

Le modèle représenté dans la figure 6 présente donc une solution très satisfaisante de l'analyse roentgénographique du réseau de la chitine. Ce modèle, dans lequel nous supposons les anneaux pyraniques légèrement inclinés les uns par rapport aux autres par rotation autour de  $b$ , appartient au groupe  $V^3$ . La différence avec le modèle qui résulte du groupe spatial  $V^2$  est si petite que nous pouvons dire que le modèle proposé représente la réalité en tout cas avec une très bonne approximation. L'arrangement des chaînes latérales (par exemple les radicaux acétyles) ne peut pas être précisé; il nous semble qu'en moyenne elles doivent être situées également dans les plans (200), dont l'intensité particulièrement forte, exige une densité très élevée.

Nous tenons à remercier M. *van der Wyk* pour les conseils utiles qu'il nous a donnés au cours de ce travail.

Genève, Lab. de chimie inorg. et organique de l'Université.

---

## 71. Überführung der Salze von acetonierten Zuckersäuren in ihre Methylester

von T. Reichstein, A. Pedolin und A. Grüssner.

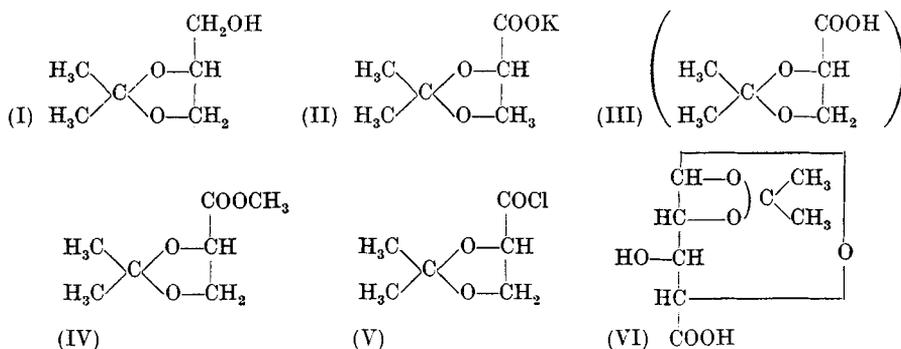
(30. III. 35.)

Durch Oxydation acetonierter Poly-oxyverbindungen sind vielfach acetonierte Poly-oxycarbonsäuren zugänglich, die wegen ihrer Empfindlichkeit in saurer Lösung nicht in freier Form, sondern nur als Salze zu fassen sind. Beim Versuch, sie aus diesen freizusetzen, wird nämlich oft schon unter den mildesten Bedingungen Aceton abgespalten. Für die Arbeiten mit solchen Stoffen hat es sich als grosse Erleichterung erwiesen, dass es dagegen meist gelingt, aus den Salzen solcher hochempfindlicher Säuren direkt ihre Methylester herzustellen, die wegen Abwesenheit saurer Gruppen wieder relativ beständig sind.

Das Verfahren besteht darin, dass man die Salze in Methanol löst oder suspendiert, bei sehr tiefer Temperatur mit einem Überschuss von trockenem Chlorwasserstoff in Methanol zerlegt und hierauf sofort mit Diazomethan behandelt. Die Dauer der gefährlichen sauren Reaktion kann auf diese Weise auf ein erträgliches Minimum beschränkt werden. Wir beschreiben die Methode am Beispiel der Aceton-*d, l*-glycerinsäure (III) und der Aceton-*d*-xyluron-säure (VI). Ein drittes Beispiel ist in der folgenden Arbeit über einen Abbau der Aceton-ascorbinsäure erwähnt.

Aceton-*d,l*-glycerinsaures Kalium (II) lässt sich leicht in krystallisierte Form aus Aceton-glycerin (I) durch Oxydation mit alkalischem Kalium-permanganat gewinnen<sup>1)</sup>. Es ist bisher nicht gelungen, daraus die freie Aceton-*d,l*-glycerinsäure (III) herzustellen. Leicht konnte dagegen das Kaliumsalz in den Methylester (IV) übergeführt werden, der von *H. O. L. Fischer* und *E. Baer*<sup>2)</sup> vor kurzem in anderer Weise bereitet worden war. Bemerkenswerterweise gelingt es auch, aus dem Kaliumsalz (II) mit Thionylchlorid das Chlorid (V) zu gewinnen, wenn die Ausbeute auch nur knapp 30% beträgt.

Das Kaliumsalz der Aceton-*d*-xyluronsäure (VI) ist nach *H. Ohle* und Mitarbeitern<sup>3)</sup> aus Monoaceton-glucose leicht erhältlich. Der auf dem angedeuteten Wege daraus bereitete Methylester zeichnet sich durch hervorragende Krystallisierfähigkeit aus.



### Experimenteller Teil.

#### *d,l*-Aceton-glycerinsaures Kalium (II) aus Aceton-glycerin (I).

Aus 55 g entwässertem Glycerin wurden durch achttägiges Schütteln mit 3 Teilen wasserfreiem Kupfersulfat und 8 Teilen Aceton 61 g Aceton-glycerin<sup>4)</sup> vom Sdp. 85° bei 12 mm erhalten. Ausbeute = 88%.

Zur Oxydation löst man in ca. 15 Teilen Wasser; die 2,2 Mol. Kaliumhydroxyd für jeden Mol. Aceton-glycerin enthalten und lässt unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser allmählich 1<sup>2</sup>/<sub>3</sub> Mol. Kaliumpermanganat als 5-proz. wässrige Lösung innerhalb 3—4 Stunden zulaufen. Zum Schluss rührt man noch solange, bis die Permanganatfarbe fast verschwunden ist und erwärmt schliesslich auf 50—60°, um den Braunstein filtrierbar zu machen. Dieser wird

<sup>1)</sup> Die leichte Oxydierbarkeit des Aceton-glycerins unter diesen Bedingungen wurde schon von *Karrer* und *Hurwitz*, *Helv.* **4**, 728 (1921), hervorgehoben, das entstehende Produkt jedoch nicht isoliert.

<sup>2)</sup> *Helv.* **16**, 537 (1933).

<sup>3)</sup> *B.* **62**, 2758 (1929); **64**, 2810 (1931); **66**, 12 (1933).

<sup>4)</sup> Konstit. vgl. *Hibbert*, *Morazain*, *C.* **1930**, I. 3023; **1930**, II. 370.

abgenutzt, mit Wasser nachgewaschen und das klare Filtrat unter lebhaftem Rühren und Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure soweit neutralisiert, dass Phenolphthalein nicht mehr gerötet, Lackmus aber noch deutlich blau gefärbt wird. Jetzt wird im Vakuum zur Trockne gedampft, wobei eventuelles Schäumen durch Zutropfen von Amylalkohol bekämpft werden kann. Der Rückstand wird zur Entfernung unveränderten Aceton-glycerins mit Äther ausgezogen und der ätherunlösliche, krystalline Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis nur noch anorganisches Material zurückbleibt. Die alkoholischen Auszüge werden im Vakuum zum dünnen Syrup eingeengt und vorsichtig mit wasserfreiem Äther versetzt, sodass noch keine dauernde Fällung entsteht. Nach längerem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz als farbloses Krystallpulver aus, das abgesaugt und mit etwas Aceton, dann mit Äther gewaschen wird. Aus den Mutterlaugen werden weitere Mengen gewonnen durch Eindampfen im Vakuum zur Trockne, Aufnehmen in wenig absolutem Alkohol und Ätherzusatz, im ganzen aus 61 g Aceton-glycerin 46,5 g = 47% der Theorie. Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aceton und fast unlöslich in Äther. Die freie Aceton-glycerinsäure konnte daraus bisher in reinem Zustand nicht gewonnen werden.

*Aceton-d,l-glycerinsäure-methylester (IV) aus dem Kaliumsalz (II).*

5 g rohes Kaliumsalz wurden in einem geräumigen Rundkolben in 20 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol gelöst, auf -15° abgekühlt und mit 31,5 cm<sup>3</sup> einer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Methanol versetzt, deren Gehalt titrimetrisch zu 0,0346 g HCl pro cm<sup>3</sup> ermittelt worden war. Es trat eine starke Trübung durch Kaliumchloridabscheidung ein. Nun wurde sofort bei derselben Temperatur unter Umschwenken ätherische Diazomethanlösung zugegeben bis zur eben deutlich bestehenden Gelbfärbung. Die anfangs sehr lebhafte Stickstoffentwicklung hörte dann nahezu auf. Es wurde auf dem Wasserbad Äther und Methanol abdestilliert, der Rückstand in trockenem Äther gelöst, von Kaliumchlorid abfiltriert und nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert. Ausbeute 2,8 g Ester, Sdp.<sub>11 mm</sub> 80°, entsprechend 66% der Theorie. Zur Kontrolle wurde nach *Fischer* und *Baer*<sup>1)</sup> das Amid und das Hydrazid bereitet, die sofort die richtigen Schmelzpunkte 111° resp. 78° zeigten.

*Aceton-d,l-glycerinsäure-chlorid (V).*

Am besten verlief noch der folgende Versuch: 5 g Kaliumsalz wurden in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther aufgeschlemmt und in einem

<sup>1)</sup> B. 62, 2758 (1929); 64, 2810 (1931); 66, 12 (1933).

Kolben mit gut aufgeschliffenem Rückflusskühler mit 3 g Thionylchlorid (reinst wasserhell) 2 Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Es wurde von unlöslichen Salzen abfiltriert, diese mit wasserfreiem Äther nachgewaschen, das Filtrat durch Destillation von Äther und der Hauptmenge Thionylchlorid befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 1,3 g Chlorid, als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12 mm</sub> ca. 58°, entsprechend 29,2% der Theorie. — Zur Kontrolle wurde, mit wasserfreiem Äther verdünnt, in einen Überschuss von absolut ätherischem Ammoniak eingetragen. Die vom Ammoniumchlorid durch Filtration befreite Lösung hinterliess das Amid, das aus Benzol umkrystallisiert wurde. Smp. 111—112°, Ausbeute 0,8 g. Das Chlorid war somit mindestens 70-proz.

*Monoaceton-d-xyluronsäure-methylester.*

10 g Monoaceton-d-xyluronsaures Kalium<sup>1)</sup> wurden in ca. 300 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol gelöst und wie beim Glycerinsäurederivat bei — 15° zunächst mit methylalkoholischer Salzsäure (hier ist es zweckmässig, ca. 1½ Mol Chlorwasserstoffgas pro 1 Mol Kaliumsalz anzuwenden), dann mit ätherischem Diazomethan bis zur eben bestehenden Gelbfärbung versetzt. Die zunächst anfallenden Kaliumsalze werden zweckmässig nochmals nachmethyliert. Die Vakuumdestillation ergab 7 g Methylester, der sofort erstarrte. Sdp.<sub>0,3 mm</sub> 145° und Sdp.<sub>13 mm</sub> 182°. Schmelzpunkt roh 100—103°. Nach Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin Smp. 103—104° korr. Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 50° im Hochvakuum getrocknet.  $[\alpha]_D^{21} = -32,8^\circ \pm 0,5$  ( $c = 3,2$  in Methanol).

3,586 mg Subst. gaben 6,566 mg CO<sub>2</sub> und 2,078 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_9H_{14}O_6$  Ber. C 49,52 H 6,47%  
 Gef. „ 49,94 „ 6,48%

Institut für allgemeine und analytische Chemie,  
 Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

<sup>1)</sup> B. 62, 2758 (1929); 64, 2810 (1931); 66, 12 (1933).