

wurde, das bei 138–139° schmolz. In kalter wäßriger Lauge löste es sich nicht, sondern ging erst nach längerem Kochen in Lösung. Durch Mineralsäure aus dieser Lösung gefällt, war es erneut in kalter Lauge unlöslich und zeigte, mit dem Ausgangskörper gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression. Durch eine kalte Wasser- oder Aceton-Lösung von  $\text{KMnO}_4$  wurde es nicht angegriffen.

0.1200 g Sbst.: 0.2880 g  $\text{CO}_2$ , 0.0927 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

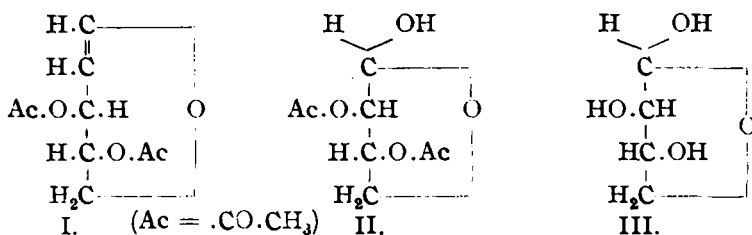
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 65.2, H 8.7. Gef. C 65.5, H 8.6.

### 37. Werner Freudenberg: Über die *d*-Threose\*)

[Aus d. Departement of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa, U. S. A.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1931.)

Zu Untersuchungen auf anderen Gebieten war die Darstellung mehrerer Tetrosen in reiner Form nötig. Die bekannten Abbaureaktionen von O. Ruff<sup>1)</sup> und A. Wohl<sup>2)</sup> kamen infolge ihrer geringen Ausbeuten nicht in Frage; da ferner diese Methoden nur sirupöse, nicht kristallisierende Substanzen ergeben, schien eine neue Bereitung von Wichtigkeit. Das von P. A. Levene und T. Mori<sup>3)</sup> beschriebene *d*-Xylal oder dessen Diacetat (I) ist ein geeignetes Ausgangsmaterial. *d*-Xylal-acetat wird durch Ozon in Eisessig-Lösung sehr leicht und schnell gespalten<sup>4)</sup>. Nach Zerstörung des Ozonids und Verdampfen des Lösungsmittels wird Diacetyl-*d*-threose (II) in guter Ausbeute kristallin erhalten.



Das Diacetat läßt sich mit Bariumhydroxyd zur freien *d*-Threose (III) spalten<sup>5)</sup>. Sie ist durch ihr Osazon, das mit *d*-Erythrosazon<sup>6)</sup> identisch ist, charakterisiert. Die Tetrose zeigt Mutarotation, die ihre Ringstruktur beweist.

\*) Diese Untersuchung wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung der Rockefeller-Foundation.

<sup>1)</sup> O. Ruff u. Kohn, B. **34**, 1370 [1901].

<sup>2)</sup> A. Wohl, B. **26**, 730 [1893], **30**, 3101 [1897], **32**, 3666 [1899].

<sup>3)</sup> P. A. Levene u. T. Mori, Journ. biol. Chem. **83**, 809 [1929].

<sup>4)</sup> Spaltungen von Doppelbindungen mit Ozon sind in der Chemie der Glucose schon mit gutem Erfolg ausgeführt worden; vergl. E. Fischer, M. Bergmann u. H. Schotte, B. **53**, 509 [1920]; M. Bergmann, H. Schotte u. W. Leschinsky, B. **56**, 1054 [1923]; M. Bergmann u. W. Freudenberg, B. **64**, 158 [1931].

<sup>5)</sup> Die Verseifung der Acetylgruppen mit Methylalkohol-Ammoniak führte nicht zum Ziele, da die von Acetamid befreite Lösung noch stickstoff-haltig war. Es liegt nahe anzunehmen, daß sich ein Bis-(*d*-threose)-imin gebildet hat; vergl. auch M. Bergmann, A. **443**, 223 [1925].

<sup>6)</sup> E. Fischer u. Landsteiner, B. **25**, 2549 [1892].

Versuche, durch denselben Abbau mit Ozon aus *l*-Arabin al die *l*-Erythrose zu bereiten, sind im hiesigen Laboratorium in Arbeit.

Hrn. Prof. R. M. Hixon danke ich für sein reges Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle.

### Beschreibung der Versuche.

#### Diacetyl-*d*-xylal.

Die Bereitung des Diacetyl-*d*-xylals wurde von P. A. Levene<sup>7)</sup> so vorgenommen, daß die in einer Operation aus *d*-Xylose über 1.2.3.4-Tetracetyl-xylose gewonnene Aceto-bromxylose mit Zink in 50-proz. Essigsäure reduziert wurde. Werden beide Produkte isoliert und gereinigt, so gelingt es, die Ausbeuten erheblich zu steigern; das auf diese Weise erhaltene rohe Diacetyl-xylal krystallisiert sofort ohne vorherige Destillation und schmilzt bei 102–103°, wie Levenes 2-mal im Hochvakuum destilliertes Diacetyl-*d*-xylal. Nach 1-maligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein.

#### 2.3-Diacetyl-*d*-threose.

1 g reines Diacetyl-*d*-xylal wird in 20 ccm Essig gelöst und unter Kühlung ozon-haltiger Sauerstoff (2-proz.) eingeleitet. Nach 30–40 Min. (bei großen Ansätzen von 5–10 g nach ca. 3–5 Stdn.) entfärbt eine Probe der Lösung Brom nicht mehr. Die Gesamtlösung wird nun mit 200 ccm Äther verdünnt und 50 g Zinkstaub unter vorsichtigem Erwärmen zugegeben, schließlich unter Rückfluß gekocht, bis Jodkalium-Stärke-Papier nicht mehr gefärbt wird. Nach Filtration wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft, mehrmals mit absol. Alkohol abgedampft und aus 50-proz. Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert, bis der Schmp. 140–142° erreicht ist. Ausbeute 0.75 g = 78% d. Th.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Benzol und verd. Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird schon in mäßiger Hitze stark reduziert.

Diacetyl-*d*-threose zeigt, in Chloroform gelöst, Mutarotation; 5 Min. nach der Auflösung ist  $[\alpha]_D^{20} = +83.52^\circ$ , nach 5 Stdn. ist das Gleichgewicht erreicht:  $[\alpha]_D^{20} = +34.31^\circ$  (Vol. = 9.977 ccm;  $c = 0.3043$  g;  $l = 1.1$  dm;  $\alpha = +2.80^\circ$  und  $1.15^\circ$ ).

Acetylbestimmung: 0.3547 g Sbst. verbrauchen 21.90 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Ber. 42.15%  $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Gef. 42.55%  $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

0.1485 g Sbst. (im Hochvakuum getrocknet): 0.2572 g  $\text{CO}_2$ , 0.0822 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$  (204). Ber. C 47.05, H 5.88. Gef. C 47.33, H 6.14.

#### *d*-Threose.

1 g Diacetyl-threose wurde mit einer Lösung von 4 g Bariumhydroxyd in 100 ccm Wasser geschüttelt, bis Lösung eingetreten war, und dann 12 Stdn. bei 36° aufbewahrt. Das überschüssige Bariumhydroxyd wurde mit Kohlensäure gefällt, filtriert und das Bariumacetat mit Schwefelsäure zerlegt. Nach weiterem Filtrieren wurde die freie Essigsäure im kontinuierlichen Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Der nach vorsichtigem Verdampfen im Vakuum zurückbleibende farblose Sirup krystallisierte trotz langen Stehens

<sup>7)</sup> P. A. Levene u. T. Mori, l. c.

bei 0° nicht. Erst nach langem Trocknen über Phosphorpentoxyd erschienen mikroskopisch sichtbare, farblose Nadeln, die den Sirup völlig durchsetzten. *d*-Threose ist außerordentlich hygroskopisch und ihr Schmelzpunkt deswegen nicht charakteristisch (126–132°, unkor.).

Durch Lösen in kaltem absol. Alkohol und tropfenweises Versetzen mit Petroläther gelingt es, *d*-Threose umzufällen. Ein Produkt, das 3-mal auf diese Weise gereinigt war, zeigte in Wasser Mutarotation.

7 Min. nach der Auflösung ist  $[\alpha]_D^{20} = (2.45^\circ \times 10) : (0.7657 \times 1.1) = +29.09^\circ$ , nach 1½ Stdn. ist das Gleichgewicht:  $[\alpha]_D^{20} = (+1.65^\circ \times 10) : (0.7657 \times 1.1) = +19.59^\circ$ .

Ein durch Ozon-Spaltung des freien *d*-Xylals bereitetes Präparat zeigt 6 Min. nach der Auflösung  $[\alpha]_D^{20} = +30.52^\circ$ , nach 1¾ Stdn. ist Gleichgewicht erreicht:  $[\alpha]_D^{20} = +19.82^\circ$ .

*d*-Threose ist schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther, spielend löslich in Wasser. Ihr Geschmack ist angenehm süß.

*d*-Threose-osazon: Eine Probe der *d*-Threose wurde mit einem Überschuß an Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Nach 4-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur hatte sich ein reichlicher krystalliner Niederschlag gebildet, der aus Benzol umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 164–165° (unkorr.).

0.0867 g Sbst.: 15.4 ccm N (23°, 719 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_4$  (298). Ber. N 18.79. Gef. N 18.95.

### 38. Richard Kuhn und Max Hoffer: Zur erweiterten Thieleschen Regel (Über konjugierte Doppelbindungen, XXII. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]  
(Eingegangen am 24. Dezember 1931.)

Die Beobachtungen J. Thieles, wonach ein System von konjugierten Kohlenstoff-Doppelbindungen bei der Reduktion mit Amalgam 2 Wasserstoffatome in 1.4-Stellung addiert, sind durch Untersuchungen an den Diphenylpolyenen wesentlich erweitert worden. Es wurde gezeigt, daß beim Diphenylhexatrien 1.6-Addition, beim Tetraen 1.8-Addition und beim Pentaen 1.10-Addition stattfindet<sup>1)</sup>. Da die Diphenylpolyene symmetrisch gebaut sind und der Übergang in die Dibenzylverbindungen mit einer Bevorzugung der den Phenylresten benachbarten Methingruppen hätte zusammenhängen können, erschien es uns wichtig die Geltungsgrenzen der Thieleschen Regel an unsymmetrischen Verbindungen, die eine größere Zahl konjugierter Doppelbindungen und keine aromatischen Substituenten enthalten, zu prüfen.

Für eine solche Prüfung kamen vor allem in Betracht die Octatriensäure und Decatetraensäure, über deren Synthese wir berichtet haben<sup>2)</sup>. Das Ergebnis ist, daß auch diese Säuren bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2 Wasserstoffatome vorzugsweise an die Enden des konjugierten Systems anlagern. Die Octatriensäure (I) geht unter 1.6-Addition über in eine Octadien-(3,5)-säure-(I) (II), deren Konstitution durch oxydativen Abbau zu Propionsäure und durch die Analyse des Absorptions-

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 123 [1927/28].

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **63**, 2164 [1930].