

FRIEDRICH WEYGAND und RALPH SCHMIECHEN

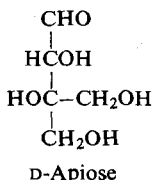
Synthese der L-Apiose aus (+)-Weinsäure

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 12. November 1958)

Die Kohlenstoffkette der (+)-Weinsäure wird an dem einen Ende über das Diazoketon verlängert. Die neue Ketogruppe liefert durch nochmalige Reaktion mit Diazomethan eine Kettenverzweigung, worauf durch Abbau nach RUFF an dem anderen Ende der Weinsäure L-Apiose entsteht.

O. TH. SCHMIDT¹⁾ hat für die in der Natur meist in Form von Glykosiden vorkommende Apiose²⁾ auf Grund von Drehungsregeln die Zugehörigkeit zur D-Reihe äußerst wahrscheinlich gemacht. Die Synthese von optisch aktiver Apiose steht bisher noch aus. Lediglich für die DL-Form sind zwei Synthesen angegeben worden³⁾. Wir haben nun, von der (+)-Weinsäure ausgehend, eine Synthese für die L-Apiose gefunden. Der durch die Formeln I bis VIII bezeichnete Weg läßt sich leicht realisieren. Über andere, in diesem Zusammenhang neu hergestellte Verbindungen wird später berichtet werden.



Das Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (II) ist von H. J. LUCAS und W. BAUMGARTEN⁴⁾ bereits beschrieben worden. Sie bezeichnen es als instabil. Durch Verwendung von Thionylchlorid, das doppelt über Leinöl destilliert worden war, erhielten wir die Verbindung in besserer Ausbeute und offenbar mit höherem Reinheitsgrad, da sie monatelang aufbewahrt werden konnte. Für das Diazoketon III geben A. J. ULTÉE jr. und J. B. J. SOONS⁵⁾ den Schmp. 87–88° und $[\alpha]_D^{+18.5}$ an. Wir fanden den Schmp. zu 101–102° und $[\alpha]_D^{+20.4}$. Entweder hatten diese Autoren ein Dimorphes in der Hand oder aber, was wahrscheinlicher ist, enthielt ihr Präparat noch Diacetyl-weinsäure-dimethylester, den wir stets im rohen Diazoketon fanden und der durch Kristallisation nur schwer abtrennbar ist.

Aus dem mit wasserfreier Essigsäure aus III erhältlichen L-threo-Tri-O-acetyl-4-pentulonsäure-methylester-(1) (IV) sollte das gesuchte Äthylenoxyd V mit Diazomethan zugänglich sein. Diese Annahme ist gerechtfertigt auf Grund der bekannten

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **483**, 115 [1930].

²⁾ E. VONGERICHTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2904, 2334 [1900]; Liebigs Ann. Chem. **318**, 121 [1901]; **321**, 71 [1902]; C. G. NORDSTRÖM, T. SWAIN und A. J. HAMBLIN, Chem. and Ind. **1953**, 85; D. J. BELL, F. A. ISHERWOOD und N. E. HARDWICK, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3702; M. O. FAROOQ, S. R. GUPTA, M. KIAMUDDIN, W. RAHMAN und T. R. SESHADRI, J. Sci. Ind. Research (India) **12** B, 400–407 [1953], zit. nach C. A. **48**, 3483e [1954]; J. CHRASTIL, Chem. Listy **50**, 163 [1956]; A. D. PATRICK, Nature [London] **178**, 216 [1956].

³⁾ R. A. RAPHAEL und C. M. ROXBURGH, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3405; R. A. RAPHAEL, Angew. Chem. **69**, 516 [1957].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 1653 [1941]. ⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 565 [1952].

experimentellen Ergebnisse und Vorstellungen über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde und Ketone⁶⁾. Sind die Nachbargruppen in Ketonen positivierend, in unserem Falle zwei CHOAc-Gruppen, so sollte das Äthylenoxyd entstehen, besonders wenn etwas Methanol zugefügt wird (MEERWEIN^{6,7)}). Äthylenoxydbildung bei analog gebauten Ketonen ist bereits beschrieben worden⁸⁾.

Wir erhielten aus IV mit Diazomethan in guter Ausbeute den öligen *L-threo*-Tri-*O*-acetyl-4-*C*-hydroxymethyl-4,4¹-anhydro-pentonsäure-methylester-(1) (V). Versuche, V in Gegenwart von Zinkchlorid, Eisen(III)-chlorid oder Bortrifluorid mit Acetanhydrid aufzuspalten, lieferten allerdings keine definierten Verbindungen. Zweifel an dem Vorliegen der Epoxydgruppierung wurden jedoch durch den positiven Ausfall der Epoxydproben nach H. LOHMANN⁹⁾ und W. C. ROSS¹⁰⁾ beseitigt. Darüber hinaus wurde bei der Perjodatoxydation in Essigsäure Formaldehyd gebildet, was nur möglich ist, wenn ein Epoxydring in V vorliegt.

Die Aufspaltung des Epoxyds führten wir nach Verseifung mit methanol. Kalilauge¹¹⁾ zu VI mit dem stark sauren Ionenaustauscher Amberlite IR-120 durch. Die *L-threo*-4-*C*-Hydroxymethyl-pentonsäure-(1) (VII) wurde als Phenylhydrazid und als Calciumsalz charakterisiert.

Beim Ruff-Abbau nach einer modifizierten Methode¹²⁾ erhielten wir *L*-Apiose (VIII). Sie wurde als krist. α -Benzyl-phenylhydrazon in einer Ausb. von 24 % d. Th. isoliert. Die IR-Spektren der α -Benzyl-phenylhydrazone der natürlichen *D*- und unserer *L*-Apiose lassen keine Unterschiede erkennen. Durch Zerlegung mit Formaldehyd erhielten wir die freie *L*-Apiose in sirupöser Form; auch die natürliche *D*-Apiose ist bisher nur in nichtkrist. Form bekannt. Nachstehend sind die optischen Drehungen des Naturproduktes mit unserem Präparat verglichen. Mit 2,5-Dichlor-

⁶⁾ H. MEERWEIN und W. BURNELEIT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1840 [1928]; F. ARNDT, B. EISTERT und W. ENDER, ebenda **62**, 44 [1929]; Zusammenfassungen: B. EISTERT, Neuere Methoden d. präparativen organ. Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1944, S. 359—402; C. D. GUTSCHE, Org. Reactions, Vol. VIII, 394 [1954], J. Wiley & Sons, New York.

⁷⁾ H. MEERWEIN, T. BERSIN und W. BURNELEIT, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 999 [1929].

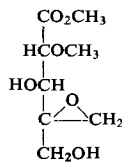
⁸⁾ M. L. WOLFROM, D. I. WEISBLAT, W. H. ZOPHY und S. W. WAISBROT, J. Amer. chem. Soc. **63**, 201, 632 [1941]; M. L. WOLFROM, J. B. MILLER, D. I. WEISBLAT und A. R. HANZE, ebenda **79**, 6299 [1957]; T. POSTERNAK, Helv. chim. Acta **27**, 457 [1944].

⁹⁾ J. prakt. Chem. [2] **153**, 57 [1936]; Angew. Chem. **52**, 407 [1939].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] **1950**, 2257.

¹¹⁾ Versuche, die Entacetylierung von V mit den nachstehend aufgeführten Methoden vorzunehmen, ergaben keine kristallinen Produkte: 1. Nach ZEMPLÉN. 2. Durch Diazomethan aktivierte Methanolyse (Von J. HERZIG und J. TICHATSCHEK, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 268, 1557 [1906], erstmalig beobachtet, neuerdings von H. BREDERECK und Mitarbb., Chem. Ber. **89**, 1169 [1956], und T. WIELAND und Mitarbb., Chem. Ber. **89**, 1176 [1956], eingehender bearbeitet). — Mit Diazomethan in Methanol erhielten wir in geringer Menge ein krist. *O*-Methylderivat, mit großer Wahrscheinlichkeit den *L-threo*-2-*O*-Methyl-4-*C*-hydroxymethyl-4,4¹-anhydro-pentonsäure-methylester-(1). Beobachtungen über die *O*-Methylierung von α -Hydroxysäuren mit Diazomethan sind schon häufig gemacht worden (O. TH. SCHMIDT und Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2122 [1934]; **70**, 2402 [1937] u. a.).

¹²⁾ R. C. HOCKETT und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1632 [1934].



phenylhydrazin gibt die L-Apiose das bekannte, optisch inaktive 2.5-Dichlor-phenyl-osazon¹³⁾.

Optische Drehungen
Apiose in Wasser

L-Form

 $[\alpha]_D^{21}: -5.1^\circ$ ($c = 4.96$)

D-Form

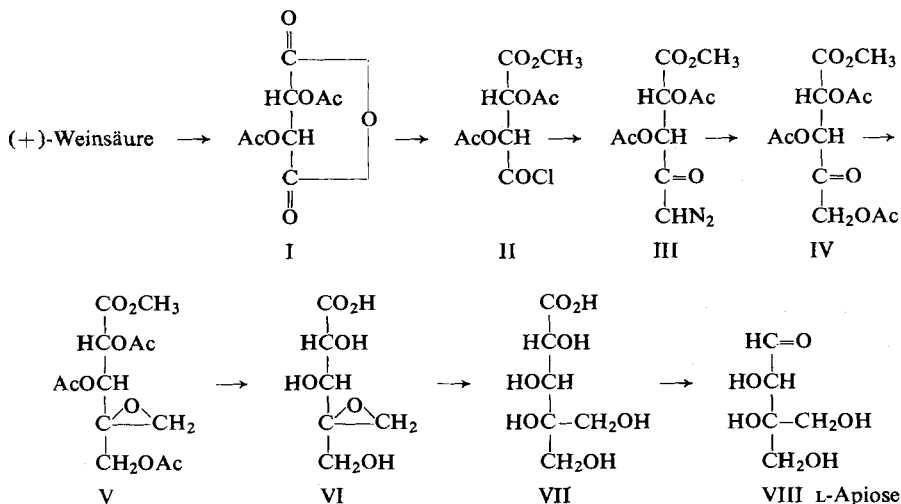
 $[\alpha]_D^{15}: +5.6^\circ$ ($c = 9.93$)¹⁾ $[\alpha]_D^{20}: +3.8^\circ$ ($c = 3.4$)¹⁴⁾

α -Benzyl-phenylhydrazone in Pyridin

 $[\alpha]_{546}^{19}: +90.0^\circ$ ($c = 5.03$) $[\alpha]_{546}^{20}: -94.0^\circ$ ($c = 5.02$)¹⁾ $[\alpha]_{579}^{19}: +75.5^\circ$ ($c = 5.03$) $[\alpha]_{579}^{25}: -78.5^\circ$ ($c = 4.59$)¹⁾

Auch die R_F -Werte der L- und D-Apiose stimmten in vier verschiedenen Lösungsmittelgemischen überein (s. Versuchsteil).

Mit dieser Synthese ist auch der definitive Beweis für die Richtigkeit der von O. TH. SCHMIDT¹⁾ bereits getroffenen Zuordnung der in der Natur vorkommenden Apiose zur D-Reihe geliefert. Da bei der Synthese der D-Apiose aus (–)-Weinsäure keine neuen Gesichtspunkte auftreten, haben wir sie nicht vorgenommen.



Herrn Prof. O. TH. SCHMIDT, Heidelberg, danken wir bestens für die Überlassung von D-Apiose- α -benzylphenylhydrazone.

¹³⁾ D. J. BELL, F. A. ISHERWOOD und N. E. HARDWICK, J. chem. Soc. [London] 1954, 3702.

¹⁴⁾ E. VONGERICHTEN und F. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 235 [1906].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diacetyl-(+)-weinsäure-methylester-chlorid (II): 207 g *Diacetyl-(+)-weinsäure-mono-methylester*⁴⁾, der aus *Diacetyl-(+)-weinsäure-anhydrid*¹⁵⁾ dargestellt worden war, wurden mit 200 ccm doppelt über Leinöl dest. *Thionylchlorid* 3 Stdn. unter Wasserausschluß auf 60° erwärmt. Das *Säurechlorid* wurde aus Diisopropyläther umkristallisiert. Ausb. 203 g (91 % d. Th.), Schmp. 110°, schneeweiße Nadelchen, die sich ohne die geringste Zersetzung monatelang im Kühlschrank aufbewahren ließen.

L-threo-Di-O-acetyl-5-diazo-5-desoxy-4-pentulonsäure-methylester-(I) (III): 100 g *II*, gelöst in 320 ccm absol. Tetrahydrofuran, ließ man bei -10 bis -17° unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß der getrockneten Lösung von ca. 32 g *Diazomethan* in 1.5/ Äther innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Dabei fiel das *Diazoketon III* in feinkrist. Form aus. Am andern Morgen wurde es abgesaugt und mit Äther gewaschen (45 g, Schmp. 100–101°). Diese Fraktion ist noch mit etwas Polymethylen verunreinigt. Durch Eindampfen der Mutterlauge i. Vak. bis zur Sirupkonsistenz und Verdünnen mit dem gleichen Vol. Äther wurden noch 39 g, Schmp. 85–95°, erhalten, nach Umkrist. aus Essigester 20 g, Schmp. 100–101°. Gesamtausb. 65 g (64 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Diisopropyläther, Essigester oder Tetrahydrofuran + Petroläther umkristallisiert, Schmp. 101–102°. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. $[\alpha]_D^{20}$: +20.4° ($c = 2$, in 96-proz. Äthanol).

$C_{10}H_{12}N_2O_7$ (272.2) Ber. C 44.12 H 4.45 N 10.29 Acetyl 31.6 OCH₃ 11.4
Gef. C 44.09 H 4.62 N 10.21 Acetyl 32.7 OCH₃ 10.9

L-threo-Tri-O-acetyl-4-pentulonsäure-methylester-(I) (IV): 25 g *Diazoketon III* wurden in 250 bis 300 ccm wasserfreier *Essigsäure* gelöst und nach Zugabe von 0.2 g Kupferpulver vorsichtig erwärmt. Bei ca. 50° setzte stürmische Stickstoffentwicklung ein unter Farbumschlag von Gelbgrün nach Gelbbraun. Anschließend wurde noch 3 Min. zum Sieden erhitzt, nach langsamem Abkühlen filtriert und die *Essigsäure* i. Vak. abdestilliert. Zur Entfernung restlicher *Essigsäure* wurde unter mehrfachem Methanolzusatz i. Vak. eingeengt. Nach Destillation unter 10⁻³ Torr (Bad 130°) wurde aus Äther + wenig Petroläther umkristallisiert. Ausb. 18.8 g (67 % d. Th.), Schmp. 62–63°. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther gut löslich und reduziert Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte. $[\alpha]_D^{20}$: +20.6° ($c = 1$, in Methanol).

$C_{12}H_{16}O_9$ (304.2) Ber. C 47.37 H 5.30 Acetyl 42.5 OCH₃ 10.2
Gef. C 47.37 H 5.21 Acetyl 43.6 OCH₃ 11.1

L-threo-Tri-O-acetyl-4-C-hydroxymethyl-4.4¹-anhydro-pentonsäure-methylester-(I) (V): 28 g *IV* wurden in 45 ccm reinstem Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 2 ccm Methanol wurde bei 0° das aus 45 g Nitrosomethylharnstoff bereitete *Diazomethan* innerhalb von 30 Min. eindestilliert. Nach 1/2 Stde. ließ die anfangs recht kräftige Stickstoffentwicklung nach. Nach 2stdg. Stehenlassen bei 0° und 20stdg. bei Raumtemperatur wurde das gebildete Polymethylen abfiltriert und überschüss. *Diazomethan* und die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der gelbliche, ölige Rückstand kann gleich weiter verarbeitet oder destilliert werden (10⁻³ Torr, 130° Badtemp.). Ausb. 22.8 g (78 % d. Th.). Die Verbindung ist außer in Wasser und Petroläther in den meisten Lösungsmitteln gut löslich. $[\alpha]_D^{20}$: -11.8° ($c = 1.04$, in Methanol).

$C_{13}H_{18}O_9$ (318.3) Ber. C 49.07 H 5.70 Acetyl 40.6 OCH₃ 9.8
Gef. C 49.19 H 5.69 Acetyl 40.4 OCH₃ 8.7

Die Substanz gibt mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in salzsaurer Lösung keine Fällung und rötet in der Kälte eine mit Phenolphthalein versetzte Lösung von Natriumthiosulfat in

¹⁵⁾ Org. Syntheses 35, 49 [1955].

50-proz. Aceton (Ross-Test¹⁶⁾). Nach kurzer Zeit, schneller in der Wärme, geht die Rotfärbung unter Verbrauch der Hydroxylionen zurück. Eine methanol. FeCl_3 -Lösung trübt sich in der Wärme bei Zugabe von V¹⁶⁾.

Calcium-L-threo-4-C-hydroxymethyl-pentonat-(1) (*Ca-Salz von VII*): 20 g V wurden in 40 ccm Methanol gelöst und bei 0° mit der Lösung von 14.1 g KOH in 70 ccm Methanol versetzt, wobei leichte Erwärmung stattfand¹⁷⁾. Die Lösung, aus der sich allmählich ein feinpulvriger Niederschlag abschied, wurde nach 24 Stdn. 15 Min. lang im siedenden Wasserbad erhitzt, mit Essigsäure neutralisiert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der feste, bräunliche und etwas schmierige Rückstand wurde in 100 ccm Wasser gelöst, worauf 2mal mit je 20 ccm Methylenchlorid und 1mal mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt wurde. Die wäßr. Lösung wurde nach kurzem Evakuieren zur Entfernung der organischen Lösungsmittel über ein Kohlefilter (3 × 3 cm) gegeben. Mit 30 ccm Wasser wurde nachgewaschen.

Zur Aufspaltung des Epoxydringes wurde die leicht bräunliche Lösung durch eine Säule (140 % d. ber. Menge) Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+ -Form) geschickt; mit 1 l Wasser wurde nachgewaschen. Die beim Eindampfen i. Vak. hinterbleibende zähe Masse (Säure und/oder Lacton) kristallisierte bisher nicht. Ausb. 10.5 g (85 % d. Th., ber. als freie Säure).

Zur Charakterisierung wurde eine Probe nach dem Trocknen über P_2O_5 i. Hochvak. (Lactonisierung) mit Phenylhydrazin durch 1stdg. Erhitzen in das Phenylhydrazid (*L-threo-4-C-Hydroxymethyl-pentonsäure-phenylhydrazid*) verwandelt, Schmp. 113° (Zers.), und zur Analyse aus Alkohol + Äther umkristallisiert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (286.3) Ber. C 50.34 H 6.33 N 9.79 Gef. C 51.03 H 6.26 N 9.52

Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde die wäßr. Lösung der Säure mit Calciumcarbonat in der Wärme neutralisiert, mit Kohle behandelt, filtriert, nach dem Abkühlen auf 130 ccm gebracht und nacheinander mit 280 ccm Methanol und 140 ccm Äther versetzt. Nach mehrstündigem Aufbewahren im Kühlschrank wurde abgesaugt und mit Methanol/Äther gewaschen. Ausb. an Rohprodukt 9 g (69 % d. Th.).

Zur Analyse wurde aus Wasser + Methanol umgefällt, in Wasser gelöst, über konz. Schwefelsäure konzentriert, wobei das Calciumsalz in feinpulvriger Form ausfiel; kein scharfer Schmp. (Aufblähung bei 115° und Bräunung gegen 170°).

Calciumsalz: $[\alpha]_D^{20}$: +11.2° ($c = 1.1$, in H_2O); Calciumsalz + 1 Mol. HCl: $[\alpha]_D^{20}$: +8.8° (5 Min.) → +14.3° (15 Min.) → +15.3° (17½ Stdn., Endwert) ($c = 1.1$, in Wasser).

Calciumsalz:

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Ca}/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (233.2) Ber. C 30.90 H 5.62 Ca 8.60 Gef. C 30.03 H 5.90 Ca 8.31

L-Apiose (VIII): 3.5 g *Ca-Salz von VII* (durch Umfällen 1mal gereinigtes Rohprodukt) wurden in 30 ccm Wasser heiß gelöst und mit 5 ccm einer 0.33 m *Eisen(III)-acetat-Lösung*¹⁸⁾ kurz zum Sieden erhitzt. Heiß wurde von einer geringfügigen Fällung abgesaugt und auf 50 ccm gebracht. Bei 55° im Thermostaten wurden 2 ccm 30-proz. *Perhydrol* zugegeben. Nach 30 Min. begann die Ausscheidung eines feinpulvrigen Niederschlags, und leichte Sauerstoffentwicklung setzte ein. 20 Min. später hatte die rötliche Färbung einer gelbbraunen Platz gemacht, und die Sauerstoffentwicklung war zum Stehen gekommen. Nun wurden nochmals 2 ccm *Perhydrol* zugegeben. Nach 1 Stde. war die Reaktion unter denselben

¹⁶⁾ S. VEIBEL, Identification of Organic Compounds, 4. Aufl., G. E. C. Gad Publ., Copenhagen 1954.

¹⁷⁾ Mit ungereinigtem V färbte sich die Lösung braun, nicht aber mit analytisch reinem V.

¹⁸⁾ Durch Vermischen eingestellter Eisen(III)-sulfat- und Bariumacetatlösungen hergestellt und sodann klar zentrifugiert.

Erscheinungen wie bei der ersten Wasserstoffperoxydzugabe abgelaufen. Noch warm wurde von dem Niederschlag abgetrennt und i. Vak. bis auf 2 ccm eingeeengt, mit 40 ccm Methanol versetzt, nach kurzer Zeit vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und dieser 2mal mit je 10 ccm Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit 15 ccm Äther versetzt, der gebildete Niederschlag abgetrennt und die Fällung mit Methanol/Äther gewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden i. Vak. eingedampft, der Rückstand wurde in siedendem Äthanol aufgenommen, mit 1.5 g α -Benzyl-phenylhydrazin versetzt und 3 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 24 Std. wurde das Äthanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther verdünnt.

Das dabei ausfallende *L*-Apiose- α -benzylphenylhydrazon schmolz bei 125–127°, aus Essigester umkrist. Schmp. 137–138°, 1.2 g (24 % d. Th.); $[\alpha]_D^{25}$: +71.1° ($c = 5.03$, in Pyridin), weitere Drehwerte im allgemeinen Teil.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$ (330.4) Ber. C 65.43 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.85 H 6.59 N 8.46

Zur Spaltung des α -Benzyl-phenylhydrazons wurden 400 mg in 4 ccm 75-proz. Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0.4 ccm frisch dest. Formaldehydlösung wurde auf dem Wasserbad zur Hälfte eingedampft. Dabei trübte sich die Mischung, und es schied sich Formaldehyd- α -benzylphenylhydrazon aus. Nach weiterer Zugabe von 0.2 ccm Formalin wurde noch 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und i. Vak. zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbad in einer offenen Schale eingedampft. Die letzte Operation wurde wiederholt und der nun formaldehydfreie Sirup i. Vak. über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 0.15 g (82 % d. Th.) Sirup. Optische Drehung im allgemeinen Teil.

R_F -Werte der Apiose (Schleicher & Schüll-Papier 2043 b), aufsteigend

L-Form	D-Form
0.45 Benzol/Butanol/Pyridin/Wasser (1:5:3:3 Vol.-Tle.)	0.47
0.29 Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4 Vol.-Tle.)	0.29
0.33 Butanol/Essigsäure/Wasser (4:1:5 Vol.-Tle., obere Phase)	0.33
0.33 Butanol/Aceton-Wasser (4:5:1 Vol.-Tle.)	0.33

*Apiose-2,5-dichlor-phenylosazon*¹³⁾: 0.135 g *L*-Apiose lieferten 250 mg (60 % d. Th.) 2mal aus Äthanol + Wasser umkrist. Osazon vom Schmp. 182–183° (Lit.¹³⁾: 188.5–190.5°; 187–188°).

$C_{17}H_{16}Cl_4N_4O_3$ (466.2) Ber. C 43.80 H 3.46 Cl 30.43 N 12.02
Gef. C 43.53 H 3.61 Cl 31.06 N 11.82

L-threo-2-*O*-Methyl-4-*C*-hydroxymethyl-4,4¹-anhydro-pentonsäure-methylester-(1) (?) 3.5 g *V* wurden in 30 ccm Methanol gelöst, worauf bei 0° die äther. Lösung von aus 30 g Nitroso-methylharnstoff bereitetem Diazomethan eindestilliert wurde. Nach 3 Tagen enthielt die Lösung noch viel Diazomethan. Es wurde vom ausgeschiedenen Polymethylen abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Ein Chromatogramm mit Butanol/Äthanol/Wasser (40:11:19 Vol.-Tle) zeigt 2 Flecken mit den R_F -Werten 0.51 und 0.58. Bei längerem Aufbewahren kristallisierte eine Verbindung aus (R_F -Wert 0.58), die nach mehreren Umkristallisationen aus *n*-Propanol + Petroläther bei 89–92° schmolz und positive Epoxyd-Reaktion zeigte. Die Verbindung ist gut wasserlöslich.

$C_8H_{14}O_6$ (206.2) Ber. C 46.60 H 6.84 OCH_3 30.1 Gef. C 46.34 H 6.24 OCH_3 28.3