

Nebenprodukte (wahrscheinlich Aceton-Kondensationsprodukte) entfernt werden, welche die glatte Krystallisierbarkeit der leicht löslichen Verbindung stören.

Methoxyhaltiges Nebenprodukt.

Das im Vorlauf enthaltene Nebenprodukt krystallisierte, wie oben erwähnt, bereits bei der Destillation. Zur Reinigung wurde aus absolutem Äther durch Einengen krystallisiert. Smp. 132° nach Sintern bei 128°. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert, bei ca. 85° Blocktemperatur. $[\alpha]_D^{18} = -43,04^\circ$ ($c = 1,719$ in Aceton).

4,217 mg Subst. gaben 8,625 CO ₂ und 2,80 H ₂ O
2,538 mg Subst. gaben 2,880 mg AgJ (<i>Zeisel</i>)
C ₁₀ H ₁₆ O ₅ Ber. C 55,53 H 7,48 - OCH ₃ 14,35%
Gef. „ 55,78 „ 7,65 „ 14,99%

Der Körper reduziert *Fehling'sche* Lösung nach saurer Hydrolyse.

Die Analysen wurden von *H. Gysel* ausgeführt.

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

121. Krystallisierte Aceton-*d*-threose und eine einfache Methode zur Herstellung von *d*- und *l*-Threose

von Marguerite Steiger und T. Reichstein.

(11. VIII. 36.)

Für die Herstellung von Threose kommen bisher die folgenden Reaktionen in Betracht: Abbau von Xylonsäure (oder Lyxonsäure) nach *Ruff*¹⁾, Abbau der Xylose (oder Lyxose) nach *Wohl*²⁾, Abbau der Xylose über das Diacetyl-xylal³⁾; auf dem letzteren Wege ist die *d*-Threose zum ersten Mal krystallisiert erhalten worden. Alle drei Methoden sind jedoch mühsam und unergiebig. In letzter Zeit sind vielfach die neueren Abbaumethoden mit Bleitetraacetat nach *Crieger*⁴⁾ oder mit Perjodsäure nach *Malaprade*⁵⁾ mit viel Erfolg für die Bereitung kurzkettiger Zucker benützt worden. Es gelingt nun, diese Oxydationsmittel auch für eine relativ bequeme Herstellung von Threose und zwar sowohl für die *l*- wie für die *d*-Form zu verwenden und zwar ausgehend vom Monobenzal-arabit⁶⁾, dem nach

¹⁾ *Ruff* und *Kohn*, B. **34**, 1370 (1901).

²⁾ *Maquenne*, Ann. Chim. [7] **24**, 404 (1901); für die *l*-Form *V. Deulofeu*, Soc. **1929**, 2458.

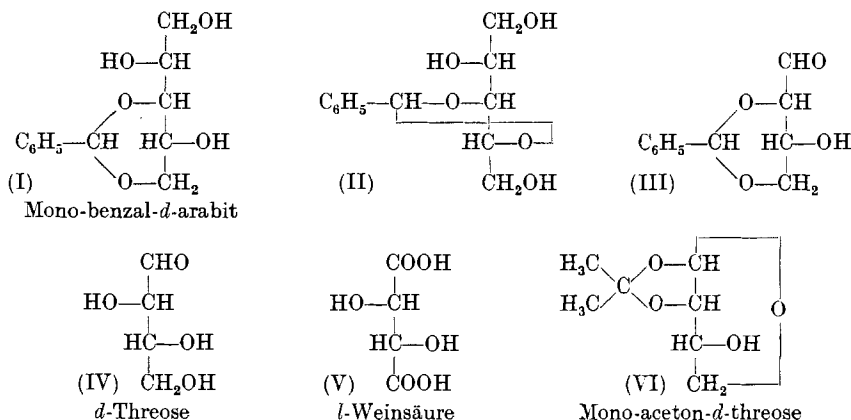
³⁾ *W. Freudenberg*, B. **65**, 168 (1932).

⁵⁾ Bl. [5] **1**, 833 (1934).

⁴⁾ A. **495**, 211 (1932).

⁶⁾ *E. Fischer*, B. **27**, 1535 (1894).

den folgenden Ausführungen die Konstitution (I) oder (II) zukommen muss. Auf die definitive Entscheidung zwischen beiden wurde verzichtet und die Reaktion willkürlich entsprechend (I) formuliert und zwar für die *d*-Form.



Behandelt man Monobenzal-arabit (I) mit einem Mol Bleitetracetat in Eisessig, so wird nach kurzer Zeit das Oxydationsmittel verbraucht, und es lässt sich ein neutrales, syrupöses Oxydationsprodukt (III) isolieren, das nicht weiter untersucht wurde, das aber eine Monobenzal-*d*-threose darstellen muss. Nach Abspaltung des Benzaldehyds mit wässriger Essigsäure wird in guter Ausbeute *d*-Threose erhalten, die sich besonders schön als gut kristallisierte Aceton-Verbindung abscheiden liess, der kaum eine andere Formel als (VI) zukommen kann. Die Aceton-threose soll für die Herstellung partiell methylierter Threonsäuren verwendet werden.

Die ganze Form des Abbaus entspricht vollständig der von *L. v. Vargha*¹⁾ durchgeführten Reaktionsfolge beim Monobenzal-sorbit, der zu Xylose führt. Der Nachweis, dass es sich bei dem erhaltenen Zucker wirklich um *d*-Threose handelt, wurde durch Oxydation mit Salpetersäure²⁾ zu *l*-Weinsäure erbracht, die in fast quantitativer Ausbeute und gut kristallisiert erhalten wurde.

Experimenteller Teil.

11 g Monobenzal-arabit (Smp. 152° korr.) wurden in 110 cm³ reinstem Eisessig suspendiert und nach Zusatz von 24,5 g grobkristallinem Bleitetracetat 1½ Stunden auf der Maschine geschüttelt. Am Anfang tritt Erwärmung ein und nach der angegebenen Zeit waren alle Krystalle verschwunden. Die Lösung wurde im Vakuum zum Syrup eingedampft, dieser mit 50 cm³ Eiswasser aufgenommen und mit 150 cm³ Essigester, dann nochmals mit 80 cm³

¹⁾ B. 68, 18 (1935).

²⁾ E. Fischer, B. 23, 2611 (1890); vergl. ferner *Hirst* und Mitarb., Soc. 1933, 1270.

desselben Lösungsmittels ausgeschüttelt. Die Essiggesterauszüge wurden zweimal mit wenig Eiswasser, dann mit kleinen Portionen kalter Sodalösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion derselben und zuletzt noch einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Sulfat wurde im Vakuum zum Syrup eingedampft. Ausbeute 10,5 g farbloser Syrup. Dieser wurde mit 200 cm³ 10-proz. Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und hierauf im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 30 cm³ Wasser aufgenommen und zur Reinigung zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht wurde über einer Spur gewaschener Kohle filtriert und zusammen mit 20 g Glasperlen in eine tarierte, ½ Liter fassende Glasstöpselflasche gespült. Nach gehörigem Trocknen im Hochvakuum bei 40° blieben an den Glasperlen 5,7 g Zuckersyrup (Ausbeute 95% Rohprodukt).

Nach Zusatz von 25 g wasserfreiem Kupfersulfat, 240 cm³ Aceton und 0,4 cm³ konzentrierter Schwefelsäure wurde 48 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Filtration wurde 5 g gepulvertes Kaliumcarbonat zugesetzt und 2 Stunden geschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde mit wenig Pottasche (ca. 0,2 g) versetzt und durch Destillation von Aceton befreit, zuletzt im Vakuum. Der Rückstand wurde mit reichlich Äther aufgenommen und zweimal mit wenig 30-proz. wässriger Pottaschelösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand, der bald erstarrte, im Hochvakuum destilliert (Wurstkolben). Unter 0,8 mm Druck und bei 95° destillierte praktisch alles über, Ausbeute 5,2 g Rohprodukt. Zur Reinigung wurde aus Äther, die Mutterlaugen aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Es wurden 3 g farblose Nadeln vom Smp. 84° erhalten. $[\alpha]_D^{25} = -15,27^\circ$ ($c = 2,292$ in Aceton). Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert bei 0,07 mm und ca. 80° Blocktemperatur.

4,891 mg Subst. gaben 9,42 mg CO₂ und 3,40 H₂O

C₇H₁₂O₄ Ber. C 52,50 H 7,49%

Gef. „ 52,52 „ 7,78%

Der Körper reduziert *Fehling'sche* Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

Spaltung der Acetonverbindung: 2 g Aceton-*d*-threose wurden in 20 cm³ 10-proz. Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und die Lösung hierauf im Vakuum zur Trockne gedampft. Zur Entfernung der letzten Reste Essigsäure wurde nach Zugabe von kleinen Mengen Wasser mehrmals im Vakuum über Natronkalk eingedampft, wodurch eine farblose glasige Masse erhalten wurde.

Oxydation zu *l*-Weinsäure. Die *d*-Threose aus 2 g krystallisierter Acetonverbindung wurde in 8 g Salpetersäure (Dichte 1,2) gelöst und 50 Stunden im Wasserbad von 50° erwärmt. Die Ent-

wicklung nitroser Gase war dann noch nicht ganz beendet. Dann wurde im Vakuum eingedampft und dies nach jeweiligem Wasserzusatz noch mehrmals wiederholt. Der krystallisierte Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 5 g Bleiacetat in 25 cm³ Wasser versetzt. Das ausgefallene Bleisalz wurde abgenutscht, mit heissem Wasser dreimal gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 4,8 g. Diese wurden in 50 cm³ siedendem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Filtration wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Erhalten wurden 1,7 g Rückstand, der vollständig krystallisierte. Ein Teil wurde aus Dioxan umkrystallisiert. Smp. 169° korr. Ein weiterer Teil wurde zur Bestimmung der Drehung ins saure Kaliumsalz übergeführt. 0,5 g der Säure wurden in wenig Wasser gelöst und mit einem geringen Überschuss an Kaliumacetat versetzt. Das Kaliumsalz begann sich bald auszuschcheiden. Nach Zusatz desselben Volums Alkohol wurde abgenutscht und einmal aus Wasser unter Alkoholzusatz umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g.

Zur Bestimmung der Drehung wurden 74,0 mg Kaliumsalz mit 2-proz. wässriger Kalilauge zu 2,526 cm³ gelöst ($c = 2,925$); $\alpha_D^{22} = -0,96^\circ$, also $[\alpha]_D^{22} = -32,82^\circ$.

Zum Vergleich wurde das saure Kaliumsalz der *d*-Weinsäure unter denselben Bedingungen gemessen. 73,5 mg *d*-Salz wie oben zu 2,526 cm³ gelöst ergaben $\alpha_D^{22} = +0,97$, also $[\alpha]_D^{22} = +33,41^\circ$.

Die Analyse wurde von Herrn *H. Gysel* durchgeführt.

Laboratorium für organische Chemie E. T. H. Zürich.

122. Carotinoide aus Purpurbakterien III¹⁾

von P. Karrer und U. Solmssen.

(25. VIII. 36.)

A. Einfluss der Züchtungsbedingungen für die Bakterien auf deren Carotinoidgehalt.

Wie früher haben wir auch jetzt wieder hauptsächlich mit den von Hr. Dr. *Gaffron* (Berlin) freundlichst zur Verfügung gestellten *Rhodovibrio*-Kulturen, Stamm Z., gearbeitet. Die Zusammensetzung der Nährflüssigkeit entsprach der früher²⁾ angegebenen, enthielt demnach als Kohlenstoff- und Stickstoff-Quelle Äpfelsäure und Asparagin. Kulturversuche auf anorganischem Nährboden (NaHCO₃, NH₄Cl, Na₂S₂O₃, MgCO₃, KH₂PO₄ und NaHS) führten zu viel langsamerem Wachstum der Bakterien-

¹⁾ II. Mitteilung Helv. **19**, 3 (1936).

²⁾ Helv. **18**, 1311—1312 (1935).