 57

Gef. „ 52,66 „ 5,23% „ „ 115,1 „ „ 56,5 u. 57,4

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, schwerer in Essigester, Äther und Aceton. Fast unlöslich in Benzol, Benzin usw. Aus der wässrigen Lösung lässt er sich durch sehr häufiges Ausschütteln mit Äther ausziehen. Zum Umkrystallisieren ist auch Essigester oder Butylacetat geeignet. Durch langsames Eindunsten der wässrigen Lösung können grosse glasglänzende Krystalle erhalten werden. Farblos erhält man die Reduktinsäure am besten durch vorsichtige Sublimation im Hochvakuum; bei ca. 0,2 mm und ca. 150° Heiztemperatur geht sie langsam über. Es ist zweckmässig, nur kleine Mengen auf einmal zu sublimieren. Das Sublimat wird umkrystallisiert.

Die wässrige konzentrierte Lösung bläut Kongopapier eben. Das Bleisalz ist nicht nur in Alkohol, sondern auch in Wasser schwer löslich. In Wasser wird Jod auch in stark mineralaurer Lösung sofort entfärbt; viel langsamer verläuft die Reaktion in alkoholischer Lösung. — Die verdünnte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Silbernitrat fast momentan metallisches Silber aus, während durch vorherigen Zusatz von Schwefelsäure diese Reduktion verzögert resp. ganz verhindert wird. Durch Zusatz von Alkali oder Ammoniak tritt sie natürlich sofort wieder ein. *Fehling'sche* Lösung wird nach kurzem Stehen in der Kälte reduziert. Eine ca. 2-proz. Lösung in Wasser zeigte im 2 dm-Rohr mit Natriumlicht keine erkennbare Drehung.

Herstellung aus Pektin und ähnlichem aschehaltigen Material.

Die Hydrolyse wird wie oben vorgenommen. Nach der Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wird soviel konz. Salzsäure zugegeben, dass alle Kationen sicher damit abgesättigt sind. Nach dem Eindampfen im Vakuum wird im Hochvakuum längere Zeit auf ca. 60—70° erwärmt, um alles Wasser und freie Salzsäure zu vertreiben. Man löst wieder in absolutem Alkohol und versetzt mit der zehnfachen Menge Äther. Der aus der Lösung erhältliche syrupöse Rückstand wird über das Bleisalz gereinigt. Erhalten wurden aus 100 g Pektin ca. 5 g Krystalle. Das Produkt ist mit dem obigen identisch.

### Aus Xylose.

40 g d-Xylose (aus Maiskolben) wurden mit 500 cm<sup>3</sup> 1-proz. Schwefelsäure eine Stunde auf 150° erhitzt. Nach Filtration wurde die Schwefelsäure sehr genau mit Baryt entfernt und der Eindampfrückstand aus wenig absolutem Alkohol mit viel Äther gefällt. Diese Operation wurde mit dem ätherlöslichen Teil nochmals wiederholt. Aus den Fällungen konnten 4 g d-Xylose krystallisiert regeneriert werden. Nach der Reinigung über das Bleisalz und nochmaliger Fällung von Verunreinigungen aus wenig Aceton mit viel Äther wurden 0,05 g krystallisierte Reduktinsäure erhalten, die sich mit obiger Säure identisch erwies. Titrimetrisch war der Gehalt am Anfang zu 0,2 g ermittelt worden.

Aus 3,3 g krystallisierter d-Galakturonsäure durch 1½stündiges Erhitzen mit 40 cm<sup>3</sup> 1-proz. Schwefelsäure im Bombenrohr auf 155—160° wurden nach Reinigung über das Bleisalz 0,1 g Krystalle erhalten, die mit den vorigen identisch waren. Der Gehalt des Hydrolysates betrug nach der Jodtitration 0,21 g.

3,5 g rohe d-Glucuronsäure aus Euxanthinsäure (vgl. *Thierfelder*<sup>1)</sup>) gaben analog 0,1 g Krystalle, während titrimetrisch der Gehalt zu 0,25 g ermittelt wurde. Die Krystalle erwiesen sich mit den vorigen identisch.

Auch unter den Bedingungen der Hexuronsäurebestimmung bildet sich Reduktinsäure. 1,0 g krystallisierte d-Galakturonsäure wurden mit 25 cm<sup>3</sup> 12-proz. Salzsäure versetzt und im Ölbad bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestilliert, nochmals 10 cm<sup>3</sup> 12-proz. Säure zugegeben und wieder 10 cm<sup>3</sup> abdestilliert. Das Destillat zeigte mit Anilinacetat starke Furfurolreaktion. Der Rückstand wurde filtriert, mit Soda soweit neutralisiert, dass Kongo eben noch gebläut wurde, und nach Zusatz von Stärke mit 0,1-n. Jodlösung titriert. Gehalt entsprechend 12 mg Reduktinsäure gleich 1,2% Ausbeute.

### Furfurolbildung aus Reduktinsäure.

0,5 g Reduktinsäure wurden mit 15 cm<sup>3</sup> 12-proz. Salzsäure gelöst und im Ölbad langsam  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit abdestilliert. Zum Destillat wurde soviel Natriumacetat zugesetzt, bis Kongopapier eben nicht mehr gebläut wurde. Auf Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> reinstem Anilin trat sehr rasch Rosafärbung ein (Reaktion auf Furfurol); diese war aber ziemlich schwach, so dass auf eine genauere Bestimmung der Menge verzichtet wurde.

### Oxydation mit Permanganat.

0,3 g Reduktinsäure wurden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und bei Zimmertemperatur und evtl. Kühlung so lange kalt gesättigte wässrige

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. 11, 406 (1887).

Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis nach längerem Schütteln die Farbe bestehen blieb. Hierauf wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert, der Braunstein durch Zutropfen von Bisulfidlösung in Lösung gebracht und hierauf wieder soviel verdünntes Permanganat zugetropft, bis eben die erste braune Wolke bestehen blieb. (Zerstörung des überschüssigen Schwefeldioxyds.) Nach erneutem Zusatz von etwas 50-proz. Schwefelsäure wurde 20mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Sulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren einen vollständig krystallisierten farblosen Rückstand. Mit wenig Benzol gewaschen, farblose Krystalle, Smp. 183°. Ausbeute ca. 0,15 g. Die Mischprobe mit Bernsteinsäure zeigte keine Depression.

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil ins Anhydrid übergeführt. 50 mg der Säure wurden in einem kleinen Röhrchen mit 0,2 g Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf 130—135° erhitzt, hierauf die Essigsäure und das Essigsäure-anhydrid im Vakuum abgesaugt und der Rückstand im Hochvakuum bei 110° Heiztemperatur heraussublimiert. Weisse Nadeln, Smp. 120°. Bernsteinsäure-anhydrid und Mischprobe ebenso.

#### Reversible Oxydation.

0,5 g Reduktinsäure wurden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und bei 10—15° eine Lösung von 1,15 g Jod in 20 cm<sup>3</sup> 75-proz. Alkohol zugegeben. Erst auf Zusatz der letzten Tropfen konnte mit Stärkepapier freies Jod nachgewiesen werden. Die oxydierte Lösung wurde direkt mit Schwefelwasserstoff behandelt und unter Schwefelwasserstoffdruck 2 Stunden stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum einige Zeit auf 50° erwärmt, um die entstandene Jodwasserstoffsäure möglichst zu entfernen, was aber nur sehr unvollkommen gelang. Hierauf wurde in Alkohol gelöst, von etwas Schwefel, der sich inzwischen zusammengeballt hatte, filtriert und die Lösung mit kleinen Portionen alkoholischem Bleiacetat versetzt, bis eine abfiltrierte Probe eben jodionfrei geworden war. (Silbernitrat gibt in diesem Punkt kein gelbes Silberjodid mehr, sondern fast sofort metallisches schwarzes Silber.) Dann wurde filtriert, das Filtrat mit Bleiacetat vollständig ausgefällt und die auszentrifugierte Fällung in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und nach Abfiltrieren des Bleisulfids die Reduktinsäure durch Eindampfen der wässrigen Lösung in Krystallen gewonnen, die mit etwas Aceton gewaschen wurden. Smp. 213° korr., Zersetzung. Mischprobe ebenso. Ausbeute 0,3 g.

#### Mono-methyl-äther.

1,7 g Reduktinsäure wurden in wenig Methylalkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und hierzu die ätherische Lösung von Diazomethan aus 8 g Nitroso-methyl-urethan eindestilliert (dreifacher Überschuss).

Nach zweistündigem Stehen bei 0° war Entfärbung eingetreten (vielleicht durch eine katalytische Zersetzung des Diazomethans). Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0,2 mm geht die Hauptmenge bei 75° als Öl über, besonders die Nachläufe bei ca. 85° erstarren teilweise. Das ganze Destillat wurde mit etwas Äther verdünnt und nach einigem Stehen bei 0° wurden die Krystalle abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,6 g farblose Nadeln, Smp. 138° korr. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,050 mg Subst. gaben 6,255 mg CO<sub>2</sub> und 1,78 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 56,22	H 6,29%
Gef. „	55,93	„ 6,53%

Der Körper reagiert neutral und verbraucht auch keine Jodlösung mehr. Ebenso wenig wird Silbernitrat reduziert. Nach kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt dagegen die reduzierende Wirkung wieder auf. Auch nach Erwärmen mit verdünnter Lauge tritt Reduktionswirkung auf, dabei tritt jedoch Verfärbung ein.

#### Dimethyl-äther.

Die Mutterlaugen vom obigen Mono-methyl-äther wurden mit einem Überschuss von Diazomethan in ätherischer Lösung über Nacht bei 0° stehen gelassen. Diesmal war die gelbe Farbe nicht verschwunden. Äther und Diazomethan wurden abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>12 mm</sub> 120°, 0,7 g farbloses Öl, das sich an der Luft bald braun färbt. Zur Analyse diente eine Mittelfraktion.

3,149 mg Subst. gaben 6,80 mg CO<sub>2</sub> und 1,97 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 59,12	H 7,08%
Gef. „	58,9	„ 7,00%

Der Körper ist in Wasser sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ausser in Petroläther. Die wässrige Lösung zeigt keine Reduktionswirkung gegen Jod und Silbernitrat; diese tritt jedoch nach längerem Kochen mit Salzsäure wieder auf. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Alkali verbraucht.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin.

0,1 g Reduktinsäure wurden in 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g Phenylhydrazin in 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 Tropfen Eisessig versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach einer Stunde begann die Abscheidung von orangeroten Blättchen, die nach obiger Zeit abgesaugt, mit Wasser und sehr wenig Alkohol gewaschen wurden. Aus Butylalkohol braunrote Nadeln, die wie die ursprünglichen Blättchen bei 247,5 bis 248,5° korr. unter Zersetzung schmolzen. Dasselbe Produkt wird

erhalten, wenn man den obigen Ansatz ca. eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt.

Im Hochvakuum bei 120° getrocknet.

3,180 mg Subst. gaben	8,115 mg CO <sub>2</sub>	und	1,58 mg H <sub>2</sub> O
2,627 mg Subst. gaben	0,459 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	(25°, 726 mm)	
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>4</sub>	Ber. C	69,82	H 5,52 N 19,18%
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>4</sub>	Ber. „	69,36	„ 6,17 „ 19,04%
	Gef. „	69,60	„ 5,56 „ 19,56%

Die Analyse stimmt besser auf die wasserstoffärmere Formel, also auf eigentliche Osazonbildung unter Wasserstoffverlust. Der Unterschied in den berechneten Werten ist aber so gering, dass wir gelegentlich auf anderem Wege versuchen wollen, festzustellen, ob sich das Derivat tatsächlich von Cyclo-pentan-trion ableitet. Bemerkenswert ist immerhin, dass nicht etwa 3 Phenylhydrazinreste eingeführt werden (auch nicht bei langem Kochen), wie man es eventuell erwarten könnte. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass auch das 2,3,4-Triketo-pentan lediglich mit 2 Mol Phenylhydrazin reagiert<sup>1)</sup>.

#### Natrium-salz.

Eine gesättigte Lösung von Reduktinsäure in Methyl- oder Äthylalkohol wird mit nicht ganz der äquivalenten Menge Natriumalkoholatlösung versetzt. Das Natriumsalz fällt momentan krystallin aus. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Mengen durch Fällung mit Benzol erhalten. Zum Umkrystallisieren wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit absolutem Alkohol versetzt. Beim Reiben bildeten sich reichlich farblose Krystalle. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,512 mg Subst. gaben	1,824 mg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Na	Ber. Na 16,9 Gef. Na 16,8%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

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

<sup>1)</sup> *Sachs* und *Barschall*, B. **34**, 3047 (1901); *Sachs* und *Röhmer*, B. **35**, 3311 (1902).