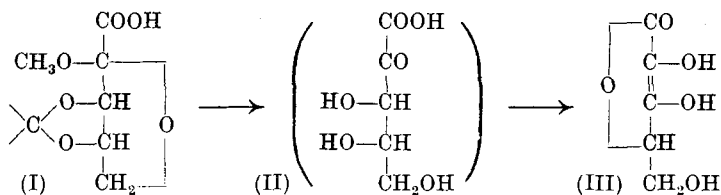


12. Synthese der *d*-Xylosensäure

von R. Prince und T. Reichstein¹⁾.

(2. XI. 36)

Am Beispiel der *l*-Ribosensäure (II) ist früher²⁾ auf indirektem Wege gezeigt worden, dass dieser Körper wahrscheinlich recht wenig stabil ist und sich bei saurer Reaktion sehr leicht in *l*-Erythroascorbinsäure (III) umlagert. Aus dem Aceton-methyl-lactolid (I) konnte durch saure Hydrolyse überhaupt keine freie Osonsäure (II), sondern nur direkt (III) erhalten werden. Wir konnten uns inzwischen durch etwas genauere Verfolgung der Reaktion unter milden Bedingungen davon überzeugen, dass tatsächlich der Übergang (II) → (III) mindestens ebenso rasch oder rascher verlaufen muss als die Spaltung von (I) → (II). Bei vorsichtiger saurer Hydrolyse von (I) ist



immer, sobald nur geringes Reduktionsvermögen gegen *Fehling'sche* Lösung eintritt, bereits auch schon Reduktionswirkung gegen saure Jodlösung vorhanden, die für (III) charakteristisch ist. Es wurde auch schon früher die Vermutung geäußert, dass dies Verhalten wahrscheinlich für Pentosensäuren überhaupt charakteristisch ist, dass diese mithin recht labile Gebilde darstellen, was um so bemerkenswerter ist, als die bisher bekannten Hexosensäuren, die sich von (II) also prinzipiell nur um eine um —CHOH längere Kette unterscheiden, recht beständig sind und eine analoge Umlagerung erst unter ziemlich drastischen Bedingungen eingehen³⁾.

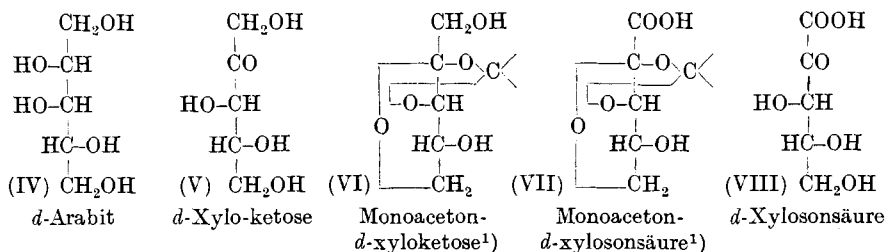
Zur Sicherstellung dieser Ergebnisse wäre es jedoch erwünscht gewesen, eine Pentosensäure wenigstens einmal in möglichst reiner Form zu isolieren, um zu sehen, wie weit ein solcher Körper überhaupt beständig ist.

Dies konnte bis zu einem gewissen Grade auf folgendem Wege erreicht werden, ohne dass es allerdings gelungen wäre, die Pentosensäure kristallisiert zu fassen:

¹⁾ Vgl. Diss. R. Prince, die demnächst erscheint.

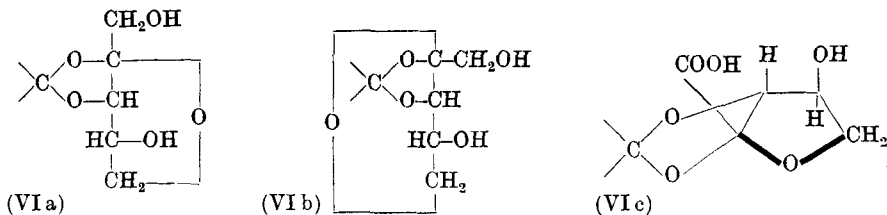
²⁾ Helv. 17, 1003 (1934).

³⁾ Helv. 17, 311 (1934).



Als Ausgangsmaterial wählten wir die *d*-Xyloketose (V)²⁾, die unlängst von *Schmidt* und *Treiber*³⁾ aus *d*-Xylose nach dem Pyridinverfahren hergestellt wurde. Zur Herstellung grösserer Mengen ist es jedoch viel bequemer, sie aus *d*-Arabit (IV) durch oxydative Gärung zu bereiten⁴⁾. Das so erhaltene Rohprodukt war rein genug zur Weiterverarbeitung und musste nicht der Reinigung über das Brom-phenylhydrazon unterzogen werden. Durch Acetonierung von

¹⁾ Die Formulierung der an der Carbonylgruppe angreifenden Aceton-reste wird sterisch häufig einfacher geschrieben, nämlich entsprechend Formel (VIa), was aber falsch sein dürfte.



Für die *Fischer*'sche Projektion gibt nur die oben angewandte Schreibweise mit scheinbarer *trans*-Verknüpfung ein vernünftiges, spannungsfreies Raummodell (VIc) mit *cis*-Bindung der zwei Fünf-ringe, wie man leicht durch doppelte Vertauschung feststellen kann, wodurch eine Projektion auf den wirklichen O-haltigen Ring erhalten wird (VIb). Bei der *Fischer*'schen Projektion ist dagegen die C-Kette als Bezugssystem gewählt. Die scheinbar richtige Formel VIa würde eine viel weniger wahrscheinliche Raumformel, mit *trans*-verknüpften Fünfringen, ergeben. In diesem Sinne sind auch die Formeln der Diaceton-sorbose usw. (*Reichstein, Grüssner, Helv. 17, 311, (1934)*) zu ändern.

²⁾ *Levene* und *Tipson* nennen den Zucker in ihrer letzten Publikation (*J. biol. Chem. 115, 731 (1936)*) Xylulose, entsprechend einem verschiedentlich, aber nicht immer konsequent benützten Nomenklaturprinzip. Sie werfen dem einen von uns vor, ihn fälschlicherweise als Arabinulose bezeichnet zu haben (*Helv. 17, 996 (1936)*). Dieser Name ist aber nicht von uns erfunden, sondern von *Bertrand* (vgl. Anm. 4) zuerst benützt worden, der den Zucker als erster bereitet, wenn auch nicht rein isoliert hat. Es geht aus historischen Gründen daher nicht an, ihn als falsch zu bezeichnen, weil er ein anderes Nomenklaturprinzip benützt als *Levene*, wenn dieses auch zweifellos viel praktischer ist.

³⁾ *B. 66, 1765 (1933)*; vgl. *Levene* und *Tipson, J. biol. Chem. 115, 731 (1936)*.

⁴⁾ *Bertrand* beschreibt die oxydative Vergärung von *l*-Arabit, die nur mit einem besonders aktiven Stamm von *Bac. Xylinum* gelang, *C. r. 126, 763 (1898)*; *Bl. [3] 19, 347 (1898)*; *A. ch. [8], 3, 209 (1904)*. Mit unserem Stamm von Sorbosebakterien wird *l*-Arabit gar nicht angegriffen, *d*-Arabit aber recht glatt zu *d*-Xyloketose oxydiert, in Übereinstimmung mit den sonst von *Bertrand* für die oxydativen Gärungen dieser Art aufgefundenen Regelmässigkeiten.

(V) wird die gut krystallisierende Monoaceton-*d*-xyloketose (VI) erhalten, die erstmals von *Levene* und *Tipson*¹⁾ beschrieben wurde, ohne genaue Angabe der Konstitution. Diese folgt daraus, dass der Körper einerseits *Fehling*'sche Lösung nicht reduziert und andererseits durch Oxydation mit alkalischem Permanganat in mässiger Ausbeute das Kaliumsalz einer Säure liefert, die noch sämtliche C-Atome des Ausgangsmaterials enthält und die somit die Formel (VII) einer 2,3-Monoaceton-*d*-xylosensäure haben muss. Auch die freie Säure (VII) krystallisiert ausgezeichnet und reduziert *Fehling*'sche Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

Diese Säure enthält zum Unterschied von (II) keine relativ schwer hydrolysierbare glucosidische Methylgruppe, sondern nur den leicht abspaltbaren Acetonrest. Sie ist ein gutes Ausgangsmaterial zur Bereitung von *d*-Xylosensäure (VIII). Bei milder Hydrolyse kann der Verlauf recht deutlich verfolgt werden. Es tritt bald Reduktionsvermögen gegen *Fehling*'sche Lösung ein, das stark ansteigt, ohne dass Substanzen gebildet werden, die Jod in saurer Lösung reduzieren. Diese Stufe entspricht also der Bildung von (VIII). Es konnten so Lösungen erhalten werden, die ein Reduktionsvermögen von 50 % einer gleich konzentrierten Glucoselösung zeigten. Erst bei längerer Einwirkung tritt dann allmählich auch Reduktionswirkung gegen saure Jodlösung ein, also die Umlagerung von (VIII) in *d*-Erythro-ascorbinsäure (den Antipoden von (III)). Diese schreitet bei wenig energischeren Bedingungen leicht weiter. Wir waren bestrebt, die Bedingungen so zu wählen, dass die Acetonabspaltung möglichst weitgehend erfolgt, ohne dass Umlagerung eintritt. Dies gelingt am besten mit wässriger Mineralsäure (ca. doppelt-normal) bei 20°. Mit Essigsäure muss erwärmt werden, damit überhaupt Hydrolyse eintritt, und dann tritt die Umlagerung schon schneller ein, da sie offenbar einen grösseren Temperaturkoeffizienten hat als die erste Stufe.

Durch Entfernung der Mineralsäure und vorsichtiges Eindampfen der hydrolysierten, aber noch nicht umgelagerten Säure (VII) im Vakuum können Syrupe erhalten werden, die nur spurenweise Jod in saurer Lösung reduzieren, diese Fähigkeit jedoch bei längerem Stehen oder kurzem Wärmen in Wasser oder Alkohol aber leicht erhalten. Eine Abscheidung in Krystallen ist zwar nicht gelungen, trotzdem dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass in den genannten Syrupen *d*-Xylosensäure reichlich enthalten ist. Durch den angegebenen Reaktionsverlauf kann die früher geäusserte Vermutung dahin präzisiert werden: Pentosensäuren²⁾ sind zwar existenzfähig,

¹⁾ J. biol. Chem. **106**, 603 (1934); C. **1935**, L. 240; J. biol. Chem. **115**, 731 (1936).

²⁾ Da es theoretisch nur zwei Paare von Pentosensäuren gibt, gilt dies für alle vier möglichen Vertreter, da es für je einen von jedem Paar gezeigt wurde.

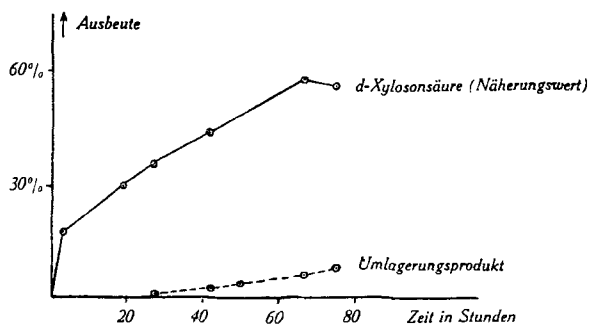
lagern sich jedoch bei saurer Reaktion bereits bei Zimmertemperatur mit merklicher Geschwindigkeit in Erythro-ascorbinsäure um.

Der enorme Unterschied in der Beständigkeit von Pentosensäuren und von Hexosensäuren macht es wahrscheinlich, dass Tetrosensäuren, die bisher nicht bekannt sind, überhaupt auch nicht existenzfähig sind und sich spontan in Oxy-tetrosäure umlagern.

Nachstehende Kurven geben den Verlauf der sauren Hydrolyse von (VII) wieder, und zwar bei 20° in 2,2-n. Salzsäure. Es handelt sich nur um orientierende Messungen, da weder im Thermostat gearbeitet, noch sehr genau titriert wurde.

Die gestrichelte Kurve gibt die Ausbeute an Erythro-ascorbinsäure in Prozent der Theorie aus dem Jodverbrauch errechnet.

Die ausgezogene Kurve gibt ein ungefähres Mass für die gebildete *d*-Xylosensäure aus dem Verbrauch an *Fehling'scher* Lösung, abzüglich der gebildeten Erythro-ascorbinsäure. Die Ordinaten wurden hier so gewählt, dass sie wenigstens grössenordnungsgemäss auch die Ausbeuten an *d*-Xylosensäure in Prozent der Theorie angeben, und zwar durch die willkürliche und sicher um einen unbekanntem Umrechnungsfaktor unrichtige Annahme, dass beide Verbindungen gleich viel *Fehling'sche* Lösung verbrauchen wie *d*-Glucose.



Experimenteller Teil.

Mono-aceton-d-xyloketose aus d-Arabit.

d-Arabinose wurde nach *Hocket* und *Hudson*¹⁾ bereitet und hierauf mit Nickel und Wasserstoff im Drehautoklaven hydriert, genau wie bei *l*-Psicose beschrieben²⁾. Der *d*-Arabit wurde aus Methanol umkrystallisiert. Ausbeute 80%. Die oxydative Vergärung desselben sowie die Aufarbeitung der Gäransätze geschah völlig analog wie bei *l*-Psicose²⁾. Aus 50 g *d*-Arabit wurden ca. 50 g rohe *d*-Xyloketose als leicht bräunlich gefärbter Syrup erhalten. Eine Probe desselben gab mit *p*-Brom-phenylhydrazin ein Derivat,

¹⁾ Am. Soc. **56**, 1632 (1934).

²⁾ Helv. **18**, 790 (1935).

das bereits roh sehr rein war und nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol den von *Levene*¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Zur Acetonierung wurden 50 g des im Hochvakuum gut getrockneten Syrups mit einem Liter Aceton, 100 g wasserfreiem Kupfersulfat und 2 cm³ konz. Schwefelsäure 48 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es wurde hierauf filtriert, der Niederschlag mit Aceton nachgewaschen und die Filtrate durch längeres Schütteln mit gepulverter Pottasche vollständig neutralisiert. Die filtrierte Lösung wurde durch Destillation von Aceton befreit und der letzte Rest im Vakuum entfernt. Der verbleibende Syrup wurde in 300 cm³ Äther gelöst und mit 10 cm³ 30-proz. Pottaschelösung kräftig geschüttelt. Die abgetrennte Pottaschelösung wurde noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten und mit Sulfat getrockneten Ätherlösungen wurden durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es wurden ca. 45 g Destillat vom Sdp. 133—135° bei 0,5 mm erhalten, das sehr bald krystallisierte.

Zur Reinigung wurde das Destillat durch Erwärmen verflüssigt, rasch abgekühlt, die unterkühlte Schmelze in 80 cm³ absolutem Äther gelöst und allmählich mit 40 cm³ Pentan versetzt. Aus der klaren Lösung schieden sich bald reichlich nadelige Krystalle aus, die nach einigem Stehen abgenutscht, mit Äther-Pentan (2:1), dann mit reinem Pentan nachgewaschen wurden. Sie wogen 28 g und zeigten den Smp. 67—68°. Die Mutterlaugen gaben durch Zusatz von etwas mehr Pentan und mehrtägiges Stehen bei 0° noch 3 g Krystalle, die jedoch ein Gemisch von viel der obigen Nadeln mit wenig grossen glasklaren Rhomboedern darstellten. Nach dem Abnutschen und Waschen wurden diese durch Aussuchen mechanisch abgetrennt (vgl. weiter unten). Die verbliebenen Mutterlaugen wurden von Lösungsmitteln befreit, wobei 15 g gelber Syrup verblieb, der wie folgt noch auf Krystalle verarbeitet werden konnte. Er wurde in 75 cm³ Wasser unter Zusatz von 2 cm³ 2-n. Sodalösung gelöst und dreimal mit Pentan ausgeschüttelt, das viel gelbe Farbe und evtl. Verunreinigungen aufnimmt. Die wässrige Schicht wurde hierauf mit 45 g fester Pottasche versetzt und 4 Mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Pottasche getrockneten Ätherlösungen hinterliessen einen fast farblosen Syrup, der nochmals im Hochvakuum destilliert 11,5 g wog. Daraus wurden mit Äther-Pentan noch 4,5 g Krystalle erhalten, die wie oben mechanisch in wenig Rhomboeder und reichlich Nadeln getrennt werden. Im ganzen wurden 33 g farblose Nadeln (Smp. 67—68°) sowie ca. 2,5 g Rhomboeder erhalten. Die letzteren zeigten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Pentan einen Smp. 81,5—83° korr., sowie ein $[\alpha]_D^{18} = 0^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 2$ in Aceton). Die Mischprobe schmolz bei 62—81°.

¹⁾ J. biol. Chem. 18, 318 (1914).

Bei den Nadeln handelt es sich zweifellos um die richtige Acetonxyloketose, für die *Levene* und *Tipson* neuerdings einen Smp. 70—71° und $[\alpha]_D^{25} = +1,7^{\circ}$ (in Aceton) angeben¹⁾. Die Rhomboeder stellen nach der Analyse ein Isomeres dar. (Getrocknet bei 0,12 mm und 50°.)

3,666 mg Subst. gaben 6,76 mg CO ₂ und 2,43 mg H ₂ O		
C ₈ H ₁₄ O ₅	Ber. C 50,50	H 7,42%
	Gef. „ 50,31	„ 7,41%

Möglicherweise leiten sich die Rhomboeder überhaupt von einem anderen Zucker ab. Am wahrscheinlichsten wäre *d*-Lyxose, für deren Monoacetonverbindung²⁾ zwar der Schmelzpunkt, nicht aber die Drehung stimmen würde. Auf definitive Aufklärung wurde verzichtet.

2,3-Mono-aceton-d-xylosensäure (VII).

7,9 g Mono-aceton-*d*-xyloketose (reine Nadeln Smp. 67—68°, eine weitere Reinigung bis zum höchsten Schmelzpunkt war unnötig) wurden in einer Mischung von 4,3 g Kaliumhydroxyd und 105 cm³ Wasser gelöst und bei 0° unter Rühren eine Lösung von 8,9 g Kaliumpermanganat in 200 cm³ Wasser allmählich zutropfen gelassen. Zum Schluss wurde bei derselben Temperatur bis zur Entfärbung des Permanganates weitergerührt (Tüpfelprobe).

Die Mischung wurde ca. 15 Minuten auf 50° erwärmt und der immer noch schlecht filtrierbare Braunstein abgenutscht. Die braune Lösung wurde mit Schwefelsäure soweit neutralisiert, dass Phenolphthalein nicht mehr gerötet, Lakmus aber noch deutlich gebläut wurde, und im Vakuum bei 40° Badtemperatur zum Syrup eingedampft. Derselbe wurde mit reichlich Methanol warm aufgenommen und von den ausfallenden dunkeln Salzen durch Filtration getrennt. Durch Eindampfen der Methanol-lösung wird ca. 3,8 g noch stark braun gefärbtes Material erhalten, das mehrmals mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, wobei eine dunkle Schmiere zurückblieb, die aber noch etwas Kaliumsalz enthielt und daher erneut mit Methanol ausgezogen und dieser Auszug wieder mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Die Lösungen in absolutem Alkohol wurden mit wenig reinsten Kohle geklärt (Kohle noch mit Methanol auskochen und Auszüge für nächsten Ansatz mitverwenden) und die klare Lösung im Vakuum stark eingedampft. Es bilden sich reichlich Krystallblättchen. Sie werden abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Die Mutterlaugen geben noch eine

¹⁾ J. biol. Chem. **115**, 731 (1936).

²⁾ *Levene* und *Tipson*, J. biol. Chem. **115**, 731 (1936) geben für Mono-aceton-*d*-lyxose einen Smp. 79—80° und $[\alpha]_D^{25} = +26^{\circ}$ (in Aceton). *d*-Lyxose könnte während der Aufarbeitung durch Spuren von Alkali aus der *d*-Xyloketose entstanden sein. Vgl. eine ähnliche Beobachtung bei der *l*-Adonose, Helv. **17**, 996 (1934), wo auch leicht etwas *l*-Arabinose gefunden wird, wenn die zur Aufhellung der Gäransätze benutzte Kohle nicht besonders gut mit Säure gewaschen wird.

kleine Menge, wenn man sie in wenig absolutem Alkohol heiss löst, mit viel Aceton versetzt und die ausfallenden Verunreinigungen rasch abfiltriert, bevor das Salz auskrystallisiert. Das letztere wird aus der reinen Lösung dann durch Einengen leicht gewonnen. Zur Analyse wird das Kaliumsalz noch aus absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Kohle umkrystallisiert und in vollständig farblosen Blättchen erhalten, die in Wasser sehr leicht, in Methanol gut, in absolutem Alkohol sehr schwer und in Aceton fast unlöslich sind. Sie zeigen einen Smp. 264—265° korr. unter Zersetzung. Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum getrocknet, aber aus äusseren Gründen noch längere Zeit im gewöhnlichen Exsikkator (über Calciumchlorid) liegengelassen. Die Substanz enthielt dann $\frac{1}{2}$ Mol Krystallwasser.

4,880 mg Subst. gaben 6,85 mg CO₂ und 2,11 mg H₂O

8,915 mg Subst. gaben 3,07 mg K₂SO₄

5,695 mg Subst. verloren nach 30 Minuten bei 0,1 mm und 125° 0,180 mg H₂O

C₈H₁₁O₆K · $\frac{1}{2}$ H₂O Ber. C 38,24 H 4,79 K 15,54 H₂O 3,59%

Gef. „ 38,27 „ 4,84 „ 15,44 „ 3,15%

Die Ausbeute beträgt 1—1,2 g. *Fehling'sche* Lösung wird erst nach vorgängiger saurer Hydrolyse reduziert. Nimmt man diese in der Hitze vor, so verbraucht das Hydrolysat auch stets eine merkliche Menge Jodlösung.

Freie 2,3-Monoaceton-*d*-xylosonsäure. 0,1 g reines Kaliumsalz werden in der genau erforderlichen Menge genau gestellter, wässriger normaler Schwefelsäure in der Kälte gelöst und sofort mit 20 cm³ Aceton versetzt. Das ausgefällte Kaliumsulfat wird abgenutzt und die Acetonlösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand krystallisiert sofort und wird im Hochvakuum nachgetrocknet. Zur Reinigung wird in etwas Aceton gelöst, mit viel Äther versetzt, die leicht trübe Lösung filtriert, im Vakuum zum dünnen Syrup eingengt, mit etwas Benzol versetzt und nochmals etwas eingengt, worauf sich bald Nadeln abscheiden. Nochmals aus wenig Aceton durch Zusatz von Benzol und Einengen umkrystallisiert. Feine Nadeln, Smp. 174—175° korr. $[\alpha]_D^{10} = -12^\circ$ (c = 1,2 in Aceton).

3,209 mg Subst. gaben 5,546 mg CO₂ und 1,69 mg H₂O

C₈H₁₂O₆ Ber. C 47,06 H 5,88%

Gef. „ 47,13 „ 5,89%

Freie d-Xylosonsäure (VIII).

Vorversuche zeigten, dass die Abspaltung des Acetonrestes am besten mit ziemlich starker Säure bei tiefer Temperatur gelingt, während mit schwachen Säuren in der Hitze die Umlagerung bereits viel schneller einsetzt, so dass schon relativ rasch ein deutliches Reduktionsvermögen gegen saure Jodlösung auftritt. Über den Verlauf der Reaktion bei 20° orientieren die folgenden Versuche:

Der Einfachheit halber wurde mit dem Kaliumsalz gearbeitet. 100 mg desselben wurden zu 2,5 cm³ mit verdünnter Schwefelsäure der angegebenen Konzentration gelöst. Nach den angegebenen Zeiten wurden jeweils 0,1 cm³ herauspipettiert und einerseits mit *Fehling'scher* Lösung, eine weitere Probe mit Jodlösung titriert. 100 mg Kaliumsalz entsprechen 84,24 mg Monoaceton-*d*-xylosensäure, die theoretisch 67,7 mg *d*-Xylosensäure oder 60,27 mg *d*-Erythro-ascorbinsäure geben könnten.

a	b	c	d	e	f	g ¹⁾
Dauer in Stunden	Verbrauch an <i>Fehling'scher</i> Lösung pro 0,1 cm ³	Entspr. Reduktionswert von Glucose in mg pro 2,5 cm ³	Verbrauch an 0,01-n. Jodlösung pro 0,1 cm ³	Entspr. Erythro-ascorbinsäure pro 2,5 cm ³ in mg	in % d. Theor.	Relative Ausbeute an Xylosensäure in % der Theorie
mit 0,1-n. Schwefelsäure bei 20—21°						
1	0,01 cm ³	1,25 mg	0	0	0	2 %
4	0,02 „	2,5 „	0	0	0	4 %
24	0,04 „	5,0 „	0	0	0	7,5%
Die ersten beiden Werte sind natürlich besonders ungenau und sollen nur über die Größenordnung orientieren.						
mit 0,8-n. Schwefelsäure bei 21°						
1	0,01 cm ³	1,25 mg	0	0	0	2 %
16	0,1 „	12,5 „	0	0	0	18,5%
24	0,12 „	15 „	0	0	0	22,2%
48	0,16 „	20 „	0,04 cm ³	0,7 mg	1,2%	28,3%
72	0,2 „	25 „	0,09 „	1,66 „	2,7%	34,2%
mit 2,2-n. Schwefelsäure						
3	0,1 cm ³	12,5 mg	0	0	0	2 %
20	0,16 „	20 „	0	0	0	29,5%
27	0,2 „	25 „	0,04 cm ³	0,7 mg	1,2%	35,7%
43	0,24 „	30 „	0,13 „	2,4 „	4,0%	40,3%
67	0,34 „	42,5 „	0,22 „	4,0 „	6,6%	56,1%
75	0,34 „	42,5 „	0,27 „	4,9 „	8,1%	54,6%

Im letzten Versuch ist also nach 67 Stunden offenbar die maximale Ausbeute an Osonsäure bereits erreicht, nachher nimmt sie durch weitere Umlagerung wieder ab. Für den Versuch der präparativen Bereitung wurde daher wie folgt verfahren:

50 mg freie Monoaceton-*d*-xylosensäure wurden in 2,5 cm³ genau pipettierter 2-n. Schwefelsäure 50 Stunden bei 20° belassen

¹⁾ Die in Kolonne g näherungsweise angegebenen Ausbeuten an Xylosensäure sind so ermittelt, dass die in Kolonne c gefundenen Werte gleich der Summe von Xylosensäure plus Erythro-ascorbinsäure (in mg) gesetzt werden, dies auf % der Theorie an Xylosensäure umgerechnet und vom erhaltenen Wert ein evtl. in Kolonne f vorhandener Betrag abgezogen wird. Sie können nicht absolut richtig sein, geben bei kleinen Werten von f aber eine gute Orientierung über die relative Ausbeute nach verschiedener Zeit.

(die Drehung ändert sich dabei, wie an separater Probe festgestellt wurde, sehr wenig von $[\alpha]_D = -8^\circ$ am Anfang auf ca. $-5,2^\circ$ nach 40 Stunden, ist also für die Kontrolle wenig brauchbar). Dann wird mit der genau nötigen Menge wässriger Barytlösung versetzt (in einer separaten Probe derselben Schwefelsäure durch Titration mit Phenolphthalein bestimmt), so dass eine auszentrifugierte Probe eine kaum merkbare Menge freier Bariumionen enthält. Die Lösung reduziert *Fehling'sche* Lösung stark, saure Jodlösung jedoch nur spurenweise und wird nach möglichster Entfernung des Bariumsulfates durch längeres Zentrifugieren bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht. (Hochvakuumexsikkator über Calciumchlorid und Natronkalk.) Man erhält einen fast farblosen Syrup, der die angegebenen Eigenschaften zeigt. Erfolgt das Eindampfen nicht bei genügend tiefer Temperatur oder sind Spuren Mineralsäure zurückgeblieben, so bilden sich nach kurzer Zeit Krystalle von *d*-Erythro-ascorbinsäure, zumindest ist diese aber durch das beträchtliche Reduktionsvermögen gegen Jod erkenntlich. Versuche zur Herstellung krystallisierter Salze der Osonsäure misslangen bisher, die Salze scheinen jedoch etwas beständiger als die freie Säure zu sein.

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

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

13. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen XI¹⁾.

Bereitung der 14-, 15- und 17-gliedrigen cyclischen Imine aus aliphatischen Bromaminen. Übersicht über die Eigenschaften vielgliedriger cyclischer Imine.

von L. Ruzicka, G. Salomon und K. E. Meyer.

(28. XII. 36.)

Vor längerer Zeit wurden Vorstellungen entwickelt über die relative Leichtigkeit intramolekularer Ringschlussreaktionen²⁾. Die damals mitgeteilte Kurve, welche dimensionslos die Ringbildungsleichtigkeit oder, richtiger ausgedrückt, die Zugänglichkeit der Ringe als Funktion der Ringgrösse darstellt, steht nun in bemerkenswerter formaler Analogie zu der Kurve der Bildungsgeschwindig-

¹⁾ X. Mitt. Helv. **19**, 1079 (1936).

²⁾ Ruzicka, Brugger, Pfeiffer, Schinz und Stoll, Helv. **9**, 499 und besonders 512 (1926).