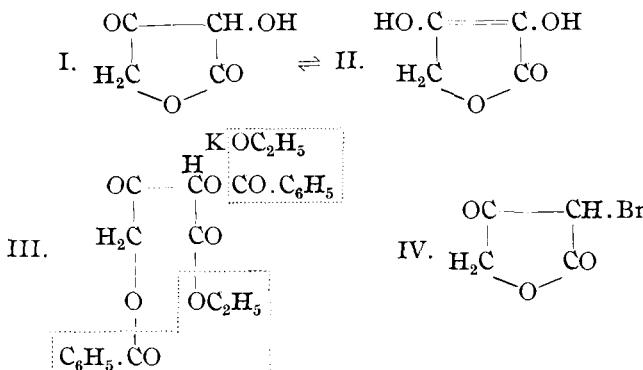


271. Fritz Micheel und Fritz Jung:
Über die Oxy-tetronsäure, den einfachsten Stoff vom Typ der Ascorbinsäure (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat., Göttingen.]
 (Eingegangen am 1. August 1933.)

Die Konstitutionsformel des Vitamins C (Ascorbinsäure) kann nach neueren Untersuchungen als gesichert gelten¹⁾. Für das bemerkenswerte Reduktionsvermögen der Ascorbinsäure ist die Atom-Anordnung —C(OH):C(OH).C(:O)— verantwortlich²⁾.

Wir hielten es für interessant, das Furan-Gerüst der Ascorbinsäure ohne die Seitenkette zu synthetisieren, und wir haben diesen Stoff (I bzw. II) vorläufig als Oxy-tetronsäure bezeichnet. Die Synthese wurde unter Verwendung der Ester-Kondensation durchgeführt. Glykolsäure-ester scheint sich genau wie Essigester in der ersten Phase der Reaktion zu kondensieren, sofern man seine freie Hydroxylgruppe durch den Benzoylrest abschirmt. Als Kondensationsmittel bewährte sich Kalium, während Natrium versagte und Natrium-amid fast quantitativ Glykolsäure-amid und Benzoësäure-äthylester bildete (vermutliche Zwischenstufe Glykolid). Der zu erwartende Dibenzoyl-glykolyl-glykolsäure-ester (III) spaltet jedoch unter den Bedingungen der Reaktion Benzoësäure-äthylester ab, und zwar einmal am α -ständigen Hydroxyl unter der Wirkung des Kalium-äthylats und ferner ein zweites Molekül unter Verknüpfung der C-Atome 1 und 4 durch eine lacton-artige Sauerstoff-Brücke. Man erhält so das Lacton der 2,4-Dioxy-3-keto-buttersäure (I bzw. II). Diese Oxy-tetronsäure vom Schmp. 153° gleicht in ihren chemischen Eigenschaften weitgehend der Ascorbinsäure. Sie liegt in Lösung enolisiert vor; das eine enolische Hydroxyl ist mit Lauge (Phenol-phthalein) sofort (nicht ziehend) titrierbar; saure Silbernitrat-Lösung wird kräftig reduziert, und auf 1 Mol. Substanz werden 2 Atome Jod in saurer Lösung verbraucht. Man kann die Oxy-tetronsäure auch aus der von L. Wolf dargestellten 3-Brom-tetronsäure³⁾ (IV) erhalten, wenn man das Brom durch Hydroxyl ersetzt. Es gelang jedoch bisher nicht, sie auf diesem Wege rein darzustellen. Wir sind damit



¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **218**, 280 [1933]; vergl. a. Hirst u. Mitarb., Nature **131**, 617 [1933].

²⁾ vergl. auch v. Euler u. Martius, Arkiv Kem. Min. Geol. **11**, 1 [1933].

³⁾ A. **291**, 231 [1896].

beschäftigt, die obige Synthese, die ja bei Verwendung von *l*-Threonsäure-ester zur Ascorbinsäure selbst führen könnte, durch Heranziehung weiterer α -Oxy-säuren auszubauen.

Die Oxy-tetronsäure ist nach Versuchen aus der biologischen Abteilung der Firma Merck in Gaben von 10 mg täglich (Meerschweinchen) antiscorbutisch unwirksam.

Beschreibung der Versuche.

1 Mol. Benzoyl-glykolsäure-äthylester (aus Glykolsäure-äthylester mit Benzoylchlorid in Pyridin-Chloroform erhalten) wird mit 1—2 Mol. Kalium 3—4 Stdn. unter zeitweisem Schütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Gleichzeitig wird ein trockner Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Danach wird mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure unter Benzol zerlegt und die benzolische Schicht abgetrennt⁴⁾. Die wäßrige Lösung wird im Vakuum bei 25—30° Badtemperatur unter CO₂ eingedampft und der Rückstand gründlich mit Essigester ausgezogen. Die Essigester-Lösungen hinterlassen nach dem Trocknen und Abdampfen einen Krystallbrei, der durch Umkristallisieren aus Äther gereinigt wird. Schimp. 153°.

4.902 mg Sbst.: 7.460 mg CO₂, 1.670 mg H₂O. — 5.063 mg Sbst.: 7.740 mg CO₂, 1.740 mg H₂O. — 2.011 mg Sbst.: 0.365 ccm NaOH (F = 0.0477). und nach dem Ansäuern mit Essigsäure 3.244 n/100-Jodlösung. — 9.9 mg Sbst. in 106.6 mg Campher: $\Delta t = 30.0^\circ$.

C₄H₄O₄. Ber. C 41.36, H 3.47, Molgew. 116.03.
Gef. „ 41.50, 41.68, „ 3.81, 3.84, „ 124.

Äquiv.-Gew. gegen Lauge: Ber. 116.03, gef. 115.5. Äquiv.-Gew. gegen Jod: Ber. 58.01, gef. 62.0.

272. Paul Ohlmeyer und Hans Pringsheim: Über Inulin und die Inulinase (XIII. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 4. August 1933.)

In einer für die Inulin-Chemie sehr wichtigen Arbeit hat kürzlich Schlubach²⁾ gezeigt, daß das bisher mit einer Drehung zwischen —33° und —38° beschriebene Inulin durch zwei Begleitstoffe verunreinigt ist; es kann von ihnen so befreit werden, daß ihm eine endgültige Linksdrehung von etwa —40° zukommt. Das hierzu von Schlubach beschriebene Verfahren besteht in einem häufigen abwechselnden Auflösen, Ausfrieren und Schütteln mit Wasser. Wir fanden nun, daß sich die Reinigung des Inulins erheblich abkürzen läßt, wenn man nicht ausfriert, sondern eine 5-proz. wäßrige Inulin-Lösung einige Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Bekanntlich scheidet sich dann das Polysaccharid wieder aus, und dabei

¹⁾ Aus der Benzol-Schicht lassen sich weitere Mengen der Oxy-tetronsäure, ferner Benzoesäure-äthylester (mehr als 1 Mol.), Benzoesäure und unverbrauchter Benzoyl-glykolsäureester gewinnen.

²⁾ Vorgetragen auf d. Hauptversammlung d. Vereins Deutsch. Chemiker in Würzburg, Juni 1933, von P. Ohlmeyer; XII. Mitteil. B. 65, 1242 [1932].

²⁾ A. 497, 208 [1932], 504, 19 [1933].