

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.

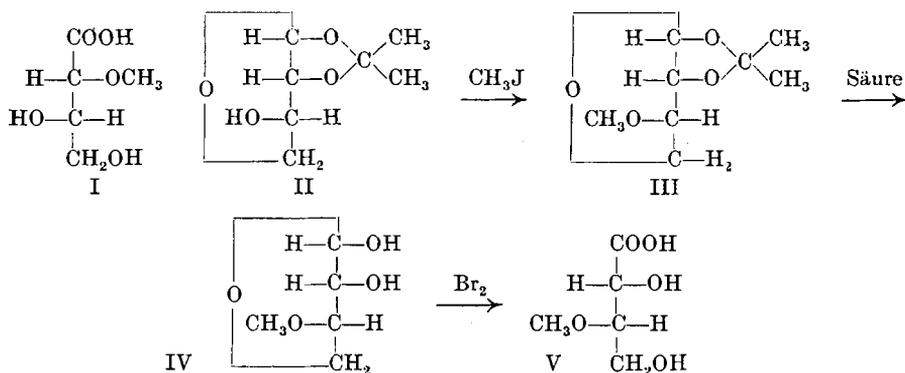
²⁾ Ich danke der Firma J. R. Geigy A.G. Basel für ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

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-

Methylierung liess sich auch leicht ein Produkt herstellen, dem offenbar die Formel (III) zukommt. Nach der Spaltung mit Säure entstand ein reduzierender Zuckersyrup (IV). Dieser wurde der Oxydation mit Brom unterworfen, die zu (V) führen sollte bzw. zum



entsprechenden Lacton (IX). Es wurde aber auf diesem Wege ein Produkt erhalten, das sich beim Versuch zur Destillation im Vakuum schon unterhalb von 100° völlig zersetzte, was möglicherweise von kleinen Mengen katalytisch wirkender Verunreinigungen herrührt. Unter vorsichtigen Bedingungen wäre die Bereitung von (V) auf diesem Wege vielleicht möglich, da aber inzwischen in der Monoäthyliden-*l*-threonsäure (VI)¹⁾ ein leichter zu bereitendes Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, so wurde gleich dieses weiter benützt.

Die Säure (VI) wurde in Form ihres krystallisierten Methylesters mit Silberoxyd und Methyljodid²⁾ methyliert. Der krystallisierte Ester (VII) kann zuerst alkalisch zur freien Säure (VIII) oder direkt sauer zum syropösen Lacton (IX) gespalten werden. Letzteres gibt mit Ammoniak ein schwer krystallisierendes Amid, dessen Analyse gut auf das Amid eines *l*-Threonsäure-mono-methyläthers passt, das aber völlig verschieden vom bekannten Amid des *l*-Threonsäure-2-methyläthers³⁾ war. Es kommt ihm die Formel (X) zu, denn (IX) lässt sich mit Diazomethan nach *Schmidt* und *Zeiser*⁴⁾ weiter methylieren, hat also eine freie Hydroxylgruppe in α -Stellung. Bei dieser

stallisiertem Zustand beschriebene Stoff daher offenbar gar keine *d*-Threose darstellt. Wir fanden für *d*-Threose, die über die krystallisierte Acetonverbindung gereinigt worden war, ein $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,6^\circ$ ($c = 2$ in Wasser) und für analog gereinigte *l*-Threose ein $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12,5^\circ$ ($c = 2,5$ in Wasser nach 20 Minuten), in guter Übereinstimmung mit *Hockett*, sowie einem ähnlichen Wert für *l*-Threose von *K. Jwadare, S. Fukunaga, B. Kubota*, Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 116 (1937).

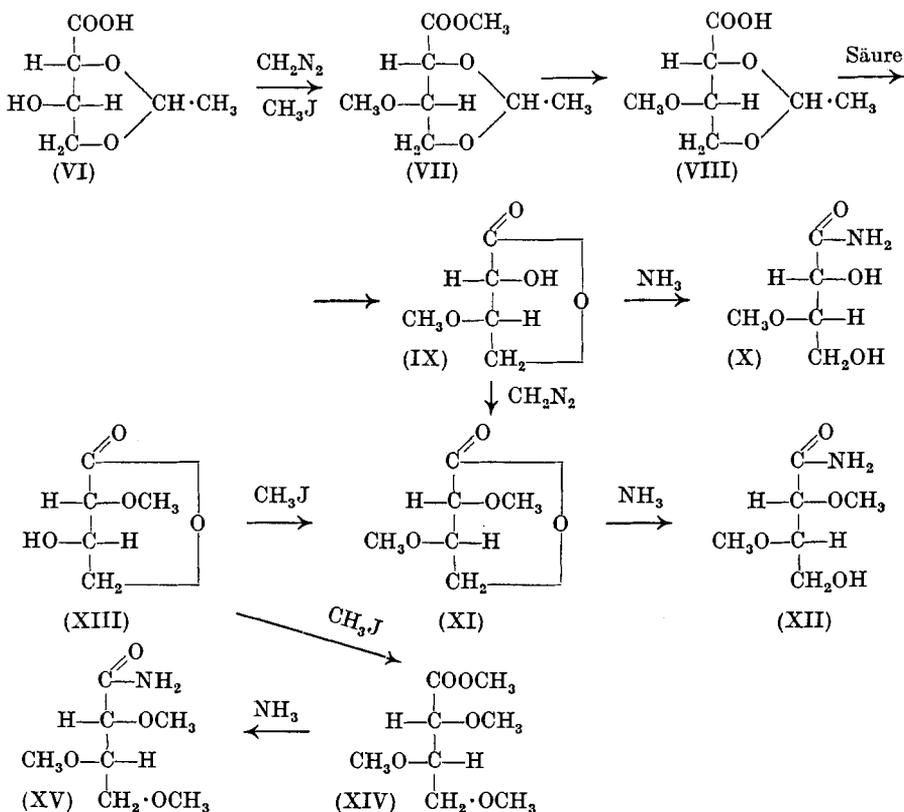
¹⁾ Vgl. vorstehende Mitteilung, S. 186.

²⁾ *T. Purdie, Ch. R. Young, Soc.* **89**, 1194 (1906).

³⁾ Vgl. ³⁾ und ⁴⁾ S. 195.

⁴⁾ *O. T. Schmidt, H. Zeiser, B.* **67**, 2122 (1934).

Methylierung entsteht das Lacton des *l*-Threonsäure-2,3-dimethyl-äthers (XI) und daraus mit Ammoniak das sehr gut krystallisierende Amid des *l*-Threonsäure-2,3-dimethyläthers (XII). Dasselbe Lacton (XI) entsteht auch aus (XIII) mit Methyljodid und Silberoxyd, wobei ein Teil durch weitere Methylierung in (XIV) übergeht. Die zwei Produkte (XI) und (XIV) lassen sich am leichtesten nach alkalischer Verseifung trennen, da die aus (XI) resultierende Säure leicht wieder ins Lacton übergeht, während die aus (XIV) erhaltliche dazu nicht fähig ist. Aus (XIV) wird endlich das bekannte¹⁾ Amid des *l*-Threonsäure-trimethyl-äthers (XV) erhalten. Diese Umsetzungen beweisen die Konstitution von (VI).



Experimenteller Teil.

l-Arabit.

Der als Ausgangsmaterial für die Herstellung von *l*-Threose²⁾ benötigte *l*-Arabit lässt sich aus *l*-Arabinose, wie wir neuerdings fanden,

¹⁾ R. W. Herbert, E. C. Hirst, E. G. V. Percival, R. I. W. Reynolds, F. Smith, Soc. 1933, 1270. ²⁾ Vgl. Anmerkung ⁵⁾, S. 195.

bei Verwendung von *Raney*-Nickel auch ohne Druck und Temperaturerhöhung bereiten.

5 g *l*-Arabinose wurden in 40 cm³ reinem Wasser gelöst und mit *Raney*-Nickel aus 3 g Nickel-Aluminium-Legierung in einem Hydrierkolben in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 40 Stunden stand die Hydrierung still; es waren 760 cm³ Wasserstoff verbraucht worden (berechnet 745 cm³). Zur Aufarbeitung wurde filtriert, im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heissem Methanol umkrystallisiert. Es wurden 4,5 g reiner *l*-Arabit vom Smp. 99—101^o korr. erhalten.

Krystallisierte Benzal-*l*-threose.

Beim Abbau des Mono-benzal-*l*-arabits mit Bleitetracetat konnte auch die Benzal-*l*-threose¹⁾ krystallisiert erhalten werden. Durch Umkrystallisation aus Benzol-Äther wurden Nadeln erhalten, die bei 119—120^o korr. schmolzen.

Zur Analyse wurde eine Stunde im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt enthielt dann offenbar noch $\frac{1}{2}$ Mol Krystallwasser.

4,534 mg Subst. gaben 10,10 mg CO₂ und 2,46 mg H₂O

C₁₁H₁₂O₄ · $\frac{1}{2}$ H₂O (217,1) Ber. C 60,80 H 6,03%

Gef. „ 60,75 „ 6,07%

Das Produkt wurde nicht weiter untersucht; es lieferte bei der Spaltung mit Säure *l*-Threose.

1,2-Monoaceton-*l*-threose-3-methyläther (III).

4,0 g Aceton-*l*-threose (II) wurden in einem Schliffkolben mit 25 g im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetem Silberoxyd und 23 g Methyljodid zusammengegeben und unter Umschwenken langsam mit 35 cm³ abs. Äther versetzt. Die Reaktionsmasse wurde 8 Stunden unter Rückfluss in einem Wasserbad von 50^o erhitzt. Hierauf wurden weitere 13 g Silberoxyd, 11 g Methyljodid und 10 cm³ abs. Äther zugegeben und 6 Stunden auf 50^o erwärmt. Schliesslich wurden noch einmal die gleichen Mengen Silberoxyd und Methyljodid zugefügt und 6 Stunden auf 55^o erhitzt. Aus diesem Reaktionsgemisch wurde das methylierte Produkt mit 400 cm³ abs. Äther ausgezogen, die Lösung filtriert und eingedampft, zuletzt im Vakuum. Die 4,5 g Rückstand wurden im Vakuum destilliert. Bei 87—89^o und unter 12 mm ging ein farbloser, dünnflüssiger Syrup über; die Ausbeute betrug 4,2 g. Der Syrup ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; *Fehling'sche* Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert. Für die Analyse wurde eine Mittelfraktion genommen.

4,935 mg Subst. gaben 5,977 mg AgJ

C₈H₁₄O₄ (174,1) Ber. OCH₃ 17,82% Gef. OCH₃ 15,99%

¹⁾ Vgl. Anmerkung ⁵⁾, S. 195.

Die Substanz ist nicht lange haltbar, wird bald trübe und schwarz; sie scheint somit eine zersetzliche Verunreinigung zu enthalten.

l-Threose-3-methyläther (IV).

4,0 g Aceton-*l*-threose-3-methyläther wurden mit 80 cm³ 10-proz. wässriger Essigsäure 1½ Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Es wurden 3,1 g eines schwach hellgelben Syrups erhalten, der *Fehling'sche* Lösung schon bei leichtem Erwärmen reduzierte.

Versuch zur Oxydation des *l*-Threose-3-methyläthers zum *l*-Threonsäure-lacton-3-methyläther (IX).

3,1 g *l*-Threose-3-methyläther wurden in 50 cm³ reinem Wasser gelöst und in einer Glasstöpselflasche mit 3,8 g Brom (berechnet 3,7 g) versetzt und bis zur völligen Lösung des Broms gut durchgeschüttelt. Nach 15-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das überschüssige Brom im Vakuum abgedampft. Die wässrige Lösung wurde hierauf bis zur neutralen Reaktion auf Lakmus mit frischgefälltem, neutralem Silbercarbonat versetzt. Aus der abfiltrierten Lösung wurde das überschüssige Silberion mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Es wurde über Kohle filtriert und das noch etwas bräunliche Filtrat mit wenig Kohle entfärbt, die vorher mit verdünnter Salzsäure und heissem, destilliertem Wasser gewaschen worden war. Das blanke Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene verdampft. Durch Aufnehmen in Methanol wurden noch Spuren Verunreinigungen gefällt. Erhalten wurden 2,6 g farblosen Syrup, der *Fehling'sche* Lösung nicht mehr reduzierte.

Es wurde versucht, den Syrup im Hochvakuum zu destillieren. Bei 80—90° Badtemperatur trat fast völlige Zersetzung unter Bildung eines schwarzen, schmierigen Rückstandes ein. Nur etwa 2—3 Tropfen gingen als brauner Syrup über. Daraus konnte durch Umsetzung mit methylalkoholischem Ammoniak kein krystallisiertes Amid hergestellt werden.

Äthyliden-*l*-threonsäure-methylester-3-methyläther (VII).

3,0 g Äthyliden-*l*-threonsäure-methylester (Smp. 141—142°) wurden in einem Schliffkolben mit 20 g über Phosphorpenoxyd im Hochvakuum getrocknetem Silberoxyd und 19 g reinem Methyljodid gut vermischt. Nach Zugabe von 30 cm³ abs. Äther wurde das Ganze 8 Stunden in einem 50° warmen Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Der Ester ging allmählich in Lösung. Hierauf wurden weitere 10 g Silberoxyd und 9 g Methyljodid zugegeben und 5 Stunden auf 50° erwärmt; schliesslich nochmals 10 g Silberoxyd und 9 g Methyljodid zugefügt und während 5 Stunden auf 55° erhitzt. Nun wurde das methylierte Produkt mit 400 cm³ abs. Äther ausgezogen, die Lösung filtriert und eingedampft, zuletzt im Vakuum. Es verblieben 3,6 g Rückstand, der bald vollständig durchkrystallisierte.

Der Ester lässt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Zur Reinigung wurde er zweimal aus Äther-Pentan umkrystallisiert, wobei Nadeln erhalten wurden, die sich beim Erwärmen gegen 35° in grössere Nadeln umwandeln, die dann bei 49—50° korr. schmelzen. Die spez. Drehung beträgt $[\alpha]_D^{19} = +46,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Methanol). Die Substanz ist leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther und Wasser.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 0,002 mm und 60° Blocktemperatur sublimiert.

3,212 mg Subst.	gaben 6,02 mg CO ₂ und 2,29 mg H ₂ O	
4,092 mg Subst.	gaben 10,025 mg AgJ (<i>Zeisel</i>).	
C ₈ H ₁₄ O ₅ (190,1)	Ber. C 50,50	H 7,42 2 OCH ₃ 32,62%
—	Gef. „ 51,08	„ 7,98 „ 32,36%

3,6 g des Esters wurden auch im gewöhnlichen Vakuum bei 12 mm destilliert, wobei aber teilweise Zersetzung eintrat. Nach einem Vorlauf von ca. 0,5 g, der aldehydartig roch, ging die Hauptmenge (2,6 g) als dünner Syrup recht konstant bei 125—127° über. Das Destillat krystallisierte jedoch nicht mehr durch und nur durch Ausfrieren aus Äther-Pentan liess sich mühsam 0,8 g krystallisierter Ester gewinnen.

Die nicht krystallisierenden Mutterlaugen wurden mit 5-proz. wässriger Natronlauge verseift und im Vakuum stark eingengt. Das Konzentrat wurde in der Kälte mit starker Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Eindampfen der gut getrockneten Ätherlösung konnte ein aus Äther-Pentan sehr gut krystallisierendes Produkt erhalten werden, das unscharf bei 82—95° schmolz. Eine reinste Fraktion schmolz bei 98—100°. Das Produkt ist in Äther sehr leicht löslich, ziemlich löslich in Wasser. Es wurde nicht weiter untersucht. Auf jeden Fall lag nicht die dem krystallisierten Ester entsprechende Säure vor.

Äthyliden-*l*-threonsäure-3-methyläther (VIII).

0,48 g Äthyliden-*l*-threonsäure-methylester-3-methyläther wurden mit 7 cm³ 5-proz. wässrig-methylalkoholischer Natronlauge (entsprechend 3,5 Mol) versetzt und während ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde die klare Lösung im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft und bei Kühlung auf -10° mit kalter Schwefelsäure (1:5) bis zur eben deutlich sauren Reaktion auf Kongo angesäuert. Die freie Säure wurde nun sofort mit kaltem Äther in mehreren Portionen ausgezogen. Es werden total etwa 100 cm³ Äther benötigt; der Rückstand enthält dann praktisch keine organische Säure mehr. Der Ätherauszug wurde zweimal über einer reichlichen Menge Natriumsulfat getrocknet und stark eingengt. Die Säure krystallisierte in schönen Nadeln vom Smp. 152—157°. Durch Umkrystallisieren aus abs. Äther stieg der Schmelzpunkt auf

158—161° korr. Die Ausbeute betrug 260 mg. Die Säure ist in abs. Äther ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Die spez. Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = +70,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,85$ in Wasser).

Für die Analyse wurde das Produkt nochmals aus abs. Äther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 95° unter 0,002 mm Druck sublimiert. Es wurden Körner vom Smp. 161,5—162° korr. erhalten, die sich bei 120° in lange Nadeln umkrystallisierten.

3,826 mg Subst. gaben 6,71 mg CO₂ und 2,36 mg H₂O

C ₇ H ₁₂ O ₅ (176,1)	Ber. C 47,70	H 6,87%
	Gef. „ 47,82	„ 6,91%

Durch Methylierung mit Diazomethan in Äther wurde in praktisch quantitativer Ausbeute der krystallisierte Methylester (VII) vom Smp. ca. 50° erhalten.

l-Threonsäure-lacton-3-methyläther (IX).

0,70 g Äthyliden-l-threonsäure-methylester-3-methyläther (VII) (Smp. 42—45°) wurden in 20 cm³ 10-proz. wässriger Essigsäure 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der Syrup nochmals in wenig reinem Wasser aufgenommen und eingedampft und schliesslich gut getrocknet. Die Hochvakuum-Destillation lieferte einen bei 83° und 0,12 mm Druck siedenden, farblosen, ziemlich dünnflüssigen Syrup. Er ist in abs. Äther ziemlich schwer löslich. Die Ausbeute betrug 0,45 g. Für die spez. Drehung wurde gefunden: $[\alpha]_D^{21} = +19,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Methanol).

Dasselbe Lacton wurde auch aus der freien Säure bereitet. 230 mg Säure (VIII) wurden mit 15 cm³ 10-proz. Essigsäure 4 Stunden wie oben erhitzt und aufgearbeitet. Es wurden 150 mg Lacton mit einer spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +20,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Methanol) erhalten.

Äthyliden-l-threonsäure-amid.

Dieses Produkt wurde zu Vergleichszwecken bereitet. 50 mg Äthyliden-l-threonsäure-methylester vom Smp. 141—142° wurden mit 5 cm³ bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigtem Methylalkohol versetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Eindampfen zur Trockne krystallisierte der Rückstand sofort. Durch Umkrystallisation aus Essigester wurden grosse, faserige Blätter vom Smp. 155—156° erhalten. Das Amid ist ziemlich schwer löslich in Essigester. $[\alpha]_D^{19} = +103,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in Methanol).

Äthyliden-l-threonsäure-amid-3-methyläther.

40 mg Äthyliden-l-threonsäure-methylester-3-methyläther (VII) wurden wie oben mit trockenem, bei 0° mit Ammoniak gesättigtem

Methylalkohol versetzt und 3 Tage stehen gelassen. Der nach dem Eindampfen erhaltene Syrup krystallisierte erst nach längerem Stehen. Durch Umkrystallisation aus sehr wenig Essigester und nachfolgender Sublimation im Hochvakuum bei 85° unter 0,001 mm Druck wurden kleine Körner vom Smp. $114\text{--}116^{\circ}$ erhalten. Das Amid ist in Essigester sehr leicht löslich. $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +22,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1$ in Methanol).

l-Threonsäure-amid-3-methyläther (X).

150 mg *l*-Threonsäure-lacton-3-methyläther (IX) wurden mit ca. 10 cm³ abs. Methanol, der bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigt war, versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Syrup krystallisierte äusserst langsam und war erst nach mehrwöchigem Stehen im Exsikkator über Calciumchlorid vollständig durchkrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus trockenem Aceton wurden grobe Körner erhalten, die äusserst hygroskopisch sind und an der Luft sofort zerfliessen. Smp. ca. $78\text{--}81^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +57,4^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 2,5$ in Methanol).

Für die Analyse wurde das Amid im Hochvakuum in einem Röhrchen bei 0,005 mm und 110° Blocktemperatur destilliert. Das Destillat krystallisierte nach dem Impfen sofort. Die zur Verbrennung dienende Probe wurde im Platinschiffchen in einem Schweinchen 3 Tage im Exsikkator über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluss gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 14,5%.

4,081 mg Subst. gaben 6,01 mg CO ₂ und 2,51 mg H ₂ O
2,996 mg Subst. gaben 0,245 cm ³ N ₂ (19°, 724 mm)
C ₇ H ₁₁ O ₄ N (149,1) Ber. C 40,24 H 7,44 N 9,39%
Gef. „ 40,17 „ 6,88 N 9,11%

l-Threonsäure-lacton-2,3-dimethyläther (XI).

0,45 g *l*-Threonsäure-lacton-3-methyläther (IX) wurden in ca. 3 cm³ trockenem Dioxan gelöst und mit einem grossen Überschuss von ätherischer Diazomethanlösung versetzt (aus 20 g Nitrosomethylharnstoff; durch 2-malige Destillation über festem Kaliumhydroxyd getrocknet). Nach 2-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur war noch immer überschüssiges Diazomethan vorhanden. Nun wurde von geringen Verunreinigungen filtriert und im Vakuum zum Syrup eingedampft. Der nun ätherlöslich gewordene Syrup wurde im Vakuum bei 12 mm Druck destilliert. Er siedet bei ungefähr $135\text{--}143^{\circ}$, die *Zeisel*-Bestimmung ergab einen Methoxygehalt von nur 24,9%, statt für das dimethylierte Produkt berechnet 42,5%. Es handelt sich demnach zum grössten Teil um unveränderten *l*-Threonsäure-lacton-3-methyläther (berechnet 23,4% OCH₃).

Das Destillat wurde nun nochmals mit trockener ätherischer Diazomethanlösung versetzt, und zwar ohne Dioxan als Lösungsmittel. Es trat starke Stickstoffentwicklung auf. Nach 2 Tagen

wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und erneut mit frischer Diazomethanlösung 1 Tag stehen gelassen. Der nach dem Eindampfen im Vakuum verbliebene Syrup wurde bei 12 mm Druck destilliert. Bei 120° ging ein ziemlich dünnflüssiger, farbloser Syrup über. Die Ausbeute betrug 0,26 g. Eine zweite Fraktion von 0,13 g siedet erst gegen 150° und war ein dickflüssiges, etwas gelbgefärbtes Öl.

l-Threonsäure-amid-2,3-dimethyläther (XII).

Zur Charakterisierung wurde die erste Fraktion des obigen Lactons (0,26 g) mit Ammoniak in das Amid übergeführt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester wurden schöne sechseckige Platten vom Smp. 148—150° erhalten. Als spez. Drehung wurde gefunden $[\alpha]_D^{20} = +64,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,405$ in Methanol).

Für die Analyse wurde das Amid nochmals aus Essigester umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 0,01 mm und 110° Blocktemperatur sublimiert. Der Schmelzpunkt war dann 149,5—150,5°

	3,373 mg Subst. gaben 5,47 mg CO ₂ und 2,45 mg H ₂ O
	2,950 mg Subst. gaben 0,227 cm ³ N ₂ (20°, 723 mm)
	3,657; 2,142 mg Subst. gaben 10,172; 6,042 mg AgJ (<i>Zeisel</i>)
C ₆ H ₁₃ O ₄ N (163,1)	Ber. C 44,16 H 8,03 N 8,58 2 OCH ₃ 38,0%
	Gef. „ 44,22 „ 8,13 „ 8,53 „ 36,74; 37,26%

l-Threonsäure-lacton-2,3-dimethyläther (XI) und
l-Threonsäure-2,3,4-trimethyläther-methylester (XIV)
 aus (XIII).

1,85 g *l*-Threonsäure-lacton-2-methyläther (XIII) wurden mit 12 g ganz trockenem Silberoxyd und 10 g reinem Methyljodid in einem Schliffkolben zusammengegeben. Die gut vermischte Masse wurde langsam mit etwa 10 cm³ abs. Äther versetzt, wobei sie sich etwas erwärmte. Nun wurde das Reaktionsgemisch während 6 Stunden in einem Wasserbad von 50° zu leichtem Sieden gebracht, dann wurden weitere 10 g Silberoxyd und 10 g Methyljodid zugegeben und nochmals 6 Stunden auf 55° erhitzt. Hierauf wurde das Methylierungsprodukt mit insgesamt 200 cm³ abs. Äther ausgezogen, filtriert und eingedampft, zuletzt im Vakuum. Der erhaltene Syrup zeigte bei der Destillation im Vakuum einen uneinheitlichen Siedepunkt zwischen 94 und 109° (12 mm Druck). Die Ausbeute betrug 2,1 g Syrup, der aus einem Gemisch von (XI) und (XIV) besteht.

Die Trennung dieses Gemisches konnte auf folgende Weise durchgeführt werden: 1,0 g Syrup wurden mit 9 cm³ 5-proz. wässriger Natronlauge versetzt und zuerst 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann noch ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert und im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft. Dieser Syrup wurde nun bei -10° mit vorgekühlter starker Schwefelsäure (1:5) angesäuert bis Kongopapier rein blau gefärbt wird, und dann sofort mehrmals

mit insgesamt ca. 200 cm³ kaltem, frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde 2 mal über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, zuletzt im Vakuum. Bei der nachfolgenden Destillation im Vakuum konnten zwei Fraktionen erhalten werden:

1. Fraktion 95—114° 0,13 g (zur Hauptsache XI).
2. Fraktion 145—155° 0,35 g (zur Hauptsache *l*-Threonsäure-trimethyläther).

Obwohl die Trennung also schon durch Destillation leicht gelingt, wurde zur Sicherheit noch wie folgt verfahren: Beide Fraktionen wurden wieder vereinigt und in 75 cm³ abs. Äther gelöst. Die Ätherlösung wurde mit 1,7 cm³ 30-proz. Pottaschelösung während ½ Minute kräftig durchgeschüttelt und die beiden Schichten sofort getrennt.

Die Ätherlösung, die das Produkt (XI) enthält, wurde über Natriumsulfat geklärt, eingedampft und im Vakuum destilliert. Der Stoff ging unter 12 mm Druck bei etwa 97—98° als farbloser, dünnflüssiger Syrup über, der in Äther leicht löslich war. Die Ausbeute betrug 90 mg.

Der Pottascheauszug, welcher den freien *l*-Threonsäure-trimethyläther enthielt, wurde mit starker Salzsäure auf Kongo angesäuert, mit Äther 2 mal ausgeschüttelt und die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung eingedampft. Der erhaltene Syrup wurde bei 11 mm Druck destilliert. Der Siedepunkt lag bei 147—149°. Es wurden 0,23 g dickflüssiger Syrup erhalten, der in Äther gut löslich, in Wasser jedoch schwer löslich ist. Er stellt die dem Ester (XIV) entsprechende freie Säure (*l*-Threonsäure-trimethyläther) dar. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +40,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,65$ in Methanol).

Beide Körper wurden in die kristallisierten Amide übergeführt.

l-Threonsäure-amid-2,3-dimethyläther (XII).

90 mg *l*-Threonsäurelacton-2,3-dimethyläther wurden mit ca. 10 cm³ methylalkoholischem Ammoniak 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand kristallisierte sofort aus Essigester. Es wurden sechseckige Platten vom Smp. 149,5—151° erhalten. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Amid, das aus (IX) über (XI) bereitet worden war, ergab keine Depression des Schmelzpunktes (Smp. = 149—150°). Als spez. Drehung wurde $[\alpha]_D^{20} = +64,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,4$ in Methanol) gefunden, was ebenfalls mit dem früher aufgefundenen Wert übereinstimmt.

l-Threonsäure-amid-2,3,4-trimethyläther (XV).

0,20 g des obigen *l*-Threonsäure-trimethyläthers wurden in wenig Äther gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Ester (XIV) im Vakuum destilliert. Er destillierte

bei 102—103° unter 11 mm Druck als dünnflüssiges, wasserhelles Öl. Erhalten wurden 0,2 g. Diese wurden in ca. 10 cm³ trockenem methylalkoholischem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Eindampfen zur Trockene krystallisierte der Rückstand bald. Durch Umkrystallisieren aus abs. Äther-Pentan wurden sechseckige dünne Blättchen vom Smp. 79° erhalten. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +63,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in Methanol)¹⁾. Das Amid ist in Wasser schwer löslich, jedoch gut löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

Für die Analyse wurde es im Hochvakuum bei 0,001 mm Druck und 60° Blocktemperatur sublimiert.

1,760 mg Subst. gaben 6,951 mg AgJ (*Zeisel*)

C₇H₁₅O₄N (177,2) Ber. 3 OCH₃ 52,53 Gef. 3 OCH₃ 52,17%

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

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

29. Die Dissoziationskonstante der ersten Stufe des Schwefelwasserstoffs

von A. G. Epprecht:

(8. II. 38.)

Wenn man sich in der chemischen Literatur näher über die besonders für die analytische Chemie äusserst wichtigen Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs orientieren will, so muss man feststellen, dass für beide Dissoziationskonstanten dieses wichtigen Reagenses mehrere, nicht miteinander übereinstimmende Zahlenwerte verschiedener Autoren bekannt sind.

Die früheste Untersuchung über dieses Thema ist leider nicht ausführlich beschrieben worden. Es liegt lediglich ein Referat vor über einen Vortrag von *Th. Paul*²⁾ vor der Tübinger Chemischen Gesellschaft. Diesem ist zu entnehmen, dass der Vortragende an Hand von Daten, welche er aus Leitfähigkeitsmessungen in wässrigen Natriumhydrosulfidlösungen erhielt, die erste Dissoziationskonstante K_1 des Schwefelwasserstoffs für 18° zu $1,2 \times 10^{-7}$ berechnen konnte. Ein Jahr später veröffentlichten *Walker* und *Cormack*³⁾ eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen an schwachen Säuren, worunter auch

¹⁾ *E. C. Hirst* und Mitarbeiter geben für dieses Amid einen Smp. 78° und eine spez. Drehung von $[\alpha]_{5780}^{20} = +44^\circ$ ($c = 1$ in Wasser) und $+68^\circ$ ($c = 0,8$ in Methanol) an.

²⁾ Ch. Z. 1899, 535.

³⁾ Soc. 77, 5 (1900).