Eisessig umkrystallisiert. Erhalten 0,75 g (90,7%). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° getrocknet.

4,682 mg Subst. gaben 7,18 mg CO_2 und 0,88 mg H_2O

$C_7H_4O_7$	Ber. C 41,99	H 2,02%
	Gef. „ 41,82	„ 2,10%

Partielle Decarboxylierung.

Ca. 0,1 g der Tricarbonsäure wurde durch Erhitzen auf 250° decarboxyliert, bis knapp 1 Mol Gas abgespalten war, dann wurde im Hochvakuum das gesamte Säuregemisch heraussublimiert. Ein erheblicher kohliger Rückstand blieb zurück. Die reinen Säuren wurden mit methylalkoholischer Schwefelsäure (2 cm³ Methanol, 0,2 g Schwefelsäure) verestert und die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Methylester fraktioniert sublimiert. Die tiefste Fraktion ging bei 0,2 mm Druck und 80—90° über. Smp. roh 86—98°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methanol waren die farblosen Krystalle rein. Smp. korr. 106° (*Reichert*-Mikroskop). Der Dimethylester der Furan-2,4-dicarbonsäure und Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die höher, besonders bei 135° Blocktemperatur übergehenden Sublimate erwiesen sich als Trimethylester der unangegriffenen Furan-2,3,5-tricarbonsäure.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren *M. Furter* und *H. Hösli* ausgeführt.

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

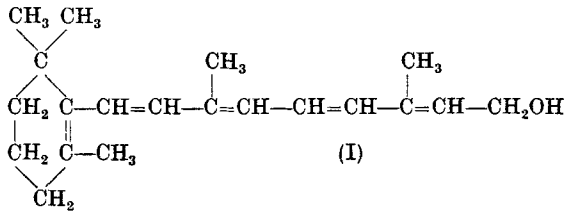
Synthese des Perhydro-vitamins-A

(Vorläufige Mitteilung)

von **P. Karrer, R. Morf** und **K. Schöpp**[1]).

(5. IV. 33)

Vor etwas mehr als einem Jahr[2]) haben wir für das Vitamin-A des Lebertrans auf Grund einer eingehenden Untersuchung die Formel (I)



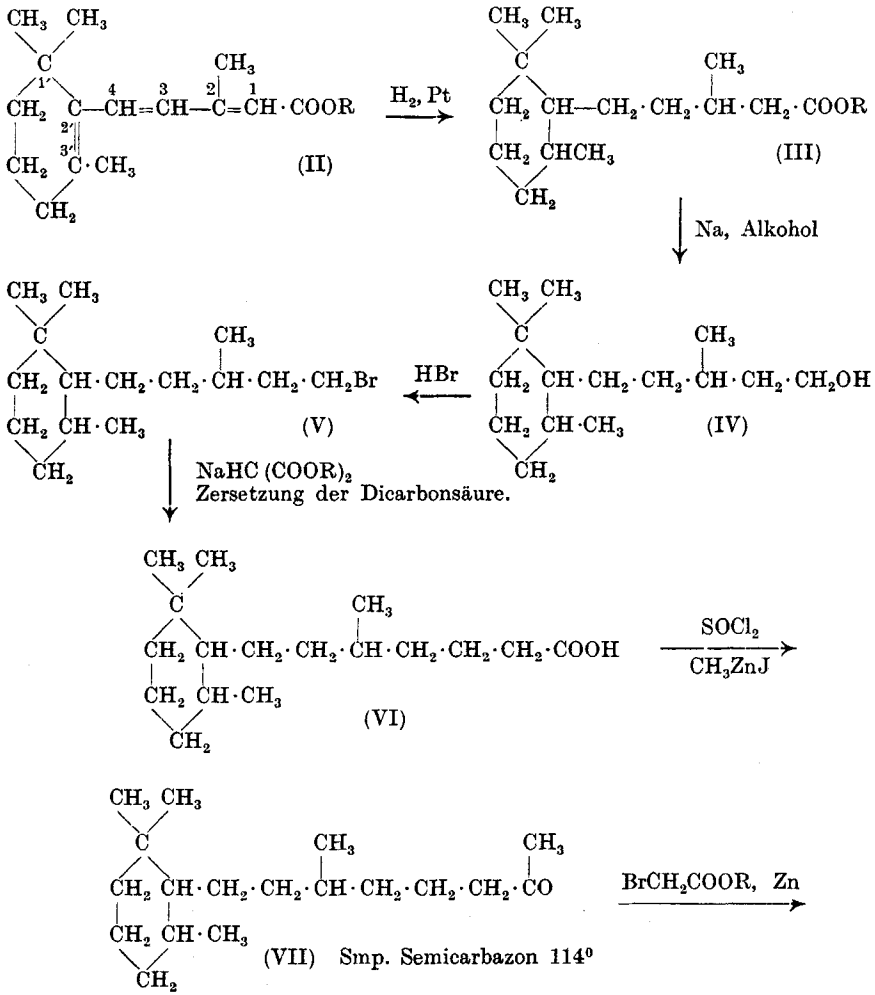
(I)

[1]) Die Isolierung des Vitamins-A aus Tranen und die Reduktion zum Perhydrovitamin-A hat *K. Schöpp* ausgeführt, die synthetischen Arbeiten *R. Morf*.

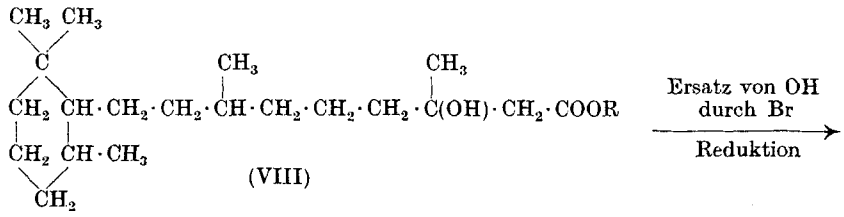
[2]) Helv. **14**, 1431 (1931).

aufgestellt. Weiteres Versuchsmaterial, das teils von uns[1]), teils von *Heilbron*[2]) und Mitarbeitern später veröffentlicht wurde, liess sich mit dieser Formulierung ebenfalls zwanglos vereinen.

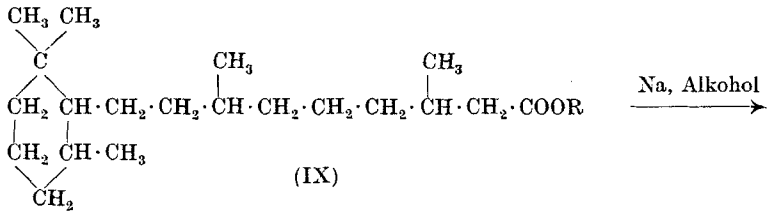
Nunmehr ist uns die Synthese des Perhydro-vitamins-A gelungen. Als Ausgangsmaterial diente die kürzlich beschriebene 2-Methyl-4-[1′,1′,3′-trimethyl-cyclohexen-(2′)-yl-2′]-buta-dien(1,3)-säure-1 (II)[3]). Sie wurde auf folgendem Weg in das genannte Perhydro-vitamin übergeführt:



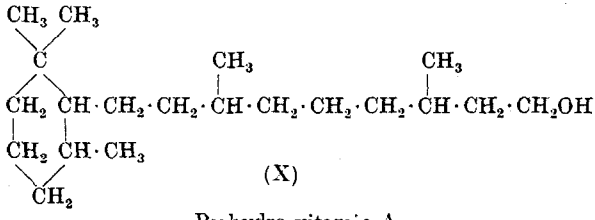
[1]) Helv. **15**, 502 (1932).
[2]) Biochem. J. **26**, 1194 (1932).
[3]) Helv. **15**, 878 (1932).



(VIII)



(IX)



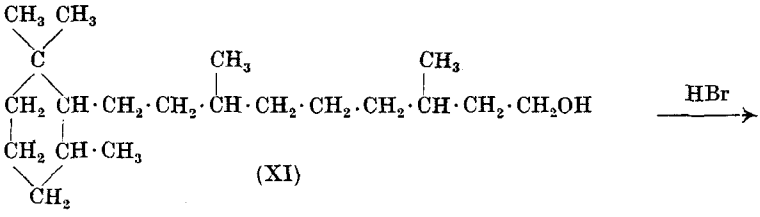
(X)

Perhydro-vitamin-A

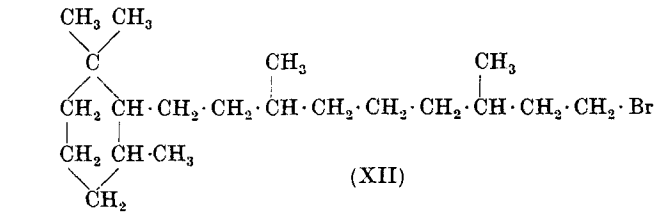
Das durch Reduktion von Vitamin-A dargestellte und das nach vorstehendem Verfahren synthetisierte Perhydro-vitamin-A hatten gleichen Siedepunkt, gleiche Dichte und gleiche Molekularrefraktion:

Perhydro-vitamin-A (X) aus Naturprodukt.	Perhydro-vitamin-A (X) synthetisch.
Sdp. $_{0,15\ mm}$ 148–150° (aus Metallbad dest.)	Sdp. $_{0,15\ mm}$ 148–149° (aus Metallbad dest.)
$d_4^{14,7} = 0,8973$	$d_4^{14,0} = 0,8968$
$MR_D = 93,49$ Ber. $MR_D = 93,88$	$MR_D = 93,68$ Ber. $MR_D = 93,88$
Gef. C 80,84 H 13,4%	Gef. C 81,12 H 13,63%
Ber. „ 81,00 „ 13,60%	Ber. „ 81,00 „ 13,60%

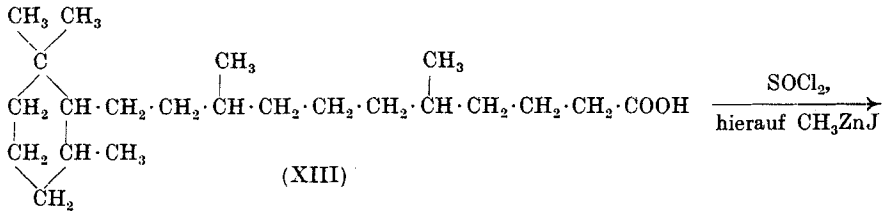
Zur weiteren Charakterisierung haben wir die beiden Verbindungen durch eine Aufbaureaktion in ein höheres Keton, das Methyl-[4,8-dimethyl-10-(1′,1′,3′-trimethyl-cyclohexyl-2′-)-decyl]-keton XIV übergeführt.



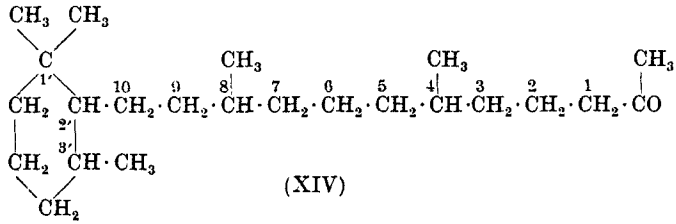
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

Die beiden Säuren XIII, d. h. die aus synthetischem und natürlichem Perhydro-vitamin-A gewonnenen, besassen gleiche Zusammensetzung und gleichen Siedepunkt:

Säure XIII aus Naturprodukt	Säure XIII synthetisch
Ber. C 78,03 H 12,51%	Ber. C 78,03 H 12,51%
Gef. „ 78,10 „ 12,30%	Gef. „ 78,24 „ 12,50%
Sdp. $_{0,4\ mm}$ 185° (aus Metallbad dest.)	Sdp. $_{0,4\ mm}$ 186° (aus Metallbad dest.)

Aus den beiden Ketonpräparaten XIV liess sich ein schön krystallisiertes Semicarbazon darstellen. Das Semicarbazon des synthetischen Ketons XIV schmolz scharf bei 67°, ebenso dasjenige, welches aus dem Naturprodukt, d. h. aus Perhydro-vitamin-A, bereitet worden war. Der Mischschmelzpunkt der beiden Semicarbazone lag ebenfalls scharf bei 67°. An ihrer Identität ist darum nicht zu zweifeln.

Semicarbazon des Ketons XIV aus Naturprodukt. Smp. 67°	Semicarbazon des Ketons XIV synthetisch Smp. 67°
Mischschmelzpunkt 67°	
Ber. C 73,21 H 12,02 N 10,68%	Ber. C 73,21 H 12,02 N 10,68%
Gef. „ 73,14 „ 12,00 „ 10,51%	Gef. „ 73,50 „ 12,04 „ 10,64%

Durch die Synthese des Perhydro-vitamins-A ist die Formel des Vitamins-A, die wir vorgeschlagen hatten, bewiesen. Was die

höchst gereinigten Vitamin-A-präparate anbelangt, so besteht aber immer noch die Möglichkeit, dass sie neben dem Hauptprodukt kleine Mengen von Isomeren enthalten.

Eine ausführlichere Beschreibung der vorerwähnten Untersuchungen soll demnächst erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

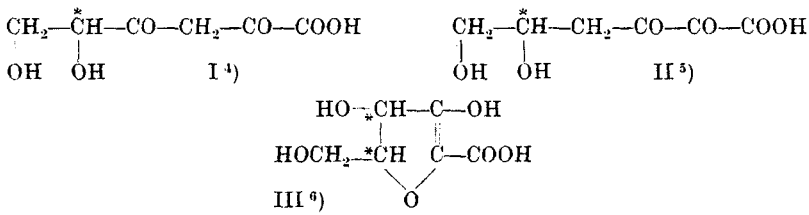
Die Synthese der d-Ascorbinsäure (d-Form des C-Vitamins)

(Vorläufige Mitteilung)

von **T. Reichstein, A. Grüssner** und **R. Oppenauer.**

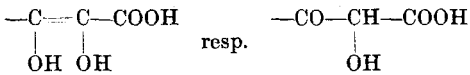
(5. IV. 33.)

Seit der Entdeckung von *Szent-Györgyi*, dass der von ihm früher aus tierischem und pflanzlichem Material isolierten „Hexuronsäure"[1]) antiscorbutische Wirksamkeit zukommt[2]), ist diese Substanz an verschiedenen Stellen eifrig erforscht worden. Es hat dies zur Aufstellung der folgenden 3 Strukturformeln[3]) geführt:



Wir hielten aus chemischen Gründen Formel (III) für die weitaus wahrscheinlichste, trotz der Einwendungen von *Cox* und *Hirst*[7]).

Die Annahme einer CH_2-Gruppe in (I) und (II) stützt sich lediglich auf die Tatsache, dass Ascorbinsäure schon in der Kälte mit zwei Mol p-Nitro-phenylhydrazin reagiert, wobei die Carboxylgruppe frei bleibt. Dies Verhalten wird aber auch durch die Dienol-Gruppierung



---

[1]) Biochem. J. **22**, 1387 (1928).

[2]) Nature **130**, 576 (1932).

[3]) Vgl. ferner die inzwischen erschienene Arbeit von *Hirst*, J. Soc. Chem. Ind. **52**, 221 (1933).

[4]) *Karrer, Salomon, Morf* und *Schöpp*, Helv. **16**, 181 (1933); Bioch. Z. **258**, 4 (1933).

[5]) *Cox, Hirst* und *Reynolds*, Nature **130**, 888 (1932).

[6]) *Micheel* und *Kraft*, Naturwiss. **21**, 63 (1933); Nature **131**, 274 (1933); Z. physiol. Ch. **215**, 215 (1933). [7]) Nature **131**, 402 (1933).