

OKSÜPÜROVHNAMEARJAHAPPEST

M. Soots

Orgaanilise keemia kateeder

I

Kolme süsinikuga hapnikku sisaldavad ühendid, mida võib vaadelda kui glütseriini hapendusprodukte, omavad suhkrute muutuste uurimisel ja biokeemias suurt tähtsust. Näiteks heksoosid, kui neid töödelda teatud tingimustel leelistega, lagunevad kolme süsinikuga hapniku ühenditeks. Oletatakse, et nad lahja leelise toimel lagunevad kõigepealt kaheks trioosi molekuliks (1, 5, 2) : glütseriinaldehüüdiks ja dioksüatsetooniks, mis dehüdratiseerumisel muutuvad metüülglüoksaaliks (saagis Na-bikarbonaadiga kuni 15%). Tugevama alusega töödeldes saadakse 53% de-piimhapet (3, 4, 6). Selline muutumisreaktsioon oleks võimalik üle metüülglüoksaali kui vaheprodukti, kuid märgitud C¹⁴-aatomiga teostatud uurimiste andmed ei ühti selle skeemiga, mistõttu see küsimus vajab veel uurimist (7). Leeliseses pliilahuses lagunedes annab glükoos enool-tartroonaldehüüdi ehk nn. reduktooni (8), mis oma endioolstruktuuriga on keemiliselt sarnane askorbiinhappega.

Elusorganismis on püroviinamarjahape amiinohapete manulusel kergesti oksüdeeritav oksüüpüroviinamarjahappeks (9, 10). Oksüüpüroviinamarjahapet on leitud ka taimede rohelistest osadest (11).

Mitmed nimetatud ühendeist võivad kergesti üksteiseks üle minna harilikkude reaktiivide toimel ja temperatuuri muutumisel, eriti kergesti ja kiiresti aga biokeemilistes protsessides vastavate ensüümide toimel. Kõige vähem andmeid ses suhtes on oksüüpüroviinamarjahappe H₂COH.CO.COOH kohta. Selle ühendi uurimise raskused on tingitud peamiselt sellest, et karboksüülrühmaga on seotud epimeriseeruvate omadustega radikaal (CH₂OH.CO —) ja et hape omab väga reaktsioonivõimelisi funktsionaalseid rühmi. Peale selle on mõningaid raskusi ühel või teisel teel sünteesitud happe puhastamisega.

Käesoleva töö ülesandeks seati täiendavalt uurida tuntud meetodil sünteesitud oksüüpüroviinamarjahappe eraldamist, puhastamist ja tema keemilisi omadusi.

II

Kirjanduses on antud oksüproviinamarjahappe (järgnevalt tähistatud lühendiga opvh.) sünteesiks põhiliselt kaks meetodit:

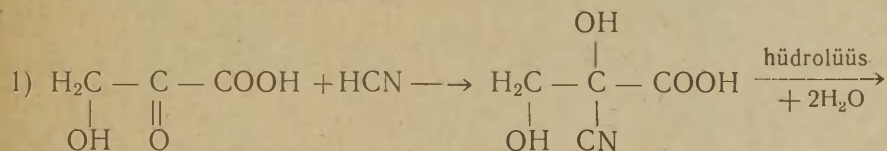
1) lähtudes kolloodiumvillast, mõjudes sellele alkoholse naatriumhüdrosüüdiga (12);

2) lähtudes glütseriinhapest, oksüdeerides seda vesinik-ühilhapendiga kahevalentse raua manulusel (Fe^{2+} -glütseraadina) (13, 14).

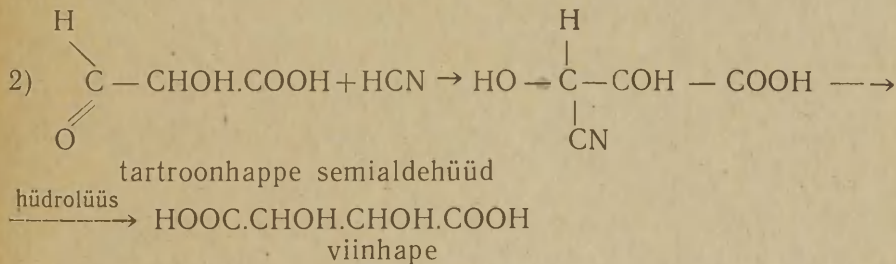
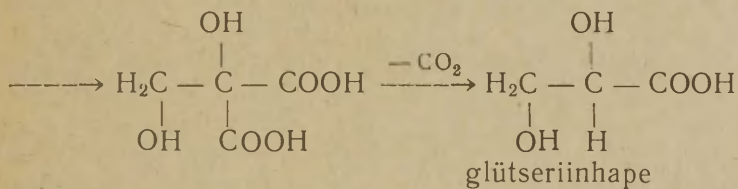
Esimesel meetodil sünteesides on opvh. saagis väga väike ja lämmastikuühenditest puhastamine raske, teise meetodi puhul jääb lõpp-produkti teatud osa kolmevalentset rauda, millest täiesti vabanemiseks puudub senini meetod.

Käesoleva ajani ei ole veel selge, kas üht või teist sünteesi meetodit kasutades saadakse keto-oksühape, s. o. oksüproviinamarjahape, või aldehüüd-oksühape, s. o. tartroonhappe semialdehüüd, või eksisteerivad teatud tingimustel mõlemad happed koos (14, 15, 16, 17, 18).

Opvh. keto- või aldehüüdhappena esinemist on katsutud määrata tsüaanhüdrinsünteesiga järgmisel kaalutlusel:



oksüproviinamarjahape



Selliselt töötles Willi meetodil sünteesitud oksüproviinamarjahapet 1891. aastal Aberson (15) ja sai lõpp-produktiks glütseriinhape, lugedes sellega tõestatuks ketohappe, s. o. oksüproviinamarjahappe struktuuri. 1905. aastal teostasid Neuberg ja Silbermann (16), et Willi meetodil saadud hapet KCN-ga töö-

deldes nad said lõpp-produktiks viinhappe, ja väitsid, et tegemist on siin uroonhapete tüüpi aldehüüdoksühappega, nimetades hapet aldehüüdglütseriinhappeks.

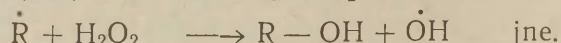
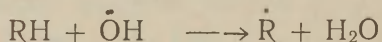
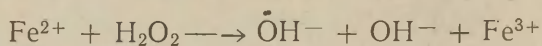
1912. aastal Fenton ja Wilks (14), uurides Fentoni meetodil sünteesitud oksüüpüroviinamarjahapet ja töödeldes hapet samuti kui Neuberg ja Silbermann KCN-ga, said lõpp-produktiks glütseriinhappe ning pidasid võimalikuks, et sel meetodil sünteesitud hape on oksüüpüroviinamarjahape või dihidroksüakrüülhape.

Et tsüaanhüdriini reaktsioon teostati Neubergi ja Silbermanni poolt nõrgas leelises keskkonnas (väike KCN liig) 10 ööpäeva vältel harilikul toatemperatuuril, s. t. tingimustes, kus võivad kulgeda tautomeersed muutused ja aldoolne kondensatsioon, ei saa probleemi pidada lahendatuks. Nii arvavad Berl ja Fedor (18), et Willi meetodil nitrotselluloosist saadud oksüüpüroviinamarjahape lahuses eksisteerivad koos keto- ja aldehüüdhape. Orgaanilise sünteesi seisukohast omab suuremat tähtsust Fentoni meetod.

III

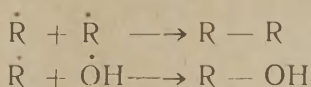
Lähteaineks oksüüpüroviinamarjahappe sünteesil Fentoni järgi on glütseriinhape. Glütseriinhappe oksüdeerimine teostatakse vesinikülihapiendiga Fe^{2+} manulusel. Viimane viiakse reaktsiooni keskkonda glütseriinhappe soolana. Selle väga huvitava oksühapete oksüdeerimise viisi avaldas Fenton 1900. aastal, olles kasutanud juba varem mitmesuguste orgaaniliste ühendite oksüdeerimiseks vesinikülihapiendit kahevalentse raua manulusel (käesoleval ajal nimetatud «Fentoni reaktiiviks»). Ta on avaldanud sel alal laialdaselt uurimistöid alates 1876. aastast.

Fentoni reaktiivi oksüdeerivasse mehhanismi on aga alles viimasel kahel aastakümnel mõningal määral selgust saadud. Nii on teada, et see süsteem on võimas vabade OH-radikaalide generaator. Ühtlasi on ta ka väga komplitseeritud süsteem oksüdeerimisreaktsioonide teostamisel, sest reaktsiooni käigus tekkiv Fe^{3+} -ioon on ise mõnede taandavate ühendite puhul oksüdeerija (30) ja ka H_2O_2 lagundaja. Peale selle võivad tekkinud vabad orgaanilised radikaalid mitmeti reageerida. Käesoleval ajal on näidatud, et Fentoni reaktiiviga oksüdeerimine võib kulgeda ahelreaktsioonina ja radikaalse reaktsioonina (20). Mõlemal juhul võtab vaba radikaal OH orgaanilisest ühendist ära vesinikuatomi, moodustades vee, ning tekib vaba orgaaniline radikaal. Kui uus radikaal on võimeline lõhkuma vesinikülihapiendi O—O sidet, siis on võimalik ahelreaktsioon skeemi järgi:



Sellisel kulgeb näiteks primaarsete alkoholide hapendumine (21).

Kui uus radikaal ei ole võimeline H_2O_2 hapnikkude vahelist sidet lõhkuma, siis orgaanilised radikaalid rekombineeruvad üksteisega või OH-radikaaliga skeemi järgi:



Sellisel kulgeb näiteks reaktsioon toluooli oksüdeerimisel Fentoni reaktiiviga (22). Seega teostub oksüdeerumine orgaanilises molekulis selle vesiniku asendamise teel hüdroksüülrühmaga.

Millise vesiniku aatomi kaudu kulgeb reaktsioon glütseriinhappe oksüdeerimisel Fentoni reagentiga, ei ole teada. Kui see kulgeb 2. süsiniku kaudu, tekiks oksüdeeritud produktina oksü-püroviinamarjahape, kulgeb see aga 3. süsiniku vesiniku kaudu, saaksime vastavalt tartroonhappe semialdehüüdi.

IV

Autori poolt teostatud glütseriinhappe oksüdeerimise katsetel Fentoni meetodil, lasti oksüdeeritud segul stabiliseerumiseks seista külmas ca üks tund. Kui segu seisis kauem külmutuskapis, näiteks üle öö, sadenes klaasanuma seintele ja põhjale kollane teraline sade, mis analüüsimisel osutus ferrooksalaadiks. Värskest oksüdeeritud lahuses esineb vaid kolmevalentne raud ja reaktsiooni teostamisel madalal temperatuuril ($0-5^\circ C$) oksaalhapet nimetamisväärselt ei teki (ca 0,05%). Ferrooksalaadi tekkest võib aga järeldada, et oksüdatsiooniprotsess kulgeb kolmevalentse raua arvel (autooksüdatsioon) edasi, andes lõpp-produktiks oksaalhappe, ja kolmevalentne raud taandub kahevalentseks. Kogu raud siiski aja jooksul välja ei sadene (2—3 nädalat), opvh. hulk lahuses sel ajal aga pidevalt väheneb, kuni teda enam määrata ei saa. See fakt osutab sellele, et pärast Fentoni reaktiiviga glütseriinhappe oksüdeerimise reaktsiooni lõppu tuleb lahuses esinev kolmevalentne raud kvantitatiivselt ja kiiresti ärastada. Autori poolt teostatud uurimisel selgus, et Fentoni meetodil sünteesitud opvh-t ei ole võimalik täiesti rauast puhastada ei alkoholi ja eetri seguga sadestamise teel (13) ega ka pliiisoolana sadestamisel pliiatsetaadi äädikhappelise lahusega, nagu seda teostatakse opvh. sünteesi puhul nitrotselluloosist (12), (15), (16). Opvh. pliiisoolana sadestamisel kaasamineva raua hulk on kõikuv (0,04—0,2%).

Selgus, et glütseriinhappe oksüdeerimisel Fentoni reaktiiviga tekkivat kolmevalentset rauda on võimalik kvantitatiivselt eraldada sadestamise teel ekvivalentse hulga $K_4Fe(CN)_6$ -ga, kui reaktiiv viia reaktsioonisegusse vesilahusena, tugevasti segades mõne minuti vältel temperatuuril $5-10^\circ C$, ja sademe filtreerimine teostada mõne tunni jooksul peale reaktiivi lisamist. Oksü-

püroviinamarjahapet sadestub kaasa tähtsusetul hulgal. Opvh. edasine puhastamine kaaliumist ja reageerimata jäänud glütseriinhappest selle väljasadestamise teel pliisoolana ei andnud rahuldavaid tulemusi, sest pliisoola lõhkumisel H_2S -ga jääb osa väävlit ühendina sisse, millest täielikult lahtisaamine on väga raske ja mis segab edasist opvh. uurimist. Seepärast, et vältida H_2S -ga töötlemist, sadestati opvh. lahusest Ba-soolana. Selleks lisatakse rauast eraldatud filtraadile värskelt sadestatud $BaCO_3$ intensiivsel segamisel kuni pH 4 (mo.) ja edasi $Ba(OH)_2$ -lahust, kuni sademe tekkimine lõpeb (np.). Sade filtreeritakse ja pestakse $Ba(OH)_2$ veega (pH=8—9) kaaliumi ionist puhtaks. Edasi märg sade suspendeeritakse destilleeritud vees ja lisatakse H_2SO_4 (1 n) kuni happelise reaktsioonini, filtreeritakse ja filtraadist sadestatakse baarium ekvivalentse hulga 0,1 n H_2SO_4 lisamisega. Uuesti filtreeritud filtraat aurutatakse kokku vaakuumis. Sademe tekkimisel see filtreeritakse ning edasi võib filtraadi kuivaks aurutada vaakuumis $37^\circ C$.

EKSPERIMENTAALNE OSA

I. Süntees

1. Lähteained

- Sünteesil kasutatav glütseriinhape sünteesiti glütseriinist (x4) Debusi järgi (23). Saadud produkt oli nõrgalt kollakas 20%-line vesilahus. Aldehüüde ei sisaldanud (Fehlingi lahuse reakts.), NO_3 -st oli puhas (brutiini reakts.).
- Kasutatav H_2O_2 — 30%-line vesilahus (x4).
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — roheka tooniga läbipaistvad kristallid (ЧДА)
- $K_4Fe(CH)_6 \cdot 3H_2O$ (ЧДА).
- $Ba(OH)_2$ (ЧДА).

2. Glütseriinhappe oksüdeerimine ja rauavaba opvh. eraldamine

Opvh. sünteesiks võeti glütseriinhapet 0,025 gM, H_2O_2 —0,025 gM 10%-lise vesilahusena ja $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,0025 gM.

Rauavaba opvh. süntees teostati nagu eespool (lk. 163) kirjeldatud.

Sünteesil saadud lõppfiltraat aurutati kokku vaakuumis temperatuuril $37-40^\circ C$ kuni tahke siirupini (teatud kleepuvusega). Edasi kuivatati vaakuumis P_2O_5 peal kolm päeva. Nii saadud produkt on helepruunikat värvust rabe mass, mis klaaspulgaga hõõrudes kergesti mureneb pruunikaks pulbriks. Mikroskoobi all vaadatuna on ta läbipaistev pruunikas klaasitaoline poorne mass, ilma kristallkujuta. Aine on väga hügrokoopne, lahustub jäägita etanoolis ja metaanoolis.

Naatriumhüdrosüüdiga tiitrides, arvutades oksüpüroviinamarjahappele, saadi preparaadis opvh-t 96,8%.

Et preparaat on väga hügrokoopne, siis ülejäänud 3,2% võib arvata niiskuseks.

Saagis on 68% teoreetilisest, arvutatud glütseriinhappest.

3. Absoluutse eetriga töötlemine

0,865 g sünteesisitud opvh. preparaati ekstraheeriti kolm korda á 10 ml peroksiidivaba absoluutse eetriga ja jäeti siis 10 ml eetriga üheks ööks suletult seisma. Esimene ja teine ekstrakt olid kollakad, kolmas värvusetu. Öö läbi seismisel saadud ekstrakt oli väga nõrgalt kollakas. Seejuures kolmas ja öö läbi seismisel saadud eetri ekstrakt aurutatult ei sisaldanud praktiliselt lendumata ainet (kokku ca 4 mg). Esimene ja teine ekstrakt ühendati ja lisati kaks mahusosa veevaba n-heptaani, segati ja jäeti suletult seisma toatemperatuuril. 4—5 tunni pärast hakkasid klaasanuma seinale ilmuma peened kristallid. Edasi moodustusid mõne päevaga tugevasti anuma seinale kleepunud ümarad kristallkogumid (nagu kristalliseerunud tilgad), mis kasvasid 2—3-mm-se läbimõõduni. Sellise kristallkogumi keskmine kaal oli 2 mg (vt. foto). Viieandal päeval, kui kris-



Foto nr. 1.
Tartroonhappe semialdehüüdi kristallkogumid.

tallide juurdeketet enam märgata ei olnud, valati emalahus teise kolbi, pesti kristalle eeterheptaani lahusega ja siis puhta heptaaniga ning kolb suleti õhukindlalt. Pesemislahused ühendati emalahusega, lisati veel $\frac{1}{3}$ üldmahust n-heptaani ja jäeti suletult seisma. Sellest segust sadenes mõne päeva jooksul veel veidi nõrgalt pruunikat, tihedasti klaasile kleepuvat ainet, väga vähe ka värvusetu peeni kristalle.

Eetris lahustumata osa aurutati vaakuumis eetrist kuivaks ja saadi 0,650 g helepruunikat pulbrit, millel mikroskoobi all vaadates oli samasugune ehitus nagu enne eetriga ekstraheerimist (amorfne). Tiitrides NaOH-ga saadi arvatult opvh-le 97,8% oksüüpüroviinamarjahapet.

Eetri ja n-heptaani segust väljakristalliseerunud kristalle kolvi seintelt enne analüüsi ei eraldatud, sest kardeti neile niiskust ligi lasta, vaid jäeti klaasi külge, nii nagu nad välja kristalliseerusid, ja võeti sealt igaks analüüsiks vastav hulk kristalle vahetult enne analüüsi. Keskmised kristallkogumid kaalusid 2—2,5 mg ja neid oli kokku 21, peale selle poole väiksemaid 15 ning väga väikesi üsna vähe. Seega, arvestades kristallkogumite hulka ja kaalu, oli ligikaudne saagis 75 mg. Peale selle oli kolvi põhjas kilena pruunikat klaasile kleepunud ainet 12 mg.

Väljakristalliseerumata ainega eetri ja n-heptaani lahus aurutati vaakuumis kuivaks. Järele jäi pruunika läbipaistva kilena 85 mg, mis jäeti samasse kolbi suletult analüüsiks.

Seega saadi eetriga töötlemisel:

1) eetris lahustumata osa ca 75%

2) eetris lahustunud osast eetri ja heptaani segus väljakristalliseerunud kristallid	ca	8,6%
3) eetri ja heptaani segust väljakristalliseerumata osa	ca	9,8%
	Kadu	7,6%

II. Analüüs

Ulalkirjeldatud produktidega teostati rida kvalitatiivseid määramisi. Paralleelselt tehti katseid ka varem Willi meetodil sünteesitud produktiga. Määramiste tulemused on koondatud tabelisse I.

Oksaal- ega mesoksaalhappeid preparaatides ei esinenud.

Kristallid. Eetri ja heptaani segust saadud kristallide sulamistäpp määrati 1,0 m/m kapillaaris. Temperatuuril 130—135° C muutuvad valged kristallikesed kollaseks ja 146—147° C juures sulavad gaasi eraldumisega.

Gramm-ekvivalendi määramine teostati 0,01 n NaOH-ga tiitrides.

Teoreetiline (CHO · CH(OH) · COOH) — 104
Leitud — 105,5

Eetris lahustumata osa. Eetris lahustumata osast sünteesiti tema Ca-sool: neutraliseerides happe vesilahuse CaCO₃-ga, koondati filtraat vaakumis ja sool sadestati alkoholiga, filtriti, pesti absoluutse alkoholi ja eetriga ning kuivatati temperatuuril 100° C konstantse kaaluni.

0,1850 g-st Ca-soolast saadi 0,0275 g CaO, mis vastab 14,83%-lisele Ca-sisaldusele.

Teoreetiliselt (C ₃ H ₃ O ₄) ₂ Ca · H ₂ O	15,1%
Leitud (100°)	14,8%
Fentoni poolt leitud (100°)	15,3% (14)
Willi poolt leitud (110°)	14,2% (12)

KATSEANDMETE ARUTLUS

Katseandmetest nähtub (tabel 1), et Fehlingi lahust taandavad kõik sünteesitud opvh. preparaadid kergesti ja juba külmalt (Willi meetodil sünteesitud hape — soojendamisel) samuti ka Nessleri reaktiivi. See näitab väga aktiivse karbonüülrühma ja OH-rühma kombinatsiooni esinemist molekulis (glütseriinaldehüüdi, dioksüatsetooni, endiooli tüüpi). Samuti taandavad kõik preparaadid ka 2,6-dikloorfenoolindofenooli lahust. Teiste reagentide suhtes erinevad preparaadid, välja arvatud kristallid eetri ja n-heptaani segust ja Willi meetodil sünteesitud preparaat, omavahel.

1. Eetris lahustumata osa. Fentoni meetodil glütseriinhape oksüdeerimisel saadud ja rauast puhastatud opvh. eetris lahustumata osa omab analüüsi andmetel ainsana preparaatidest aktiivset metüleenrühma. Selle reaktsiooni teostamisel p-nitroosodimetüülaniliiniga võis ka reaktsiooni produktides peale lahja HCl-ga keetmist tõestada hüdroksüülamiini ja niklisoola abil α-diketooni esinemist, mis täiendavalt kinnitab aktiivse metüleenrühma olemasolu preparaadis. Et ka reaktsioon Bi₂O₃-ga keto- ja aldehüüdalkoholidele on jaatav, siis tuleb seda ühendit pidada ketoaldehüüdhapeks, seega oksüproviinamarjahappeks valemiga H₂C(OH) — CO — COOH.

Tabel 1

Nr.	Analüütilise reaktsiooni nimetus	Eetris lahustumata osa	Kristallid eetri ja n-heptaani segust	Eetri ja n-heptaani segus lahustuv osa	Willi meetodil sünt. hape
1.	Reaktsioon p-nitrooso-dimetüülaniiliiniga — C — CH ₂ — rühmale (24) $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	+	—	—	—
2.	Reaktsioon Bi ₂ O ₃ -ga (25) rühmadele $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH} - \text{ja} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	+	+	—	+
3.	Reaktsioon TiCl ₃ -ga — C=C — rühmale (26) (27) $\begin{array}{c} \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \end{array}$	×	—*	++	—
4.	Nessleri reaktiivi taandamine (24)	++	++	++	++
5.	Fehlingi lahuse taandamine	++	++	++	++
6.	Äädikhappelise AgNO ₃ taandamine	—	—	+	—
7.	Hapu J ₂ -lahuse taandamine (19)	×	—	+	—
8.	Kaaliumferritsüaniidi taandamine	+	++	++	+
9.	2,6-dikloorfenoolindofenooli taandamine	+	+	+	+
10.	Molishi proov	++	+	×	+
11.	FeCl ₃ -ga violetse kompleksi moodustamine leelises keskkonnas	×	—	+	—
12.	Osasooni moodustumine fenüülhüdrasiiniga	+			+
13.	Kõrgelt taandavate ühendite tekimine kuumutamisel äädikhappega	+	—	+	—

Märkused: 1) + — reaktsioon jaatava tulemusega
 ++ — reaktsioon kulges kohe või juba külmalt
 × — nõrgalt fikseeritav või eriti tugevatel tingimustel kulgev reaktsioon
 2) — — reaktsioon eitava tulemusega
 * — tekkis valge sade

Reaktsioon TiCl₃-ga endioolile annab nõrga reaktsiooni, mis aga siiski näitab, et eetris lahustumata osas on veidi endioolrühmaga ühendit. Eetriga ekstraheerimise teel seda kõrvaldada ei saa, kuigi endioolne osa, nagu katseandmetest nähtub, on lahustuv. Kohe peale eetriga ekstraheerimist ja vaakuumis kuivatamist on TiCl₃ reaktsioon praktiliselt negatiivne, kuid mõne aja pärast (3–4 tundi) on see uuesti kindlalt fikseeritav. Nähtavasti tekib ketovormist endioolset vormi.

FeCl₃-ga eetris mittelahustuv osa leelises pH 12–13 violetset värvust ei anna, nagu seda annab glütseriinhape oksüdeerimisest tekkinud värske opvh.

Kui valada antud preparaadi vesilahusele, kuhu eelnevalt on lisatud tilk FeCl_3 -lahust, katseklaasi põhja ca 20%-list NaOH -lahust jahutades, siis mõne aja järel (1—2 tundi) on märgata vedeliku alumises osas violetse värvuse tekkimist, mis 3—4 tunni pärast aeglaselt kaob, muutudes kollaseks. On ilmne, et eetris mittelahustuv osa ei oma sellise konfiguratsiooniga molekuli, mis kolmevalentse rauaga moodustaks violetse kompleksi, vaid see tekib alles tugevas leelises.

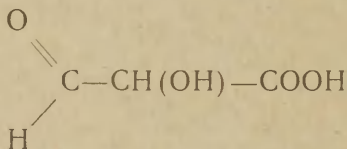
Tabel 2

Nr.	Aine nimetus	Rf	Ilmutusreagent
1.	Eetris mittelahustuv osa	0,42	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lahus
2.	Eetri ja n-heptaani segus lahustuv osa	0,53	AgNO_3 äädikhappeline lahus
3.	l-askorbiinhape	0,40	"
4.	Eetri ja n-heptaani segust kristalliseerunud osa	0,56	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lahus
5.	Willi meetodil sünteesitud hape	0,29 ja 0,35	"

2. Eetri ja n-heptaani segust väljakristalliseerunud kristallid.

Kristallid on läbipaistvad värvuseta nõeljad lehekesed, mis on kogunenud tihedamaks või hõredamaks kogumikuks ning kleepunud klaasi külge. Sulamistäpp $146\text{—}147^\circ\text{C}$. Kristallide analüüsi põhjal võib pidada ainet puhtaks.

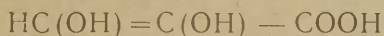
Nagu katseandmetest nähtub, ei anna kristallid p-nitroosodimetüülalaniiniga aktiivsele metüleenrühmale iseloomulikku reaktsiooni, kuna aga Bi_2O_3 taandamine toimub. TiCl_3 reaktsiooni järel puudub endioolne rühm. Hapu J_2 ja AgNO_3 ei taandu, kuna $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ seevastu taandub kiiresti ja kindlalt. Katseandmetest selgub, et preparaat võib olla vaid aldehüüdoksühape. Seega võib pidada kristalle tartroonhappe semialdehüüdiks ehk aldehüüdoglütseriinhappeks valemiga



FeCl_3 -ga violetset värvust ei anna ei pH 12—13 juures ega ka tugevama leelisega seistes.

3. Eetri ja n-heptaani segus lahustuv osa. Pruuni tooniga tahke siirup. Nagu katseandmetest selgub (tabel 1), p-nitroosodimetüülalaniin aktiivset metüleenrühma ei näita, samuti ei näita Bi_2O_3 reaktsioon α -keto (aldehüüd) alkoholi gruppi. Seevastu TiCl_3 reaktsioon endioolile näitab intensiivse värvusega selle

rühma esinemist. Ka on sel preparaadil tugevamad taandavad omadused kui eelmistel preparaatidel. Seetõttu oli teda võimalik kromatografeerimisel ilmutada paberil AgNO_3 -lahusega (tabel 2). Analüüsi andmetel on põhjust arvata, et see preparaat koosneb peamiselt (väheses hulga eetri ja n-heptaani segust väljasadestamata tartroonhappe semialdehüüdiga) 1,2-dioksüakrüülhapest valemiga



FeCl_3 -ga leeliseses (sooda) lahuses annab selgelt nähtava violetse värvuse, kuid lahuses on näha ka pruunikaskollast värvust. Violetne värvus tekib kiiresti nagu Fentoni meetodil oksüdeeritud glütseriinhappe värskes segus. See näitab, et aine konfiguratsiooniga, mis moodustab FeCl_3 -ga violetse kompleksi, on selles preparaadis olemas ega teki leelises seisimisel nagu esimese preparaadi puhul (eetris lahustumata osa — oksüproviinamarjahape). Et violetse värvuse tekkimine on tundlik värvireaktsioon nagu TiCl_3 reaktsiooni, siis katsetel ühe ja sama preparaadi lahusega neid reaktsioone võrreldes võis konstateerida, et endioolse rühmaga ühendi kontsentratsioon oli tunduvalt suurem (värvus tugevam) kui violetset rauakompleksi moodustava konfiguratsiooniga ühendi kontsentratsioon. Et katsetel keto- ega aldehüüdihape violetset värvust otseselt ei andnud, siis on see kontsentratsiooni erinevus arvatavasti tingitud tsis-trans-isomeeriast (29) (30). Et neis katsetes ei saadud teha kvantitatiivseid määramisi, siis vajab see küsimus veel uurimist.

4. Katseandmetest nähtub, et Willi meetodil sünteetitud happe keemilised omadused ühtivad peaaegu täielikult kristallidena saadud tartroonhappe semialdehüüdi omadustega. Suur erinevus esineb aga välimuses ja lahustuvuses. Willi meetodil sünteetitud hape, Neuberg-Silbermanni (16) järgi «aldehüüdglütseriinhape», on helepruun amorfne pulber (tahke siirup). Välimusest sarnaneb ta rohkem käesolevas töös sünteetitud eetris mittelahustuva osaga, kuid ei oma aktiivset metüleenrühma, ei anna ka tugevas leelises FeCl_3 -ga violetset rauakompleksi ja alkoholis lahustub vähe. Kuna ka Fehlingi lahuse valastamine nõuab märksa tugevamaid tingimusi (soojendamine), siis võib arvata, et ta on mõningal määral polümeriseerunud, mida näib kinnitavat ka E. Berli ja A. Feodori uurimus (18).

Et tartroonhappe semialdehüüd kristalsel kujul, nagu ta käesolevas töös saadi, või Willi meetodil sünteetitud kujul vesilahuses ka mitme tunni vältel seistes ei näita TiCl_3 reaktsiooniga endioolset gruppi, seevastu aga oksüproviinamarjahappes (eetris mittelahustuvas osas) võib tõestada dioksüakrüülhappe esinemist ja tekkimist (eetriga ekstraheerimisel), siis see näitab, et harilikel tingimustel nihkub isomeriseerumine nähtavasti aeglaselt tartroonhappe semialdehüüdi suunas:

$\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{CH}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{OHC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ ning viimane vorm esineb püsivamana
(püsiv veel 100°C (13, 15)).

Kuumutuskatsetel äädikhappega andis eetris mittelahustuv osa kõrgelt taanduva happe (happed), kuna saadud kristallid ja Willi meetodil sünteesitud hape ei andnud mingeid kõrgelt taandavaid, askorbiinhappe taandamisvõimega ühendeid, mis veel kord kinnitab nende hapete keemilist sarnasust.

Kromatografeerimisandmetest selgub, et igal happel on isesugune R_f väärtus, kusjuures Willi meetodil sünteesitud happel on kaks vööndit ja need mõlemad asuvad madalamal kui askorbiinhappe vöönd.

KOKKUVÖTE

1. On näidatud, et glütseriinhappe oksüdeerimisel Fentoni reagentiga saadav hape, vabastatud rauast $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -ga ja teistest lisanditest $\text{Ba}(\text{OH})_2$ menetlusega, koosneb: oksüüpüroviinamarjahappest, tartroonhappe semialdehüüdist (aldehüüdoglütseriinhappest) ja 2,3-dioksiäkrüülhappest.

2. On eraldatud tartroonhappe semialdehüüd kristalsel kujul ja määratud ta sulamistäpp.

3. On määratud nende hapete hulcade ligikaudne vahekord sünteesitud produktis.

4. On võrreldud Willi meetodil sünteesitud hapet Fentoni meetodil saadud happega ja näidatud ta keemiliste omaduste ühtivust tartroonhappe semialdehüüdiga.

KIRJANDUS

1. Bernhauer, K., *Bioch. Z.*, **210**, 175 (1929).
2. Groot, A., *Bioch. Z.*, **146**, 72 (1924).
3. Hoppe-Seyler, F., *Ber.*, **4**, 346 (1871).
4. Meisenheimer, J., *Ber.*, **41**, 1009 (1908).
5. Fischler, F., Boettner, R., *Z. Physiol. Chem.* **197**, 237 (1928).
6. Bernhauer, K., Wolf, H. P., *Bioch. Z.*, **212**, 443 (1929).
7. Micheel, F. *Chemie der Zucker und Polysacchariede*. 2. Aufl. Leipzig 1956, S. 42.
8. Euler, H., Martius, C., *Ann.*, **505**, 73 (1933).
9. Степанов, А., Кусин, А., *Ber.*, **67**, 733 (1934).
10. Кузин, А., Макаева, Э., *Биохим.*, **4**, 449 (1939).
11. Колесников, П. А., *ДАН*, **60**, 1205-7, 1353-5 (1948).
12. Will, W., *Ber.*, **24**, 400 (1891).
13. Fenton, H. I. H., Jones, H. O., *J. Chem. Soc.*, **77**, 72 (1900).
14. Fenton, H. I. H., Wilks, W. A., *J. Chem. Soc.*, **101**, 1578 (1912).
15. Aberson, J. H., *Z., Phys. chem.*, **31**, 17 (1899).
16. Neuberg, C., Silbermann, M., *Z. Physiol. Chem.*, **44**, 134 (1905).
17. Berl, E., Smith, W., *Z.*, **1908**, II, 686.
18. Berl, E., Fedor, A. *Z.*, **1910**, II, 1039.
19. Arcus, C., Zilva, S., *Bioch. J.*, **34**, 61 (1940).
20. Семенов, Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, М., 1954.

21. Merz, I. H., Wakers, W. A., J. Chem. Soc., 1949, 15.
22. Merz, I. H., Wakers, W. A., J. Chem. Soc., 1949, 2427.
23. Debus, H., Ann., 106, 80 (1855).
24. Ваибель, С., Идкнтификация органических соединений. МЛ, М., 1957.
25. Riby, W., J. Chem. Soc., 1951, 793.
26. Weugand, F., Csendes, E., Ber., 85, 45 (1952).
27. Кульберг, Л. М., Органические реактивы в аналитической химии. М., 1950.
28. Hais, I. M., Masek, K., Handbuch der Papierchromatographie. Band I, Jena 1958, S. 133.
29. Хюккель, В., Теорктические основы органической химии, т. I. М., 1955.
30. Küchlin, A. Th., Вöesecken, J. Z., 1929, I, 638.

ОБ ОКСИПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЕ

М. Соотс

Резюме

1. Показано, что продукт окисления глицериновой кислоты реактивом фентона, который освобожден при помощи $K_4Fe(CN)_6$ от железа и методом $Ba(OH)_2$ — от других примесей, состоит из оксипировиноградной кислоты, из семиальдегида тартроновой кислоты и из 2,3-диоксиакриловой кислоты.

2. Получен семиальдегид тартроновой кислоты в виде кристаллов и определена его температура плавления.

3. Установлено приблизительное количественное отношение этих кислот в синтезированном продукте.

4. Показано, что химические свойства кислоты, синтезированной по методу Вилла, и химические свойства полученного семиальдегида тартроновой кислоты совпадают.

ON HYDROXYPYRUVIC ACID

M. Soots

Summary

1. It has been shown that the acid obtained on oxidation of glyceric acid by means of Fenton reagent and purified of iron by $K_4Fe(CN)_6$ and of other admixtures by the $Ba(OH)_2$ method consists of: hydroxypyruvic acid, tartronic semi-aldehyde and 2,3-dihydroxyacrylic acid.

2. Tartronic semialdehyde in crystal form has been obtained and its melting point has been fixed.

3. The approximate ratio of the amount of the acids in the synthesised product has been determined.

4. The acid synthesised by the method after Will has been compared with those obtained by the method after Fenton and the coincidence of its chemical properties with those of tartronic semi-aldehyde has been indicated.