

### 118. *d*-Fructo-methylose

(3. Mitteilung über 2-Keto-methylpentosen<sup>1)</sup>)

von **W. Th. J. Morgan**<sup>2)</sup> und **T. Reichstein**.

(29. VII. 38.)

*d*-Fructo-methylose (X) sollte für die Bereitung einer neuen Verbindung der Ascorbinsäure-Reihe verwendet werden. Der unbekannte Zucker konnte aus *d*-Fructose (I) auf einem ähnlichen Wege erhalten werden, wie er von *H. Müller* und *T. Reichstein*<sup>1)</sup> für die Bereitung von *l*-Sorbo-methylose aus *l*-Sorbose beschrieben worden war. Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich die folgende Reaktionsfolge als die beste:

*d*-Fructose (I) wird in Pyridin mit etwas mehr als zwei Mol Tosylchlorid (= *p*-Toluolsulfochlorid) umgesetzt. Dabei entsteht ein Estergemisch, das zwar nicht krystallisiert, das aber reichliche Mengen 1,6-Di-tosyl-*d*-fructose (II) enthalten muss, denn bei nachfolgender Acetonierung lässt sich daraus die 2,3-Mono-aceton-1,6-di-tosyl-*d*-fructo-furanose (III) in gut krystallisierter Form isolieren. Aus 100 g *d*-Fructose werden dabei durchschnittlich etwa 60 g von (III) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von nur 20% der Theorie. In Anbetracht des kurzen Weges ist diese Methode aber nicht nur die einfachste, sondern bisher auch die ergiebigste zur Bereitung von (III). Dieselbe Verbindung (III) entsteht auch durch Tosylierung der 2,3-Mono-aceton-*d*-fructo-furanose (IV) von *Zervas* und *Sessler*<sup>3)</sup>. Umgekehrt wird aus (III) durch reduktive Detosylierung mit Natriumamalgam<sup>4)</sup> wieder (IV) erhalten. Die Formel von (IV) ist von *Zervas* und *Sessler* weitgehend gestützt worden. Die Richtigkeit der Formel (III) ergibt sich, ausser durch die genannte Überführung in (IV), durch die weiter mit der Substanz durchgeführten Umsetzungen. Hierbei ist vor allem wichtig, dass sich beide Tosylreste, wenn auch sehr verschieden leicht, durch Erhitzen mit Natriumjodid gegen Jod austauschen lassen, also an primären Hydroxylgruppen haften<sup>5)</sup>.

Wird (III) mit Natriumjodid in Aceton auf 90° erwärmt, so wird nur ein Tosylrest gegen Jod ausgetauscht, und es entsteht die 1-Tosyl-2,3-monoaceton-6-jod-*d*-fructo-methylose (V). Dies ent-

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung *H. Müller, T. Reichstein, Helv. 21, 263 (1938)*.

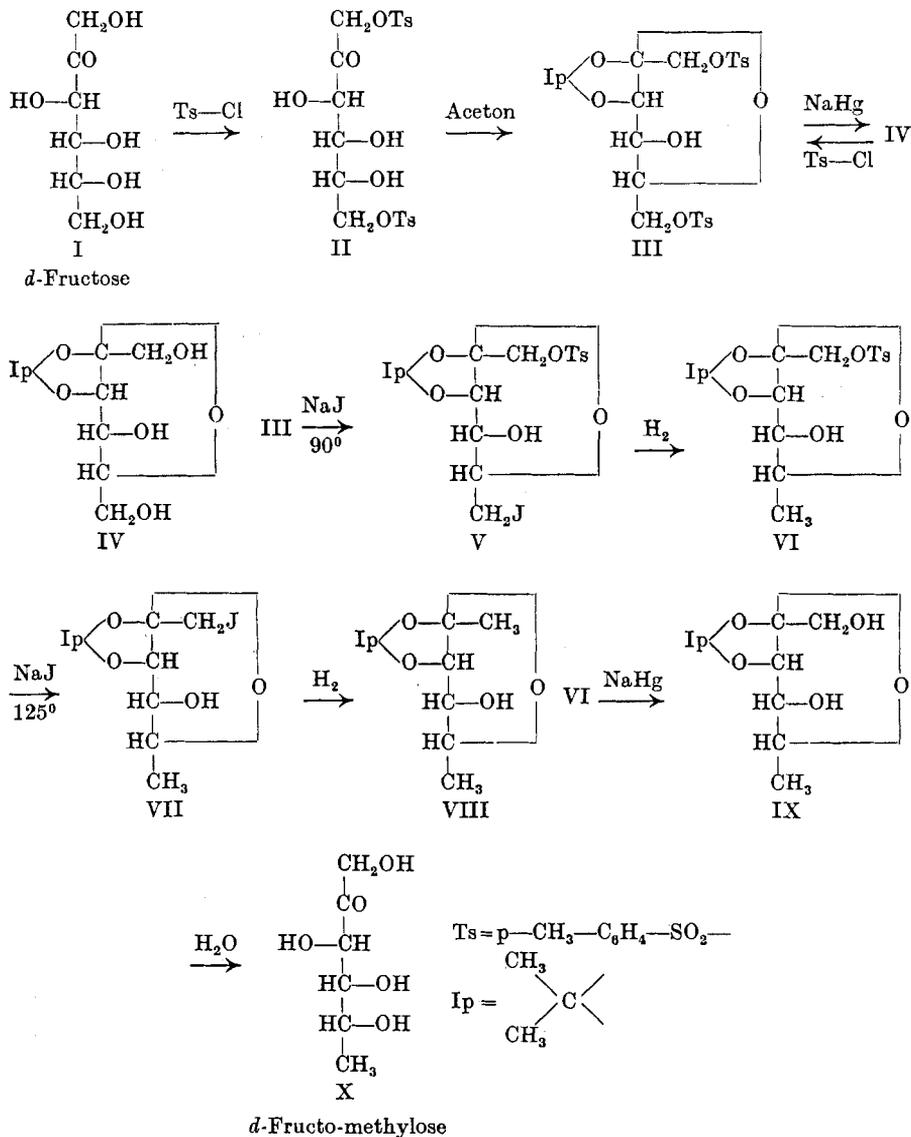
<sup>2)</sup> Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der *Rockefeller Foundation* ausgeführt.

<sup>3)</sup> *L. Zervas, P. Sessler, B. 66, 1698 (1933)*.

<sup>4)</sup> *K. Freudenberg, F. Brauns, B. 55, 3238 (1922); P. A. Levene, J. Compton, Am. Soc. 57, 2306 (1935)*.

<sup>5)</sup> *J. W. H. Oldham, J. K. Rutherford, Am. Soc. 54, 366 (1932)*.

spricht der vor kurzem von *P. A. Levene* und *R. S. Tipson*<sup>1)</sup>, sowie von *H. Müller* und *T. Reichstein*<sup>2)</sup> aufgefundenen Tatsache, dass primäre Tosyl-oxy-gruppen in 2-Keto-zucker-derivaten sich nur sehr schwer oder gar nicht gegen Jod austauschen lassen, wenn sie in Stellung 1 gebunden sind.



<sup>1)</sup> *P. A. Levene, R. S. Tipson, J. Biol. Chem.* **120**, 607 (1937).

<sup>2)</sup> *H. Müller, T. Reichstein, Helv.* **21**, 263 (1938).

Durch katalytische Enthalogenie von (V) mit *Raney-Nickel* in methylalkoholischer Natronlauge<sup>1)</sup> lässt sich das Jod glatt eliminieren, und es entsteht die 1-Tosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VI). Diese geht durch reduktive Detosylierung mit Natriumamalgam in die 2,3-Monoaceton-*d*-fructo-methylose (IX) über. Die Richtigkeit der Formel (IX) wird besonders noch durch die folgende Tatsache gestützt, die in einer späteren Mitteilung belegt wird: Die Verbindung (IX) lässt sich ohne Kohlenstoffverlust zu einer Monocarbonsäure oxydieren, sie enthält also eine primäre Hydroxylgruppe. Die entstehende Säure zeigt ferner die typischen Reaktionen der acetonierten Osonsäuren.

Durch Erwärmen von (IX) mit wässriger Essigsäure wird die Acetongruppe abgespalten, und es resultiert die freie *d*-Fructo-methylose (X), die bisher nicht krystallisierte, während alle anderen Zwischenprodukte (ausser II) gut krystallisierten. Die *d*-Fructo-methylose wurde als farbloser, dicker Syrup erhalten, mit einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{25} = -6^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 2$  in Wasser). Sie reduziert *Fehling'sche* Lösung schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten, verhält sich dabei also wie eine Keto-pentose. Mit *o*-Nitro-phenylhydrazin lieferte sie ein Derivat, das nach einigen Wochen krystallisierte.

Bei der Verbindung (VI) wurde schliesslich noch geprüft, ob sich ihre Tosyloxy-gruppe in 1-Stellung unter energischen Bedingungen gegen Jod austauschen lässt. Es ist bekannt, dass tosylierte primäre Hydroxylgruppen normalerweise beim Erwärmen mit Natriumjodid in Aceton auf etwa 100° gegen Jod ausgetauscht werden<sup>2)</sup>. *Levene* und *Tipson*<sup>3)</sup> machten nun die bereits oben erwähnte bemerkenswerte Beobachtung, dass die erste Hydroxylgruppe von 2-Keto-zuckerderivaten sich dabei anormal verhält. Wird sie tosyliert, so gelingt es unter den genannten normalen Bedingungen nicht, sie gegen Jod auszutauschen. Von *H. Müller* und *T. Reichstein*<sup>4)</sup> wurde ganz dieselbe Beobachtung gemacht, darüber hinaus wurde aber noch festgestellt, dass die einzelnen 1-Tosyl-ester von 2-Keto-zuckerderivaten sich etwas verschieden verhalten. Während die 1-Tosyl-2,3,4,5-diaceton-*d*-fructo-pyranose auch bei 130° mit Natriumjodid überhaupt nicht reagierte, liess sich der Ersatz bei 1-Tosyl-2,3-monoaceton-*l*-sorbo-methylose bei 120—125° ziemlich glatt durchführen. Die 1-Tosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VI) verhielt sich nun genau wie das Sorbosederivat, bei 125° liess es sich in die Jodverbindung (VII) überführen, die durch katalytische Enthalogenie die 1-Desoxy-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VIII) lie-

<sup>1)</sup> *P. A. Levene, J. Compton, J. Biol.* **111**, 325 (1935); *M. Busch, H. Stöve, B.* **49**, 1063 (1916).

<sup>2)</sup> *J. W. H. Oldham, J. K. Rutherford, Am. Soc.* **54**, 366 (1932).

<sup>3)</sup> *P. A. Levene, R. S. Tipson, J. Biol. Chem.* **120**, 607 (1937).

<sup>4)</sup> *H. Müller, T. Reichstein, Helv.* **21**, 263 (1938).

ferre. Es scheint also, dass die Reaktionsbereitschaft der 1-ständigen Tosyloxy-gruppe von der Grösse des benachbarten Ringes beeinflusst wird, dass die furoiden Verbindungen also allgemein leichter reagieren als die pyroiden. Bis zu einem gewissen Grade scheint auch die Reaktionsfähigkeit der endständigen Tosyloxy-gruppe von der Ringgrösse des Zuckers abhängig zu sein. So reagiert die 6-Tosyl-1,2,3,4-diaceton-*d*-galakto-pyranose bei 100° nur sehr langsam mit Natriumjodid, die Umsetzung wird erst bei 125° vollständig<sup>1)</sup>. Die 5-Tosyl-derivate von furoiden Pentosen reagieren bedeutend leichter, wenn auch individuelle Unterschiede vorhanden sind<sup>2)</sup>. Noch leichter reagieren die 6-Tosyl-ester von furoiden Aldo-hexosen<sup>3)</sup>, bei denen die Tosyloxy-Gruppe überhaupt keinem Ring direkt benachbart ist.

### Experimenteller Teil.

#### 1,6-Ditosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-furanose (III).

2,3-Monoaceton-*d*-fructo-furanose (IV) wurde genau nach den Angaben von *Zervas* und *Sessler*<sup>4)</sup> und von *Brigl* und *Schinle*<sup>5)</sup> hergestellt; lediglich bei der Benzoylierung des Cyanhydrins erwies es sich als nützlich, 50—100% mehr Pyridin zu verwenden, als diese Autoren angeben. 1,7 g Monoaceton-fructose (IV) wurden in 8 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0° unter Schütteln mit der Lösung von 3,8 g reinstem *p*-Toluolsulfchlorid in 5 cm<sup>3</sup> trockenem Chloroform versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb noch etwa 2 Stunden bei 0°, dann 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde mit ca. 2 g Eis versetzt, nach einer halben Stunde mit viel Eiswasser zerlegt und 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde unter Kühlung mit Eis mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis das Pyridin vollständig entfernt war, dann wurde noch mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zum dünnen Syrup gedampft und getrocknet. Das trockene Produkt wurde aus Äther unter Zusatz von Pentan krystallisiert. Es schmolz bei 131—133° korr. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther-Pentan gab 3,1 g farblose Nadeln vom Smp. 132—133° korr. und einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +14,5^{\circ} \pm 0,8^{\circ}$  ( $c = 1,24$  in absolutem Alkohol).

3,934 mg Subst. gaben 7,64 mg CO<sub>2</sub> und 1,92 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (528, 60) Ber. C 52,26 H 5,34%

Gef. „ 52,13 , 5,46%

<sup>1)</sup> *K. Freudenberg, K. Raschig, B. 60, 1633 (1927).*

<sup>2)</sup> *P. A. Levene, A. L. Raymond, J. Biol. Chem. 102, 317 (1933).*

<sup>3)</sup> *J. W. H. Oldham, J. K. Rutherford, Am. Soc. 54, 366 (1932).*

<sup>4)</sup> *L. Zervas, P. Sessler, B. 66, 1703 (1933).*

<sup>5)</sup> *P. Brigl, R. Schinle, B. 67, 127 (1934).*

Herstellung von 1,6-Ditosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructofuranose (III) direkt aus Fructose (I).

5 g reine Fructose (I) (*Fränkel & Landau*) wurden in 20 cm<sup>3</sup> reinem trockenem Pyridin gelöst und bei 0° mit der Lösung von 12 g reinstem *p*-Toluol-sulfochlorid in 8 cm<sup>3</sup> Chloroform vermischt. Die Mischung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss zunächst 2 Stunden bei 0°, dann 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit etwa 5 g Eis versetzt, nach einer halben Stunde mit viel Eiswasser zerlegt und 5 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Chloroform-Äther-Lösung wurde in ständiger Gegenwart von Eis oftmals mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis das Pyridin vollständig entfernt war, dann wurde noch mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es verblieben 11,4 g eines gelblichen Syrups, der nicht krystallisierte.

Der trockene Syrup wurde in 120 cm<sup>3</sup> reinem Aceton gelöst, mit 20 g wasserfreiem Kupfersulfat und 0,25 cm<sup>3</sup> reiner konz. Schwefelsäure gemischt und in einer gut schliessenden Glasstöpselflasche 48 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Kupfersulfat wurde abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat eine halbe Stunde mit gepulverter Pottasche geschüttelt. Nach erneuter Filtration wurde das neutrale, leicht gelblich gefärbte Filtrat nach Zusatz von wenig Pottasche im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde im doppelten Volum Methanol gelöst und bei 0° stehen gelassen, wobei sehr bald Krystallisation eintrat. Die abgenutzten Krystalle wurden nochmals aus Methanol umkrystallisiert, wobei zuletzt auf -10° gekühlt wurde. Es wurden 2,3 g farbloser Nadeln vom Smp. 130—133° korr. erhalten. Umkrystallisieren aus Äther-Pentan gab Nadeln vom Smp. 132—133° und einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +15,2^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 0,3$  in absolutem Alkohol). Die Mischung mit dem weiter oben beschriebenen Produkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Bei zwei grösseren Ansätzen, ausgehend von 50 und 100 g *d*-Fructose, die genau gleich verarbeitet wurden, betragen die Ausbeuten 30 und 60 g. Die Methanol-Mutterlaugen gaben bei längerem Stehen in der Kälte noch krystallisiertes Material, das aber wesentlich höher, meist unscharf bei ca. 170—190° korr. schmolz. Dieses Nebenprodukt wurde nicht weiter untersucht.

2,3-Monoaceton-*d*-fructofuranose (IV) aus 1,6-Ditosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructofuranose (III).

5 g 1,6-Ditosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructofuranose wurden in 100 cm<sup>3</sup> 80-proz. Methanol gelöst und, mit 100 g frisch vorbereitetem 4-proz. Natriumamalgam versetzt, in einer aufrecht gestellten offenen Flasche 18 Stunden auf der Maschine leicht geschüttelt. Dann wurde vom

Quecksilber abgetrennt, so weit mit Kohlendioxyd gesättigt, dass kein freies Alkali mehr vorhanden war und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 5 cm<sup>3</sup> Aceton durchfeuchtet und mit viel Äther ausgezogen, der Auszug mit Sulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieben ca. 2,0 g farbloser Syrup, der im Hochvakuum bei 0,1—0,2 mm und ca. 140—180° destilliert wurde und darauf krystallin erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus wenig Aceton unter Zusatz von Äther und Pentan wurden 1,9 g farbloser Nadeln erhalten, die bei 80—81° schmolzen. Die Mischprobe mit 2,3-Monoaceton-*d*-fructo-furanose, die nach *Zervas* und *Sessler* bereitet war, schmolz genau gleich.

1-Tosyl-6-jod-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (V).

5 g 1,6 Ditosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-furanose (III) und 5 g Natriumjodid wurden in 50 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und im Bombenrohr 16 Stunden in der siedenden Wasserbad-Kanone erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Natrium-toluolsulfonat abfiltriert und mit etwas Aceton nachgewaschen. Die fast farblose Acetonlösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die leicht gelblichen Ätherlösung wurde mit wenig wässrigem Thiosulfat und mit Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, dann im Vakuum auf ein ganz kleines Volumen eingedampft und mit Pentan bis fast zur Trübung versetzt, wobei sehr bald Krystallisation eintrat. Nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther-Pentan ergab farblose Nadeln vom Smp. 124—125° und einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +7,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$  ( $c = 3,2$  in absolutem Alkohol). Bei einem grösseren Ansatz mit 20 g Ditosylverbindung wurden 15,8 g reines Produkt erhalten.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum 2 Stunden bei 60° getrocknet.

4,086 mg Subst. gaben	5,97 mg CO <sub>2</sub>	und	1,67 mg H <sub>2</sub> O
7,661 mg Subst. gaben	3,581 mg AgJ		
C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> SJ (484, 13)	Ber. C 39,68	H 4,37	J 26,20%
	Gef. „ 39,84	„ 4,57	„ 25,26%

1-Tosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VI).

1,5 g der Jodverbindung (V) wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Methanol und frisch aus 1 g gepulverter Nickel-Aluminium-Legierung bereitetem *Raney*-Nickel unter Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol hydriert. In einer halben Stunde wurden 81 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung stillstand. Die Lösung wurde durch Filtration vom Nickel befreit, mit Kohlendioxyd behandelt, mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und hierauf das Methanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit mehr Wasser verdünnt und 3 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zusatz von Pentan, bis fast zur Trübung

begann die Abscheidung von Krystallen vom Smp. 112—114°. Umkrystallisierung aus Äther-Pentan gab 0,85 g farbloser Nadeln vom Smp. 113—114° und einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{21} = +11,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1$  in absolutem Alkohol). Zwei grössere Ansätze mit 17 und 25 g Jodverbindung gaben 12 g und 17 g desselben Produktes.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 40° getrocknet.

3,940 mg Subst. gaben 7,72 mg CO<sub>2</sub> und 2,18 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S (358, 24) Ber. C 53,62 H 6,19%

Gef. „ 53,43 „ 6,19%

### 2,3-Monoaceton-*d*-fructo-methylose (IX).

12 g 1-Tosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VI) wurden in 500 cm<sup>3</sup> 80-proz. Methanol gelöst, mit 160 g frisch bereitetem 4-proz. Natriumamalgam versetzt und in einer aufrecht gestellten offenen 2-Literflasche 24 Stunden auf der Maschine leicht geschüttelt. Nach Abtrennen des Quecksilbers wurde die Lösung so weit mit Kohlendioxyd gesättigt, dass kein freies Alkali mehr vorhanden war (Prüfung mit Resorcingelb) und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit viel Äther ausgeschüttelt, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Das trockene Produkt wurde aus Äther unter Zusatz von Pentan krystallisiert. Es wurden 6,1 g farbloser Nadeln vom Smp. 113—115° korr. erhalten. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum sublimiert, wobei die Substanz unter 0,2 mm Druck schon bei 115—130° Badtemperatur übergang. Das Sublimat wurde nochmals aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Der Smp. war dann scharf bei 114—115° korr. Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{20} = +8,3^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1,26$  in absolutem Alkohol).

Bei einem grösseren Ansatz mit 28 g wurden 12,4 g reiner Acetonfructo-methylose vom Smp. 114—115° erhalten.

Zur Analyse wurde frisch im Hochvakuum sublimiert.

3,871 mg Subst. gaben 7,50 mg CO<sub>2</sub> und 2,74 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. „ 52,83 „ 7,92%

### *d*-Fructo-methylose (X).

3 g 2,3-Monoaceton-*d*-fructo-methylose (IX) wurden mit 30 cm<sup>3</sup> 10-proz. Essigsäure 4 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die Lösung sich nur sehr schwach gelblich färbte. Dann wurde im Vakuum eingedampft und gut getrocknet. Der fast farblose Syrup wurde zur Entfernung evtl. vorhandener Acetonverbindung mit viel Äther energisch ausgeschüttelt; aber der Äther hinterliess nur einen sehr geringen Rückstand. Der gereinigte Syrup wurde im Hochvakuum vollständig getrocknet und über Calciumchlorid aufbewahrt. Er reduzierte *Fehling'sche* Lösung schon bei Zimmertemperatur nach einigen Minuten. Nach mehrwöchigem

Stehen im Exsikkator hat der Syrup noch nicht krystallisiert. Für die Bestimmung der Drehung wurde eine Probe im Hochvakuum bei 50° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{25} = -6,0^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 2,07$  in Wasser) (ca. 10 Minuten nach der Lösung, der Wert war nach 5 Stunden unverändert).

o-Nitro-phenylhydrazon. 0,5 g Syrup und 0,5 g reinstes o-Nitro-phenylhydrazin wurden in ca. 5 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol gelöst und 3—5 Minuten gekocht. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, bei 40° getrocknet und im Vakuum eingeschmolzen. Nach 2 Monaten trat Krystallisation ein. Es wurde mit wenig absolutem Alkohol angerieben, abgenutscht, mit wenig kaltem absolutem Alkohol und gut mit Äther gewaschen. Das so vorgereinigte Rohprodukt schmolz bei 134—136° korr. Es wurde aus sehr wenig heissem absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert und in orangegelben flachen Nadeln erhalten, die bei 136—137° korr. schmolzen. Die spez. Drehung betrug 10 Minuten nach Auflösung  $[\alpha]_D^{20} = +40^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 1$  in absolutem Alkohol), und war nach einer Stunde unverändert.

Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,660 mg Subst. gaben	6,596 mg CO <sub>2</sub>	und	1,878 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> (299,29)	Ber. C 48,14	H 5,72%	
	Gef. „ 49,00	„ 5,74%	

1-Jod-1-desoxy-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose. (VII).

1,6 g 1-Tosyl-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VI) und 1,6 g Natriumjodid wurden in 20 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und im Bombenrohr 48 Stunden auf 125° erhitzt, wobei leichte Braunfärbung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde das auskrystallisierte toluolsulfosaure Natrium (0,67 g) abfiltriert. Das Filtrat wurde in Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen und die Ätherlösung mit sehr wenig Thiosulfatlösung unter Zusatz von etwas fester Soda gewaschen, getrocknet und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zusatz von Pentan bis fast zur Trübung begann die Abscheidung von farblosen Nadeln, die abgenutscht und mit Pentan gewaschen wurden. Sie schmolzen bei 101—103° korr. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz im Molekularkolben bei 0,005—0,01 mm und 70—80° Badtemperatur sublimiert und das Sublimat nochmals aus wenig Äther unter reichlichem Zusatz von Pentan umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 102—103° korr. und zeigte eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{25} = -35^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1$  in absolutem Alkohol).

Die qualitative Prüfung auf Jod gab ein stark positives Resultat.

Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

4,028 mg Subst. gaben	5,11 mg CO <sub>2</sub>	und	1,80 mg H <sub>2</sub> O
C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> J (314,14)	Ber. C 34,41	H 4,81%	
	Gef. „ 34,60	„ 5,00%	

1-Desoxy-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VIII).

1,0 g der 1-Jod-1-desoxy-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VII) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 1 g *Raney*-Nickel und 4 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol versetzt und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 1 Stunde waren 95 cm<sup>3</sup> aufgenommen und die Hydrierung stand still. Zur Aufarbeitung wurde filtriert, mit etwas Methanol nachgewaschen und die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit viel Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb ein farbloser Syrup, der nach kurzem Stehen vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum unter 0,05—0,10 mm bei einer Badtemperatur von 50—60° sublimiert und das Sublimat nochmals aus wenig Äther unter Zusatz von Pentan umkrystallisiert. Es wurden farblose, gerade abgeschnittene Nadeln erhalten, die bei 62—64° schmolzen und eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{22} = + 6,6^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 3,38$  in absolutem Alkohol) zeigten.

Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,906 mg Subst. gaben 8,25 mg CO<sub>2</sub> und 3,01 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 8,57%

Gef. „ 57,59 „ 8,62%

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

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

---

119. Remarques sur le travail de *H. Mohler* et *H. Lohr*:

Spectres des systèmes R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>. Spectres des acides *l*-ascorbique, oxytétronique, réductinique et  $\alpha$ -crotonique

par Georges E. Carpéni.

(9. VI. 38.)

Dans un mémoire récent<sup>1)</sup>, *H. Mohler* et *H. Lohr* ont indiqué plusieurs résultats expérimentaux et quelques conclusions qui sont en contradiction avec certaines données que j'ai moi-même déjà publiées sur la question. Afin de bien fixer les idées, je rappelle d'abord brièvement les faits:

1° Pour rechercher si l'effet stabilisant du cyanure de potassium sur les solutions d'acide *l*-ascorbique est lié à l'accroissement du p<sub>H</sub>, provoqué par le cyanure, ou à une action chimique directe, les auteurs opèrent à différents p<sub>H</sub> avec des solutions tamponnées. Alors qu'à p<sub>H</sub> = 3 ils ne trouvent aucune absorption, à p<sub>H</sub> = 7 ils en observent une, située à  $\lambda = 2570 \text{ \AA}$ ; à p<sub>H</sub> = 5,29, l'absorption a lieu en absence de KCN à  $\lambda = 2640$ ,

<sup>1)</sup> Helv. 21, 485 (1938).