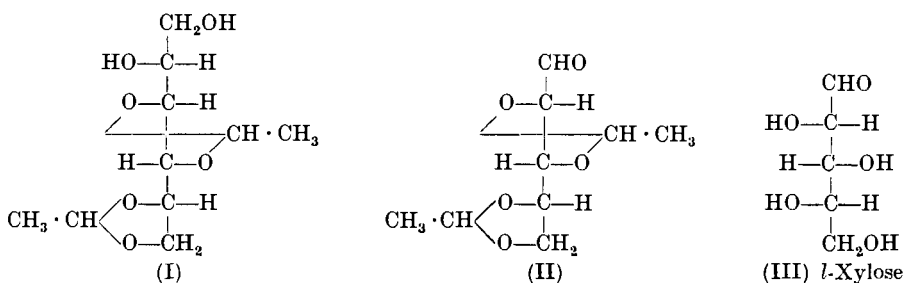


27. Di-äthyliden-*l*-sorbit, Di-äthyliden-*l*-xylonsäure, Mono-äthyliden-*l*-threonsäure und eine neue Synthese der *l*-Sorbose¹⁾

von K. Gätzi²⁾ und T. Reichstein.

(5. II. 38.)

Vor einiger Zeit beschrieb *H. Appel*³⁾ den Di-äthyliden-*l*-sorbit⁴⁾, dem er die Konstitution (I) zuerteilte, da er durch Oxydation mit Bleitetracetat zu einer Di-äthyliden-*l*-xylose abgebaut wird, die entsprechend (II) formuliert wurde. Durch Abspaltung der Acetalreste lässt sich daraus *l*-Xylose (III) gewinnen. Dies war eine vereinfachte Herstellungsmethode für diesen Zucker, die jedoch durch die Methode von *L. v. Vargha*⁵⁾ in bezug auf Ausbeute und Einfachheit der Ausführung übertroffen wird.



Die genannten Umsetzungen beweisen für die Struktur des Di-äthyliden-*l*-sorbit nur, dass die Hydroxylgruppen in 1- und 2-Stellung frei sind; sie geben jedoch keinerlei Anhaltspunkte in bezug auf die Bindungsart der Acetalgruppen. Aus den nachfolgend erwähnten Umsetzungen möchten wir den Schluss ziehen, dass dem Di-äthyliden-*l*-sorbit eher die Konstitution (IV) zukommt. Mit dieser Formel steht die Bildung der *l*-Xylose auf dem genannten Weg natürlich ebenso in Einklang. Darüber hinaus erlaubt sie aber, die folgenden Abbauresultate auch einfach zu erklären, was mit Formel (I) nicht ohne Annahme von Umlagerungen möglich ist. Oxydiert man nämlich Di-äthyliden-*l*-sorbit mit Kaliumpermanganat

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *K. Gätzi*, die demnächst erscheint.

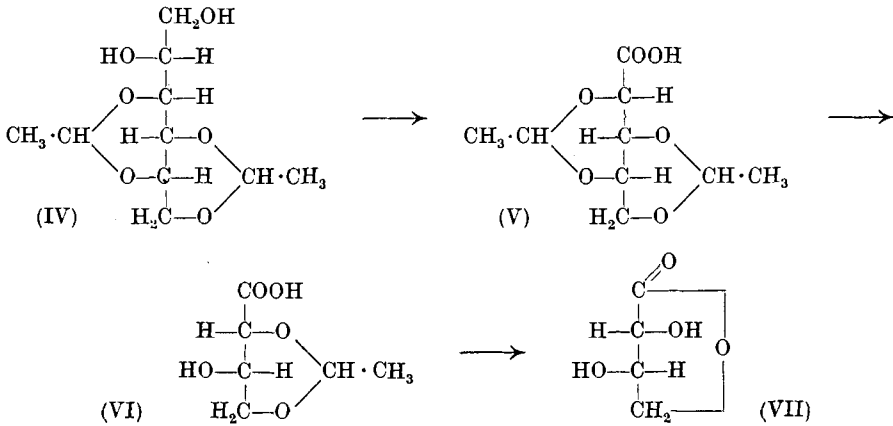
²⁾ Ich danke der Firma *J. R. Geigy A.G.*, Basel, für ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

³⁾ *H. Appel*, Soc. 1935, 425.

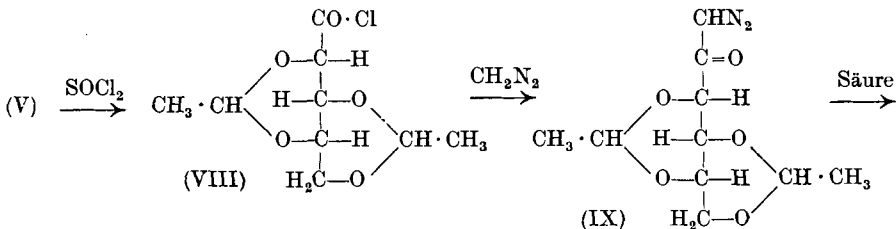
⁴⁾ Zur Bezeichnung des gewöhnlichen Sorbits als *l*-Sorbit vgl. *T. Reichstein*, *W. Bossard*, Helv. 18, 959 (1935), sowie die Arbeit von *H. Müller* und *T. Reichstein* über *l*-Gulomethylit, Helv. 21, 251 (1938).

⁵⁾ *L. v. Vargha*, B. 68, 18, 1377 (1935).

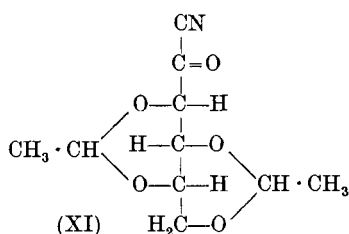
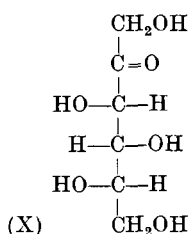
in leicht alkalischer Lösung, so erhält man in mässiger Ausbeute zwei gut krystallisierende Säuren, die sich mit einiger Mühe trennen lassen. Die eine stellt eine Di-äthyliden-*l*-xylonsäure dar, der wir



aus den noch folgenden Gründen die Formel (V) zuerteilen möchten. Die andere ist eine Mono-äthyliden-*l*-threonsäure und besitzt Formel (VI); denn durch Abspaltung von Acetaldehyd wird das krystallisierte *l*-Threonsäure-lacton (VII)¹⁾ erhalten und nach vorheriger Methylierung ergibt die Spaltung mit Säure den *l*-Threonsäure-lacton-3-methyläther, dessen Konstitution in der folgenden Arbeit bewiesen wird. Will man nicht annehmen, dass während der Isolierung der Säure (VI) eine Umlagerung eingetreten ist, was zwar nicht wahrscheinlich, aber nicht unmöglich ist, so bleibt für den Di-äthyliden-*l*-sorbit nur Formel (IV) und für die Di-äthyliden-*l*-xylonsäure nur Formel (V) übrig. Um möglichst auszuschliessen, dass (VI) sich aus einem in (IV) bereits enthaltenen Nebenprodukt (4,6-Mono-äthyliden-*l*-sorbit) bildet, wurde auch die reine Säure (V) oxydiert. Auch hier entstand wieder eine kleine Menge von (VI). Da die Ausbeuten dabei aber sehr schlecht waren und es schwer ist, mit völliger Sicherheit zu sagen, dass die verwendete Säure (V) wirklich ganz frei von (VI) war, so ist auch dieser Versuch nicht absolut beweisend.



¹⁾ K. Gätzi, T. Reichstein, Helv. 20, 1298 (1937).



Die Säure (V) konnte auf dem hier formulierten Weg in kristallisierte *l*-Sorbitose (X) übergeführt werden, der eine neue Synthese für diesen Zucker darstellt¹⁾.

Durch Erwärmen von (V) mit Thionylchlorid wird das kristallisierte Säurechlorid (VIII) erhalten. Dieses gab mit Diazomethan nach *Arndt* und *Eistert*²⁾ ein Diazoketon, das nicht rein isoliert, sondern sofort mit Säure verkocht wurde, wobei *l*-Sorbitose resultierte.

Es wurde noch versucht, aus dem Säurechlorid (VII) das Cyanid (XI) herzustellen. Dies hätte eine Möglichkeit ergeben, um in die Ascorbinsäure-Reihe zu gelangen. Die Versuche mit Pyridin und wasserfreier Blausäure, sowie mit Schwermetallsalzen verliefen aber alle negativ, (XI) konnte nicht erhalten werden. Dies ist auffallend, da *Major* und *Cook*³⁾ vor kurzem die Bereitung analoger Cyanide aus den acetylierten Chloriden der Xylonsäure und Gluconsäure gelungen ist.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Di-äthyliden-*l*-sorbit (IV) mit Kaliumpermanganat.

Je nachdem die Säure (V) oder (VI) gewünscht wird, kann von Anfang an mit mehr oder weniger Kaliumpermanganat oxydiert werden. Bei Verwendung von 2,1 Mol Permanganat wird fast ausschliesslich (V) erhalten. Mit mehr Oxydationsmittel nimmt ihre Menge ab und es lassen sich bis zu einer gewissen Grenze steigende Ausbeuten an (VI) erzielen.

Die folgende Vorschrift gibt relativ viel (V).

In einem 6 Liter-Rundkolben wurden 50 g Di-äthyliden-*l*-sorbit⁴⁾ vom Smp. 218—219° korr.⁵⁾ und 20 g festes Kaliumhydroxyd in

¹⁾ Auf einem ähnlichen Wege konnte im Jahre 1934 *R. Prince* *l*-Sorbitose aus Diaceton-*d*-xylonsäure bereiten, aber nicht rein erhalten. Diss. *R. Prince*, Zürich 1937.

²⁾ *F. Arndt*, *B. Eistert*, *B.* **68**, 200 (1935); *B. Eistert*, *B.* **69**, 1074 (1936); *W. Bradley*, *R. Robinson*, *G. Schwarzenbach*, *Soc.* **1930**, 793.

³⁾ *R. T. Major*, *E. W. Cook*, *Am. Soc.* **58**, 2477 (1936).

⁴⁾ Hergestellt nach *H. Appel*, *Soc.* **1935**, 425.

⁵⁾ Eine grössere Menge Di-äthyliden-sorbit wurde uns von der Firma *F. Hoffmann-La Roche* in Basel zur Verfügung gestellt, wofür auch hier verbindlichst gedankt sei. Das Material schmolz bei 210—214° korr. und konnte nur unter beträchtlichen Verlusten durch Umkristallisation aus Methylalkohol auf den obigen Schmelzpunkt gebracht werden. Die Ausbeuten an Oxydationsprodukten sind aber von dieser letzten Reinigung fast unabhängig.

500 cm³ Wasser gelöst und unter starkem Rühren eine Lösung von 130 g Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser (ca. 4 Mol = 6 Sauerstoffäquivalente) innert 3—4 Stunden zutropfen gelassen. Die Temperatur wird durch äussere Wasserkühlung auf 17—18° gehalten. Nach beendigtem Zutropfen wurde noch eine Stunde weitergerührt und, um den Braunsteinschlamm zu koagulieren, eine Stunde auf 50° erwärmt. Das Permanganat wurde erst beim Erwärmen endgültig entfärbt. Nun wurde vom Braunstein abgenutscht und das ganz blanke Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure soweit neutralisiert, dass Phenolphthalein nicht mehr gerötet, Lakmus jedoch noch deutlich gebläut wird. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Hierauf wurden die rohen Salze mit ca. 1 Liter Methanol vollständig erschöpft, von den anorganischen Salzen abfiltriert und das alkoholische Filtrat im Vakuum zum Syrup eingedampft. Dieser wurde noch in ca. 800 cm³ abs. Alkohol aufgenommen, von den nochmals ausgefallten anorganischen Salzen filtriert und das Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft. Der Syrup wurde sorgfältig mit 2 Liter Äther gefällt und nach einer Stunde Stehen abdekantiert. Die Ätherlösung enthielt noch unveränderten Di-äthyliden-*l*-sorbit. Das gefällte Öl wurde in wenig abs. Alkohol aufgenommen und nochmals mit der gleichen Menge Äther versetzt. Diese Operation wurde noch dreimal wiederholt, bis der Ätherauszug praktisch frei von Di-äthyliden-sorbit war. Es konnten total ca. 4 g Di-äthyliden-sorbit regeneriert werden, der eine geringe Menge Tri-äthyliden-sorbit enthielt.

Das syrupöse Kaliumsalz wurde nach gutem Trocknen im Vakuum mit Wasser auf 75 g verdünnt. Diese Lösung wurde bei —15° mit kalter Schwefelsäure (1:5) auf Lakmus neutralisiert, dann mit 50 cm³ obiger Schwefelsäure angesäuert und sofort mit 400 cm³ kaltem Aceton auf 600 g gut vorgekühltes, wasserfreies Natriumsulfat gespült. Durch kräftiges Schütteln des Sulfats wurde eine Knollenbildung möglichst vermieden. Das Sulfat wurde nun sogleich mit total 2 Liter kaltem Chloroform mehrmals ausgezogen, der Chloroformauszug über einem zweiten und dritten Anteil Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die freien Säuren krystallisierten nach Zusatz von wenig Äther aus. Es wurden total ca. 14 g Säuregemisch vom Smp. 160 bis 240° erhalten.

Dieses Gemisch wurde wie folgt getrennt: Die höherschmelzende Di-äthyliden-*l*-xylonsäure (V) ist in Chloroform ziemlich leicht, die tieferschmelzende Äthyliden-*l*-threonsäure (VI) dagegen recht schwer löslich. Das Säuregemisch wurde in wenig Chloroform aufgeschwemmt, kurz aufgeköcht, heiss filtriert und gut mit Chloroform nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurde nach Einengen und nach Zusatz von Äther stark angereicherte Di-äthyliden-*l*-xylonsäure erhalten.

Durch mehrmaliges Wiederholen und Fraktionieren konnten schliesslich 5,0 g Äthyliden-*l*-threonsäure vom Smp. 175—176° und 5,3 g Di-äthyliden-*l*-xylonsäure vom Smp. ca. 255° gewonnen werden. 3,0 Gemisch wurden nicht mehr weiter aufgearbeitet.

Nimmt man weniger Permanganat, so wird mehr der Säure (V) und weniger von (VI) gebildet. Verwendet man weniger Permanganat als zur Oxydation von Di-äthyliden-*l*-sorbit zur Säure (V) theoretisch notwendig sind (4 Sauerstoffäquivalente), so erhält man neben unverändertem Ausgangsprodukt praktisch reine Di-äthyliden-*l*-xylonsäure. Beispielsweise wurden 3 g Di-äthyliden-*l*-sorbit und 0,5 g Kalilauge in 100 cm³ Wasser gelöst, durch äussere Eiskühlung auf 0° gebracht und innert 1½ Stunden unter starkem Rühren eine Lösung von 4,2 g Kaliumpermanganat in 130 cm³ Wasser (entspricht 3 Sauerstoffäquivalenten) zutropfen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgt in der vorher angegebenen Weise. Es konnten ca. 1,0 g unveränderter Di-äthyliden-sorbit vom Smp. 217—219° regeneriert werden. Statt aus dem Kaliumsalz die Säure freizumachen und diese zu isolieren, wurde jenes direkt mit Diazomethan verestert¹⁾. Das syrupöse Kaliumsalz wurde in 15 cm³ abs. Methylalkohol gelöst, bei -15° mit 11,2 cm³ frisch bereiteter, methylalkoholischer Salzsäure (36,69 mg HCl pro cm³) vermischt und sofort in der Kälte mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum vertrieben, der Rückstand in Äther aufgenommen und filtriert. Die eingeengte Ätherlösung krystallisierte sofort; Smp. roh 156—161°. Zur Reinigung wurde der rohe Ester in wenig Aceton heiss gelöst und Äther zugefügt. Der Di-äthyliden-*l*-xylonsäure-methylester krystallisierte in Nadeln vom Smp. 162—164° aus. Die Ausbeute betrug 1,5 g an reinem Ester.

Zur Trennung sind die Methylester nicht geeignet.

Di-äthyliden-*l*-xylonsäure (V).

Diese Säure wurde aus Aceton-Äther umkrystallisiert. Sie krystallisiert in Prismen, die sich bei ca. 180° in lange Nadeln umwandeln. Bei 220° beginnt die Substanz sehr stark abzusublimieren und schmilzt (bei raschem Erhitzen) bei ca. 255°. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Für die Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum bei 0,01 mm und 130° Blocktemperatur sublimiert.

3,444 mg Subst. gaben 6,21 mg CO₂ und 2,10 mg H₂O

C₈H₁₄O₈ (218,1) Ber. C 49,52 H 6,47%

Gef. „ 49,17 „ 6,80%

Die spez. Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -29,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,8$ in Wasser) und $[\alpha]_C^{20} = -5,7^\circ \pm 0,5^\circ$ ($c = 1,4$ in Methanol).

¹⁾ T. Reichstein, A. Pedolin, A. Grüssner, Helv. **18**, 598 (1935).

Di-äthyliden-*l*-xylonsäure-methylester.

50 mg Di-äthyliden-*l*-xylonsäure wurden in wenig Methanol gelöst und bei 0° mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Durch Umkrystallisation aus Methanol-Äther wurde der Ester in Nadeln vom Smp. 162—164° erhalten. Die Mischprobe mit dem Ester, der aus dem Kaliumsalz erhalten wurde, gab keine Depression.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Methanol, ziemlich schwer löslich in Äther. Die spez. Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -17,3^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ ($c = 1$ in Methanol).

Für die Analyse wurde das Produkt bei 0,02 mm und 120° sublimiert; er schmolz dann bei 164—164,5° korr.

3,935 mg Subst. gaben 7,477 mg CO₂ und 2,40 mg H₂O
 3,496 mg Subst. gaben 3,147 mg AgJ (*Zeisel*)
 C₁₀H₁₆O₆ (232,1) Ber. C 51,70 H 6,94 OCH₃ 13,36%
 Gef. „ 51,81 „ 6,83 „ 11,89%.

Äthyliden-*l*-threonsäure (VI).

Die Säure krystallisiert aus Aceton-Äther in Körnern vom Smp. 175—176° korr. Sie ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther. Für die spez. Drehung wurde gefunden: $[\alpha]_D^{20} = +55,7^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 3,375$ in Wasser) und $[\alpha]_D^{21} = +47,4^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 2,3$ in Methanol).

Zur Analyse wurde die Säure im Hochvakuum sublimiert (0,02 mm, 120°).

3,932 mg Subst. gaben 6,44 mg CO₂ und 2,50 mg H₂O
 9,259 mg Subst. verbrauchten 5,770 cm³ 0,01-n. KOH
 C₈H₁₀O₅ (162,1) Ber. C 44,42 H 6,28% Äquiv.-Gew. 162,1
 Gef. „ 44,67 „ 7,11% „ „ 160,5.

Äthyliden-*l*-threonsäure-methylester. 100 mg Äthyliden-*l*-threonsäure wurden mit Diazomethan verestert. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Äther würden lange Nadeln oder Blättchen vom Smp. 141—142° erhalten. Der Ester ist schwerer löslich in Methanol als der Methylester von (V). Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{21} = +48,2^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 1,7$ in Methanol).

Für die Analyse wurde das Produkt im Hochvakuum bei 70—80° und 0,03 mm Druck sublimiert.

4,563 mg Subst. gaben 7,98 mg CO₂ und 2,75 mg H₂O
 0,533 mg Subst. gaben 0,650 mg AgJ (*Zeisel*)
 C₇H₁₂O₅ (176,1) Ber. C 47,70 H 6,87 OCH₃ 17,60%
 Gef. „ 47,70 „ 6,75 „ 16,11%

l-Threonsäure-lacton (VII) aus Äthyliden-*l*-threonsäure (VI).

1,0 g Äthyliden-*l*-threonsäure (VI) vom Smp. 166—171° wurden mit 30 cm³ 10-proz. wässriger Essigsäure vier Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde die Lösung im Vakuum zur

Trockne verdampft, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und nochmals eingedampft. Der syrupöse Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert; bei 146—148° und 0,1 mm Druck ging ein farbloser, dickflüssiger Syrup über, der nach Impfen mit krystallisiertem Lacton sofort erstarrte.

Zur Charakterisierung wurde das Phenylhydrazid bereitet. 0,15 g obigen Lactons wurden mit 0,12 g Phenylhydrazin in 4 cm³ abs. Alkohol während 45 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand, der aus Essigester krystallisierte, aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Es wurden Blättchen vom Smp. 161—162° erhalten; die Mischprobe ergab keine Depression (Smp. 161,5—162°).

Äthyliden-*l*-threonsäure (VI) aus Di-äthyliden-*l*-xylonsäure (V).

1,0 g Di-äthyliden-*l*-xylonsäure wurden in wenig Wasser gelöst, mit 0,5 g festem Kaliumhydroxyd versetzt und mit einer wässrigen Lösung von 3,7 g Kaliumpermanganat zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dieser Zeit war das Permanganat vollständig verbraucht. Die Aufarbeitung erfolgte in gleicher Weise wie beim Hauptversuch. Es konnten neben ca. 0,3 g unveränderter Säure (V) ca. 20 mg Äthyliden-*l*-threonsäure vom Smp. 172—175° erhalten werden. Die Mischprobe mit der reinen Säure (VI) ergab keine Depression des Schmelzpunktes (Smp. 172—176°).

Di-äthyliden-*l*-xylonsäure-chlorid (VIII).

In einem aus einem ca. 1 cm weiten Glasrohr geblasenen Rundkölbchen von ca. 5 cm³ Inhalt und 20 cm langem Hals wurden 500 mg Di-äthyliden-*l*-xylonsäure (V) vom Smp. ca. 255° mit 1,5 cm³ trockenem Chloroform und 1,0 g Thionylchlorid (ca. 3,5 Mol) versetzt und zwei Stunden unter Rückfluss auf 120° Badtemperatur erhitzt (Calciumchlorid-Verschluss). Die klare und kaum gefärbte Lösung wurde dann im Vakuum sorgfältig zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 120° Badtemperatur aus dem Kölbchen in den Hals hinauf sublimiert. Es wurden dicke Prismen erhalten, bei langsamerem Sublimieren entstehen lange farblose Nadeln. Der Schmelzpunkt beträgt 132—138° korr. Das Säurechlorid ist leicht löslich in Thionylchlorid, Benzol, etwas weniger in abs. Äther, unlöslich in Petroläther.

l-Sorbose (X) aus (VIII).

Das sublimierte Säurechlorid (VIII) aus 1 g Säure (V) wurde in 90 cm³ abs. Äther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss bei Eiskochsalzkühlung unter Umschwenken in eine Lösung von 0,7 g Diazo-

methan (3,5 Mol) in 30 cm³ abs. Äther eintropfen gelassen. Die ätherische Diazomethanolösung wurde zuvor durch zweimaliges Destillieren über fester Kalilauge getrocknet. Die stark gelbe Lösung wurde in Eiswasser gestellt und das Ganze 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Ätherlösung, die ganz wenig Flocken enthielt, wurde filtriert und im Vakuum zum Syrup eingengt. Das Diazoketon (IX) zeigte auch bei längerem Stehen bei 0° keine Neigung zur Krystallisation.

Zur Verkochung des Diazoketons wurde es mit 50 cm³ 1-proz. Schwefelsäure versetzt. Erst bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad begann die Zersetzung. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die wässrige Lösung mit frisch gefällttem Bariumcarbonat versetzt, bis sie neutral reagierte. Dann wurde abfiltriert und im Vakuum zum dünnen Syrup eingengt. Dieser wurde in ca. 80 cm³ abs. Alkohol aufgenommen und die nach und nach entstehende amorphe Fällung über einer Spur gewaschener Kohle abfiltriert. Das blanke Filtrat wurde zum dünnen Syrup eingengt und mit *l*-Sorbose geimpft. Nach einigem Stehen krystallisierte ca. 0,1 g aus; der Schmelzpunkt betrug roh 152—154°. Aus den Mutterlaugen konnten nochmals ungefähr 0,1 g *l*-Sorbose erhalten werden. Zum Umkrystallisieren wurde in wenig Wasser gelöst, über Kohle filtriert und zum Syrup eingedampft. Nach Zusatz von Methylalkohol wurden schöne Rhomboeder vom Smp. 163—163,5° erhalten; das reinste Produkt schmolz bei 166,5—167°. Die Ausbeute betrug ca. 160 mg. Die spez. Drehung dieses Produktes betrug: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -42,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,6$ in Wasser). Eine Vergleichsdrehung mit reiner *l*-Sorbose ergab $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -42,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,6$ in Wasser).

Versuche zur Herstellung von Di-äthyliden-*l*-xylonsäurecyanid (XI).

a) Mit Pyridin und Blausäure nach *Claisen*¹⁾. Dieses Verfahren ist allerdings besonders für aromatische Säurecyanide geeignet.

Das Säurechlorid (VIII) aus 0,5 g Säure (V) wurde in 2 cm³ Benzol gelöst und bei 0° mit 1,1 cm³ einer 10 Volum-proz. ätherischen Blausäurelösung (entspr. ca. 1,8 Mol) sowie 0,24 cm³ wasserfreiem Pyridin versetzt, das ebenfalls mit etwas abs. Äther verdünnt war. Es trat eine weisse Fällung auf. Die Mischung wurde eine halbe Stunde bei 0° unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Hierauf wurde mit heissem abs. Benzol verdünnt, heiss filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 130° und 0,02 mm sublimiert. Da Säurecyanide im allgemeinen nur wenig höher als die zugehörigen Chloride destillieren, so war zu erwarten, dass ein eventuell gebildetes Cyanid sich aus der Mischung heraus-sublimieren lässt. Es wurde jedoch nur ein sehr geringes Sublimat erhalten, das sich als nicht ganz reine Ausgangssäure (V) erwies; es war zudem frei von Stickstoff.

¹⁾ *L. Claisen*, B. 31, 1023 (1898); vgl. *E. Fischer, F. Brauns*, B. 46, 893 (1913).

b) Mit Silbercyanid¹⁾.

1 g Säure (V) wurde mit 2 g Thionylchlorid und 4 cm³ Chloroform durch zwei-stündiges Kochen ins Säurechlorid übergeführt und dieses im Hochvakuum sublimiert. Zur Sublimation diente ein Kölbchen, das aus einer 1 cm weiten Röhre geblasen war und in der Mitte eine zweite kugelförmige Erweiterung besass. Nach der Sublimation wurde die untere Kugel abgeschmolzen und die in der oberen befindlichen reinen Nadeln von (VIII) mit 0,5 cm³ abs. Toluol und 1,2 g frisch bereitetem und im Hochvakuum bei 70° getrocknetem Silbercyanid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss zwei Stunden in einem Bad von 130° erwärmt, wobei öfters umgeschüttelt wurde. Dann wurde im Vakuum eingedampft und direkt aus dem Kölbchen im Hochvakuum destilliert. Es wurde bei einer Badtemperatur bis zu 150° sublimiert, wobei nur sehr wenig Substanz überging. Die kleine Menge mit einer Spur Öl durchsetzter Krystalle erwies sich als Ausgangssäure (V). Die Hauptmenge verblieb als schmieriger, braunschwarzer Kolben-rückstand.

Zweiter Ansatz. Das Chlorid (VIII) aus 0,5 g Säure (V) wurde mit 0,6 g trockenem Silbercyanid (ca. 2 Mol) und 2 cm³ gereinigtem, trockenem Chloroform versetzt. Zuerst wurde das Chloroform langsam abdestilliert und die gut vermischte Masse unter Feuchtig-keitsausschluss 4 Stunden auf 115—120° erhitzt. Dann wurde mit abs. Benzol aus-gekocht, heiss filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, ein dicker, brauner Syrup, der etwas nach Blausäure roch, wurde im Hochvakuum sublimiert. Bis 150° ging wiederum nur sehr wenig über, etwas mehr bis 200°, teilweise in Form schöner Nadeln. Der grösste Teil blieb aber wieder als zersetzter Kolbenrückstand zurück. Das Sublimat wurde nochmals fraktioniert sublimiert. Bei 110° Badtemperatur gingen etwa 10 mg Nadeln über, die bei 107—110° schmolzen. Der Rest, ca. 12 mg, sublimierte bei 145° als feine Nadeln vom Smp. 235—243°.

Das hochschmelzende Produkt war löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Benzin. Es wurde aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Es wurden Prismen vom Smp. 253—255° erhalten, wenn rasch erhitzt wird, da die Substanz sonst vorzeitig wegsublimiert. Die Substanz war frei von Stickstoff und gab bei der Mischprobe mit Säure (V) keine Dep-ression. Zur Sicherheit wurde noch eine Analyse gemacht und hierfür frisch sublimiert, bei 0,08 mm und 145° Blocktemperatur.

4,648 mg Subst. gaben 8,44 mg CO₂ und 2,64 mg H₂O

C₉H₁₄O₆ (218,1) Ber. C 49,52 H 6,47%

Gef. „ 49,53 „ 6,36%

Das tiefschmelzende Produkt war gut löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Pentan. Aus Äther wurden durch Einengen schöne Nadeln erhalten, die bei 118—121° schmolzen. Das Produkt war frei von Stickstoff, schmeckte nicht sauer, sondern bitter und reduzierte alkalische Silber-diamminlösung. Für die Analyse wurde es im Hoch-vakuum bei 100° und 0,04 mm sublimiert. Es schmolz dann bei 119—121°.

2,886 mg Subst. gaben 5,63 mg CO₂ und 1,84 mg H₂O

Gef. C 53,20 H 7,13%

Die Analysenwerte und die Eigenschaften wären in gutem Einklang mit einer Di-äthyliden-*l*-xylose. Ein solcher Stoff ist von *H. Appel*²⁾ bereitet und entsprechend (II) formuliert worden. (Nach den Ausführungen des theoretischen Teils müssten die Acetalgruppen anders formuliert werden.) Er hat ihn allerdings nicht in reiner Form isoliert. Wir haben den Stoff nach seinen Angaben bereitet. Durch Sublimation des als zäher Syrup erhal-tenen Rohproduktes im Hochvakuum bei 130—140° Badtemperatur konnte ein grosser Teil krystallisiert erhalten werden, der roh bei 80—160° und nach sofortigem Umkrystalli-

¹⁾ *R. T. Major* u. *E. W. Cook*, *Am. Soc.* **58**, 2477 (1936), hatten mit dieser Methode Erfolg. Sie ist recht alt; vgl. *F. Wöhler*, *J. Liebig*, **A. 3**, 267 (1833); *H. Hübner*, **A. 120**, 334 (1861); **124**, 315 (1862); **131**, 68, 74 (1864); *L. Claisen* und Mitarb., **B. 11**, 620, 1563 (1878); **13**, 2121, 2123 (1880). Es werden teilweise andere Schwermetalle vorgeschlagen.

²⁾ *Soc.* **1935**, 425.

sieren aus Chloroform-Äther bei 148—156° schmolz. Das Produkt ist aber sehr veränderlich. Beim Versuch, einen Teil davon nochmals zu sublimieren, ging bis 150° Badtemperatur nur noch ein sehr geringer Teil über, dieser schmolz bei 145—160°. Die Hauptmenge liess sich auch bis 210° nicht sublimieren und schmolz bei 188—192°. Es war offenbar Polymerisation eingetreten. Ein anderer Teil des bei 148—156° schmelzenden Produktes wurde nach einiger Zeit nochmals aus Chloroform-Äther umkrystallisiert, wobei feine Nadeln resultierten, die bei 192—193° korr. schmolzen. Nach einstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 50° ging der Schmelzpunkt auf 202—203° korr. hinauf und wurde durch weiteres Trocknen bei 50° nun nicht mehr verändert. Der Stoff reduziert *Fehling'sche* Lösung in der Hitze merklich.

3,477 mg Subst. gaben 6,56 mg CO₂ und 2,11 mg H₂O

C₉H₁₄O₅ (202,1) Ber. C 53,44 H 6,98%

Gef. „ 51,45 „ 6,79%.

Es kann sich somit auch nicht um ein einfaches Polymerisationsprodukt handeln. Da er ausserdem nicht mit dem oben aus dem Cyanidversuch erhaltenen identisch ist, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organisch-Chemisches Laboratorium
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

28. *l*-Threonsäure-3-methyläther und *l*-Threonsäure-2,3-dimethyläther¹⁾

von K. Gätzi²⁾ und T. Reichstein.

(5. II. 38.)

Beim Abbau der Aceton-*l*-ascorbinsäure ist *l*-Threonsäure-2-methyläther (I) erhalten worden³⁾, der auch durch partielle Methylierung von *l*-Threonsäure-lacton bereitet werden konnte⁴⁾. Es schien erwünscht, zu Vergleichszwecken auch den isomeren 3-Methyläther (V) herzustellen.

Zunächst wurde versucht, ihn ausgehend von Mono-aceton-*l*-threose (II)⁵⁾ auf dem im folgenden skizzierten Wege zu bereiten, da für diese Verbindung nur die Formel (II) in Frage kommt. Durch

¹⁾ Vgl. Diss. K. Gätzi, die demnächst erscheint.

²⁾ Ich danke der Firma J. R. Geigy A.G. Basel für ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

³⁾ T. Reichstein, A. Grüssner, W. Bosshard, *Helv.* **18**, 602 (1935).

⁴⁾ K. Gätzi, T. Reichstein, *Helv.* **20**, 1298 (1937).

⁵⁾ M. Steiger, T. Reichstein, *Helv.* **19**, 1017 (1936). In dieser Arbeit ist vergessen worden, die Drehungswerte für die nach der neuen Methode erhaltene Threose anzugeben. Auch wurde leider übersehen, dass R. C. Hockett, *Am. Soc.* **57**, 2265 (1935), für *d*-Threose andere Drehungswerte gefunden hatte, als in der Literatur für diesen Zucker verzeichnet waren und dass der von W. Freudenberg, *B.* **65**, 168 (1932), in kry-