

suchen, in denen p-Aminobenzoessäure aus warmem Benzol auf einer frischen (100)-Spaltfläche eines NaCl-Krystalls zur Krystallisation gebracht wurde. Auch bei Sublimationsversuchen im Vakuum konnte die gleiche orientierte Abscheidung erzielt werden (Fig. 1, Vergr. 60-fach). Zum Vergleich ist in Fig. 2 (Vergr. 60-fach) eine nicht orientierte Krystallisation dieser Verbindung abgebildet.

Die gleiche Orientierung, d. h. Diagonalstellung (Nadellängsachse der Kryställchen parallel den Flächendiagonalen von (100)-NaCl) zeigt nun auch, wie wir fanden, p-Aminosalicylsäure beim Aufsublimieren (120°, 20 mm während ca. 3 Minuten) (Fig. 3, Vergr. 250-fach). Kontrollversuche ergaben, dass unter diesen Bedingungen keine merkliche Decarboxylierung der p-Aminosalicylsäure erfolgt.

Aber auch die NH<sub>2</sub>-freie Salicylsäure scheidet sich bei derartigen Sublimationsversuchen orientiert in Diagonalstellung auf (100)-NaCl ab (Fig. 4, Vergr. 500-fach) und weiterhin konnten wir auch Benzoessäure durch Sublimation (90°, 760 mm, 30 Sekunden) orientiert in Diagonalstellung auf (100)-NaCl zur Abscheidung bringen (Fig. 5, Vergr. 150-fach).

Die Übereinstimmung in der Orientierung dieser 4 aromatischen Carbonsäuren legt die Vermutung nahe, dass die Carboxylgruppe dieser Verbindungen an der Orientierung beteiligt ist.

Eine andere Orientierung, nämlich Kantenstellung (Nadellängsachse der Kryställchen parallel den Flächenkanten von (100)-NaCl), zeigen die aus Äther sich auf einer frischen (100)-Spaltfläche des NaCl abscheidenden Krystalle des Sulfanilamids (Fig. 6, Vergr. 450-fach).

Eine kristallchemische Auswertung dieser Beobachtungen soll in einer späteren Mitteilung erfolgen.

### Zusammenfassung.

Auf NaCl-(100)-Flächen wächst nach *J. Willems* p-Aminobenzoessäure in Diagonalstellung orientiert auf. Es wird gezeigt, dass p-Aminosalicylsäure, Salicylsäure und Benzoessäure ebenso aufwachsen, während Sulfanilamid sich in Kantenstellung orientiert abscheidet.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

## 4. Vereinfachter Weg zur Bereitung von Derivaten der D-xylo-2-desoxyhexose.

Desoxyzucker, 22. Mitteilung<sup>1)</sup>2)

von **H. Hauenstein** und **T. Reichstein**.

(6. XI. 48.)

Für Versuche zur Synthese der Sarmantose benötigten wir 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-D-xylo-2-desoxyhexosid- $\langle 1,5 \rangle$  (= 4,6-Benzal-2-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV)<sup>3)</sup>. Der Stoff lässt sich aus 4,6-Benzal-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$  (I)<sup>4)</sup> über das

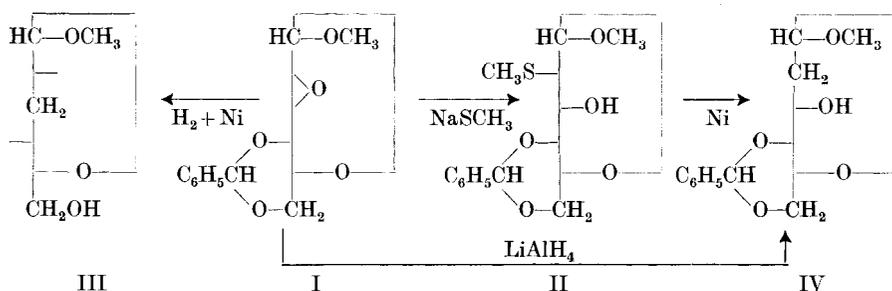
<sup>1)</sup> 2. Mitt. vgl. *F. Blindenbacher* und *T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 2061 (1948).

<sup>2)</sup> Auszug aus *Diss. Hauenstein*, Basel, die demnächst erscheint.

<sup>3)</sup> *A. C. Maehly* und *T. Reichstein*, *Helv.* **30**, 496 (1947).

<sup>4)</sup> *E. Sorkin* und *T. Reichstein*, *Helv.* **28**, 1 (1945).

Methylthioderivat II<sup>1)</sup> bereiten, doch ist die Ausbeute schlecht. Auch wird bei der Entschwefelung von II mit *Raney*-Nickel meistens bei einem Teil des Materials gleichzeitig auch der Benzalrest abhydriert,



so dass dieser Teil für sich abgetrennt und erneut mit Benzaldehyd umgesetzt werden muss. Eine direkte Hydrierung von I mit *Raney*-Nickel führt zum 3-Desoxy-derivat III<sup>2)</sup>. *Prins*<sup>3)</sup> zeigte jedoch, dass sich eine analoge hydrierende Öffnung des Äthylenoxydringes beim 4,6-Benzal-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-D-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  unter Bildung der 2-Desoxyverbindung und Erhaltung des Benzalrestes mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>4)</sup> glatt durchführen lässt<sup>5)</sup>. In gleicher Weise gelang jetzt die Überführung von I in IV mit einer Ausbeute von 90%<sup>6)</sup>. Damit ist dieser Stoff IV relativ leicht zugänglich geworden.

### Experimenteller Teil.

In einem Rundkolben mit angeschliffenem Rückflusskühler wurden 20 cm<sup>3</sup> absoluter Äther zum Sieden erhitzt und hierauf 100 mg  $\text{LiAlH}_4$  eingeworfen. Sobald dies gelöst war, wurden 100 mg über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetes 4,6-Benzal-2,3-anhydro- $\alpha$ -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$  (I) vom Smp. 174–175° durch den Kühler eingetragen. (Das Material wurde ins untere Ende einer langen Glasröhre gestopft und diese durch den Kühler eingeführt.) Dann wurde noch 10 Minuten gekocht, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform und 5 cm<sup>3</sup> gesättigter *Seignette*-salz-Lösung zerlegt. Die über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete Chloroformlösung gab beim Eindampfen einen kristallisierten Rückstand. Aus Äther-Petroläther kristallisierten 90 mg (= ca. 90%) farblose Prismen, Smp. 102–104°. Authentisches 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-D-xylo-2-desoxyhexosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

1) A. C. Maehly und T. Reichstein, *Helv.* **30**, 496 (1947).

2) H. Huber und T. Reichstein, *Helv.* **31**, 1645 (1948).

3) D. A. Prins, *Am. Soc.* im Druck.

4) A. E. Finholt, A. C. Bond, jun. und H. I. Schlesinger, *Am. Soc.* **69**, 1199 (1947).

5) Herr Dr. Prins teilte uns dieses Ergebnis im Juni 1948 mit und überliess uns die Verwertung für vorliegenden Zweck, wofür auch hier bestens gedankt sei.

6) Nach privater Mitteilung von Herrn Prof. Pl. A. Plattner lassen sich auch Äthylenoxyde der Sterinreihe mit  $\text{LiAlH}_4$  hydrierend spalten, und zwar in einigen Fällen anders als bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel oder Edelmetallen. Vgl. die inzwischen erschienenen Arbeiten: Pl. A. Plattner, H. Heusser, A. B. Kulkarni, *Helv.* **31**, 1885 (1948); Pl. A. Plattner, H. Heusser, M. Feurer, *Helv.* **31**, 2210 (1948).