

einander verglichen werden. Durch eine geringfügige Extrapolation erhält man für die reinen isotopen Gase die Beziehung

$$^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4: \log(p_L/p_S) = 72,477/T^2 - 0,900/T + 3,547 \cdot 10^{-3}. \quad (7)$$

Damit werden die von JOHNS in Harwell erhaltenen Werte bestätigt.

2. Die wichtigsten Eigenschaftsunterschiede der beiden Methane sind folgende:

	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	$\Delta T$	$\Delta p$ mm Hg
Schmelzpunkt $T_e^\circ\text{K}$ . . . . .	90,67 <sub>3</sub> <sup>o</sup>	90,70 <sub>5</sub> <sup>o</sup>	0,032 <sup>o</sup>	—
Tripelpunktspannung $p_e$ mm Hg . .	87,73	87,62	—	0,11
Normaler Siedepunkt $T_S^\circ\text{K}$ . . .	111,66 <sub>9</sub> <sup>o</sup>	111,70 <sub>6</sub> <sup>o</sup>	0,037 <sup>o</sup>	2,28*)
*) Dampfdruckdifferenz am Siedepunkt des $^{12}\text{CH}_4$ .				

3. Die Methane  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$  haben etwa nur den halben prozentualen Dampfdruckunterschied wie die Kohlenoxyde  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Vorzüglich aus diesem Grund ist Methan weniger als Kohlenoxyd zur Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  durch Rektifikation geeignet. Doch können bei grosstechnischen Anlagen zur Methanverflüssigung, wie sie gegenwärtig zur Beschickung von Tankern entstehen, durchaus die Voraussetzungen zur Gewinnung von  $^{13}\text{CH}_4$  als Nebenprodukt günstig sein.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

## 160. Die absolute Konfiguration des (—)-Epicatechins

von A. Züst, F. Lohse und E. Hardegger<sup>1)</sup>

(31. V. 60)

K. FREUDENBERG<sup>2)</sup> hat als erster durch vergleichende Betrachtung von Drehungsverschiebungen in der Catechin-, Ephedrin-<sup>3)</sup> und Mandelsäure-<sup>4)</sup>Reihe und der Reaktionen der Catechin- und Epicatechin-3-tosylate die absolute Konfiguration des (+)-Catechins (II) und des (—)-Epicatechins (I) abgeleitet. BIRCH, CLARK-LEWIS & ROBERTSON<sup>5)</sup> bestimmten die absolute Konfiguration des (+)-Catechins und des (—)-Epicatechins durch reduktive Spaltung und Anwendung der von PRELOG<sup>6)</sup> entwickelten Atrolactinsäure-Methode und bestätigten die Ergebnisse Freudenberg's.

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen von F. LOHSE an der Hauptversammlung der Gesellschaft deutscher Chemiker am 29. April 1960 in Stuttgart.

<sup>2)</sup> *Angew. Chem.* **67**, 728 (1955); *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* **27**, 153 (1956).

<sup>3)</sup> K. FREUDENBERG & F. NIKOLAI, *Liebigs Ann. Chem.* **510**, 223 (1934).

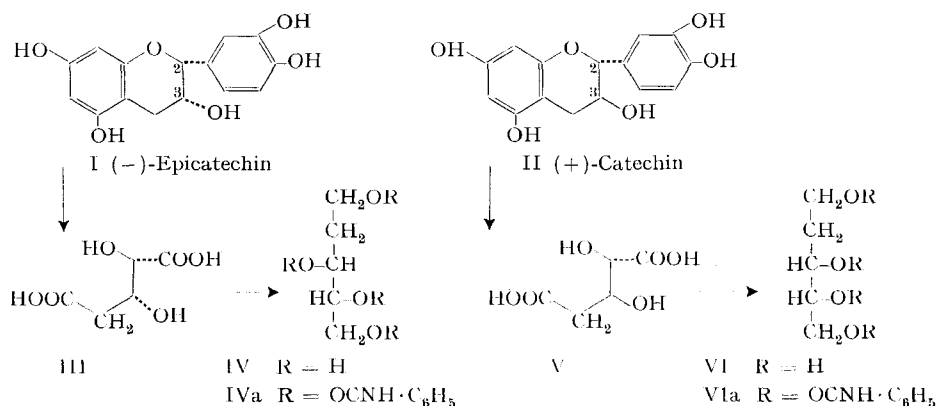
<sup>4)</sup> K. FREUDENBERG, F. BRAUNS & H. SIEGEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 193 (1923); K. FREUDENBERG & L. MARKERT, *ibid.* **58**, 1753 (1925).

<sup>5)</sup> A. J. BIRCH, J. W. CLARK-LEWIS & A. V. ROBERTSON, *J. chem. Soc.* **1957**, 3586.

<sup>6)</sup> V. PRELOG, *Helv.* **36**, 308 (1953); V. PRELOG & H. L. MEIER, *Helv.* **36**, 320 (1953); W. G. DAUBEN, D. F. DICKEL, O. JEGER & V. PRELOG, *Helv.* **36**, 325 (1953); vgl. auch *Progress in Stereochemistry, Butterworth*, Vol. I, S. 198 (1954).

In Übereinkunft mit FREUDENBERG strebten wir eine unabhängige Bestimmung der absoluten Konfiguration des (-)-Epicatechins (I) durch sterisch eindeutige Umwandlung in eine Verbindung mit bekannter absoluter Konfiguration an. Eine unabhängige, stereochemisch einwandfreie, zuverlässige Methode erschien besonders deshalb wünschenswert, weil die oben zitierten angelsächsischen Autoren<sup>6)</sup> auf Grund der reduktiven Spaltung 1 Jahr früher<sup>7)</sup> zu entgegengesetzten Ergebnissen gelangt waren; ferner weil die Interpretation der Atrolactinsäure-Methode hie und da heikel ist und dann bei weitem nicht den Sicherheitsgrad einer stereochemisch eindeutigen Korrelation erreicht.

Wir beabsichtigten, zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des (-)-Epicatechin (I), wie früher<sup>8)</sup> das (+)-Catechin (II), durch erschöpfende Ozonisierung unter Erhaltung der Konfiguration an den C-Atomen 2 und 3 zu einer optisch aktiven 2,3-Dihydroxyglutarsäure (III) abzubauen und diese, ev. nach Reduktion der beiden Carboxyle, als einen 2-Desoxyentit (IV) zu identifizieren. Dieses Vorgehen, d. h. die oxydative Öffnung der Ozonide, hat den Vorteil, dass die als Nebenprodukt in grösseren Mengen anfallende Oxalsäure als unlösliches Calciumsalz leicht von den optisch aktiven Spaltprodukten abgetrennt werden kann, während nach reduktiver Spaltung der Ozonide die gesuchten optisch aktiven Alkohole von viel Äthylenglycol und anderen schwerflüchtigen Substanzen bedeutend schwieriger zu isolieren sind.



In der hier benützten Schreibweise für (+)-Catechin (II) und (-)-Epicatechin (I) ist die in beiden Verbindungen vorhandene innermolekulare Wasserstoffbrücke vom Hydroxyl am C-3 zum Pyransauerstoff nicht ersichtlich<sup>9)</sup>.

In Modellversuchen mit den voraussichtlichen, vergleichsweise synthetisch hergestellten Abbauprodukten und verwandten Verbindungen erwies sich die Identifizierung sowohl der Dihydroxyglutarsäuren (III, V) wie der Desoxyentite (IV, VI) mangels geeigneter Derivate als äusserst schwierig. So führte beispielsweise auch die

<sup>7)</sup> A. J. BIRCH, J. W. CLARK-LEWIS & A. V. ROBERTSON, *Chemistry & Ind.* (1956) 664. Auf die irrümlichen (R. B. BROWN & G. A. SOMERFIELD, *Proc. chem. Soc.* 1958, 236) und kürzlich berichtigten (J. W. CLARK-LEWIS, *Proc. chem. Soc.* 1959, 388) Ergebnisse einer Konfigurationsbestimmung des (+)-Catechins und (-)-Epicatechins sei hier nicht eingegangen.

<sup>8)</sup> E. HARDEGGER, H. GEMPELER & A. ZÜST, *Helv.* 40, 1819 (1957).

<sup>9)</sup> Vgl. L. P. KUHN, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4323 (1954),<sup>1)</sup> und A. R. H. COLE & P. R. JEFFERIES, *J. chem. Soc.* 1956, 4391.

zur Charakterisierung von Zuckeralkoholen empfohlene Umwandlung in den Tetra-2,4-dinitrophenyläther<sup>10)</sup> beim 2-Desoxy-D-adonit nur zu amorphen Produkten von schwankender, nicht interpretierbarer Zusammensetzung. Die wenigen in diesem Zusammenhang hergestellten reinen, kristallisierten Verbindungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

Als einzig gangbarer Weg zur Identifizierung der Spaltstücke blieb somit die Herstellung des Tetra-phenylurethans aus den reduzierten Ozonisierungsprodukten des (-)-Epicatechins übrig, ein Weg der mit Erfolg schon bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration des (+)-Catechins beschriftet worden war<sup>8)</sup>.

Die Ausbeute an Tetra-phenylurethan VIa aus reinem 2-Desoxy-D-adonit, und an Tetra-phenylurethan IVa aus reinem, durch Reduktion von krist. 2-Desoxy-D-xylose mit Natriumborhydrid oder mit RANEY-Nickel hergestelltem 2-Desoxy-D-xylyl ist gering. Die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungstemperaturen der beiden Urethane IVa und VIa sind wenig charakteristisch und stark abhängig von der Art der Bestimmung und von der Reinheit der Substanzen. Beide Urethane IVa, VIa sind im IR. kaum voneinander zu unterscheiden, und beide zeigen im UV. nur geringfügige Abweichungen in der Extinktion (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Vergleichende Daten der Tetra-phenylurethane von 2-Desoxy-D-adonit und 2-Desoxy-D-xylyl

Tetra-phenylurethan aus	Smp.	$[\alpha]_D^{20}$ ( $c = 1$ in Dioxan)	UV.-Spektren		
			$\lambda_{\max}$ 235 m $\mu$ log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ 273 m $\mu$ log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ 281 m $\mu$ log $\epsilon$
2-Desoxy-D-adonit . . . . .	232–235°	-18°	5,48	4,18	4,06
Abbau von (+)-Catechin . . . . .	234–236°	-18°	5,50	4,25	4,11
2-Desoxy-D-xylyl . . . . .	200–201°	+33°	5,76	4,50	4,38
Abbau von (-)-Epicatechin . . . . .	199–200°	+32°	5,80	4,47	4,34

Eindeutig liessen sich 2-Desoxy-D-adonit VI und 2-Desoxy-D-xylyl IV im Papierchromatogramm und die Tetra-phenylurethane VIa, IVa von beiden Verbindungen in der spez. Drehung und der entgegengesetzten Rotationsdispersion<sup>11)</sup> voneinander unterscheiden (vgl. Tab. 2 und Fig.).

Tabelle 2. Vergleichende Daten von 2-Desoxy-D-adonit und 2-Desoxy-D-xylyl

2-Desoxy-pentit . . . . .	$[\alpha]_D^{20}$	R <sub>Glycerin</sub> *)	R <sub>Glycerin</sub> **)
2-Desoxy-D-adonit . . . . .	-18° ( $c = 1$ in Feinsprit)	0,93	0,89
Rohprodukt aus (+)-Catechin . . . . .	-10° ( $c = 1,5$ in Methanol)	0,93	
2-Desoxy-D-xylyl . . . . .	+13° ( $c = 1$ in Feinsprit)		0,84
Rohprodukt aus (-)-Epicatechin . . . . .	+8° ( $c = 2,5$ in Feinsprit)		0,84

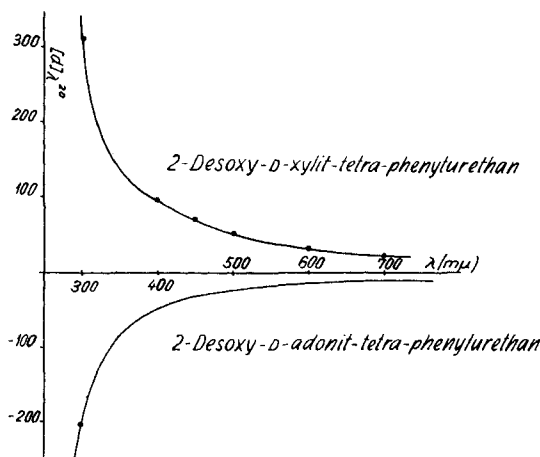
\*) WHATMAN Nr. 1; System: Benzol, Butanol, Pyridin, Wasser 1:5:3:3.  
\*\*) WHATMAN Nr. 1; System: Essigester, Pyridin, Wasser 2:1:2.

<sup>10)</sup> M. L. WOLFROM, B. O. JULIANO, M. S. TOY & A. CHANEY, J. Amer. chem. Soc. *81*, 1446 (1959).

<sup>11)</sup> Wir danken Herrn Dr. TH. BÜRER für die Aufnahme der Rotationsdispersionen.

Der sehr sorgfältig und mehrmals wiederholte Abbau von (+)-Catechin (II)<sup>8</sup> und (–)-Epicatechin (I) gab in bezug auf die signifikanten Unterscheidungsmerkmale (UV.,  $[\alpha]_D$ , Rotationsdispersion, Papierchromatogramm) stets die gleichen, reproduzierbaren Ergebnisse:

Der Abbaualkohol aus (+)-Catechin (II) wurde als 2-Desoxy-D-adonit (VI) bestätigt und der Abbaualkohol des (–)-Epicatechins (I) als 2-Desoxy-D-xylit (IV) identifiziert. Daraus folgt für (–)-Epicatechin in Übereinstimmung mit FREUDENBERG<sup>2</sup> und mit BIRCH & Mitarb.<sup>5</sup>) die in Formel I angegebene absolute Konfiguration eines (2*R*,3*R*)-5,7,3',4'-Tetrahydroxy-flavan-3-ols bzw. eines (2*R*,3*R*)-Cyanidan-3-ols<sup>12</sup>).

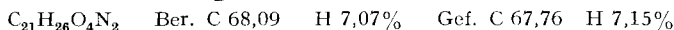


Rotationsdispersion der beiden untersuchten Tetra-phenylurethane

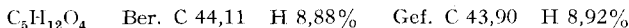
Herrn Prof. K. FREUDENBERG möchten wir unseren ergebensten Dank aussprechen, weil er unsere Untersuchungen durch grosszügige Überlassung von genügend (–)-Epicatechin ermöglichte und uns Vorschriften zur papierchromatographischen Differenzierung und Reinheitsprüfung von (+)-Catechin und (–)-Epicatechin übergab. Der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.G. in Basel danken wir ebenfalls für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>13</sup>)

**Herstellung der Vergleichssubstanzen.** – L-crythro- $\alpha,\beta$ -Dimethoxyglutarsäure-di-*p*-toluidid. Hergestellt aus 2-Desoxy-D-ribose über 2-Desoxy-D-ribonsäure, L- $\alpha,\beta$ -Dihydroxyglutarsäure, L- $\alpha,\beta$ -Dimethoxyglutarsäure-dimethylester, und daraus mit der GRIGNARD-Verbindung des *p*-Toluidins. Die Zwischenprodukte wurden nicht gereinigt. Das aus Chloroform-Äther krist. Präparat schmolz bei 200–201°.  $[\alpha]_D^{20} = +34,6^\circ$  ( $c = 0,8$  in Chloroform).



2-Desoxy-D-adonit (VI). Aus 5 g 2-Desoxy-D-ribose mit 4 g Natriumborhydrid wie früher beschrieben<sup>8</sup>). Ausbeute 4,3 g 2-Desoxy-D-adonit, Sdp. 180–200° im Kugelrohr im Hochvakuum.



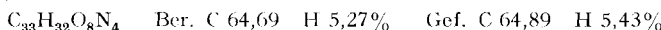
Rf = 0,44, R<sub>Glycerin</sub> = 0,89 (Essigester, Pyridin, Wasser 2:1:2); Rf = 0,43; R<sub>Glycerin</sub> = 0,93 (Benzol, Butanol, Pyridin, Wasser 1:5:3:3). Farbreaktion im Papierchromatogramm mit 0,5-

<sup>12</sup>) Zur Nomenklatur der Catechine vgl. K. FREUDENBERG & K. WEINGES, Tetrahedron 8, 336 (1960); zur *RS*-Nomenklatur vgl. R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, Experientia 12, 81 (1956).

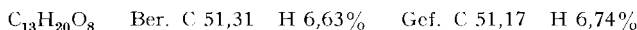
<sup>13</sup>) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

proz. NaJO<sub>4</sub> und Benzidinacetat<sup>14</sup>) (weisse Flecke auf blauem Grund) oder mit Bleitetraacetat und Bromphenolblau (blaue Flecke auf gelbem Grund).

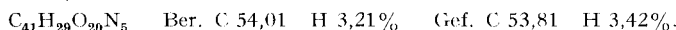
*Tetra-phenylurethan (VIa)*. Zu 0,244 g 2-Desoxy-D-adonit in 5 ml abs. Dioxan wurden 1,5 g Phenylisocyanat und 1 Tropfen Pyridin gegeben. Die Mischung wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht und dreimal mit Benzol im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther und mit warmem Alkohol ausgezogen und das Unlösliche mehrmals aus Dioxan-Äther umkristallisiert. Ausbeute 0,25 g verfilzte kleine Nadelchen, Smp. 232–235° (Zers.)<sup>15</sup>. Das Analysenpräparat wurde 24 Std. bei 60° im Hochvakuum getrocknet.  $[\alpha]_D^{20} = -18,0^\circ$  ( $c = 0,73$  in Dioxan).



*Tetraacetat*, hergestellt mit Acetanhydrid in Pyridin. Farbloses Öl, Sdp. 120° im Hochvakuum im Kugelrohr.  $[\alpha]_D^{20} = -5,9^\circ$  ( $c = 1,5$  in Feinsprit).



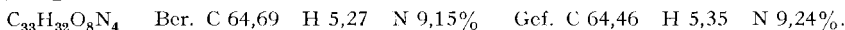
*3-Desoxy-D-dulcitol-penta-p-nitrobenzoat*. 0,42 g 3-Desoxy-D-galaktose<sup>16</sup>) wurde in 20 ml Methanol bei 0° mit 0,8 g Natriumborhydrid portionenweise versetzt, dann 30 Min. unter Rückfluss gekocht, mit Salzsäure auf pH 2 gebracht und mit abs. Methanol mehrmals zur Trockne eingedampft. Der in Alkohol aufgenommene Rückstand wurde durch eine Ionenaustauschersäule von 10 cm<sup>3</sup> Wofatit KS und 10 cm<sup>3</sup> Nalcite SBR filtriert. Die vereinigten Eluate destillierten im Kugelrohr im Hochvakuum bei 270–300°, unter geringer Zersetzung. Das Destillat (0,23 g) gab mit 1,3 g p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin ein p-Nitrobenzoat (0,83 g), das mit Kohle entfärbt und aus Dioxan-Äther umkristallisiert wurde. Smp. 166°, warzenförmige Kristalle.  $[\alpha]_D^{20} = +75,3^\circ$  ( $c = 0,36$  in Dioxan).



*2-Desoxy-D-xylit-tetra-phenylurethan (IVa) aus 3-Desoxy-D-galaktose*. Die früher<sup>8</sup>) ohne Konfigurationszuordnung als 2-Desoxy-D-xylit- und 3-Desoxy-L-lyxit-tetra-phenylurethan beschriebenen Präparate vom Smp. 181–187°,  $[\alpha]_D = +28^\circ$ , und 204–210°,  $[\alpha]_D = +30^\circ$  erwiesen sich beide als 2-Desoxy-D-xylit-tetra-phenylurethane verschiedener Reinheit.

*2-Desoxy-D-xylit (IV) aus 2-Desoxy-D-xylose<sup>17</sup>*. 0,36 g 2-Desoxy-D-xylose, 30 ml Alkohol und 3 g RANEY-Nickel wurden 2 Std. unter Rückfluss gekocht, worauf keine DISCHE-Reaktion<sup>18</sup>) mehr festzustellen war. 2-Desoxy-D-xylit destillierte im Kugelrohr im Hochvakuum als hygroskopisches Öl bei 150–170°.  $[\alpha]_D = +13,6^\circ$  ( $c = 1,1$  in Feinsprit). Rf = 0,41, R<sub>Glycerin</sub> = 0,84 (Essigester-Pyridin-Wasser 2:1:2).

*Tetra-phenylurethan (IVa)*. Aus Dioxan-Äther verfilzte kleine Nadelchen, Smp. 200–201° (Zers.),  $[\alpha]_D = +33^\circ$  ( $c = 0,7$  in Dioxan).



**Abbau des (-)-Epicatechins (I) mit Ozon.** – 3,22 g reines (-)-Epicatechin ( $[\alpha]_D = -58^\circ$  ( $c = 1$  in Aceton-Wasser 1:1); Rf = 0,62 (Butanol, Eisessig, Wasser 4:1:5), entwickelt mit Vanillin-Salzsäure) wurden in einer Mischung von 200 ml Methanol und 200 ml Chloroform gelöst und bei 0° während 3 Std. mit einem 5-proz. Ozon-Sauerstoff-Gemisch (300 ml/Min.) ozonisiert. Die Mischung färbte sich rasch dunkelbraun, hellte sich aber gegen Ende der Ozonisation wieder zu einer leicht gelblichen Lösung auf. Nach 30-minütigem Durchleiten von Stickstoff wurden zur Mischung je 5 ml Perhydrol und wasserfreie Ameisensäure gegeben. Nach 1 $\frac{1}{2}$  Tagen bei 20° wurde die überschüssige Perameisensäure mit wenig Platin zerstört, nach weiteren 12 Std. vom Platin abfiltriert und dreimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Im organischen Lösungsmittel blieben 0,19 g eines gelblichen, öligen Nebenprodukts. Die vereinigten wässrigen, stark

<sup>14</sup>) M. VISCONTINI, D. HOCH & P. KARRER, *Helv.* 38, 642 (1955).

<sup>15</sup>) Für ein ohne Zusatz von Pyridin früher<sup>8</sup>) hergestelltes 2-Desoxy-D-adonit-tetra-phenylurethan wurde Smp. 211–213° gefunden.

<sup>16</sup>) Hergestellt nach F. WEYGAND & H. WOLZ, *Chem. Ber.* 85, 256 (1952).

<sup>17</sup>) Hergestellt aus D-Xylose über D-Xylal nach W. G. OVEREND, F. SHAFIZADEH & M. STACEY, *J. chem. Soc.* 1950, 671, 1027. D-Xylal Rf = 0,76; R<sub>Glycerin</sub> = 1,59. 2-Desoxy-D-xylose, Smp. 80°, Rf = 0,55; R<sub>Glycerin</sub> = 1,16. Beide in Essigester-Pyridin-Wasser 2:1:2.

<sup>18</sup>) Z. DISCHE, *Mikrochemie* 8, 4 (1930).

sauren Lösungen wurden bei 30° Badtemperatur im Vakuum auf 100 ml eingeeengt mit Calciumcarbonat neutralisiert und von unlöslichen Calciumsalzen abfiltriert. Das Filtrat wurde auf einer Säule von 150 cm<sup>3</sup> Wofatit KS von Calcium-Ionen befreit und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der in Methanol gelöste Rückstand (3,16 g) wurde mit ätherischem Diazomethan verestert. Ausbeute 3,36 g Lacton-Ester-Gemisch.

Ein zweiter Ansatz mit 2,72 g (–)-Epicatechin gab 3,2 g Lacton-Ester-Gemisch.

*Isolierung von 2-Desoxy-D-xylit als Tetra-phenylurethan 1Va aus den reduzierten Abbauprodukten des (–)-Epicatechins (I).* Die veresterten Abbauprodukte (3,36 g; 3,2 g) aus (–)-Epicatechin wurden in je 100 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und bei 0° im Verlauf von 30 Min. zu einer kräftig vibrierten Suspension von 5 g LiAlH<sub>4</sub> in 150 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 90 Min. auf 50° erwärmt, dann bei 0° mit Essigester und Alkohol zersetzt und mit 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Nach weitgehender Entfernung des Tetrahydrofurans wurde die wässrige Lösung mit Ammoniak neutralisiert, im Vakuum zum dicken Brei eingeeengt und dieser mehrmals mit dem doppelten Volumen abs. Alkohol verrieben. Die alkoholischen Extrakte aus beiden Ansätzen wurden in Wasser-Methanol 2:1 mit Nalcite HCR und Nalcite SBR von Ionen befreit. Die konzentrierten Eluate, 3,5 g bräunliche Öle, wurden im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert. Bei 170–200° destillierten 1,4 g hochviskoses Öl,  $[\alpha]_D^{20} = +8^\circ$  ( $c = 2,5$  in Feinsprit). Das Präparat gab im Papierchromatogramm (Essigester-Pyridin-Wasser 2:1:2) drei mit NaJO<sub>4</sub>-Benzidinetat sichtbare Flecke mit R<sub>f</sub> = 0,31, 0,41, 0,47 bzw. R<sub>Glycerin</sub> = 0,63, 0,84, 0,97<sup>19)</sup>.

Bei nochmaliger Destillation im Kugelrohr erfolgte in der im Hochvakuum bei 170–190° übergehenden Fraktion (0,88 g) eine weitere Anreicherung des gesuchten 2-Desoxy-D-xylits.

Das Destillat wurde in 10 ml Dioxan nach Zugabe von 2 Tropfen Pyridin und 4 g Phenylisocyanat 30 Min. unter Rückfluss gekocht, mehrmals mit Benzol im Vakuum zur Trockne eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Der in Äther unlösliche Teil (0,96 g) des öligen Rückstandes (3,2 g) wurde mehrmals aus Dioxan-Äther umkristallisiert und gab 260 mg 2-Desoxy-D-xylose-tetra-phenylurethan vom Smp. 199–200° (Zers.). Misch-Smp. mit Tetra-phenylurethan aus synthet. 2-Desoxy-D-xylose ohne Depression.

C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 64,69 H 5,27 N 9,15% Gef. C 64,63 H 5,23 N 9,03%.

IR., UV. und Rotationsdispersion identisch mit synthet. Vergleichspräparat. Aus den von 130–170° im Hochvakuum im Kugelrohr übergehenden Desoxypentit-Fractionen konnten ebenfalls 76 mg 2-Desoxy-D-xylose-tetra-phenylurethan (Smp. 192–198°) gewonnen werden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Erschöpfende Ozonisierung von (–)-Epicatechin und Reduktion der optisch aktiven Ozonisierungsprodukte führte zu 2-Desoxy-D-xylit, welcher als Tetra-phenylurethan in reiner Form isoliert, charakterisiert und identifiziert wurde. Der von D-Glycerinaldehyd sterisch eindeutig abgeleitete 2-Desoxy-D-xylit enthält die beiden asymmetrischen C-Atome 2 und 3 des (–)-Epicatechins in unveränderter Konfiguration. Für (–)-Epicatechin folgt daraus zwingend die absolute Konfiguration gemäss Formel I, wie sie erstmals von K. FREUDENBERG u. a. durch vergleichende Betrachtung von Drehungsverschiebungen aus der Ephedrin- und Mandelsäure-Reihe abgeleitet wurde.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

<sup>19)</sup> R<sub>Glycerin</sub> von 2-Desoxy-D-xylit = 0,84.