

Ester der 2-Keto-l-gulonsäure, der Lävulinsäure und Schleimsäure

VON GÜNTHER DREFAHL UND BERTOLD GROSS

Inhaltsübersicht

Durch Anwendung von Austauschharzen als Veresterungskatalysatoren werden auch die höheren Ester von Polyoxyketocarbonsäuren und Polyoxydicarbonsäuren der Kohlenhydratreihe gut zugänglich.

Seit der bedeutungsvollen Entwicklung der Ascorbinsäuresynthese durch T. REICHSTEIN im Jahre 1934¹⁾ kommt der 2-Keto-l-gulonsäure besonderes Interesse zu. Die Umlagerung dieser Verbindung in die l-Ascorbinsäure kann entweder direkt durch Säurekatalyse oder über den Methylester erfolgen, für den aus diesem Grunde mehrere Darstellungsmethoden ausgearbeitet wurden. Auch der homologe Äthylester wurde, allerdings nur zu wissenschaftlichen Zwecken, von T. REICHSTEIN durch Umsetzung mit Diazoäthan dargestellt. Die höheren Ester sind nicht beschrieben.

Die bekannte Anwendungsmöglichkeit von Kationenaustauschern als Säurekatalysatoren bei der Veresterung, sowie die Notwendigkeit einer schonenden Behandlung der zum Umsatz vorgesehenen α -Keto-polyoxycarbonsäure bei der Veresterung mit höheren Alkoholen, war der Anlaß zur Verwendung von Wofatit X als Katalysator. Die einfache Durchführung der Reaktion, mehrstündiges Kochen am Rückfluß, sowie die Möglichkeit der Entfernung des Katalysators durch Filtration, läßt als einzige Schwierigkeit die Kristallisation des erhaltenen Esters offen.

Während der Methylester praktisch quantitativ erhalten werden konnte, lagen die Ausbeuten bei den höheren Estern um 50 %, beim Benzylester sogar nur bei 20 %.

¹⁾ T. REICHSTEIN, *Helv. chim. acta* **17**, 311 (1934).

Folgende Ester wurden dargestellt:

2-Keto-1-gulonsäure-methylester	Ausb. 96%, Schmp. 156°
2-Keto-1-gulonsäure-äthylester	Ausb. 45%, Schmp. 98°
2-Keto-1-gulonsäure-n-propylester	Ausb. 50%, Schmp. 100°
2-Keto-1-gulonsäure-i-propylester	Ausb. 50%, Schmp. 98°
2-Keto-1-gulonsäure-n-butylester	Ausb. 45%, Schmp. 118°
2-Keto-1-gulonsäure-i-butylester	Ausb. 50%, Schmp. 113°
2-Keto-1-gulonsäure-i-amylester	Ausb. 55%, Schmp. 133°
2-Keto-1-gulonsäure-benzylester	Ausb. 20%, Schmp. 97°

Auf Grund der guten Ergebnisse wurde diese Methodik auch zur Darstellung der Lävulinsäureester und Schleimsäureester herangezogen, deren höhere Glieder ebenfalls nicht beschrieben sind. Während die Ester der Schleimsäure leicht kristallisieren und durch Einengen ihrer alkoholischen Lösungen isoliert werden können, erfolgt die Aufarbeitung der Lävulinsäureester durch Destillation.

Ansätze, Ausbeuten und Konstanten sind der Tabelle zu entnehmen:

Ester der Lävulinsäure

Alkohol	Säure/ Alkohol	Reakt. Stdn.	Ausb. %	Sdp.	n_D	Säure/ Katalysat.
Methylester $C_6H_{10}O_3$	1:8	2	80	191°	1,4234 (18,2°)	1:0,75
Äthylester $C_7H_{12}O_3$	1:8	2	75	104° 22 mm	1,4228 (18,3°)	1:0,75
n-Propylester $C_8H_{14}O_3$	1:8	2	80	108° 22 mm	1,4265 (18,3°)	1:0,75
i-Propylester $C_8H_{14}O_3$	1:8	2	80	110° 28 mm	1,4228 (18,8°)	1:0,75
n-Butylester $C_9H_{16}O_3$	1:8	2	70	128° 28 mm	1,4280 (18,9°)	1:0,75
i-Butylester $C_9H_{16}O_3$	1:8	2	70	118° 23 mm	1,4262 (18,5°)	1:0,75
i-Amylester $C_{10}H_{18}O_3$	1:8	2	75	137° 26 mm	1,4310 (17,8°)	1:0,75

Beschreibung der Versuche

2-Keto-1-gulonsäure-methylester

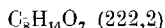
5 g 2-Keto-1-gulonsäure werden in 50 cm³ abs. Methanol mit 5 g aktiviertem Wofatit X 3 Stunden gekocht. Man filtriert vom Katalysator ab und engt im Vakuum auf 15 cm³ ein. Beim Erkalten kristallisiert der Ester aus. Durch Einengen der Mutterlauge wird eine weitere, ebenfalls reine Fraktion gewonnen. Gesamtausb. 96%, Schmp. 156°.

Ester der Schleimsäure

Alkohol	Säure/ Alkohol	Reaktion Stunden	Ausbeute %	Schmp.	Säure/ Katalyse
Methylester $C_8H_{14}O_8$	1:200	12	95	167°	1:2
Äthylester $C_{10}H_{18}O_8$	1:50	12	95	164°	1:2
n-Propylester $C_{12}H_{22}O_8$	1:50	6	85	146°	1:2
i-Propylester $C_{12}H_{22}O_8$	1:50	6	85	103°	1:2
n-Butylester $C_{14}H_{26}O_8$	1:50	6	80	140°	1:2
i-Butylester $C_{14}H_{26}O_8$	1:50	6	80	166°	1:2
i-Amylester $C_{16}H_{30}O_8$	1:50	6	80	141°	1:2

2-Keto-1-gulonsäure-äthylester

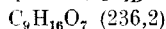
5 g 2-Keto-1-gulonsäure, 5 g Wofatit X und 50 cm³ abs. Äthanol werden 6 Stunden gekocht, die filtrierte Lösung zum Sirup eingengt und mit Äther versetzt. Nach 14tägigem Stehen im Eisschrank kristallisiert der Sirup durch, wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die im Vakuum getrocknete, äußerst hygroskopische Kristallmasse wird in Essigsäureisoamylester in der Hitze gelöst und mit Petroläther (30–50°) bis zur Trübung versetzt. Im Laufe einer Woche tritt Kristallisation ein. Die Operation muß zweimal wiederholt werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 98° ($[\alpha]_D^{20} = -33,3^\circ$ (Aceton; c = 1,7)



ber. C 43,24% H 6,35%; gef. C 43,43% H 6,59%.

2-Keto-1-gulonsäure-n-propylester

5 g 2-Keto-1-gulonsäure, 5 g Wofatit X und 50 cm³ abs. n-Propanol werden 6 Stunden gekocht, die filtrierte Lösung im Vakuum zum Sirup eingengt und mit Äther versetzt. Nach 2tägigem Stehen wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und der Niederschlag aus Essigsäureisoamylester mit Petrolätherzusatz umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 100°, ($[\alpha]_D^{20} = -31,8^\circ$ (Aceton; c = 1,1)

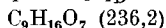


ber. C 45,76% H 6,83% gef. C 45,45% H 7,01%.

2-Keto-1-gulonsäure-isopropylester

5 g 2-Keto-1-gulonsäure, 5 g Wofatit X und 50 cm³ abs. Isopropanol werden 7 Stunden gekocht, die filtrierte Lösung im Vakuum zum Sirup eingengt und mit Äther versetzt. Nach 3tägigem Stehen wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Aceton unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Nach Wechsel des Lösungsmittels durch 2maliges Umkri-

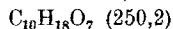
stallisieren aus Essigsäureisoamylester mit Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 98° $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28,6^{\circ}$ (Aceton; $c = 1$)



ber. C 45,76% H 6,83%; gef. C 45,72% H 6,78%.

2-Keto-1-gulonsäure-n-butylester

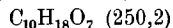
Entsprechend obiger Vorschrift erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 116–118°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29,6^{\circ}$ (Aceton; $c = 1$)



ber. C 48,00% H 7,24%; gef. C 48,05% H 7,13%.

2-Keto-1-gulonsäure-isobutylester

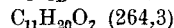
Entsprechend obiger Vorschrift erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 113°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -28,4^{\circ}$ (Aceton; $c = 1$)



ber. C 48,00% H 7,24%; gef. C 50,01% H 7,47%.

2-Keto-1-gulonsäure-isoamylester

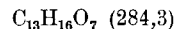
Entsprechend obiger Vorschrift erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 131 bis 133°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,6^{\circ}$ (Aceton; $c = 1,5$)



ber. C 49,99% H 7,63%; gef. C 50,01% H 7,47%.

2-Keto-1-gulonsäure-benzylester

5 g 2-Keto-1-gulonsäure, 5 g Wofatit X und 50 cm³ abs. Benzylalkohol werden 15 Stunden auf 130° erhitzt, die filtrierte Lösung im Vakuum auf 15 cm³ eingengt und mit 25 cm³ Äther-Petroläthergemisch versetzt. Der zunächst ölig ausfallende Ester kristallisiert in etwa einem Monat durch, wird abgesaugt und mit Äther-Petroläther gewaschen. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Essigsäureisoamylester unter Zusatz von Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 97°. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21,5^{\circ}$ (Aceton; $c = 0,9$)



ber. C 54,92% H 5,67%; gef. C 84,80% H 5,79%.

Jena, Institut für Organ. Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1954.