

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der C=O- und C=C-Schwingungen nur Banden bei 5.73 und 5.83  $\mu$  (1745 und 1715/cm). Von diesen liegt auch die längerwellige für C=C-Schwingungen zu kurzweilig, so daß kein Ketenderivat vorliegen kann. Die Banden lassen sich den beiden C=O-Gruppen (Acetyl-CO : 5.73  $\mu$ , Carbomethoxy-CO : 5.83  $\mu$ ) zwanglos zuordnen.

Das UV-Spektrum in Cyclohexan zeigt Absorption erst unterhalb von 310  $\mu$ ; das erste Maximum liegt bei 269  $\mu$  ( $\epsilon = 18100$ ). Dadurch wird das Vorliegen einer Dibenzofulvenstruktur ausgeschlossen.

HANS JÜRGEN BESTMANN \*) und RALPH SCHMIECHEN

### Tetrose- und Pentosederivate aus (+)-Weinsäure

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,  
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 11. Oktober 1960)

Ausgehend vom Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (IV) wurden Derivate des Diacetyl-L-threuronsäure-methylesters und der L-Threonsäure dargestellt. Der aus IV mit Diazomethan erhältliche L-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VII) läßt sich in verschiedene Derivate der L-threo-4-Pentulonsäure verwandeln. Die durch UV-Licht katalysierte WOLFFsche Umlagerung von VII führt zum L-threo-2.3-Diacetoxy-glutarsäure-dimethylester.

Ausgehend von der (+)-Weinsäure gelang kürzlich die erste Synthese der L-Apiose<sup>1)</sup>. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurden verschiedene Derivate der Tetrose- und Pentosereihe dargestellt, über die hier berichtet werden soll.

#### A. TETROSEDERIVATE

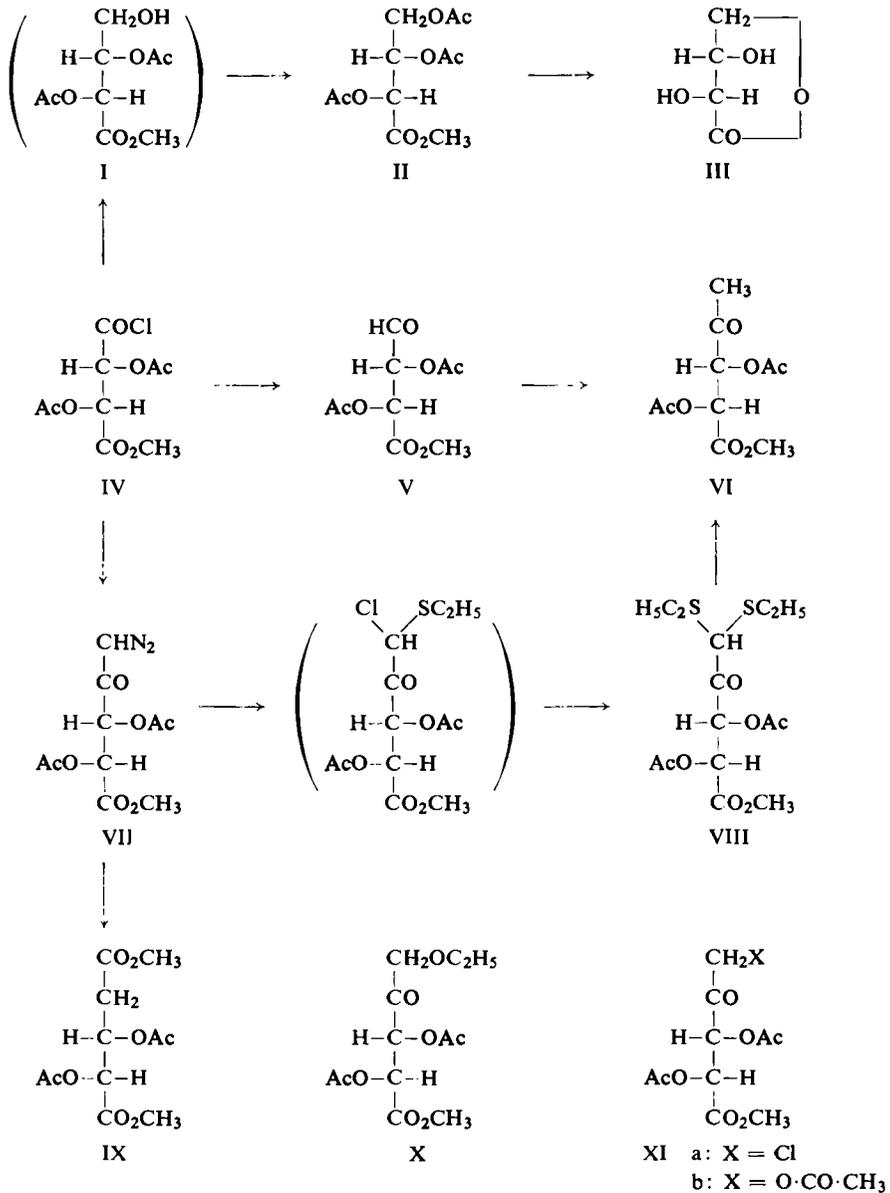
Bei Einwirkung von Lithium-tris-tert.-butyloxy-aluminiumhydrid<sup>2)</sup> auf Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (IV) bei 0° wird die Säurechloridgruppe bis zur Alkoholgruppe reduziert. Der zu erwartende 2.3-Diacetyl-L-threonsäure-methylester (I) konnte nicht in Substanz isoliert werden. Das Reduktionsprodukt wurde aber mit Acetanhydrid zum 2.3.4-Triacetyl-L-threonsäure-methylester (II) umgesetzt, der bei der Verseifung das L-Threonsäurelacton (III) ergab; dieses wurde zur weiteren Charakterisierung in das Phenylhydrazid der L-Threonsäure übergeführt.

\*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München.

1) F. WEYGAND und R. SCHMIECHEN, Chem. Ber. **92**, 535 [1959].

2) H. C. BROWN und R. C. MCFARLIN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 252 [1956]; H. C. BROWN und B. C. SUBBA ROA, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5377 [1958]; vgl. auch analoge Reaktionen in der Shikimisäurereihe von R. GREWE und H. BÜTTNER, Chem. Ber. **91**, 2452 [1959].

Das Lacton III wurde von F. MICHEEL und K. KRAFT<sup>3)</sup> durch Ozonisierung und von K. GÄTZI und TH. REICHSTEIN<sup>4)</sup> durch Permanganatoxydation von Ascorbinsäure dargestellt und ist nach Drehung und Schmelzpunkt mit unserem Produkt identisch. (Das Gleiche gilt für das Phenylhydrazid.)



<sup>3)</sup> Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 216, 233 [1933].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 20, 1298 [1937].

Die Reduktion des Säurechlorides mit Lithium-tert.-butyloxy-aluminiumhydrid bei  $-75^{\circ}$ <sup>2)</sup> führt zum Di-*O*-acetyl-L-threuronsäure-methylester (V), der schon von H. J. LUCAS und W. BAUMGARTEN<sup>5)</sup> durch Reduktion nach ROSENMUND aus IV erhalten wurde und bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkalischem Medium L-Threonsäure (als Brucinsalz) ergab.

#### B. PENTOSEDERIVATE

Das Diacetyl-weinsäureester-chlorid (IV) läßt sich mit Diazomethan in den *L*-threo-Di-*O*-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VII) verwandeln<sup>1,6)</sup>, dessen Überführung in das *L*-threo-3.4-Di-*O*-acetyl-penturonsäure-methylester-oson-1-hydrazon über das entsprechende Triphenylphosphazin schon beschrieben wurde<sup>7)</sup>. Das *al*-Diäthylmercaptal (VIII) des gleichen Osons erhält man aus dem Diazoketon VII durch Umsetzung mit Äthylschwefelchlorid und anschließende Reaktion des entstandenen Halbmercaptalchlorids mit Natriumäthylmercaptid nach der allgemeinen Methode zur Überführung von Carbonsäuren in  $\alpha$ -Ketoaldehyd-mercaptale<sup>8)</sup>. Der *L*-threo-Di-*O*-acetyl-5.5-bis-äthylmercapto-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VIII) ist nicht kristallin, läßt sich aber im Hochvakuum destillieren.

Durch Entschwefelung mit deaktiviertem Raney-Nickel<sup>9)</sup> zu *L*-threo-Di-*O*-acetyl-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VI) vom Schmp.  $124-126^{\circ}$  konnte die Konstitution VIII gesichert werden. Die gleiche Verbindung erhielten wir aus dem Diacetyl-L-threuronsäure-methylester (V) mit Diazomethan<sup>10)</sup> und durch katalytische Reduktion des Diazoketons VII in Eisessig<sup>11)</sup>.

Die Überführung von VII in VI mit Jodwasserstoffsäure nach WOLFROM<sup>12)</sup> führte zunächst zu einer Verbindung vom Schmp.  $92-93^{\circ}$ . Die Substanz zeigte jedoch die gleichen Eigenschaften, wie das 5-Desoxy-ketoacetat VI vom Schmp.  $124-126^{\circ}$  (Jodoformbildung, positiver Pacsu-Test<sup>13)</sup>, gleiche Drehung und gleiches *p*-Nitro-phenylhydrazon). Die spätere Wiederholung der Jodwasserstoffreduktion im Münchener Institut ergab überraschenderweise wieder eine Verbindung vom Schmp.  $124^{\circ}$ . Wir kommen daher zu dem Schluß, daß die Verbindung VI dimorph ist und in einer bei  $92^{\circ}$  und einer bei  $124^{\circ}$  schmelzenden Form auftreten kann. Die Umwandlung beider Formen ineinander gelang uns nicht. Gleiche Erscheinungen hat Wolfrom bei ähnlich gebauten Zuckerderivaten wiederholt beobachtet<sup>12,14)</sup>.

Die Umsetzung des *L*-threo-Di-*O*-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylesters (VII) mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung verläuft glatt zum *L*-threo-Di-*O*-acetyl-5-chlor-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (XIa). Analog

5) J. Amer. chem. Soc. **63**, 1653 [1941].

6) A. J. ULTÉE und J. B. J. SOONS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 565 [1952].

7) H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, Chem. Ber. **92**, 1345 [1959].

8) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Z. Naturforsch. **10b**, 296 [1955]; F. WEYGAND, E. KLIÉGER und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **90**, 1230 [1957].

9) G. B. SPERO, A. V. MCINTOSH und R. H. LEVIN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1907 [1948]. Bei Verwendung nicht deaktivierten Raney-Nickels erfolgte teilweise Reduktion der Carbonylgruppe.

10) Vgl. hierzu analoge Reaktionen in der Zuckerreihe: P. BRIGL, H. MÜHLSCHLEGEL und R. SCHINLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2921 [1931]; M. L. WOLFROM, D. J. WEISBLAT, W. H. ZUPHY und S. W. WAISBROT, J. Amer. chem. Soc. **63**, 201 [1941].

11) L. BIRKOFER, Chem. Ber. **80**, 83 [1947].

12) M. L. WOLFROM und R. L. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1516 [1943].

13) E. PACSU und F. V. RICH, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3018 [1933].

14) M. L. WOLFROM, R. C. BROWN und E. F. EVANS, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1021 [1943].

reagiert VII wie schon im Verlauf der L-Apiosesynthese bereits beschrieben, mit Eisessig in Gegenwart von Kupferpulver<sup>15)</sup> zu *L-threo*-Tri-*O*-acetyl-4-pentulonsäure-(1)-methylester (XIb).

Wie ULTÉE und SOONS zeigten<sup>6)</sup>, erleidet das Diazoketon VII unter den üblichen Bedingungen (Ag<sub>2</sub>O- oder CuO-Katalyse) nicht die WOLFFSche Umlagerung. Die Autoren erhielten statt der erwarteten homologen Säure (IX) mit CuO in Äthanol in geringer Ausbeute den *L-threo*-2.3-Di-*O*-acetyl-5-*O*-äthyl-4-pentulonsäure-(1)-methylester (X). Zu dieser Verbindung gelangten wir in wesentlich höherer Ausbeute durch Einwirkung von BF<sub>3</sub>-Ätherat auf VII. Damit wird gezeigt, daß die Methode von M. S. NEWMAN und Ph. F. BEAL<sup>16)</sup> auch auf empfindliche Zuckerdiazoketone mit Vorteil anwendbar ist.

Die von Ultée und Soons vergeblich angestrebte WOLFFSche Umlagerung läßt sich nach der Methode von HORNER<sup>17)</sup> durch Einstrahlen von UV-Licht sehr einfach durchführen. Beim Bestrahlen von VII in methanolischer Lösung erhielten wir in 60-proz. Ausbeute den *L-threo*-Diacetoxy-glutarsäure-dimethylester (IX). Aus der in absolutem Äthanol gemessenen Drehung  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-13.7^\circ$  darf man im Vergleich zum Diacetyl-(+)-weinsäure-dimethylester ( $[\alpha]_D^{25}$ :  $-15.1^\circ$ ) schließen, daß die WOLFFSche Umlagerung nach der Methode von Horner ohne oder nur mit geringfügiger Racemisierung verlaufen ist.

Herrn Prof. Dr. F. WEYGAND danken wir für die ständige Förderung dieser Arbeit.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Tri-O-acetyl-L-threonsäure-methylester (II)*: Einer Lösung von 0.95 g Lithiumaluminiumhydrid (0.025 mMol) in 20 ccm Tetrahydrofuran läßt man unter Kühlen und Rühren 9 ccm *tert*-Butylalkohol in 20 ccm des gleichen Lösungsmittels zutropfen. Dazu gibt man anschließend innerhalb einer Stunde bei 0° 3.25 g Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (IV)<sup>1)</sup>, in 20 ccm Tetrahydrofuran gelöst. Nach 1 stdg. Rühren bei 0° wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 40 ccm Acetanhydrid übergossen und in die Lösung 10 Min. unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt 2 Stdn. stehen, zieht darauf die Hauptmenge des Acetanhydrids i. Vak. ab, gießt den breiigen Rückstand auf Eis und stumpft mit Natriumhydrogencarbonat ab. Das Gemisch wird 4 mal mit je 15 ccm Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der *Tri-O-acetyl-L-threonsäure-methylester* kann nach Vertreiben des Lösungsmittels i. Hochvak. destilliert werden. Sdp.<sub>0.005</sub> 100°. Ausb. 1.95 g (58% d. Th.) eines farblosen viskosen Öles.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-30.0^\circ$  ( $c = 1.25$ , in Methanol).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (276.2) Ber. C 47.83 H 5.84 COCH<sub>3</sub> 46.8 Gef. C 47.98 H 6.02 COCH<sub>3</sub> 46.6

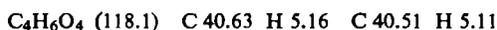
2. *L-Threonsäurelacton (III)*: 3.23 g II werden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 3.14 g KOH in 4 ccm Wasser versetzt. Nach 30 Min. bei Raumtemperatur erhitzt man noch 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad, neutralisiert mit HCl und dampft i. Vak. bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Essigester ausgezogen. Nach Vertreiben des Lösungsmittels

<sup>15)</sup> M. L. WOLFROM, S. W. WAISBROT und R. L. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2329 [1942].

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 5161 [1950].

<sup>17)</sup> L. HORNER, E. SPIETSCHKA und A. GROSS, Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 [1951]; L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **85**, 225 [1952].

kann das Lacton i. Hochvak. destilliert werden. Ausb. 0.98 g (71 % d. Th.). Sdp- $0.001$  135°. Farbloses Öl, das beim Verreiben mit wenig Essigester kristallisiert. Schmp. 61–64° (Lit.<sup>4</sup>): 65–68°).  $[\alpha]_D^{25}$ : +29.7° ( $c = 1.0$ , in Wasser nach  $\frac{1}{2}$  Stde.; Lit.<sup>4</sup>):  $[\alpha]_D^{25}$ : +30.7°).

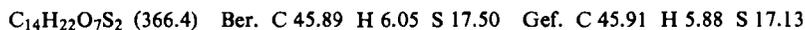


Nach den Angaben der Literatur<sup>4</sup>) wurde aus *III L-Threonsäure-phenylhydrazid* dargestellt. Schmp. 156–157° (Lit.: 161–161.5°<sup>4</sup>), 157–158°<sup>3</sup>).  $[\alpha]_D^{25}$ : +33.6° ( $c = 1.29$ , in Wasser; Lit.<sup>4</sup>): +30.9° ( $c = 0.81$ , in Wasser).

3. *Di-O-acetyl-L-threuronsäure-methylester (V)*: Aus 0.95 g *Lithiumaluminiumhydrid* und 9 ccm *tert.-Butylalkohol* wird, wie unter 1. beschrieben, eine Lösung von Lithium-tris-*tert.*-butyloxy-aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran hergestellt. Der auf –75° abgekühlten Lösung läßt man unter Rühren 6.5 g *Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (IV)* in 20 ccm Tetrahydrofuran zutropfen. Nach 30 Min. wird auf Eis gegossen und die Mischung 4mal mit je 25 ccm Methylenchlorid extrahiert. Nach Waschen der Extrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser trocknet man über  $Na_2SO_4$  und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der farblose Rückstand kristallisiert nach längerer Zeit im Eisschrank und kann aus Toluol umkristallisiert werden. Ausb. 2.7 g (47 % d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach LUCAS und BAUMGARTEN<sup>5</sup>) hergestellten Produkt 85–86°.

*p-Nitro-phenylhydrazon*: Schmp. und Misch-Schmp. 143°.

4. *L-threo-Di-O-acetyl-5.5-bis-äthylmercapto-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VIII)*: Einer Lösung von 10 g *L-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VII)*<sup>1,6</sup>) in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter Rühren bei 0° 3.55 g *Äthylsulfenylchlorid*<sup>18</sup>) in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels zutropfen. Man rührt bis zur beendeten Stickstoffentwicklung, stellt das Reaktionsgemisch eine Nacht in den Kühlschrank und läßt es dann einer Suspension der äquimolaren Menge *Natriumäthylmercaptid* in Tetrahydrofuran zutropfen. (Die Suspension wird aus 0.845 g fein zerschnittenem Natrium mit überschüss. Äthylmercaptan in Tetrahydrofuran hergestellt. Nach Auflösung des Natriums wird zur Entfernung noch vorhandenen Äthylmercaptans i. Vak. fast bis zur Trockene eingengt und erneut Tetrahydrofuran zugegeben.) Nach 2stdg. Rühren wird die zitronengelbe schleimige Lösung unter kräftigem Turbinieren in 500 ccm Eiswasser gegossen und das nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank abgeschiedene gelbe Öl in 25 ccm Methylenchlorid aufgenommen. Die wäßr. Phase schüttelt man 4mal mit je 50 ccm Methylenchlorid aus, wäscht die vereinigten Extrakte mit 40 ccm Wasser, trocknet über  $Na_2SO_4$  und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird entweder i. Hochvak. destilliert [Sdp- $0.001$  170° (Badtemperatur)] oder über eine Magnesolsäule in einer Methylenchloridlösung filtriert (Säule 18 × 120 mm). Schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl. Ausb. 11.9 g (89 % d. Th.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +21.9° ( $c = 1.28$ , in Chlf.).



5. *L-threo-Di-O-acetyl-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VI)*

a) Aus *L-threo-Di-O-acetyl-5.5-bis-äthylmercapto-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester (VIII)*: 30 g Raney-Nickel<sup>19</sup>) werden in 60 ccm Aceton unter Rückfluß 1 Stde. gekocht. Dazu gibt man 1 g des unter 4. dargestellten *Mercaptals VIII* und erhitzt eine weitere Stunde zum Sieden. Tags darauf saugt man das Raney-Nickel ab, wäscht es mit 200 ccm heißem Aceton und dampft die vereinigten Lösungen i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisiert im

<sup>18</sup>) H. BRINTZINGER und M. LANGHECK, Chem. Ber. **86**, 557 [1953].

<sup>19</sup>) R. MONZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS und K. FOLKERS, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1013 [1943].

Kühlschrank und kann aus Wasser umkristallisiert werden. Ausb. 300 mg (45% d. Th.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-7.6^\circ$  ( $c = 2.0$ , in Chlf.). Schmp 124–126°.

$C_{10}H_{14}O_7$  (246.1) Ber. C 48.78 H 5.73 COCH<sub>3</sub> 35.0 OCH<sub>3</sub> 12.6  
Gef. C 48.86 H 6.14 COCH<sub>3</sub> 35.2 OCH<sub>3</sub> 12.7

Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Petroläther schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Sie reduziert kalte Fehlingsche Lösung und gibt einen positiven Pacsu-Test<sup>13)</sup>. Mit Jod in Natronlauge findet Jodoformbildung statt.

*p*-Nitro-phenylhydrazon: Aus äquimolaren Mengen VI und *p*-Nitro-phenylhydrazin in siedendem Eisessig nach anschließender Wasserzugabe in 80-proz. Ausb. Aus verd. Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 107–108°.

$C_{16}H_{19}N_3O_8$  (381.3) Ber. C 50.39 H 5.03 N 11.02 COCH<sub>3</sub> 22.6  
Gef. C 50.21 H 5.48 N 10.96 COCH<sub>3</sub> 22.8

b) Aus *Di-O-acetyl-L-threuronsäure-methylester* (V): In die Lösung von 2.32 g V in 20 ccm reinstem Chloroform destilliert man bei 0° eine trockene äther. Diazomethan-Lösung, gewonnen aus 25 g Nitrosomethylharnstoff. Nach einer Stunde ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, filtriert und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Die zurückbleibenden Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.04 g (42% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) dargestellten Produkt 124–126°. Schmp. und Misch-Schmp. des *p*-Nitro-phenylhydrazons 107°.

c) Aus *L-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester* (VII) durch katalyt. Reduktion: 0.5 g Adams-Katalysator<sup>20)</sup> hydriert man in 30 ccm Eisessig vor und läßt dann 1.5 g des Diazoketons VII, gelöst in 15 ccm Eisessig, innerhalb einer Stunde während der Hydrierung zutropfen. Nach weiteren 2 Stdn. wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. bis auf 2 ccm abdestilliert. Den Rückstand versetzt man bis zur bleibenden Trübung mit Wasser. Nach einigem Stehenlassen im Eisschrank werden die gebildeten Kristalle abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.49 g. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) und b) dargestelltem Material 124–126°.

d) Aus *1-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester* (VII) mit Jodwasserstoffsäure: Der Lösung von 2 g des Diazoketons VII in 15 ccm Chloroform setzt man 4 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) zu. Nach kurzer Zeit ist die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung beendet. Man schüttelt sogleich 2 mal mit je 20 ccm Wasser durch, wäscht die Chloroformlösung mit gesätt. Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung und trocknet nach nochmaligem Waschen mit 10 ccm Wasser über Natriumsulfat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der sofort kristallisiert. Nach Umkristallisieren aus Wasser, Eisessig/Wasser, Diisopropyläther und Ligroin wurde immer der Schmp. 92–93° gefunden.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-7.4^\circ$  ( $c = 2$ , in Chlf.). Die Substanz zeigt Jodoformbildung, positiven Pacsu-Test und reduziert kalte Fehlingsche Lösung.

$C_{10}H_{14}O_7$  (246.2) Ber. C 48.78 H 5.73 Gef. C 48.16 H 5.81

Das aus dieser Verbindung gewonnene *p*-Nitro-phenylhydrazon ist nach Schmp. und Misch-Schmp. mit den nach a–c) gewonnenen Präparaten identisch. Bei späteren Ansätzen wurde bei der gleichen Arbeitsweise die Modifikation vom Schmp. 124–126° erhalten.

6. *1-threo-Di-O-acetyl-5-chlor-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester* (XIa): In eine Lösung von 1.5 g *L-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-(1)-methylester* (VII) in 10 ccm Aceton und 20 ccm Äther leitet man bei 0° bis zur Beendigung der spontan einsetzenden Stickstoffentwicklung Chlorwasserstoff ein. Anschließend wird filtriert, das Lösungs-

<sup>20)</sup> V. VORHEES und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 [1922]; R. ADAMS und R. L. SHRINER, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2171 [1923].

mittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0,001</sub> 120°. Ausb. 1.2 g (77% d. Th.). Das Destillat kristallisiert bei Reiben durch und kann aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden. Schmp. 58–59°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +7.8° ( $c = 1.05$ , in Chlf.). Die Verbindung reduziert kalte Fehlingsche Lösung und ist in organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, gut löslich.

$C_{10}H_{13}ClO_7$  (280.7) Ber. C 42.79 H 13.10 Cl 12.63 Gef. C 42.68 H 13.67 Cl 12.85

7. *L-threo-2,3-Di-O-acetyl-5-O-äthyl-4-pentulonsäure-(1)-methylester (X)*: 2 g VII werden in 100 ccm Äthanol gelöst und nach Zugabe einiger Siedesteinchen und von 1 ccm ca. 30-proz. BF<sub>3</sub>-Ätheratlösung auf 55° erwärmt. Nach 2 Stdn. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Man gibt etwas Natriumhydrogencarbonatlösung zu und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Benzol/Äther aufgenommen, die Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel vertrieben. Das verbleibende Öl läßt sich i. Hochvak. destillieren. Sdp.<sub>0,001</sub> 130°. Ausb. 1.3 g (55% d. Th.). Das schwach zitronengelbe Destillat kristallisiert nach einiger Zeit durch und kann aus Äther bei –40° umkristallisiert werden. Schmp. 74–75°.  $[\alpha]_D^{25}$ : –40.5° ( $c = 2.1$ , in Chlf.).

$C_{12}H_{18}O_8$  (290.3) Ber. C 49.66 H 6.25 COCH<sub>3</sub> 29.4  
Gef. C 49.51 H 6.08 COCH<sub>3</sub> 30.9

8. *L-threo-2,3-Diacetoxy-glutarsäure-dimethylester (IX)*: Die Lösung von 2 g VII in 45 ccm absol. Methanol wird bis zur beendeten Stickstoffentwicklung in einer gekühlten Quarzküvette mit einer UV-Lampe bestrahlt. Anschließend filtriert man und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand läßt sich im Ölpumpenvak. destillieren. Sdp.<sub>1,5</sub> 110°. Schwach gelbliches Öl. Ausbeute 1.23 g (60.6% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –13.7° ( $c = 2.32$ , in absol. Äthanol).

$C_{11}H_{16}O_8$  (276.3) Ber. C 47.82 H 5.84 COCH<sub>3</sub> 31.2  
Gef. C 47.73 H 5.85 COCH<sub>3</sub> 31.4

## HEINRICH HELLMANN, HELMUT PIECHOTA und WOLFRAM SCHWIERSCH

Über 1.2.4-Oxdiazole, I

### Synthese von 1.2.4-Oxdiazol-carbonsäure-(3)-estern

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 11. Oktober 1960)

1.2.4-Oxdiazol-carbonsäure-(3)-ester sind durch Nitrosieren von Acylamino-malonsäure-monoestern bequem darstellbar.

Nach der Aldolreaktion<sup>1,2)</sup> und der Aminomethylierung<sup>3)</sup> wurde die Nitrosierung mit salpetriger Säure als weitere elektrophile Substitutionsreaktion mit Acylamino-malonsäure-monoestern (II) untersucht. Aldolreaktion und Aminomethylierung ver-

1) H. HELLMANN und H. PIECHOTA, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **318**, 66 [1960].

2) H. HELLMANN und H. PIECHOTA, Liebigs Ann. Chem. **631**, 175 [1960].

3) H. HELLMANN, W. OLSON und H. PIECHOTA, Liebigs Ann. Chem. **631**, 76 [1960].