

Nach Wren zeigt das α -Oxim des (—)-Benzoins in Aceton ausgesprochene Mutarotation, indem es in das entsprechende β -Oxim übergeht. Diese Beobachtung wurde bestätigt. Eine Lösung des α -Oxims in Aceton gab bei der ersten Ablesung α_D : +1.95° ($l = 1$, $c = 7.7$), nach 18. Stdn. war der konstante Wert α_D : +9.9° erreicht. Das Aceton wurde dann entfernt, der Rückstand vom Schmelzpunkt 140—153° gab in Äthylalkohol $[\alpha]_D$: +69° ($c = 1.461$). Er bestand aus dem rohen β -Oxim, welches viel stärker rechtsdrehend ist als das α -Oxim, das in Äthylalkohol ein $[\alpha]_D$: +4° zeigt. Die Reduktion dieses β -Oxims führte zu (---)- α,β -Diphenyl- β -oxy-äthylamin-Hydrochlorid.

160. Fritz Micheel und Kurt Hasse: Über die 2-Desoxy-l-ascorbinsäure.

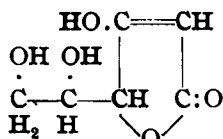
[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 10. März 1936.)

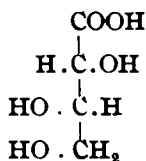
Bei Untersuchungen über Umwandlungsprodukte der *l*-Ascorbinsäure (Vitamin C) war die 2-Desoxy-*l*-ascorbinsäure (I) für uns von Interesse. Sie wurde synthetisch dargestellt und soll als Ausgangsstoff für andere Ascorbinsäure-Derivate dienen. Der Gang der Synthese ist folgender: Die Kette der 6 C-Atome in der 2-Desoxy-*l*-ascorbinsäure wird aufgebaut durch Kondensation eines Derivates der *l*-Threonsäure mit Malonester. Die *l*-Threonsäure (II) ist, ebenso wie ihre *d*-Form, verhältnismäßig schwer zugänglich. Wir haben sie zunächst als 3.4-Monoaceton-Verbindung (III) aus *l*-Ascorbinsäure¹⁾ durch Oxydation von deren Monoaceton-Verbindung nach einem von Reichstein²⁾ angegebenen Verfahren hergestellt; ein weniger kostspieliges zu ihrer Darstellung findet sich in Bearbeitung. Die 3.4-Monoaceton-*l*-threonsäure wird in Form ihres Kaliumsalzes zunächst an der freien Hydroxylgruppe acetyliert und diese Verbindung (IV) als Kaliumsalz mit Thionylchlorid in das 3.4-Monoaceton-2-acetyl-*l*-threonsäure-chlorid (V) übergeführt. Die Reaktions-Bedingungen müssen dabei sorgfältig eingehalten werden, weil nur so eine gute Ausbeute zu erzielen ist. Dieses Säure-chlorid stellt eine Flüssigkeit dar, die im Vakuum bei 124—126° (14 mm) fast unzersetzt destilliert. Es wird mit Natrium-malonester kondensiert und das Kondensationsprodukt unter Verseifung, Ringschluß und Abspaltung des Aceton-Restes in den 2-Desoxy-ascorbin-2-carbonsäure-äthylester (Schmp. 116—117°) übergeführt (VII). Nach Verseifen der Ester-Gruppe erfolgt Abspaltung von Kohlensäure, und man erhält die 2-Desoxy-*l*-ascorbinsäure (I). Diese hat ein mit Lauge titrierbares enolisches Hydroxyl am C³-Atom (Phenol-phthalein), was auf Grund des entsprechenden Verhaltens des C³-Hydroxyls der Ascorbinsäure und der Tetronsäure zu erwarten war. Saure Silbernitrat-Lösung wird, was ebenfalls zu erwarten war, nicht reduziert. Eine Prüfung auf physiologische Wirksamkeit wurde bisher nicht durchgeführt. Es ist wenig wahrscheinlich, daß sie ein positives Ergebnis haben wird, wenn man das Verhalten anderer Ascorbinsäure-Derivate in dieser Hinsicht berücksichtigt.

¹⁾ Wir sind der Firma E. Merck-Darmstadt für die Überlassung von Ascorbinsäure zu großem Dank verpflichtet.

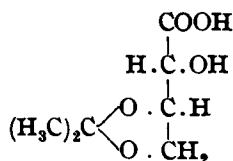
²⁾ Helv. chim. Acta 18, 602 [1935].



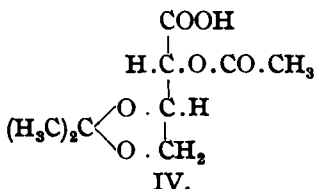
I



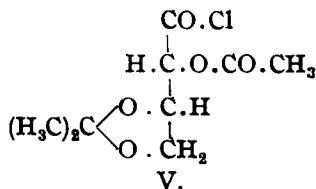
II.



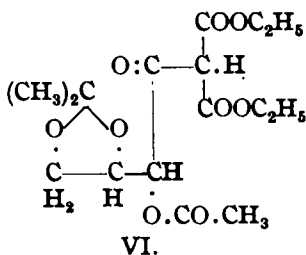
III.



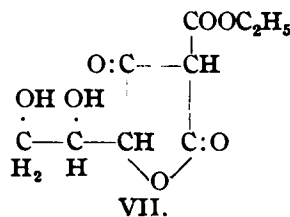
IV.



V.



VI.



VII.

Beschreibung der Versuche.

Monoaceton-ascorbinsäure.

Der zuerst von v. Vargha³⁾ beschriebene Stoff konnte durch geeignete Verbesserung in Ausbeuten bis zu 95% erhalten werden: 5 g Vitamin C werden in 400 ccm Aceton mit 15 g entwässertem Kupfersulfat (12 Stdn. bei 220°) 24 Stdn. und nach nochmaliger Zugabe von 15 g Kupfersulfat weitere 12 Stdn. geschüttelt. Die filtrierte Lösung wird unter Kohlensäure eingedampft und aufgearbeitet wie üblich.

3.4-Monoaceton-2-acetyl-*l*-threonsäure-chlorid (V).

1.5 g monoaceton-*l*-threonsäures Kalium (erhalten aus Monoaceton-ascorbinsäure nach Reichstein²⁾) werden in 10 ccm wasser-freiem Pyridin unter Eis-Kühlung mit dem 1.3-fachen der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach kurzer Zeit tritt Auflösung, sodann Abscheidung von Kaliumacetat ein. Dieses wird abgesaugt, die Lösung im Vakuum eingedampft, zur Entfernung des Essigsäure-anhydrids mit absol. Alkohol aufgenommen und wieder eingedampft und darauf mit wenig wäßriger Kaliumbicarbonat-Lösung die z. T. in freier Form vorliegende Monoaceton-*l*-threonsäure in ihr Kaliumsalz übergeführt. Dem nach dem Abdampfen im Vakuum hinterbleibenden Rückstande wird das Kaliumsalz der Säure zusammen mit Resten von Kaliumacetat durch absol. Alkohol entzogen; diese Lösung wird im Vakuum zur Trockne gedampft und der sirupöse Rückstand durch mehrmaliges Zugeben von Benzol und Abdestillieren völlig von

²⁾ Nature 180, 847 [1932].

Wasser befreit. Dieser Sirup (2.3 g) wird unter Kühlung mit 10 ccm farblosem Thionylchlorid (destilliert über Chinolin, Leinöl und Bienenwachs) übergossen. In langsamer Reaktion tritt völlige Auflösung ein. Nach 3-stdg. Stehen bei 15—20° wird das überschüssige Thionylchlorid im Vak. abgedampft und das kolloide Kaliumchlorid durch längeres Erwärmen mit Petroläther zum Krystallisieren gebracht. Sodann wird mehrfach mit Petroläther ausgezogen (6-mal mit 50 ccm) und das nach dem Abdampfen des Petroläthers erhaltene gelbe Öl im Vakuum destilliert. Sdp.₁₄ 124—126°; Ausbeute 35% der Theorie.

4.588 mg Sbst.: 7.615 mg CO₂, 2.290 mg H₂O. — 18.550 mg Sbst.: 10.665 mg AgCl.
 C₉H₁₃O₅Cl (236.56). Ber. C 45.65, H 5.54, Cl 14.98.
 Gef. „ 45.27, „ 5.58, „ 14.22.

2-Desoxy-l-ascorbin-2-carbonsäure-äthylester (VII).

1.35 g Malonsäure-diäthylester in absol. Äther werden mit 0.146 g Natrium zur Reaktion gebracht und nach 1 Stde. 0.5 g 3.4-Monoaceton-2-acetyl-l-threonsäure-chlorid (V) in absol. Äther zugegeben. Nach 12-stdg. Stehen bei 15—20° wird 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann der Äther abdestilliert und nach Zugabe von absol. Alkohol weitere 3 Stdn. erhitzt (Bildung des Furan-Ringes). Nach dem Abdampfen des Alkohols wird mit etwas mehr als der berechneten Menge verd. Salzsäure angesäuert, der überschüssige Malonester mit Äther entfernt und die saure Lösung zur Abspaltung des Aceton-Restes 1 Stde. auf 40—50° erwärmt. Aus dem Abdampfdruckstand dieser Lösung zieht man das Reaktionsprodukt mit absol. Alkohol aus und krystallisiert es aus wenig Alkohol um. Schmp. 116—117°. Die Kondensation läßt sich auch in Benzol ausführen.

5.321 mg Sbst.: 9.080 mg CO₂, 2.620 mg H₂O. — 24.5 mg Sbst.: 1.085 ccm n_{/10}-NaOH.

C₉H₁₃O₇ (232.09). Ber. C 46.53, H 5.21, Äquiv.-Gew. 232.
 Gef. „ 46.54, „ 5.51, „ 226±10.

[α]_D²⁰ = +94.9° (Äthanol, c = 0.79).

2-Desoxy-l-ascorbinsäure (I).

100 mg des Carbonsäure-äthylesters werden in 0.5 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 0.5 ccm 20-proz. Natronlauge 1 Stde. auf 60° erwärmt. Nach Zugabe der berechneten Menge verd. Salzsäure wird zur Trockne eingedampft und das Reaktionsprodukt dem Rückstande mit absol. Methanol entzogen. Das nach Abdampfen des Methanols erhaltene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 170° (vorheriges Sintern).

3.069 mg Sbst.: 5.070 mg CO₂, 1.380 mg H₂O. — 3.104 mg Sbst.: 1.75 ccm n_{/100}-NaOH.

C₈H₈O₆ (160.06). Ber. C 44.98, H 5.04, Äquiv.-Gew. 160.
 Gef. „ 45.06, „ 5.03, „ 177±4.