

nouveau mode de calcul du coefficient A entrant dans la formule d'Arrhénius:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = A \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

On constate que ce coefficient, considéré jusqu'ici comme étant constant, diminue en réalité au fur et à mesure qu'augmentent les concentrations de l'acide catalyseur et du sel qui l'accompagne éventuellement. Il est indispensable de tenir compte de cet abaissement lorsque les concentrations d'acide ou de chlorure dépassent 0,5 mol-gr. par litre. En désignant respectivement par *m* et *m'* les molalités en acide et en chlorure, on pourra, dans chaque cas particulier, faire la correction nécessaire au moyen d'une des deux relations:

Catalyse par HCl pur: $A = 5581 - 75 m$.

Catalyse par un mélange « HCl-chlorure »: $A = 5581 - 100 m - S m'$ où S est un facteur qui varie avec la nature du chlorure.

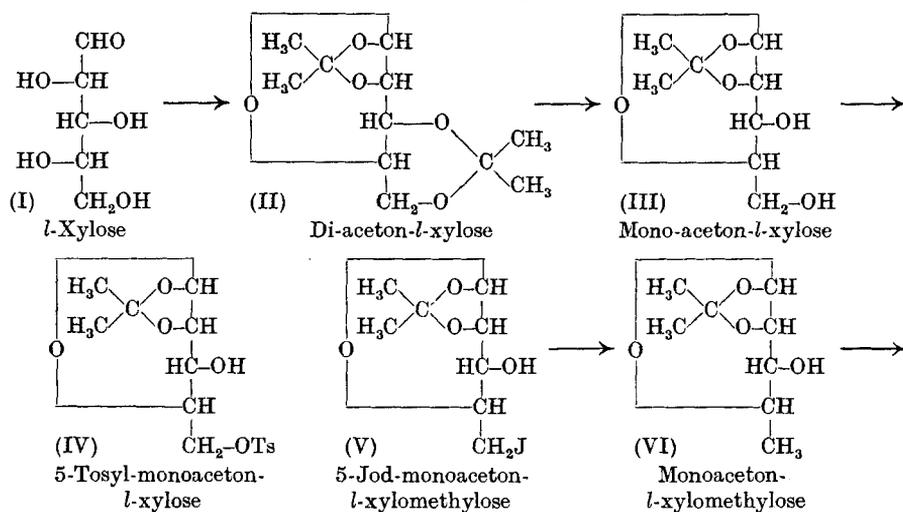
Lausanne, Laboratoire de Chimie physique de l'Université.

33. *l*-Gulomethylit¹⁾

von H. Müller²⁾ und T. Reichstein.

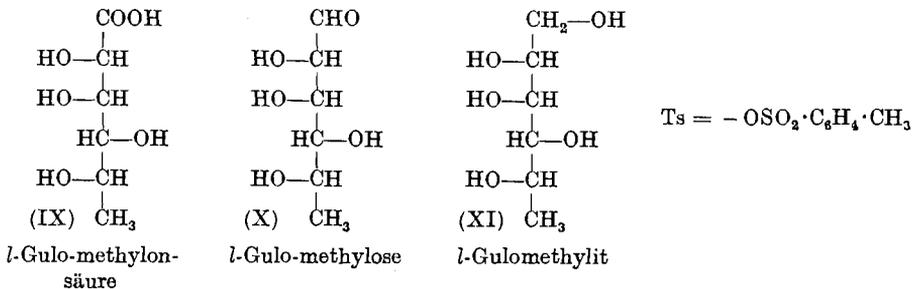
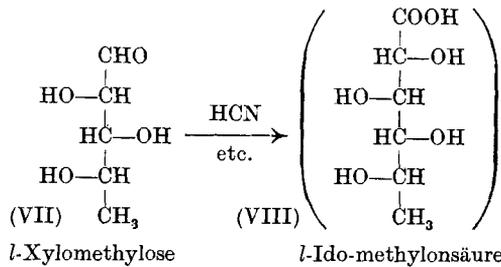
(10. II. 38.)

Für Vergleichszwecke sowie für synthetische Versuche wurde *l*-Gulomethylit (XI) benötigt. Er wurde ausgehend von *l*-Xylose (I) auf dem im folgenden skizzierten Weg bereitet:



¹⁾ Auszug aus der Diss. H. Müller, die demnächst erscheint.

²⁾ Ich danke der Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, für ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.



Wir konnten uns dabei bis zur vorletzten Stufe genau an die ausgezeichneten Angaben von *Levene* und Mitarb.¹⁾²⁾³⁾ halten, die diese Umsetzungen in der *d*-Reihe durchgeführt haben und ausgehend von *d*-Xylose schliesslich *d*-Gulomethylose erhielten, die nach der Reinigung über das p-Bromphenylhydrazon sogar krystallisierte.

Wir haben die Krystallisation der *l*-Gulomethylose (X) nicht abgewartet, sondern diesen Zucker gleich nach der Reinigung über das p-Bromphenylhydrazon mit *Raney*-Nickel hydriert. Dies scheint die bequemste Methode zur Reduktion der Zucker überhaupt zu sein. Der so gewonnene Gulomethylit krystallisiert aus abs. Alkohol in wolligen farblosen Nadeln, die bei 131—132° korr. schmelzen, und die sich im Hochvakuum in kleinen Mengen unzersetzt sublimieren lassen. Sie zeigen eine spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +3,97^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 4$ in Wasser) und $[\alpha]_D^{20} = +16,71 \pm 1^\circ$ ($c = 4$ in einer bei 5° gesättigten Boraxlösung).

Wegen der vielen Zwischenstufen ist der geschilderte Weg für präparative Zwecke ungeeignet. Er hat jedoch den Vorteil, konfiguratив eindeutig zu sein, da die Konfiguration des als Gulomethylose bezeichneten Zuckers in der *d*-Reihe von *Levene* und *Compton*³⁾ mit grosser Exaktheit bewiesen wurde. Über eine einfachere Methode zur Gewinnung von *l*-Gulomethylit wird demnächst berichtet.

1) *P. A. Levene, A. L. Raymond, J. biol. Chem. 102, 317 (1933).*

2) *P. A. Levene, J. Compton, J. biol. Chem. 111, 325 (1935).*

3) dieselben, *J. biol. Chem. 111, 335 (1935).*

Anschliessend wurde noch versucht, die bei der Cyanhydrin-synthese aus *l*-Xylomethylose (VII) neben der *l*-Gulomethylonsäure (IX) zu erwartende *l*-Idomethylonsäure (VIII) zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden die Mutterlaugen des Säuregemisches, aus dem (IX) durch direkte Krystallisation möglichst abgetrennt war, in die Brucinsalze umgewandelt. Durch Umkrystallisieren gelang es, ein schwerlösliches Brucinsalz zu erhalten, dessen Reinheit allerdings fraglich ist. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure gab ein Lacton, das zur Hauptsache sirupös blieb. Nur in kleiner Menge konnte daraus ein in Nadeln krystallisierendes Lacton erhalten werden von richtiger analytischer Zusammensetzung, das aber merkwürdigerweise in Wasser eine zunächst ansteigende Mutarotation aufweist.

Die zugehörige Säure gab ferner ein krystallisiertes Cadmiumbromid-Doppelsalz¹⁾. Die Drehungswerte des Salzes und der zugehörigen freien Säure stimmen mit der Regel von *Levene*²⁾ überein, wenn man annimmt, dass das 2-ständige Hydroxyl rechtsständig ist wie bei der erwarteten *l*-Idomethylonsäure (VIII). Aus dem Cadmiumsalz liess sich aber wieder nur syrupöses Lacton zurückgewinnen. Für eine genauere Untersuchung war die erhaltene Menge nicht ausreichend.

Zur Nomenklatur. *l*-Gulomethylit entspricht konfiguratив genau dem natürlichen Sorbit, der leicht durch Hydrierung von Glucose erhältlich ist. Er wird meist als *d*-Sorbit bezeichnet, was unserer Auffassung nach nicht richtig ist. Er sollte als *l*-Sorbit bezeichnet werden³⁾. *l*-Gulomethylit wäre dann 6-Desoxy-*l*-sorbit oder *l*-Sorbomethylit.

Bei der Benennung der Zuckerkalkohole herrscht wie bei den Zuckerdicarbonsäuren eine gewisse Unsicherheit, da kein besonders ausgezeichnetes Kohlenstoffatom vorhanden ist, auf welches die Zuordnung zur *d*- oder *l*-Reihe, sowie die Benennung eindeutig bezogen werden kann. *Wohl* und *Freudenberg*⁴⁾ haben daher bei der Neuordnung der Zuckernomenklatur von einem einfachen Vorschlag für diese Stoffe abgesehen und eine systematische Benennung vorgeschlagen. In der Praxis wird diese aber kaum benützt, da sie zu lang ist, und es werden meist die einfachen Namen: *d*-Mannit, *l*-Arabit usw. verwendet. Dabei wird jedoch nicht immer darauf geachtet, diese Namen konsequent anzuwenden. Dies ist nur so möglich, dass man den Zuckerkalkohol so numeriert wie den Zucker, von dem sich sein Name ableitet, und nicht nach einem Zucker, aus dem er gegenwärtig am leichtesten zugänglich ist. Es müssen auch hier für die Nomenklatur rein formale und nicht genetische Gesichtspunkte massgebend sein, wenn übersichtliche Verhältnisse entstehen sollen. Der Name Sorbit für den Alkohol, der durch Reduktion von *d*-Glucose entsteht, ist nicht sehr glücklich, er sollte besser *d*-Glucit heissen. Da

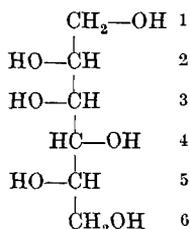
¹⁾ Ein analoges Cadmiumbromid-Doppelsalz der *d*-Idonsäure (früher als *l*-Form bezeichnet) beschreiben *E. Fischer, J. W. Fay, B. 28, 1975 (1895)*, das mit 1 Mol Wasser krystallisiert, welches bei 100° völlig entweicht.

²⁾ *P. A. Levene, J. biol. Chem. 23, 145 (1915); P. A. Levene, G. M. Meyer, J. biol. Chem. 26, 355 (1916); P. A. Levene, J. Compton, J. biol. Chem. 111, 355 (1935)*. Nach dieser Regel wird die Drehung von Säuren der Zuckerreihe, deren α -ständiges Hydroxyl rechts steht, nach rechts verschoben, wenn die freie Säure in den ionisierten Zustand übergeht.

³⁾ *T. Reichstein, W. Bosshard, Helv. 18, 959 (1935)*.

⁴⁾ *A. Wohl, K. Freudenberg, B. 54, 309 (1923)*.

der Name Sorbit jedoch fest eingebürgert ist, so muss der natürliche Sorbit wie folgt nach der Sorbose numeriert und als *l*-Sorbit bezeichnet werden.



Experimenteller Teil.

1,2,3,5-Di-aceton-*l*-xylose (II).

(In geringer Variation der für die *d*-Form von *Levene* und *Raymond*¹⁾ gegebenen Vorschrift.)

50 g *l*-Xylose²⁾ wurden in 1 Liter Aceton mit 5 cm³ konz. Schwefelsäure und 100 g wasserfreiem Kupfersulfat in einer gut schliessenden Glasstöpselflasche 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Nachdem vom Kupfersulfat filtriert worden war, wurde das Filtrat wieder in die Flasche zurückgegeben und 3 Stunden mit 40 g gepulverter Pottasche geschüttelt, filtriert und das Filtrat unter Zugabe von 1 g Pottasche im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und die Ätherlösung mit 10 cm³ gesättigter Pottaschelösung wiederum 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach Abtrennen der Ätherlösung im Scheidetrichter wurde mit Sulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Der zurückgebliebene Syrup wurde in Pentan gelöst und die Lösung mit wenig Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. (Eventuell vorhandene Monoaceton-Verbindung geht dann ins Wasser.) Die Pentanlösung wurde nun eingedampft und der zurückgebliebene Syrup im Vakuum destilliert. Sdp._{12 mm} 135°.

Die Rohausbeute betrug 54 g farblosen Syrups, der bald kristallisierte. Zur völligen Reinigung wurde das destillierte Produkt in ca. 100 cm³ Pentan gelöst, zuerst bei 0° (Impfen) und dann bei —80° ausgefroren, schnell abgenutscht und mit gekühltem Pentan gewaschen. Die Ausbeute betrug 51 g weisse Nadeln vom Smp. 43 bis 45° korr.

Bei einem grösseren Ansatz von 300 g *l*-Xylose wurden 320 g Diacetonverbindung erhalten.

¹⁾ P. A. *Levene* and A. L. *Raymond*, J. biol. chem. **102**, 317 (1933).

²⁾ *l*-Xylose wurde nach der Vorschrift von L. v. *Vargha*, B. **68**, 18 (1933), bereitet. Eine grössere Menge *l*-Xylose wurde uns von der Firma *F. Hoffmann-La-Roche & Co.*, Basel, zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt werden soll.

1,2-Mono-aceton-*l*-xylose (III).

(In Variation der von *Svanberg* und *Sjöberg*¹⁾ für die *d*-Form gegebenen Vorschrift.)

36 g Di-aceton-*l*-xylose wurden zur partiellen Hydrolyse in 1600 cm³ 0,16-proz. Salzsäure 2¾ Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde mit konz. Pottaschelösung bis zur schwach alkalischen Reaktion auf Lakmus versetzt und die wässrige Lösung zweimal mit Pentan ausgeschüttelt, um kleine Mengen unveränderter Diaceton-Verbindung zu entfernen. Nun wurde das Wasser im Vakuum bei 40° Badtemperatur abgedampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert, die Acetonlösung getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die Rohausbeute betrug 29 g Syrup. Dieser wurde im Hochvakuum bei 0,3 mm destilliert. Sdp. 138°. Die Ausbeute an destilliertem Produkt betrug 28 g. Das Produkt konnte aus der 3-fachen Menge Äther bei 0° durch Impfen krystallisiert erhalten werden. Die nadelförmigen Krystalle ziehen auch bei schnellem Arbeiten Feuchtigkeit an und zerfließen leicht. Die Impfkristalle wurden erhalten durch langes Stehenlassen des trockenen Syrups bei 0°.

Zur Weiterverarbeitung wurde immer der destillierte Syrup verwendet. Bei einem grösseren Ansatz von 300 g Diaceton-Verbindung wurden 235 g destillierte Monoaceton-Verbindung erhalten.

5-Toluolsulfo-1,2-monoaceton-*l*-xylose (IV).

(Nach der von *Levene* und *Raymond*²⁾ für die *d*-Form gegebenen Vorschrift.)

10 g 1,2-Monoaceton-*l*-xylose wurden in 50 cm³ trockenem Pyridin gelöst und bei 0° unter Umschwenken langsam eine eiskalte Lösung von 11 g *p*-Toluolsulfochlorid in 20 cm³ Chloroform zugegeben. Das Gemisch wurde nun unter Feuchtigkeitsausschluss zuerst eine Stunde bei 0° und darauf eine Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde zuerst mit 2 g Eis versetzt und nach halbstündigem Stehen viel Wasser zugegeben und mehrfach mit reichlich Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden unter Eiszusatz mit Salzsäure gewaschen, bis dieselben frei von Pyridin waren, und darauf mit Soda und Wasser. Die vereinigten, mit Sulfat getrockneten Chloroformauszüge wurden im Vakuum eingedampft. Der Rückstand krystallisierte sofort und schmolz bei 135—136°. Rohausbeute 17 g.

Es wurde aus Essigester mit etwas Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 12,8 g Nadeln vom Smp. 137 bis 138° korr.

Bei einem grösseren Ansatz von 235 g Monoaceton-Verbindung wurden 260 g Toluolsulfo-ester erhalten.

¹⁾ *O. Svanberg* und *K. Sjöberg*, B. 56, 863 (1923).

²⁾ *P. A. Levene* and *A. L. Raymond*, J. biol. chem. 102, 317 (1933).

5-Jod-1,2-monoaceton-*l*-xylomethylose (V).

(Unter geringer Variation der für die *d*-Form von *Levene* und *Compton*¹⁾ gegebenen Vorschrift.)

Die Lösung von 10 g 5-Toluolsulfo-1,2-monoaceton-*l*-xylose und 10 g Natriumjodid in 100 cm³ frisch destilliertem Aceton wurde, in zwei Bombenröhren verteilt, eingeschmolzen und 24 Stunden im Wasserbad auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde geöffnet und vom toluolsulfosauren Natrium abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen und die Lösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde nun mit wenig Wasser versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt.

Die schwach bräunliche Ätherlösung wurde zur Entfärbung zuerst mit wenig starker Thiosulfatlösung durchgeschüttelt, mit Sodalösung nachgewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Darauf wurde Pentan bis fast zur Trübung zugegeben, worauf die Jodverbindung in schönen Nadeln vom Smp. 106 bis 109° auskrystallisierte. Ausbeute 8 g.

Bei einem grösseren Ansatz von 260 g Toluolsulfo-ester wurde 220 g Jodverbindung erhalten.

1,2-Monoaceton-5-*l*-xylomethylose (VI).

(Nach der für die *d*-Form von *Levene* und *Compton*²⁾ gegebenen Vorschrift.)

4 g 5-Jod-1,2-monoaceton-*l*-xylose wurden in 30 cm³ Methanol gelöst und mit 8 cm³ 10-proz. methanolischer Natronlauge und dem *Raney-Nickel*³⁾ aus 2 g Nickelaluminiumlegierung $\frac{3}{4}$ Stunden in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war dann beendet und betrug 310 cm³ inkl. der vom Nickel verbrauchten Menge. Es wurde nun vom Nickel filtriert, mit Kohlendioxyd gesättigt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit viel Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung nach dem Trocknen filtriert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zusatz von Pentan bis fast zur Trübung krystallisierte das Produkt in Nadeln vom Smp. 67—69° korr. Ausbeute 1,8 g. Durch Destillation im Hochvakuum bei 80° und 0,1 mm und nochmaliges Umkrystallisieren erhält man einen Schmelzpunkt von 70°. Ein grösserer Ansatz mit 23 g Jodverbindung ergab 9 g Monoaceton-xylomethylose.

¹⁾ *P. A. Levene and J. Compton, J. biol. chem.* **111**, 325 (1935).

²⁾ *P. A. Levene and J. Compton, J. biol. chem.* **111**, 327 (1935).

³⁾ Bereitung des *Raney-Nickels*:

2 g Nickelaluminiumlegierung wurden mit 100 cm³ 4-proz. reinster Natronlauge versetzt und nach dem Nachlassen der Reaktion noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde vom Nickel dekantiert und nochmals mit frischer Lauge gleich behandelt. Anschliessend wurde 15mal mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt das Wasser 4—5mal mit frisch destilliertem Methanol verdrängt.

l-Xylomethylose (VII).

Die Xylomethylose wurde hier nicht als solche isoliert. Es wurde nur an einer kleinen Probe die Hydrolyse der Monoaceton-*l*-xylomethylose mit 1-proz. Schwefelsäure zum freien Zucker vermittelt der Drehung verfolgt.

0,101 g Monoacetonverbindung wurden in einem 5 cm³ fassenden Messkolben in 1-proz. Schwefelsäure aufgelöst. Der Anfangsdrehwert betrug $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$. Es wurde dann auf 60° erhitzt und von Zeit zu Zeit abgekühlt und wieder gemessen.

Drehung nach ½-stündigem Erwärmen auf 60°: $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ$
 „ „ 1 „ „ „ „ = -13,0°
 „ „ 2 „ „ „ „ = -13,0°

Die Hydrolyse ist also nach einer Stunde vollständig. Auf Grund dieses Versuches wurde nun wie folgt verfahren:

l-Gulo-methylon-lacton (IX).

(Ausführung in geringer Variation der von *Levene* und *Compton*¹⁾ für die *d*-Form gegebene Vorschrift. Vgl. auch *Reichstein* und *Steiger*²⁾.)

7,5 g 1,2-Monoaceton-*l*-xylomethylose wurden in 250 cm³ 1-proz. Schwefelsäure 1 Stunde auf 60° erwärmt. Darauf wurde ein Überschuss von frisch aus Bariumhydroxydlösung mit Kohlendioxyd gefällt und mit heissem Wasser gewaschenen Bariumcarbonat zugegeben, eine Zeitlang gerührt und filtriert. Die neutralisierte, klare Lösung wurde nun im Vakuum bei 40° Badtemperatur auf ca. 30 cm³ eingedampft, auf 0° gekühlt und mit 20 cm³ bei 25° gesättigten Barytwassers und 2,5 cm³ wasserfreier Blausäure versetzt. Die Mischung wurde zuerst 2 Stunden bei 0°, dann 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf sie hellbraun war und *Fehling*'sche Lösung nicht mehr reduzierte. Nun wurde mit einer Lösung von 15 g Bariumhydroxyd in Wasser versetzt und die Mischung so lange auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Dies dauerte ca. 2 Tage. Das verdunstete Wasser musste von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Nachdem kein Ammoniak mehr entwich, wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Barium-ion genau ausgefällt, so dass in einer auszentrifugierten Probe weder Barium- noch Sulfat-ionen vorhanden waren. Dann wurde über gewaschener Tierkohle filtriert und im Vakuum bei 40° zum Syrup eingedampft. Der Syrup wurde nun in etwas Methanol gelöst und mit abs. Alkohol versetzt, von den ausgefallenen Flocken filtriert und die klare Lösung wiederum im Vakuum zur Trockene gedampft. Es wurde darauf noch 1 Stunde im Vakuum auf 70° erhitzt. Nach Zugabe von wenig abs. Alkohol wurde mehrere Tage stehen gelassen, wobei das Lacton allmählich in guter Reinheit auskrystallisierte. Smp. 181—182° korr. Die Mutterlauge wurde wiederum bei 70° getrocknet, worauf nach

¹⁾ P. A. *Levene* und J. *Compton*, J. biol. Chem. 111, 320 (1935).

²⁾ T. *Reichstein* und M. *Steiger*, Helv. 19, 185 (1936).

Zusatz von wenig abs. Alkohol wieder Krystallisation erfolgte. Durch verschiedene Wiederholung dieser Operation konnten insgesamt 2,6 g Gulo-methylon-lacton erhalten werden.

Bei einem grösseren Ansatz von 60 g Monoaceton-*l*-xylomethylose konnten auf diese Art 29 g Gulo-methylon-lacton erhalten werden. Man kann das Lacton nochmals aus abs. Alkohol umkrystallisieren, wobei aber der Schmelzpunkt unverändert bleibt.

l-Gulomethylose (X).

(Die Reduktion wurde in der üblichen Weise durchgeführt, wobei die Bedingungen der Vorschrift von *T. Reichstein* und *M. Steiger*¹⁾ eingehalten wurden.)

In einem starkwandigen 2-Liter-Rundkolben wurden unter lebhaftem mechanischem Rühren 10 g Lacton in 100 cm³ reinstem Wasser aufgelöst. Durch Aussenkühlung wurde auf 0—2° abgekühlt und 300 g 2,5-proz. Natriumamalgam in zwei Portionen zugegeben. Zur gleichen Zeit wurde durch Zutropfen von 20-proz. Schwefelsäure die Acidität der Lösung ständig so reguliert, dass Kongopapier eben leicht grau angefärbt wurde. Die Temperatur wurde zum Schluss auf 15° ansteigen gelassen. Die Prüfung mit *Fehling*'scher Lösung ergab ein Reduktionsvermögen, welches insgesamt 2,5 g Glucose entspricht. Die Lösung wurde nun im Scheidetrichter vom Quecksilber abgetrennt, über gewaschene Tierkohle filtriert und bei lakmusaurer Reaktion im Vakuum bei 40° Badtemperatur auf ca. das halbe Volumen eingeeengt. Nun wurde mit Schwefelsäure bis zur rein blauen Reaktion auf Kongopapier angesäuert und mit der 8-fachen Menge abs. Alkohol vermischt. Das ausgefällte Natriumsulfat wurde abgenutscht, das Filtrat mit Wasser verdünnt (damit sich beim Erwärmen kein Glucosid bildet) und im Vakuum vom Alkohol befreit. Die eingeengte Lösung wurde mit einem Überschuss von frisch aus Bariumhydroxyd und Kohlendioxyd gefälltem Bariumcarbonat 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, über gewaschene Tierkohle filtriert und bei 40° bis zum dünnen Syrup eingedampft. Aus diesem Syrup wurde durch Zusatz von Methanol 3 g Bariumsalz der Gulo-methylonsäure ausgefällt. Aus diesem liessen sich durch Zerlegen mit Schwefelsäure nicht ganz 2 g Lacton zurückgewinnen. Die Methanollösung hinterliess nach dem Eindampfen 7 g Zuckersyrup. Bei einem zweiten Ansatz wurden aus 12 g Lacton 11 g Rohsyrup erhalten.

p-Bromphenylhydrazon der *l*-Gulomethylose.

(Dargestellt in Variation der für die *d*-Form gegebenen Vorschriften von *Levene* und *Compton*²⁾.)

7 g Rohsyrup der *l*-Gulomethylose wurden mit 7 g p-Bromphenylhydrazin versetzt und so viel Methanol zugegeben, dass alles gut gelöst war. Nun wurde 10 Minuten gekocht, das Methanol im

¹⁾ *T. Reichstein* und *M. Steiger*, *Helv.* **19**, 193 (1936).

²⁾ *P. A. Levene* und *J. Compton*, *J. biol. Chem.* **111**, 340 (1935).

Vakuum entfernt, der Rückstand im Vakuum gut getrocknet, mit 10 cm³ abs. Alkohol versetzt und nochmals schnell aufgeköcht. Beim Stehen über Nacht schieden sich schöne Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser, Toluol und Äther gewaschen wurden. (Leider kann nur sehr wenig Wasser verwendet werden, da das Derivat darin stark löslich ist.) Aus der Mutterlauge wurde eine weitere Menge durch Einengen und langes Stehenlassen bei -10° erhalten. Die Ausbeute betrug 6,5 g vom Smp. $130-135^{\circ}$ korr. Das Produkt wurde aus wenig abs. Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 136° korr.

Spaltung des p-Bromphenylhydrazons. 5,2 g p-Bromphenylhydrazon wurden in 200 cm³ reinstem Wasser heiss gelöst, mit 4 g reinstem Benzaldehyd und 0,5 g Benzoesäure versetzt, aufgeköcht und unter öfterem Umschwenken 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf wurde auf 0° abgekühlt und von der reichlich gebildeten Benzaldehydverbindung abfiltriert. Die wässrige Lösung wurde 5-mal mit viel Äther ausgeschüttelt und der wässrige Teil im Vakuum stark eingeengt, über wenig gewaschener Kohle filtriert und im Vakuum zum Syrup eingedampft. Ausbeute an reinem Zucker 2,3 g.

Bei einem weiteren Ansatz von 12 g Rohsyrup wurden 11 g Derivat und daraus 4,5 g reiner Zucker erhalten.

Die Drehung einer im Hochvakuum getrockneten Probe der syropösen *l*-Gulomethylose betrug: $[\alpha]_{D}^{21} = +40,8^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ ($c = 1,615$ in Wasser). *Levene* und *Compton*¹⁾ fanden für krystallisierte *d*-Gulomethylose $[\alpha]_{D}^{20} = -35,7^{\circ}$ ($c = 4$ in Wasser).

Osazon der *l*-Gulomethylose.

50 mg *l*-Gulomethylose wurden in 2 cm³ Wasser aufgelöst, 200 mg Phenylhydrazin und 0,1 cm³ Eisessig zugegeben. Nun wurde unter Kohlendioxyd-Abschluss 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, gekühlt und der Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Toluol und Äther gewaschen. Zum Umkrystallisieren wurde in Methanol gelöst, Toluol zugegeben und auf ein kleines Volumen eingedampft. Die rein gelben Krystalle schmolzen bei $183-184^{\circ}$ korr.

l-Gulomethylit (XI).

4,3 g *l*-Gulomethylose wurden in 40 cm³ reinstem, gummifrei destilliertem Wasser gelöst und über sauber gewaschener Tierkohle filtriert. Die Lösung wurde zusammen mit dem *Raney*-Nickel aus 3 g Legierung in den Glaseinsatz eines Hydrierautoklaven gefüllt und mit einem Anfangs-Wasserstoffdruck von 110 Atm. hydriert. Die Temperatur wurde zuerst 2 Stunden auf 100° reguliert und anschliessend noch 2 Stunden auf 135° . Nach dem Abkühlen wurde

¹⁾ P. A. Levene und J. Compton, J. biol. Chem. **111**, 340 (1935).

über wenig Kohle filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand krystallisierte sofort. Er wurde aus abs. Alkohol umkrystallisiert, wobei 4 g wollige Nadeln erhalten wurden, die bei 123—126° korr. schmolzen. Das Produkt liess sich im „Molkolben“ in kleinen Mengen im Hochvakuum bei 0,001 mm und 130° Badtemperatur sublimieren, wobei etwa die Hälfte als zersetzter Rückstand zurückblieb. Nach der Sublimation krystallisierte er aus abs. Alkohol in langen, wolligen Nadeln und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 131—132° korr. sowie eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +3,97^\circ \pm 0,5^\circ$ ($c = 4$ in Wasser) bzw. $[\alpha]_D^{20} = +16,71^\circ \pm 0,9^\circ$ ($c = 4$ in bei 5° gesättigter Boraxlösung. Ganz reiner Gulomethylit sublimiert im Hochvakuum völlig unzersetzt. Zur Analyse wurde nochmals frisch sublimiert.

4,361 mg Subst. gaben 6,91 g CO₂ und 3,26 mg H₂O
 $C_6H_{14}O_5$ (168,1) Ber. C 43,36 H 8,43%
 Gef. „ 43,23 „ 8,31%

Versuche zur Isolierung der *l*-Ido-methylonsäure (VIII).

Brucinsalz. Der Syrup, aus dem das Lacton der *l*-Gulomethylonsäure (IX) durch mehrwöchige Krystallisation möglichst vollständig abgetrennt worden war, wurde in heissem Wasser gelöst, durch Evakuieren vom Alkohol befreit und mit gewaschener Tierkohle entfärbt. Nach der Filtration wurde die Lösung im Vakuum eingedampft. 19,5 g solchen Syrups wurden in 100 cm³ Wasser gelöst, mit der Lösung von 65 g Brucin in 50 cm³ Alkohol versetzt und die Mischung 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, gut getrocknet und mit Methanol zum dünnen Syrup verflüssigt. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur und zuletzt bei 0° hatte sich eine reichliche Krystallmenge abgeschieden, die abgesaugt, mit Methanol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Erhalten wurden 40 g, die bei 157—160° schmolzen. Zum Umkrystallisieren wurde in viel heissem Methanol gelöst, stark eingengt und geimpft. Erhalten wurden 20 g rein weisse Krystalle als feines Pulver vom Smp. 165—168° korr.

Spaltung des Brucinsalzes. Die 20 g Brucinsalz vom Smp. 165—168° wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit der Lösung von 20 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in heissem Wasser versetzt. Das ausfallende Brucin wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit gereinigtem neutralem Chloroform vollständig entfernt. Die trübe wässrige Lösung wurde in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure ganz genau von Barium-ion befreit. Das Bariumsulfat wurde über wenig gewaschener Kohle abgenutscht, die klare Lösung im Vakuum zum Syrup eingedampft und dieser noch ½ Stunde im Vakuum bei 70° getrocknet. Es wurden 3,5 leicht gelblich gefärbter Syrup erhalten, der mit etwas Methanol verflüssigt wurde. Nach

1-tägigem Stehen schieden sich 200 mg farbloser Nadeln aus, die nach dem Waschen mit etwas abs. Alkohol und dann mit Aceton bei 130—131° korr. schmolzen. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und nochmals getrocknet. Der Syrup wurde in Aceton gelöst, von wenig Flocken abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und geimpft. Es schieden sich bald eine kleine Menge Nadeln ab, die aber bei 141—144° korr. schmolzen. Dieser Schmelzpunkt wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton nicht verändert. Die Mischprobe mit dem bei 130° schmelzenden Produkt gab keine Depression. Die verbleibende Mutterlauge gab aus Aceton, evtl. unter Zusatz von Essigester, noch eine kleine Menge Krystalle vom Smp. 130°. Die Hauptmenge des Lactons blieb syrupös.

Zur Analyse wurde das bei 130—131° korr. schmelzende Lacton nochmals aus Aceton umkrystallisiert. Es wurden wieder Nadeln von demselben Schmelzpunkt und einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{22} = +31,8^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,32$ in Wasser) erhalten, wenn die Ableseung etwa nach 20 Minuten erfolgte. Diese Drehung stieg nach 15 Stunden auf $[\alpha]_D^{22} = +50,7^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,32$ in Wasser).

3,75 mg Subst. gaben 6,14 mg CO₂ und 2,22 mg H₂O

C ₈ H ₁₀ O ₅ (162,16)	Ber. C 44,50	H 6,24%
	Gef. „ 44,61	„ 6,62%

Doppelsalz aus ido-methylonsaurem Cadmium mit Cadmium-bromid. 150 mg des Lactons vom Smp. 141—144° wurden mit der Lösung von 250 mg Bariumhydroxyd in wenig Wasser 10 Minuten gekocht. Darauf wurde mit Kohlendioxyd bis zur neutralen Reaktion behandelt, kurz aufgeköcht und über wenig gewaschener Tierkohle filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Das verbleibende Bariumsalz wurde nicht krystallisiert erhalten. Es wurde daher in wenig Wasser gelöst und allmählich in der Siedehitze mit so viel einer verdünnten Cadmiumsulfatlösung versetzt, dass in einer auszentrifugierten Probe sich eben Sulfat-ion nachweisen liess. Das Bariumsulfat wurde über wenig Kohle abgenutscht und die Lösung im Vakuum zum Syrup eingedampft. Es wurden 185 mg Cadmiumsalz erhalten, die ebenfalls nicht krystallisierten.

Der Rückstand wurde daher in wenig Wasser gelöst, mit 140 mg Cadmiumbromid versetzt und im Vakuum zum Syrup eingedampft. Dieser krystallisierte nach 1-tägigem Stehen. Es wurde mit wenig Wasser angerieben, abgenutscht, mit wenig Eiswasser und dann mit Methanol gewaschen. Die Ausbeute betrug 200 mg. Das Produkt liess sich aus wenig heissem Wasser leicht umkrystallisieren, ist aber auch in kaltem Wasser beträchtlich löslich.

Eine grössere Menge Doppelsalz liess sich aus dem syrupösen Lacton wie folgt bereiten: 4 g syrupöses Lacton (aus Brucinsalz) wurden mit 7 g Bariumhydroxyd und 50 cm³ Wasser 10 Minuten gekocht. Dann wurde der Barytüberschuss wieder mit Kohlendioxyd entfernt und die Lösung über wenig Kohle filtriert. Die

klare Lösung wurde wiederum in der Siedehitze mit wässriger Cadmiumsulfatlösung in ganz geringem Überschuss versetzt und das Bariumsulfat über wenig Kohle abgenutscht. Das Filtrat wurde im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft und dieser unter starkem Schütteln allmählich mit abs. Alkohol versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entstand. Das ausgefällte Cadmiumsalz wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wog 3 g. Es wurde in wenig Wasser gelöst, mit 2,5 g Cadmiumbromid versetzt und die Mischung nach kurzem Erwärmen im Vakuum zum Syrup eingedampft. Dieser wurde geimpft und krystallisierte hierauf beim Stehen über Nacht weitgehend. Es wurde mit wenig Wasser verrieben, abgenutscht, mit etwas Eiswasser, dann mit Methanol gewaschen. Zur Reinigung wurde aus wenig Wasser unter Zusatz von Methanol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Zur Analyse wurde nochmals aus wenig Wasser allein umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3,900 mg Subst. gaben 2,58 mg CO₂ und 1,37 mg H₂O
 7,9555 mg Subst. gaben 3,691 mg AgBr
 C₁₂H₂₂O₁₂Cd₂Br₂ · 3 H₂O (796,83) Ber. C 18,08 H 3,55 Br 20,05%
 Gef. „ 18,04 „ 3,93 „ 19,74%

Das Salz scheint demnach Krystallwasser stark zurückzuhalten. Die spez. Drehung einer nur im Exsikkator über Calciumchlorid getrockneten Probe betrug $[\alpha]^{22} = +4,17^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ ($c = 4,3$ in Wasser) und $[\alpha]_D^{22} = -5,14^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$ ($c = 3,5$ in 0,1-n.-Salzsäure). Diese Verschiebung spricht nach der Regel von *Levene* dafür, dass in der Säure das erste Hydroxyl rechts steht.

1 g Cadmiumbromid-Doppelsalz wurde zur Spaltung in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff vollständig von Cadmiumion befreit. In die klare, über wenig Kohle filtrierte Lösung wurde so lange frisch gefälltes neutralgewaschenes Silbercarbonat eingetragen, bis sie frei von Brom-ion war. Es wurde filtriert und das Silberion mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die erneut über wenig Kohle filtrierte Lösung wurde im Vakuum zum Syrup eingedampft und dieser bei 70° im Vakuum getrocknet. Aus dem verbleibenden Lacton konnten keine Krystalle erhalten werden.

Entweder ist also auch das Cadmiumbromid-Doppelsalz für eine völlige Reinigung ungeeignet oder die Ido-methylonsäure vermag verschiedene Lactone zu bilden, von denen nur eines sich leicht in krystallisierter Form abscheidet. Die ansteigende Mutarotation des krystallisierten Lactons spricht sehr für die zweite Möglichkeit. Auf eine genauere Untersuchung musste verzichtet werden.

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

Laboratorium f. organ. Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.