

Reinigung über das Brom-phenylhydrazon. Die 40 g Syrup werden, in 100 cm³ Methanol gelöst, mit 40 g reinem Brom-phenylhydrazin (der Körper ist nur in evakuierten Ampullen eingeschmolzen haltbar) und 1 cm³ Eisessig versetzt und 3—5 Minuten gekocht. Hierauf wird im Vakuum bei 40° zum Syrup eingedampft, der nach Zusatz von wenig Wasser nach kurzer Zeit, beim Impfen sofort krystallisiert. Es wird noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur und nach der eben nötigen Verflüssigung mit Wasser noch ½ Stunde bei 0° stehen gelassen, dann abgenutscht, zweimal mit Eiswasser, dann gründlich mit Toluol und schliesslich noch mit Äther gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen im Vakuum 48,5 g, vom Smp. 158 bis 160° korr. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol werden daraus 35 g reines, fast farbloses Derivat vom Smp. 166—167° korr. erhalten (entsprechend 16,5 g Ribose = 46,5% der Theorie).

Zur Spaltung mit Benzaldehyd nach *Herzfeld* wurde die Vorschrift von *T. Reichstein*¹⁾ benützt. Es wird ein farbloser Syrup erhalten, der im Exsikkator vollständig durchkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Für weitere Umsetzungen (z. B. Cyanhydrinreaktion) kann daher auch direkt die gereinigte Spatlösung benützt werden, da sie ganz reine Ribose enthält. (Der rohe Ribose-Syrup ist hingegen für solche Zwecke sehr ungeeignet.)

Laboratorium für organische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

26. Zwei krystallisierte *d*-Talo-schleimsäure-lactone

von Marguerite Steiger und T. Reichstein.

(14. I. 36.)

d-Talo-schleimsäure (II) ist von *E. Fischer*²⁾ nur in kleiner Menge hergestellt und nicht genauer untersucht worden, da ihre Bereitung aus nicht ganz reiner *d*-Talonsäure (I) recht mühsam war. Seitdem ist sie zwar noch mehrmals hergestellt³⁾, jedoch auch nie genauer auf Lactonbildung geprüft worden. *Fischer* gibt insbesondere an, dass die Säure leicht ein Lacton bildet; dieses ist aber in reiner Form nicht isoliert worden.

Kürzlich ist von *W. Bosshard*⁴⁾ eine verbesserte Methode zur Herstellung von *d*-Talonsäure beschrieben worden, die auf der Isolierung als Kaliumsalz beruht. Es ist auf diesem Wege leicht möglich,

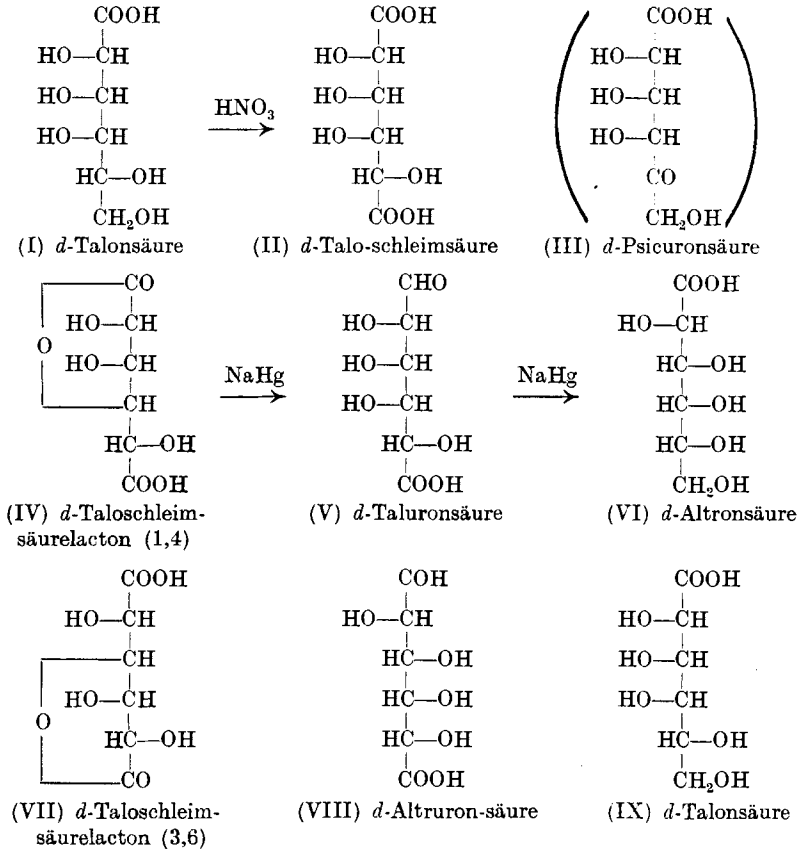
¹⁾ Helv. 17, 996 (1934).

²⁾ *E. Fischer*, B. 24, 3622 (1891).

³⁾ *Levene, Jacobs*, B. 43, 3145 (1910); *Th. Posternak*, Helv. 18, 1283 (1935).

⁴⁾ *W. Bosshard*, Helv. 18, 482 (1935).

sich grössere Mengen der Säure zu bereiten. Dadurch ist auch die zugehörige Dicarbonsäure (II) zu einem relativ leicht zugänglichen Körper geworden. Sie entsteht aus (I) bei der üblichen Oxydation mit Salpetersäure neben geringen Mengen reduzierender Säuren (vielleicht besonders *d*-Psicuronsäure (III)).



Die, wie die genannten Autoren angeben, über das Calciumsalz isolierte Säure (II) zeigt grosse Neigung zur Lactonbildung. Von den verschiedenen, theoretisch möglichen Lactonen konnten zwei in kristallisierter Form isoliert werden. Eines ist besonders leicht erhältlich, schmilzt bei ca. 185° korr. und dreht in wässriger Lösung stark links. Es soll daher der Kürze halber Links-lacton genannt werden. Das zweite, etwas schwerer fassbare, wurde als Hydrat vom Smp. ca. 66—70° (unter Wiedererstarren) erhalten. Es dreht rechts und soll zunächst als Rechts-lacton bezeichnet werden. Durch Titration wurde festgestellt, dass nur eine Carboxylgruppe frei ist¹).

¹) Vgl. ein analoges Monolacton-hydrat der *d*-Zuckersäure, Reichstein, Grüssner, Oppenauer, Helv. 16, 1032 (1933).

Beide Lactone geben nach langem Stehen in wässriger Lösung schliesslich dieselbe Enddrehung wie Taloschleimsäure. Aus der Lösung lassen sich alle drei Körper wieder isolieren und daher gegenseitig ineinander umwandeln. Nachfolgende Skizze gibt den ungefähren Verlauf der Drehungsänderung.

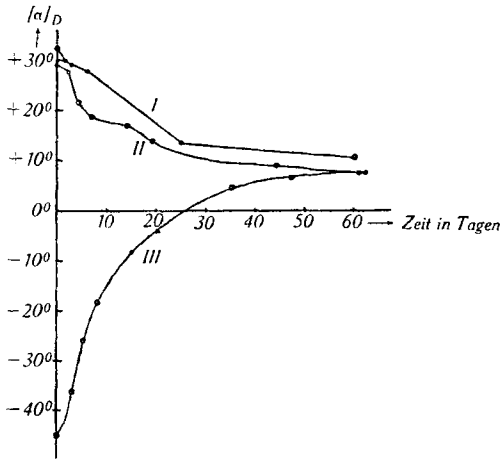


Fig. 1.

- I Rechtslacton-hydrat.
- II Freie Säure.
- III Linkslacton (auf Monohydrat berechnet).

(Es handelt sich nur um eine ungefähre Messreihe, da nicht im Thermostaten, sondern bei Zimmertemperatur gemessen wurde, die von ca. 14° bis 24° schwankte.)

Aus der sehr langsamen Drehungsänderung darf man schliessen, dass es sich in beiden Fällen um γ -Lactone handelt. Es lag daher nahe, zu vermuten, dass dem Linkslacton die Formel (IV), dem Rechtslacton die Formel (VII) zukommt. Dies konnte durch Reduktion sichergestellt werden.

Das Linkslacton (IV) gab bei der Reduktion mit Amalgam über die Zwischenstufe einer reduzierenden Säure (es muss sich nach dem folgenden um d -Taluronsäure (V) handeln) eine Monocarbonsäure, die als Calciumsalz isoliert wurde und die mit d -Altronsäure identisch war.

Das Rechtslacton (VII) gab analog über die nicht isolierte Zwischenstufe der d -Altruronsäure (VIII) eine Monocarbonsäure, die sich als Kaliumsalz isolieren liess und die mit d -Talonsäure (IX) identisch war.

Da bei der Reduktion mit Amalgam bekanntlich nur die lactonisierten Carboxylgruppen der Reduktion anheimfallen, so dürfte die Konstitution der beiden Körper im erwähnten Sinne bewiesen sein.

Präparativ lassen sich die erhaltenen Resultate in zwei Richtungen auswerten: Erstens ist ein neuer Weg zur Bereitung von d -Altronsäure eröffnet¹⁾. Zweitens sind zwei neue Aldoheuron-

¹⁾ d -Altronsäure kann bisher in folgender Weise hergestellt werden: Aus d -Ribose durch Cyanhydrinreaktion. Durch Walden'sche Umkehrung besonders über die Neolactose. Aus d -Tagaturonsäure durch Reduktion neben l -Galactonsäure.

säuren (V) und (VIII) für die Synthese zugänglich geworden. Über Versuche zu deren Gewinnung soll nächstens berichtet werden¹⁾.

Die hier bei der Taloschleimsäure durchgeführte Reaktionsfolge ist, soweit wir übersehen können, der einzige Fall aus der Zuckereihe, wo bei einer Dicarbonsäure wahlweise entweder das eine oder das andere Ende der Reduktion zugänglich gemacht werden kann. Der einzige andere Fall aus der C₆-Reihe, wo eine Dicarbonsäure die hierfür nötige Asymmetrie besitzt, wäre die Zuckersäure; sie gab bei der Reduktion über das Lacton bisher aber nur *l*-Gulonsäure, nie *d*-Gluconsäure. Alle anderen Dicarbonsäuren sind soweit symmetrisch, dass sie jeweils dasselbe Lacton (und mithin auch dasselbe Reduktionsprodukt) liefern, gleichgültig welche Carboxylgruppe reagiert²⁾.

Experimenteller Teil.

d-Talo-schleimsäure.

d-Talonsäure wurde genau nach den Angaben von *W. Bosshard*³⁾ hergestellt mit dem einzigen Unterschied, dass die Hauptmenge unveränderter *d*-Galactonsäure als krystallisiertes Bariumsalz und erst die Reste als Cadmiumsalz entfernt wurden. Diese Art der Aufarbeitung ist für grössere Ansätze vorteilhafter und passt sich gut dem dort beschriebenen Arbeitsgang ein.

124 g *d*-Talonsäure, stark Lacton-haltig (aus reinem Kaliumsalz) wurden in 310 cm³ Salpetersäure (D = 1,15) gelöst und in zwei Portionen zuerst 3 Stunden auf 75°, dann 4—5 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Die Entwicklung nitroser Gase hatte dann fast völlig aufgehört. Die Lösungen wurden im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft und zur Vertreibung von Salpetersäureresten noch zweimal mit Wasser versetzt und im Vakuum eingedampft. Der fast farblose Syrup wurde in 3 Liter Wasser gelöst und mit 1200 g reinem Calciumcarbonat 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das ungelöste Calciumcarbonat wurde abgenutscht und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. (Es erwies sich als frei von Zuckersäuren.) Die über eine Spur gewaschener Kohle klarfiltrierte Lösung war fast neutral auf Lakmus. Sie wurde mit gesättigtem reinem Kalkwasser bis zur leicht alkalischen Reaktion auf Lakmus versetzt und die ausfallenden Calciumsalze nach einigen Stunden durch Abnutschen gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wurde im Vakuum stark eingeengt, die nach längerem Stehen ausfallenden Calciumsalze abgenutscht und gewaschen. Die Mutterlauge, welche wieder saure Reaktion zeigte, wurde wieder mit Kalkwasser behandelt usw. bis keine weiteren Calciumsalze mehr auskrystallisierten. Es wurde schliesslich eine Mutterlauge erhalten, die auch nach Einengen auf ein kleines Volumen nicht mehr sauer wurde, keine unlöslichen Calciumsalze mehr abschied und starkes Reduktionsvermögen gegen *Fehling*

¹⁾ Nachdem die „Alloschleimsäure“ von *Fischer*, B. **24**, 2136, 2683 (1891) von *Th. Posternak*, Helv. **18**, 1283 (1935) als *d,l*-Taloschleimsäure erkannt wurde, muss die von *Niemann, Karjala* und *Link*, Biol. Ch. **104**, 189 (1934) daraus durch Reduktion erhaltene krystallisierte Säure, die als „*d,l*-Alluronsäure“ bezeichnet wurde, in Wirklichkeit die Racemform einer der beiden genannten Aldohexuronsäuren (V) oder (VIII) darstellen.

²⁾ Von optischen Isomeren natürlich abgesehen (wie *d*- und *l*-Schleimsäure-lacton, die aber kaum greifbar sein dürften).

³⁾ *W. Bosshard*, Helv. **18**, 482 (1935).

sche Lösung zeigte. Sie enthält vermutlich *d*-Psicuronsäure und wurde noch nicht aufgearbeitet.

Die vereinigten Calciumsalze, welche *Fehling'sche* Lösung nicht reduzierten, wurden in heissem destillierten Wasser suspendiert und mit wässriger Oxalsäure in der Siedehitze genau zerlegt. Die von Calciumoxalat durch Filtration befreite Lösung (sie war frei von Calciumion und Oxalation) wurde im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft, der sofort krystallisierte. Nach Zusatz von Aceton vermehrte sich die Fällung stark. Es wurde soviel Aceton zugegeben, bis auf weiteren Zusatz nichts mehr ausfiel, abgenutscht und mit Aceton gewaschen. Ausbeute 16,5 g Talo-schleimsäure Smp. 155—158° korr. Das Produkt war bereits sehr rein. Für die Drehungsmessung wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert (Einengen im Vakuum).

45,5 mg Subst. zu 2,532 cm³ in Wasser gelöst ($c = 1,8$).

Zeit	$[\alpha]_D$	
Nach 8 Minuten	+ 29°	Die Temperatur betrug anfangs 14°, am Schluss 24°.
„ 2,3 Tagen	+ 27,8	
„ 4,3 „	+ 21,6	
„ 7 „	+ 18,8	
„ 14 „	+ 16,7	
„ 19 „	+ 13,9	
„ 44 „	+ 8,9	
„ 61 „	+ 6,7	

Links-lacton (IV) und Rechts-lacton (VII).

Die Aceton-Mutterlaugen wurden im Vakuum zum Syrup gedampft und dieser durch Erwärmen im Vakuum auf 80° von Wasserresten befreit. Nach kurzem Anreiben bei Zimmertemperatur trat Krystallisation ein. Es wurde mit wenig Aceton leicht verflüssigt und nach mehrstündigem Stehen abgenutscht und mit Aceton gewaschen. Rein weisse Krystalle, Smp. 188° korr. (Zers.). Die Mutterlauge gab nach dem Eindampfen im Vakuum und nochmaligem kurzem Trocknen noch eine kleine Menge desselben Körpers, insgesamt 20 g Links-lacton.

Die Mutterlaugen wurden wieder im Vakuum zum Syrup gedampft, der noch ca. 40 g wog. Nach Verflüssigung mit wenig Aceton wurde ca. 500 cm³ reiner Essigester zugesetzt und zur Entfernung von Acetonresten im Vakuum bei 40° Badtemperatur ca. 100 cm³ weggedampft. Von geringen Mengen unlöslicher Anteile wurde abfiltriert. Eine kleine Menge der Essigesterlösung wurde im Vakuum zum Syrup gedampft und dieser nach öfterem Anhauchen durchgekrazt, wobei bald Krystallisation eintrat. Die Hauptmenge der Essigesterlösung wurde vorsichtig unter Schütteln mit Wasser versetzt, insgesamt mit 5 cm³, die sich anfangs klar lösten. Beim Animpfen trat bald Krystallisation ein, die durch Reiben beschleunigt wurde. Nach ca. ½ Stunde war die ganze Wassermenge zugesetzt

und der Inhalt zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Es wurde abgenutzt, mit Essigester, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 11,5 g Rechts-lacton, Smp. nicht ganz scharf ca. 66—70°, wobei oft keine klare Schmelze resultiert, da sich manchmal schon während des Schmelzens oder kurz danach wieder Krystalle (Nadeln) bilden, die rasch zunehmen und bei weiterem Erhitzen ca. bei 133° korr. schmelzen.

Die Mutterlaugen vom Rechts-lacton wurden von Essigester im Vakuum befreit und der verbleibende Syrup vereinigt mit den oben erwähnten, in Essigester unlöslichen Anteilen, 30 Minuten mit 20 cm³ Wasser auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und hierauf im Vakuum wieder eingedampft. Wasserzusatz und Eindampfen im Vakuum wurden zur Entfernung von Essigsäureresten noch zweimal wiederholt. Nach dieser Behandlung konnten wiederum 18,5 g Links-lacton isoliert werden. Es verblieben 10 g Syrup, die nur sehr langsam krystallisierten.

Links-lacton. Totalausbeute 38,5 g. Zur Reinigung für die Analyse wurde ein Teil in wenig Wasser gelöst, im Vakuum zum Syrup eingengt und dieser mit Aceton verflüssigt. Aus der klaren Lösung schieden sich harte, teils stark glänzende Körner aus. Auch aus Dioxan oder viel heissem Aceton (Einengen) lässt sich die Substanz sehr gut krystallisieren. Smp. 187—189° korr. unter Zersetzung. Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 70° und 0,2 mm getrocknet.

3,609; 6,300 mg Subst. gaben 4,94; 8,70 mg CO₂ und 1,36; 2,40 mg H₂O
20,58 mg Subst. verbr. bei 0° 5,12 cm³ 0,02-n. NaOH und bei 100° 10,47 cm³ 0,02-n. NaOH.

C₈H₈O₇ Ber. C 37,49 H 4,20% Äquiv. einbasisch 192 zweibasisch 96
Gef. „ 37,35; 37,66 „ 4,22; 4,26% „ „ 201 „ 98,2

22 mg zu 1,01 cm³ in Wasser gelöst (*c* = 2,18 auf Lacton, resp.

c = 2,38 auf Dicarbonsäure ber.).

Zeit	$[\alpha]_D$ (auf Lacton berechnet)	$[\alpha]_D$ (auf Dicarbonsäure berechnet)
nach 3 Minuten	- 49,1°	- 45°
„ 2 Stunden	- 48,2	- 44,1
„ 3 Tagen	- 36,7	- 33,6
„ 5 ..	- 28,0	- 25,6
„ 8 ..	- 20,2	- 18,5
„ 15 ..	- 9,2	- 8,4
„ 20 ..	- 4,6	- 4,2
„ 35 ..	+ 4,6	+ 4,2
„ 47 ..	+ 6,9	+ 6,3
„ 62 ..	+ 8,0	+ 7,3

Die Temperatur betrug am Anfang 14°, am Schluss 24°.

Rechts-lacton. Zur Analyse wurde eine Probe aus viel Essigester durch Einengen umkrystallisiert. Es wurden Büschel flacher

Nadeln erhalten, die 1 Stunde bei 40° und 0,2 mm getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt blieb fast unverändert.

5,569 mg Subst. gaben 7,005 mg CO₂ und 2,34 mg H₂O
 10,245 mg Subst. verbr. bei 0° 2,20 cm³ 0,02-n. NaOH
 und bei 100° 4,29 cm³ 0,02-n. NaOH
 C₆H₈O₇ · H₂O Ber. C 34,27 H 4,79% Äquiv. einbasisch 210 zweibasisch 105.
 Gef. „ 34,31 „ 4,70% „ „ 233 „ 119.
 57 mg Subst. zu 2,532 cm³ in Wasser gelöst (c = 2,25).

Zeit	[α] _D
Nach 5 Minuten	+32,5°
„ 45 „	+32,5
„ 18 Stunden	+29,8
„ 3 Tagen	+29,3
„ 6 „	+28,0
„ 25 „	+13,3
„ 60 „	+10,6

Temperatur anfangs 23° am Schluss 20°.

Lactonisierung der Taloschleimsäure.

5 g krystallisierte *d*-Taloschleimsäure wurden in 40 cm³ destilliertem Wasser 40 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und hierauf im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach Zusatz von viel Aceton wurden 1,8 g unveränderte *d*-Taloschleimsäure zurückgewonnen. Die Mutterlauge gab bei der ersten Trennung (wie oben) 1,1 g reines Links-lacton und 0,5 g krystallisiertes Rechts-lacton. Der verbleibende Syrup wurde nicht weiter verarbeitet.

Reduktion des Links-lactons zu d-Altronsäure.

In einem ½ Liter fassenden, dickwandigen Pyrexkolben mit sehr energisch wirkendem Glasrührer wurden 5 g Links-lacton in 45 cm³ Wasser eingetragen. Nachdem die Temperatur durch Aussenkühlung auf -2° gebracht war, wurden 120 g grob gepulvertes, 2½-proz. Natriumamalgam (frisch bereitet, rein) eingeworfen. Durch Zutropfen von 20-proz. Schwefelsäure wurde die Acidität so geregelt, dass die Tüpfelprobe auf Kongopapier stets eben Graufärbung hervorrief. Die Innentemperatur betrug anfangs +2° und wurde innerhalb 20 Minuten auf 8° steigen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte die Lösung den maximalen Reduktionswert gegen *Fehling'sche* Lösung, der einer ca. 3-proz. Glucoselösung entsprach. Von jetzt an wurde die Reaktion möglichst genau am Neutralpunkt gehalten (Lakmus) und anfangs alle 15 Minuten je 20 g frisches Amalgam zugegeben. Nach zwei Stunden wurde nur noch alle 30—60 Minuten mit Amalgam versetzt und die Reaktion leicht alkalisch gehalten (Lakmus leicht blau, Phenolphthalein nicht rot). Nach 8 Stunden entsprach die Reduktionskraft nur noch einer Lösung von 0,1% Glucose. Es wurde

in eine Flasche übergossen, 50 g frisches Amalgam zugefügt und (offen) 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung reagierte jetzt stark alkalisch und zeigte kein Reduktionsvermögen mehr gegen *Fehling'sche* Lösung. Es wurde vom Quecksilber abgetrennt, mit Schwefelsäure bis zur lakmussauren (nicht kongosauren) Reaktion versetzt und im Vakuum auf 80 cm³ eingeeengt. Hierauf wurde starke Schwefelsäure bis zur reinblauen Reaktion auf Kongo zugegeben und unter Schütteln mit ½ Liter absolutem Alkohol versetzt. Das ausfallende Natriumsulfat wurde abgenutscht und mit Alkohol gewaschen; es erwies sich als frei von organischer Substanz. Die alkoholische Lösung, die fast frei von Schwefelsäure war, wurde nach Zusatz von Wasser im Vakuum von Alkohol vollständig befreit und der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser mit feuchtem, frisch ans Bariumhydroxyd mit Kohlendioxyd ausgefälltem Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion auf Kongo erwärmt. Dann wurde solange reines Barytwasser zugegeben, bis die Lösung auch nach 10 Minuten langem Erwärmen noch auf Phenolphthalein alkalisch reagierte. Durch Einleiten von Kohlendioxyd wurde der Überschuss an Baryt, sowie basisches Salz zerstört, der Niederschlag heiss abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen. Die klare Lösung wurde im Vakuum auf ein kleines Volum eingeeengt und zur Vervollständigung der Abscheidung von taloschleimsaurem Barium 12 Stunden stehengelassen. Die entstandene Fällung wurde durch Filtration entfernt und die klare Lösung in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure genau soweit zerlegt, dass eben noch eine nachweisbare Spur Barium-ion darin enthalten war. Das Bariumsulfat wurde über eine Spur Kohle abfiltriert und die klare Lösung zur Überführung ins Calciumsalz eine Stunde lang mit reinem, gefälltem Calciumcarbonat auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der Carbonat-überschuss wurde durch Filtration entfernt und die Lösung im Vakuum zum dünnen Syrup eingeeengt. Nach Animpfen mit einer Spur *d*-altronsaurem Calcium erstarrte dieser bald zu einem Brei von Krystallen. Nach 12-stündigem Stehen wurde abgenutscht, zweimal mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet. Ausbeute 2,9 g Salz entspr. 40,1% der Theorie. Zur Drehungsmessung wurde einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert.

72,7 mg Salz zu 2,532 cm³ in n. Salzsäure gelöst ($c = 2,871$.)

Zeit	$[\alpha]_D^{21}$
Nach 10 Minuten	+ 14,6 ⁰
„ 18 „	+ 16,3
„ 30 „	+ 19,8
„ 45 „	+ 22,3
„ 3 Stunden	+ 24,3 (konst.)

Enddrehung auf Lacton umgerechnet ergibt $+37,05^{\circ}$, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Levene* und *Jacobs*¹⁾, die $+35,14^{\circ}$ fanden. Zur Sicherheit wurde noch eine Probe *d*-altronsaures Calcium, aus *d*-Ribose gewonnen, unter denselben Bedingungen gemessen.

73,8 mg Subst. zu 2,532 cm³ in n. Salzsäure ($c = 2,914$).

Zeit	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$
Nach 10 Minuten	+ 14,1 ⁰
„ 17 „	+ 16,1
„ 45 „	+ 22,3
„ 2¾ Stunden	+ 24,7 (konst.)
„ 5 „	+ 24,7

Die Enddrehung auf Lacton berechnet ergibt $+37,41^{\circ}$.

Reduktion des Rechts-lactons zu d-Talonsäure.

1,8 g Rechts-lacton wurden genau analog wie das Links-lacton reduziert. Die Lösung erreichte dabei zwischendurch eine maximale Reduktionskraft gegen *Fehling'sche* Lösung, die einer 2,2-proz. Glucoselösung entsprach. Die Aufarbeitung bis zur Entfernung der unveränderten Talo-schleimsäure als Bariumsalz geschah ebenfalls gleich. Nach genauer Entfernung des Barium-ions mit Schwefelsäure wurde mit reiner Kalilauge zu 95% neutralisiert und im Vakuum zum dünnen Syrup gedampft. In diesen wurde tropfenweise soviel Methanol eingerührt, dass eben noch keine bleibende Fällung entstand. Nach Animpfen mit einer Spur *d*-talonsaurem Kalium trat bald reichliche Krystallisation ein. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgenutscht, mit 60-proz., dann mit reinem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus den Mutterlaugen wurde nach Einengen usw. noch eine weitere Menge gewonnen. Insgesamt 0,8 g = 36,3% der Theorie. Das Produkt war sofort rein. Smp. 169° korr., Mischprobe ebenso. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 3,0^{\circ}$ ($c = 2,36$ in Wasser).

Die Analysen wurden von *H. Gysel* ausgeführt.

Eidg. Techn. Hochschule Zürich,
Laboratorium für organische Chemie.

¹⁾ *Levene, Jacobs*, B. **43**, 3141 (1910).