

107. Krystallisierte *l*-Tagato-methylose

von J. Barnett und T. Reichstein.

(28. VI. 38.)

Vor einiger Zeit wurde die Synthese der *d*- und *l*-Tagato-methylose beschrieben¹⁾, die damals beide nur in sirupöser Form erhalten worden waren.

Inzwischen konnte die *l*-Form in Krystallen gewonnen werden, die bei 68–69° schmelzen und eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{24} = +3^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2$ in Wasser) zeigen.

Experimenteller Teil.

In reiner, sirupöser *l*-Tagato-methylose hatte sich nach mehrwöchigem Stehen im Exsikkator über Calciumchlorid ein strahliger Krystallkeim gebildet. Der zähe Honig wurde mit wenigen Tropfen Aceton etwas verflüssigt und gut verschlossen mehrere Stunden stehen gelassen, wobei die ganze Masse gallertig erstarrte. Es wurde mit der kleinsten nötigen Menge Aceton kalt verrieben, abgenutscht und mehrmals mit kleinen Portionen kaltem Aceton nachgewaschen, dann sofort im Vakuum getrocknet. Die leicht klebrige Masse bestand offenbar aus äusserst feinen filzigen Nadelchen und schmolz bei 62–65°. Aus der Mutterlauge konnte durch völliges Eindampfen im Vakuum, Impfen und 2-tägiges Stehen im Exsikkator noch eine weitere Menge analog gewonnen werden, aus 2,5 g Sirup insgesamt ungefähr 1,8 g. Der Zucker ist in Aceton schon bei leichtem Wärmen sehr löslich, und die konzentrierte Lösung bleibt auch beim Kühlen klar. Impft man sie und stellt für mehrere Stunden verschlossen bei 0° auf, so tritt die Abscheidung wieder in gallertartiger Form ein; trotzdem kann dieses Verfahren für die Reinigung benützt werden.

Besser ausgebildete Krystalle lassen sich aus kalter übersättigter Essigesterlösung wie folgt erhalten: Die wie oben mit Aceton vorgereinigte Masse wird mit ca. 4–5 Teilen Essigester (reinst und trocken) ausgekocht, bis alle Krystalle gelöst resp. geschmolzen sind. Dann wird auf 15° abgekühlt, energisch geschüttelt und hierauf so lange ruhig stehen gelassen, bis die überstehende Lösung klar geworden ist. Man giesst sie in ein trockenes Glas, impft und lässt gut verschlossen bei Zimmertemperatur 1–2 Tage stehen. Die Essigesterlösung wird von den ausgeschiedenen Krystallen abge-

¹⁾ J. Barnett, T. Reichstein, Helv. 20, 1529 (1937).

gossen und erneut zum Auskochen des ersten Rückstandes verwendet, nach Abkühlen und Klärung wird sie auf die Krystalle gegeben. Zum Schluss werden dieselben abgenutscht, mit Essigester und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die langen farblosen Nadeln, die auf diesem Wege gewonnen wurden, schmolzen bei 68—69° und zeigten 5 Minuten nach der Auflösung eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{24,5} = +3,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,024$ in Wasser), die sich nach 14 Stunden kaum verändert hatte; es wurde $+3,0^\circ \pm 1^\circ$ bei $t = 24^\circ$ gefunden.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum zunächst bei 50° eine halbe Stunde getrocknet, dann durch kurzes höheres Erwärmen geschmolzen und im Vakuum erkalten gelassen. Nach Einlassen von trockener Luft wurde sofort gewogen und verbrannt.

3,768 mg Subst. gaben 6,00 mg CO₂ und 2,51 mg H₂O

C ₆ H ₁₂ O ₅	Ber. C 43,91	H 7,36%
	Gef. „ 44,05	„ 7,37%

Die Mikroanalyse wurde im mikroanalyt. Laboratorium des Instituts (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter) von Herrn Gubser ausgeführt.

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

108. Synthese des *l*-Gulomethylits und *d*-Rhamnits nach neuer Methode¹⁾

von K. Gätzi²⁾ und T. Reichstein.

(1. VII. 38.)

Methylpentite sind bisher meist durch Reduktion von Methylpentosen gewonnen worden. Diese Methode liefert sterisch einheitliche Produkte, ist aber präparativ nur dann vorteilhaft, wenn die zur Reduktion benötigten Zucker leicht zugänglich sind.

Bei der Synthese des *l*-Gulomethylits³⁾ war die Herstellung der nötigen *l*-Gulomethylrose so mühsam, dass für die Bereitung grösserer Mengen des Methylpentits ein anderer Weg aufgesucht wurde, der hier genauer beschrieben werden soll, da er auch für ähnliche Fälle geeignet sein dürfte.

¹⁾ Auszug aus der 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⁾ H. Müller, T. Reichstein, Helv. 21, 251 (1938).