

oxysäure bereits in beträchtlichen Mengen das Tetraphenyl-diol, das man aus  $\delta$ -Truxin-dimethylester mit 5 Mol. des Grignard-Reagens ganz glatt erhält. Aus Methanol, Aceton oder Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 204°.

4.739 mg Sbst.: 15.215 mg CO<sub>2</sub>, 2.630 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (572). Ber. C 88.11, H 6.29. Gef. C 87.56, H 6.21.

Beim Kochen mit Eisessig tritt unter Abspaltung von Wasser ein gesättigtes Anhydrid des Diols auf, das seine Entstehung aus dem *trans*-Diol wohl nur einer Ring-Erweiterung zu einem bicyclischen Oxyd der Cyclopentanreihe verdanken kann (XVI). Es wird mehrmals aus Methanol, in dem es sehr schwer löslich ist, Alkohol und wieder aus Eisessig umkrystallisiert und schmilzt dann bei 150°.

5.017 mg Sbst.: 16.625 mg CO<sub>2</sub>, 2.770 mg H<sub>2</sub>O (0.021 mg Rest).

C<sub>42</sub>H<sub>34</sub>O (554). Ber. C 90.97, H 6.10. Gef. C 90.75, H 6.24.

26) 3<sup>c</sup>.4<sup>c</sup>-Diphenyl-1<sup>c</sup>.2<sup>t</sup>-dibenzoyl-cyclobutan, Schmp. 250° (*neo*-Truxin-diphenyl-keton) (A.).

Wie am Schluß des theoret. Teils erwähnt, bildet sich aus *neo*-Truxin- $\alpha$ -äthylestersäure mit Phenyl-magnesiumbromid (vergl. 11) als Nebenprodukt ein soda-unlösliches Produkt, das der Analyse nach kein Diol sein kann, sondern mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als Diketon angesprochen werden muß. Mehrmals aus Eisessig, Methanol oder Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 250°. Es lieferte kein Semicarbazon<sup>6)</sup> und gab bei der thermischen Zersetzung eine krystallinische, ungesättigte Verbindung, die nicht ganz sicher als Stilben erkannt wurde, was mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung stehen würde.

2.865 mg Sbst.: 9.028 mg CO<sub>2</sub>, 1.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (416.2). Ber. C 86.5, H 5.82. Gef. C 85.9, H 6.05.

Rostock, Februar 1937.

98. Peter P. T. Sah: Über die Synthese des Vitamins C aus Rohrzucker (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. National Tsing Hua University, Peiping-West, China.]

(Eingegangen am 10. Februar 1937.)

Durch eingehende Untersuchung der Umwandlungsmöglichkeiten verschiedener Kohlehydrate in *l*-Ascorbinsäure<sup>1)</sup> ist es uns gelungen, eine neue allgemeine Methode zur Synthese des antiskorbutischen Vitamins aus Rohrzucker zu entwickeln. Das Verfahren zerfällt in 8 Stufen: 1) Rohrzucker wurde mit verdünnter Säure in ein Gemisch von *d*-Glucose und *d*-Fructose verwandelt. 2) Der Invertzucker wurde mit Natriumamalgam zu *l*-Sorbit und *d*-Mannit reduziert<sup>2)</sup>. 3) Die Oxydation der mehrwertigen Alkohole mit Bromwasser<sup>3)</sup> lieferte ein Gemisch, be-

<sup>1)</sup> Sah, Science Rep. Nat. Tsing Hua Univ. [A] **2**, 167—190 [1933] (C. **1934** I, 3762); [A] **3**, 265—277 [1935] (C. **1937** I, 894); B. **69**, 158 [1936].

<sup>2)</sup> E. Fischer, B. **23**, 2133, 3684 [1890]; Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 49 [1890].

<sup>3)</sup> Talen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 891 [1925].

stehend aus *d*-Glucose, *d*-Mannose, *d*-Fructose, *l*-Gulose und *l*-Sorbose. 4) Das Hexosengemisch wurde mit Bierhefe vergoren, wobei die *d*-Zucker verschwanden und die *l*-Zucker zurückblieben<sup>3)</sup>. 5) *l*-Gulose und *l*-Sorbose lieferten mit Phenylhydrazin dasselbe Osazon, *l*-Gulosazon. Dieses Osazon konnte auch durch Behandlung der unvergorenen Zuckermischung mit Phenylhydrazin erhalten werden. Das gleichzeitig entstandene *d*-Glucosazon war durch seine Löslichkeit in Aceton und in 25-proz. Äthylalkohol abtrennbar<sup>4) 5)</sup>. 6) *l*-Gulosazon wurde mittels Benzaldehyds zu *l*-Guloson zersetzt<sup>6)</sup>. 7) Das Oson wurde nach dem Verfahren von Neuberg und Kitasato<sup>7)</sup> mittels Bromwassers zu 2-Keto-*l*-gulonsäure oxydiert. 8) Die Ketosäure wurde mit Ortho-ameisensäure-trimethylester<sup>8)</sup> in Gegenwart von wasserfreiem Methanol und Chlorwasserstoff verestert<sup>9)</sup> und der Methylester, Schmp. 156<sup>0</sup>, mit Natriummethylat enolisiert. Nach Neutralisation mit alkoholischem Chlorwasserstoff wurde *l*-Ascorbinsäure vom Schmp. 184—186<sup>0</sup> erhalten. Sie war ohne Zweifel mit der von Szent-Györgyi<sup>10)</sup> beschriebenen natürlichen Säure identisch. Zur Identifizierung wurde das synthetische Präparat nach von Vargha<sup>11)</sup> in das Aceton-Derivat vom Schmp. 220<sup>0</sup> übergeführt.

Das neue Verfahren ist allgemeiner Anwendung fähig. An Stelle von Rohrzucker können mit großem Vorteil *d*-Glucose und solche Polysaccharide verwendet werden, die bei der Hydrolyse *d*-Glucose liefern, da die Ausbeute an *l*-Gulosazon durch die Abwesenheit von *d*-Mannose in den Zwischenprodukten erhöht wird. *d*-Galaktose und bei der Hydrolyse *d*-Galaktose gebende Polysaccharide können ebenfalls als Ausgangsmaterial dienen; die nach Reduktion, Oxydation und Vergärung unverändert geliebten Zucker werden *l*-Galaktose und *l*-Tagatose sein, welche beide in *l*-Galaktoson und 2-Keto-*l*-galaktonsäure, die Epimeren von *l*-Guloson und 2-Keto-*l*-gulonsäure, überzuführen sind. Enolisierung und innere Kondensation liefern schließlich Vitamin C als Endprodukt.

4) Votoček u. Lukeš, Rec. Trav. chim Pays-Bas **44**, 345 [1925].

5) E. F. Armstrong u. K. F. Armstrong, „The Carbohydrates“ (Monographs on Biochemistry, Longmans Green & Co., London 1934), S. 144.

6) E. Fischer u. E. F. Armstrong, B. **35**, 3141 [1902].

7) Biochem. Ztschr. **183**, 485 [1927]; Kitasato, Biochem. Ztschr. **207**, 217 [1929]; Micheel, Kraft u. Lohmann, Ztschr. physiol. Chem. **225**, 24 [1934].

8) Sah u. Ma, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2964 [1932].

9) Ohle u. Wolter, B. **63**, 843 [1930]; Reichstein u. Grüssner, Helv. chim. Acta **17**, 311—328 [1934]; Maruyama, Scient. Papers, Inst. Phys. chem. Research Japan **235**, 97 [1935].

10) Biochem. Journ. **22**, 1387—1409 [1928].

11) v. Vargha, Nature **130**, 847 [1932].