

### 34. *l*-Sorbomethylose<sup>1)</sup>

(2. Mitteilung über Keto-methyl-pentosen)<sup>2)</sup>

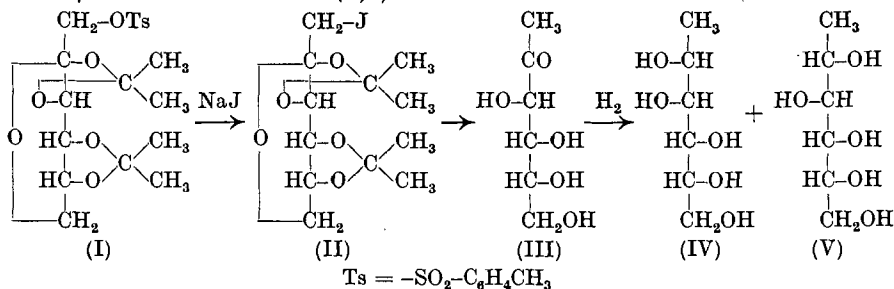
von H. Müller<sup>3)</sup> und T. Reichstein.

(10. II. 38.)

Für die Synthese der 6-Desoxy-*l*-ascorbinsäure wurde *l*-Sorbomethylose (XI)<sup>4)</sup> benötigt. Diese 2-Keto-pento-methylose sollte prinzipiell nach dem allgemein brauchbaren Verfahren von *Fischer-Danilow*<sup>5)</sup> aus *l*-Gulomethylose (Formel (X) der vorstehenden Mitteilung) durch Erhitzen mit Pyridin herstellbar sein, wobei es nur fraglich ist, ob es gelingt, sie aus dem Gleichgewichtsgemisch in reiner Form abzuscheiden. Die Bereitung grösserer Mengen der nötigen *l*-Gulomethylose erwies sich jedoch als so mühsam, dass von Versuchen in dieser Richtung abgesehen werden musste.

Aussichtsreicher erschien es, *l*-Gulomethylit (V) durch oxydative Gärung in *l*-Sorbomethylose (XI) überzuführen, da im *l*-Gulomethylit die geeignete Konfiguration der Hydroxylgruppen enthalten ist, die nach der Regel von *G. Bertrand* von Sorbosebakterien besonders leicht angegriffen wird. Diese biologische Oxydation gelingt in der Tat.

Die Synthese des *l*-Gulomethylits ist in der vorstehenden Mitteilung beschrieben, jedoch auf einem Weg, der für die Bereitung grösserer Mengen zu mühsam ist. Auf der Suche nach einer ergiebigeren Reaktionsfolge wurde versucht, in der leicht zugänglichen 1-Toluol-sulfo- $\beta$ -diaceton-fructose (I)<sup>6)</sup> durch



<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. von H. Müller, die demnächst erscheint.

<sup>2)</sup> 1. Mitteilung: *d*- und *l*-Tagatomethylose von J. Barnett und T. Reichstein, Helv. 20, 1529 (1937).

<sup>3)</sup> Ich danke der Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie., A.-G., Basel, für ein Arbeitsstipendium.

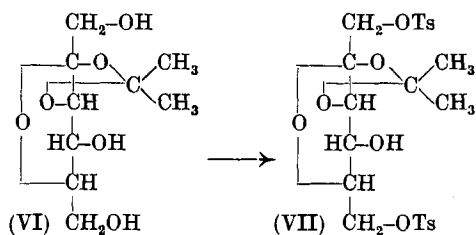
<sup>4)</sup> Dieser Keto-Zucker kann auch als 6-Desoxy-*l*-sorbose oder systematisch als *l*-Xylo-2-keto-pentomethylose bezeichnet werden.

<sup>5)</sup> H. O. L. Fischer, C. Taube, E. Baer, B. 60, 479 (1927); S. Danilow, E. V. Danilowa, P. Schantorowitsch, B. 63, 2271 (1930); vgl. O.T. Schmidt, R. Treiber, B. 66, 1765 (1933). <sup>6)</sup> H. Ohle, J. Koller, B. 57, 1573 (1924).

Erhitzen mit Natriumjodid den Toluolsulfo-Rest durch Jod zu ersetzen. Die erwartete 1-Jod-diaceton-1-desoxy-*d*-fructose (II) sollte nach reduktiver Entfernung des Jods und anschliessender Hydrolyse die freie 1-Desoxy-*d*-fructose (III) liefern und aus dieser müssten durch Reduktion die beiden Menthylpentite: *d*-Manno-methylit (IV) und *l*-Gulomethylit (V) erhältlich sein.

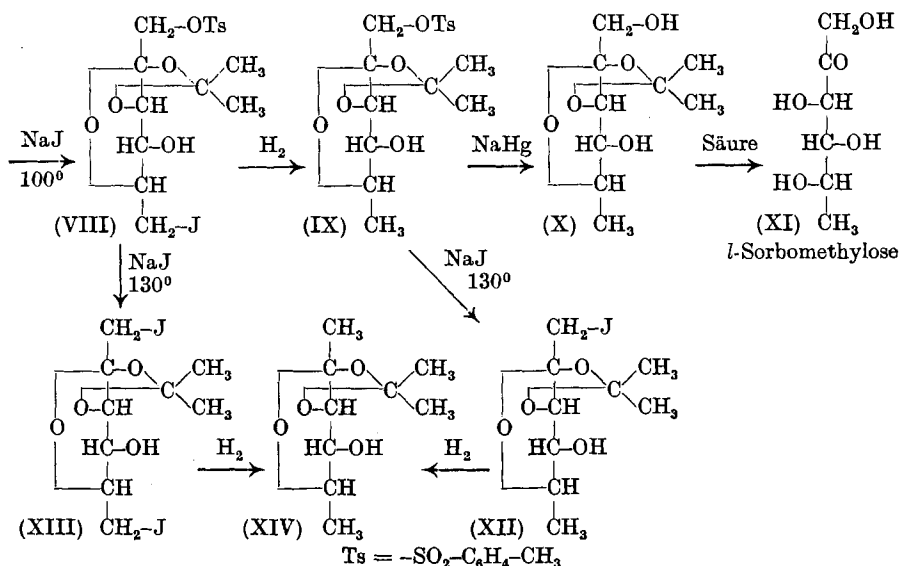
Es war bekannt, dass die Toluolsulfo-ester primärer Alkohole in allen bisher untersuchten Fällen den Toluolsulfoest beim Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton auf etwa 100° gegen Jod austauschen<sup>1</sup>). Beim entsprechenden Versuch erwies sich jedoch (I) unter diesen Bedingungen als durchaus stabil, und sogar nach 3-tägigem Erwärmen mit Natriumjodid in Acetonlösung im Bombenrohr auf 130° war die Hauptmenge unverändert, und nur eine sehr geringe Menge eines jodhaltigen Öls hatte sich gebildet. Eine weitere Steigerung der Temperatur hat Zersetzung zur Folge, so dass die Reaktion bisher nicht durchgeführt werden konnte. Inzwischen haben *Levene* und *Tipson*<sup>2</sup>) ganz ähnliche Beobachtungen für die 1-Tosyl- $\beta$ -diaceton-*d*-fructose mitgeteilt und noch ein weiteres analoges Beispiel im Toluolsulfo-ester der Monoaceton-*d*-xylulose aufgefunden, wo ebenfalls der Austausch des Toluolsulfo-Restes nicht möglich war, trotzdem dieser an eine primäre Hydroxylgruppe gebunden ist. Dies Verhalten scheint somit für solche primäre Hydroxyle charakteristisch zu sein, deren benachbartes Kohlenstoffatom in Form einer acetalisierten Keto-Gruppe vorliegt. (Ob eine freie Keto-Gruppe ebenso wirkt, ist nicht untersucht.)

Der ursprünglich geplante Weg war somit für die Bereitung des Gulomethylits verschlossen; es wurde aber versucht, die von *Levene* und *Tipson* sowie von uns unabhängig aufgefundenene neue Regel für eine andere Reaktionsfolge auszuwerten, die direkt zur *l*-Sorbo-methylulose führt. Dies gelang auch recht glatt auf folgendem Wege:



<sup>1</sup>) In einigen Fällen, z. B. bei der 6-Tosyl-diaceton-galaktose, ist es zweckmässig, längere Zeit auf 125° zu erwärmen. Vgl. *K. Freudenberg* und *K. Raschig*, B. **60**, 1633 (1927).

<sup>2</sup>) *P. A. Levene*, *R. S. Tipson*, J. biol. Chem. **120**, 607 (1937).



Monoaceton-*l*-sorbose (VI)<sup>1)</sup> wurde mit 2 Mol Toluolsulfochlorid umgesetzt und lieferte den Di-toluolsulfo-ester (VII). Beim Erwärmen mit Natriumjodid in Aceton tauscht dieser schon bei 80°, rascher bei 100° einen Toluolsulfo-Rest aus und liefert die 1-Toluolsulfo-6-jodmonoaceton-*l*-sorbomethylose (VIII). Durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel<sup>2)</sup> in methylalkoholischer Natronlauge wird das Jod rasch eliminiert und es entsteht die 1-Toluolsulfo-monoaceton-*l*-sorbomethylose (IX). Der Toluolsulfo-Rest lässt sich darin mit Natriumamalgam reaktiv abspalten<sup>3)</sup> und es resultiert die Monoaceton-*l*-sorbomethylose (X). Durch vorsichtige saure Hydrolyse wird daraus die *l*-Sorbomethylose (XI) freigesetzt, die in krystallisierter Form erhalten wurde. Auch alle anderen genannten Produkte krystallisieren ausgezeichnet und die Ausbeuten sind durchwegs gut.

Die angegebene Reihenfolge stellt gleichzeitig einen Beweis für die Struktur der Monoaceton-*l*-sorbose dar, in der früher schon<sup>1)</sup> ein furoider Ring angenommen wurde, was jedoch nur aus allgemein bekannten Regeln für die Acetonierung abgeleitet wurde. Die genannten Reaktionen zeigen, dass die 6-ständige Hydroxylgruppe frei sein muss; wenn man das Vorhandensein eines 4-Ringes als unwahrscheinlich ausschliesst, so ist nur die angegebene furoide Formel möglich.

Weiterhin wurde geprüft, ob es hier ebenso wie bei der  $\beta$ -Diaceton-*d*-fructose unmöglich ist, auch unter energischeren Bedingungen den

<sup>1)</sup> T. Reichstein und A. Grüssner, *Helv.* **17**, 311 (1934).

<sup>2)</sup> Vgl. P. A. Levene, *J. Compton*, *J. biol. Chem.* **111**, 325 (1935).

<sup>3)</sup> K. Freudenberg, F. Brauns, *B.* **55**, 3238 (1922). Vgl. ferner P. A. Levene, *J. Compton*, *Am. Soc.* **57**, 2306 (1935).

in 1-Stellung befindlichen Tosylrest gegen Jod auszutauschen. Im Gegensatz zum Fructose-Derivat war dies hier möglich. Erhitzt man (IX) etwa 3 Tage mit Natriumjodid in Acetonlösung auf 130°, so wird in guter Ausbeute ein krystallisiertes Jodid isoliert, dessen Analysen auf die Formel (XII) einer Monoaceton-1-jod-1-desoxy-*l*-sorbomethylose stimmen. Bei der katalytischen Entjodung wird daraus die ebenfalls krystallisierte Monoaceton-1-desoxy-*l*-sorbomethylose (XIV) erhalten. Auch in (VII) bzw. (VIII) lässt sich der zweite Tosylrest unter analogen Bedingungen zum Austausch bringen, wobei das Dijodid (XIII) entstehen muss, das zwar nicht als solches isoliert wurde, aber nach der katalytischen Reduktion des rohen Gemisches ebenfalls (XIV) lieferte. Die beiden Tosylverbindungen (VII) und (IX) werden unter den angewandten Bedingungen der katalytischen Reduktion nicht verändert.

Die *l*-Sorbomethylose krystallisiert aus Aceton in farblosen Körnern, die bei 88° schmelzen und eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -27,7^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 3,75$  in Wasser) zeigen. Es ist bisher nicht gelungen, ein krystallisiertes Hydrazon zu bereiten. Versucht wurden: *p*-Brom-, *o*-Nitro-, *p*-Nitro-phenylhydrazin, sowie *p*-Brom-benzhydrazid. Hingegen entsteht durch Reacetonierung wieder die krystallisierte Monoacetonverbindung. Zur Bestätigung der Konstitution wurde das Osazon bereitet, das sich, wie erwartet, mit dem Osazon der *l*-Gulomethylose als identisch erwies.

### Experimenteller Teil.

#### *Versuche zur Umsetzung von 1-Toluolsulfo-2,3,4,5-diaceton-fructose mit Natriumjodid.*

Unter geringer Variation der Vorschrift von *H. Ohle* und *J. Koller*<sup>1)</sup> wurde die Toluolsulfo- $\beta$ -diaceton-fructose (I) wie folgt bereitet: 20 g  $\beta$ -Diaceton-fructose wurden in 100 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin gelöst und bei 0° mit der Lösung von 16 g reinem Toluolsulfochlorid in 40 cm<sup>3</sup> Chloroform vermischt, zunächst eine Stunde bei 0° und hierauf über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von 2 g Eis wurde eine Stunde stehen gelassen, hierauf mit viel Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden durch Waschen mit Salzsäure vollständig von Pyridin befreit, mit Soda gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Äther gelöst und mit Pentan nicht ganz bis zur Trübung versetzt, wobei sich das Tosylderivat in Nadeln vom Smp. 83° abschied. Die Ausbeute betrug 25 g.

3 g Tosylderivat und 3 g Natriumjodid wurden, mit 30 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst, in einem Bombenrohr 5 Tage auf 130–135° erhitzt, wobei merkbare Braunfärbung eintrat, aber nur wenig Krystalle abgeschieden wurden. Sie wurden abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen und getrocknet und stellten toluolsulfosaures Natrium dar. Die Ausbeute betrug 0,5 g. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne gedampft, mit Wasser und Äther gelöst, und die Ätherschicht mit Thiosulfatlösung und Soda gewaschen, getrocknet, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Pentan versetzt. Beim Stehen krystallisierten 1,5 g Ausgangsprodukt aus. Die Mutterlauge stellte ein hellbraunes jodhaltiges

<sup>1)</sup> B. 57, 1575 (1924).

Öl dar, aus dem sich kein reines Produkt gewinnen liess. Ein geringer Teil erwies sich als destillierbar im Hochvakuum. Es wurden 1 g dieses jodhaltigen Öls erhalten.

Um zu prüfen, ob wesentliche Mengen von 1-Jod-diaceton-fructose darin enthalten sind, wurde es wie folgt hydriert: 1 g Öl wurde in 10 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst, mit 1,5 cm<sup>3</sup> methylalkoholischer 10-proz. Natronlauge und dem *Raney*-Nickel aus 0,8 g Aluminium-Nickellegierung versetzt, hydriert. In einer halben Stunde waren etwa 60 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen (inkl. der vom Nickel benötigten Menge). Nach Filtration wurde mit Kohlendioxyd behandelt, die Hauptmenge Methanol im Vakuum abgedampft und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess ein fast farbloses Öl, von dem aber nur 4 Tropfen bei 0,02 mm und etwa 65° überdestillierten. Der beträchtliche Kolbenrückstand krystallisierte aus Äther-Pentan wieder und erwies sich als unveränderte 1-Tosyl-diaceton-fructose. Eine Umsetzung hat also höchstens in Spuren stattgefunden.

### 1,6-Ditosyl-2,3-monoaceton-*l*-sorbose (VII).

10 g 2,3-Monoaceton-*l*-sorbose<sup>1)</sup> wurden in 50 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin gelöst und bei 0° unter Umschwenken allmählich mit der Lösung von 22 g gereinigtem p-Toluolsulfochlorid in 30 cm<sup>3</sup> Chloroform versetzt. Es wurde zuerst 1 Stunde bei 0° und hierauf über Nacht bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Hierauf wurde mit 2 g Eis versetzt und nach halbstündigem Stehen viel Wasser zugegeben und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden mit Salzsäure bei 0° ausgewaschen bis zur Entfernung des Pyridins. Hierauf wurde mit Soda gewaschen, mit Sulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand krystallisierte sofort und schmolz bei 126°. Zur Reinigung wurde in wenig Aceton gelöst, hierauf mit Äther und mit Pentan versetzt, wobei sich farblose Nadeln abschieden, die bei 131° korr. schmolzen. Die Ausbeute betrug 19 g. Bei einem zweiten Versuch mit 30 g Monoaceton-sorbose wurden 70 g Di-ester von demselben Schmelzpunkt erhalten.

Zur Analyse wurde nochmals wie oben umkrystallisiert und 2 Stunden bei 60° und 0,05 mm getrocknet. Der Smp. war unverändert.

4,373 mg Subst. gaben 8,40 mg CO<sub>2</sub> und 2,12 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (528,57) Ber. C 52,26 H 5,34%

Gef. „ 52,39 „ 5,42%

Die Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = +8,85^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$  ( $c = 2$  in abs. Alkohol).

### 1-Toluolsulfo-6-jod-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethylse (VIII).

5 g der Di-toluolsulfo-Verbindung (VII) und 5 g Natriumjodid wurden mit 50 cm<sup>3</sup> Aceton in einem Bombenrohr 24 Stunden auf 90—100° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das auskrystallisierte toluolsulfosaure Natrium (2,5 g) abfiltriert und die fast farblose

<sup>1)</sup> Eine grössere Menge Monoaceton-sorbose wurde uns von der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Cie. A.-G.*, Basel, zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt werden soll.

Acetonlösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die leicht gelbliche Ätherlösung wurde mit wässrigem Thiosulfat und mit Soda gewaschen, wobei sie völlig farblos wurde. Dann wurde sie auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, und mit Pentan bis fast zur Trübung versetzt, wobei sich bald farblose lange Nadeln abschieden, die bei 139—140° korr. schmolzen. Die Ausbeute betrug 3,5 g. Bei einem grösseren Ansatz, ausgehend von 36 g (VII), die genau gleich verarbeitet, nur im Autoklaven erhitzt wurden, betrug die Ausbeute 31 g reine Jodverbindung.

Zur Analyse wurde nochmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert und im Hochvakuum 2 Stunden bei 60° getrocknet. Der Schmelzpunkt war unverändert.

4,677 mg Subst. gaben	6,83 mg Co <sub>2</sub>	und	1,88 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> SJ (484,13)	Ber. C 39,66	H 4,37%	
	Gef. „ 39,83	„ 4,50%	

Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = +25^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 2$  in abs. Alkohol).

#### 1-Toluolsulfo-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethylose (IX).

3 g der Jodverbindung (VIII) wurden, in 25 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 3 cm<sup>3</sup> einer 10-proz. Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol und dem *Raney*-Nickel aus 2 g Nickel-Aluminiumlegierung versetzt und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In knapp einer halben Stunde waren 150 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung stillstand. Es wurde vom Nickel abfiltriert, mit Kohlendioxyd behandelt und nach Zugabe von 20 cm<sup>3</sup> Wasser das Methanol im Vakuum entfernt, wobei sich ein Krystallbrei ausschied. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit etwas Wasser gewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zusatz von Pentan bis fast zur Trübung begann die Abscheidung von Krystallen in Form von Nadeln. Es wurden 1,4 g vom Smp. 142—144° korr. erhalten. Ein grösserer Ansatz mit 22 g Jodverbindung gab analog 13 g desselben Produktes. Es krystallisiert auch schön aus Methanol.

Zur Analyse wurde nochmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert und im Hochvakuum 2 Stunden bei 60° getrocknet. Der Schmelzpunkt war unverändert.

4,317 mg Subst. gaben	8,47 mg CO <sub>2</sub>	und	2,40 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub> S (358,24)	Ber. C 53,60	H 6,18%	
	Gef. „ 53,52	„ 6,22%	

Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = +14,0^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$  ( $c = 2$  in abs. Alkohol).

#### 2,3-Monoaceton-*l*-sorbomethylose (X).

1 g 1-Toluolsulfo-monoaceton-*l*-sorbomethylose (IX) wurden in 50 cm<sup>3</sup> 80-proz. Methanol gelöst und, mit 13 g frisch bereitetem

4-proz. Natriumamalgam versetzt, in einer aufrecht gestellten offenen Flasche 12 Stunden auf der Maschine leicht geschüttelt. Dann wurde vom Quecksilber abgetrennt, soweit mit Kohlendioxyd gesättigt, dass kein freies Alkali mehr vorhanden war (Prüfung mit Resorcingelb) und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit viel Äther ausgeschüttelt, der Auszug mit Sulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieben 0,6 g farbloser Syrup, der im Hochvakuum bei 0,01 mm und ca. 80° destillierte und bald darauf krystallin erstarrte. Das Rohprodukt zeigte einen Smp. von 62—63°. Durch Umkrystallisieren aus wenig Äther mit reichlichem Pentanzusatz wurden wollige Nadeln erhalten, die bei 64° schmolzen. Sie sind leicht löslich in Wasser und ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an. Sie reduzieren *Fehling'sche* Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

Zur Analyse wurde frisch im Hochvakuum sublimiert.

3,021 mg Subst. gaben 5,88 mg CO<sub>2</sub> und 2,14 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (204,13)	Ber. C 52,91	H 7,88%
	Gef. „ 53,07	„ 7,92%

Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{21} = +17,9^\circ \pm 0,7^\circ$  ( $c = 2,8$  in abs. Alkohol).

Bei einem grösseren Ansatz mit 12 g (IX) wurden 6 g reines Produkt (X) vom Smp. 62—62° erhalten. Ausser in Wasser lösen sich die Krystalle auch sehr leicht in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, nur Petroläther löst schwer.

#### *l*-Sorbomethylose (XI).

3 g 2,3-Monoaceton-*l*-sorbomethylose (X) wurden in 30 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 3 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung kaum merkbar gelblich färbte. Es wurde im Vakuum zum dünnen Syrup eingedampft und dieser zur Entfernung evtl. vorhandener Monoacetonverbindung mit reichlichen Mengen Äther (frisch destilliert) energisch ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess jedoch nur einen sehr geringen Rückstand. Der gereinigte Syrup wurde im Vakuum vollständig getrocknet. Eine im Hochvakuum bei 30° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe zeigte eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -18,4^\circ \pm 0,2^\circ$  ( $c = 3,8$  in Wasser, nach 12 Stunden).

Nach mehrwöchigem Stehen im Exsikkator über Calciumchlorid begann der Syrup zu krystallisieren. Es wurde mit wenig Aceton angerieben, worauf nach kurzer Zeit die ganze Masse erstarrte. Es wurde abgenutscht und mit kaltem Aceton, dann mit Essigester gewaschen. Das Rohprodukt schmolz bei 84°. Durch Umkrystallisieren aus wenig heissem Aceton (Impfen) wurden farblose Körner erhalten, die bei 88° schmolzen. Bei nochmaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser,

Alkohol und heissem Aceton, wenig in kaltem Aceton, sehr wenig in Essigester und unlöslich in Äther. Die spez. Drehung betrug 20 Minuten nach der Lösung  $[\alpha]_D^{22} = -27,7^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 3,75$  in Wasser) und blieb nach 16 Stunden unverändert.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei  $30^\circ$  getrocknet.

4,67 mg Subst. gaben 7,54 mg  $\text{CO}_2$  und 3,10 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ (164,09)	Ber. C 43,90	H 7,73%
	Gef. „ 43,94	„ 7,41%

Bevor der Zucker krystallisierte, wurde versucht, ob er sich in Form eines krystallisierten Hydrazons abscheiden lässt. Dies ist bisher nicht gelungen. Versucht wurden o-Nitro-, p-Nitro- und p-Brom-phenylhydrazin, sowie p-Brom-benzhydrazid, die entstandenen Derivate krystallisierten nicht. Hingegen konnte durch Reacetonierung wieder die krystallisierte Monoaceton-Verbindung (X) erhalten werden.

Reacetonierung. 1 g *l*-Sorbomethylose-Syrup wurde in etwas Wasser gelöst und die Lösung in einer 100 cm<sup>3</sup> fassenden Glasflasche mit aufgeschliffenem Stopfen zusammen mit 20 g Glasperlen (Vollkugeln) im Vakuum unter Umschwenken eingedampft und zuletzt im Hochvakuum bei  $30^\circ$  vollständig getrocknet. Hierauf wurde mit 30 cm<sup>3</sup> Aceton, 2 g wasserfreiem Kupfersulfat und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, auf der Maschine 2 Tage lang geschüttelt. Das Kupfersulfat wurde abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen, das Filtrat 1 Stunde mit gepulverter Pottasche geschüttelt, wiederum filtriert und das neutrale, fast farblose Filtrat nach Zusatz von wenig Pottasche im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 100 cm<sup>3</sup> Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit 1 cm<sup>3</sup> 40-proz. wässriger Pottaschelösung 10 Minuten energisch geschüttelt. Die abgegossene Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das bei 0,01 mm und  $80^\circ$  destillierende, leicht gelblich gefärbte dicke Öl wurde in Äther gelöst und mit Pentan versetzt. Bei Einhaltung der richtigen Konzentration krystallisierten etwa 0,8 wollige Nadeln vom Smp.  $64^\circ$ . Sie gaben mit dem weiter oben beschriebenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

Osazon. 0,5 g *l*-Sorbomethylose (XI) wurden in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 1,5 g Phenylhydrazin und 0,4 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und in Kohlendioxyd-Atmosphäre 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit 0,5-proz. Essigsäure, dann mit Toluol und Äther gewaschen. Zur Reinigung wurde in Methanol gelöst, mit Toluol versetzt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten und längeren Stehen wurde abgenutscht und mit Toluol und Äther gewaschen. Die hellgelben Krystalle zeigten einen Smp. von  $184\text{—}185^\circ$  korr. Das Osazon der *l*-Gulomethylose (vgl. vorstehende Arbeit) zeigte nach analoger Reinigung denselben Schmelzpunkt, und die Mischprobe gab keine Depression.



*l*-Sorbomethylose (XI) aus *l*-Gulo-methylit (V) durch oxydative Gärung.

1 g *l*-Gulo-methylit<sup>1)</sup> (einmal aus Alkohol umkrystallisiertes Rohprodukt vom Smp. 123—126°) wurde in 4,5 cm<sup>3</sup> Leitungswasser gelöst und über wenig, mit Salzsäure gewaschener Kohle filtriert. Zur Lösung wurden 15 cm<sup>3</sup> Hefebouillon (aus 1 Teil Bäckerhefe und 10 Teilen Leitungswasser bereitet), 1 cm<sup>3</sup> Rotwein und 0,2 cm<sup>3</sup> Eisessig gegeben. Die Mischung wurde unter Watteverschluss einmal aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Sorbose-Bakterien<sup>2)</sup> beimpft. Nach 3 Wochen entsprach das Reduktionsvermögen total etwa 0,15 g Glucose. Da die Gärung ziemlich langsam fortschritt, wurde sie abgebrochen. Die Mischung wurde über wenig gewaschene Kohle filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst und mit abs. Alkohol versetzt. Die ausfallenden Flocken wurden abfiltriert und die Lösung im Vakuum völlig eingetrocknet, der Rückstand wurde mit einer Spur abs. Alkohol verflüssigt und mit viel Aceton versetzt, wobei sich ein reichlicher klebriger Niederschlag abschied, von dem die klare Lösung nach kurzem Stehen abgegossen werden konnte. Sie wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum gut getrocknet. Dann wurde in 2 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und zur völligen Abscheidung der schwerlöslichen Anteile kurze Zeit auf etwa –30° abgekühlt. Die bei dieser Temperatur filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand getrocknet, mit einigen Tropfen Aceton verflüssigt und mit einer kaum sichtbaren Spur *l*-Sorbomethylose beimpft. Die Krystallisation setzte sofort ein. Nach 2-stündigem Stehen im Exsikkator wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Aceton und Essigester gewaschen. Es wurden etwa 100 mg Krystalle erhalten, die bei 85—88° schmolzen. Die Mischprobe mit der aus *l*-Sorbose bereiteten *l*-Sorbomethylose (XI) gab keine Depression.

1-Jod-1-desoxy-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethylose (XII).

2 g 1-Toluolsulfo-2,3-monoaceton-*l*-sorbose und 2 g Natriumjodid wurden in 10 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und im Bombenrohr 36 Stunden auf 125° erhitzt. Der Inhalt war fast farblos geblieben, hatte jedoch reichliche Krystalle von toluolsulfosaurem Natrium abgeschieden. Diese wurden abfiltriert; sie wogen 1 g. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wurde mit sehr wenig Thiosulfatlösung unter Zusatz von etwas fester Soda gewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zusatz einer reichlichen Menge Pentan schieden sich 1,2 g farbloser Nadeln aus, die bei 106—108° korr. schmolzen. Zur völligen Reinigung wurde eine Probe

<sup>1)</sup> Siehe vorstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Aus dem Jahre 1933 stammende Mischkultur, vgl. Helv. 17, 996 (1934).

im Hochvakuum bei 0,01 mm und 70—80° Badtemperatur sublimiert und das Sublimat nochmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Der Smp. war 107—108° korr. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,3 mg Subst. gaben 4,2 mg CO<sub>2</sub> und 1,56 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>J (314,12) Ber. C 34,42 H 4,80%  
 Gef. „ 35,27 „ 5,31%

Die qualitative Prüfung auf Jod gab ein stark positives Resultat. Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{20} = -11,4 \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1$  in abs. Alkohol).

1-Desoxy-2,3-monoaceton-*l*-sorbomethylose (XIV).

1,2 g der Jodverbindung (XII) wurden in 12 cm<sup>3</sup> Methanol unter Zusatz von 1,5 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkoholischer Natronlauge und dem *Raney*-Nickel aus 1 g Nickel-Aluminiumlegierung hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 1 Stunde beendet und betrug total 100 cm<sup>3</sup>. Es wurde filtriert, das Filtrat mit Kohlendioxyd gesättigt und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Sulfat getrocknet und abgedampft. Der bald krystallisierende Rückstand wurde im Hochvakuum unter 0,01 mm bei einer Badtemperatur von 50—70° sublimiert. Das Sublimat schmolz bei 68°. Aus wenig Äther unter Zusatz von Pentan wurden farblose Nadeln erhalten, die bei 69—70° schmelzen. Das Produkt reduziert *Fehling*'sche Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum nochmals sublimiert.

3,881 mg Subst. gaben 8,17 mg CO<sub>2</sub> und 3,00 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (188,12) Ber. C 57,49 H 8,56%  
 Gef. „ 57,40 „ 8,65%

Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]^{21} = +20,0^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$  ( $c = 3$  in abs. Alkohol).

Dasselbe Produkt (XIV) wurde auch bei einem anderen Versuche direkt aus dem Di-toluolsulfo-ester (VII) gewonnen, als dieser mit Natriumjodid statt nur auf 100° einige Zeit auf 120° erhitzt wurde. Nach Entfernung der Hauptmenge von (VIII) durch Umkrystallisieren wurde ein Öl erhalten, das auch bei reichlichem Zusatz von Pentan in Lösung blieb und welches die Di-jodverbindung (XIII) enthalten muss; denn die Hydrierung mit *Raney*-Nickel unter Alkalizusatz lieferte daraus die Verbindung (XIV), die nach entsprechender Reinigung mit der oben beschriebenen vollständig identisch war.

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

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