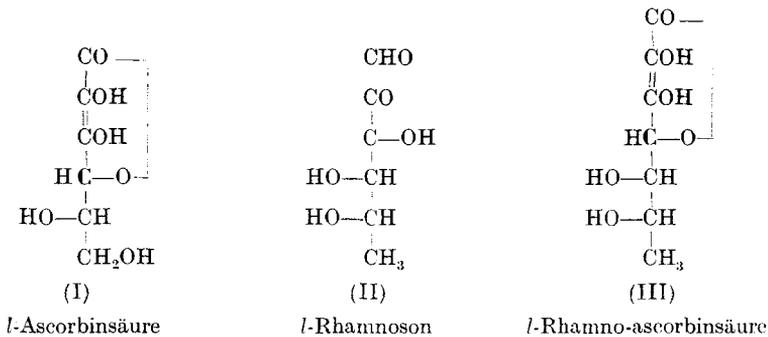


38. Zur Kenntnis des Vitamins C. Synthese der 6-Methyl-*l*-arabo-3-keto-hexonsäure-lactons (*l*-Rhamno-ascorbinsäure¹⁾)

von T. Reichstein, L. Schwarz und A. Grüssner.

(12. II. 35.)

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde darauf hingewiesen, dass in der Ascorbinsäuregruppe die *d*-Konfiguration des C-Atoms Nr. 4 (in den folgenden Formeln fett gedruckt) für die C₆-Reihe eine notwendige und hinreichende Grundbedingung für antiskorbutische Wirksamkeit ist³⁾. Die sterische Anordnung der Hydroxyle an den weiteren C-Atomen hat nur noch Einfluss auf den Grad der Wirksamkeit. Diese Regel hat sich, soweit sie geprüft werden konnte, auch in der C₇-Reihe bestätigt⁴⁾.



Wir beschreiben nachfolgend den ersten Vertreter der Methylhexonsäure-reihe, das 6-Methyl-*l*-arabo-3-keto-hexonsäure-lacton (*l*-Rhamno-ascorbinsäure¹⁾) (III), das sich leicht aus Rhamnoson (II)⁵⁾ nach der Blausäuremethode⁶⁾ bereiten lässt. Der schön krystallisierende Körper hat *d*-Konfiguration am C-Atom Nr. 4 und erwies sich auch im Einklang mit obiger Regel als antiskorbutisch wirksam. Die Wirksamkeit ist sogar nur ca. 5mal schwächer als die

¹⁾ Nach Nomenklaturvorschlag von Baird, Haworth, Herbert, Hirst, Smith und Stacey, Soc. 1934, 62.

²⁾ Helv. 17, 513 (1934).

³⁾ In Mengen bis zu 20 mg täglich für Meerschweinchen.

⁴⁾ Veröffentlicht ist hier bisher nur die Synthese unwirksamer Vertreter, bei denen durchweg das Hydroxyl am C-Atom Nr. 4 *l*-Konfiguration besitzt.

⁵⁾ E. Fischer, B. 22, 96 (1889).

⁶⁾ Literatur und Methode siehe Helv. 17, 510 (1924).

von *l*-Ascorbinsäure, es ist also der bisher aktivste Vertreter der ganzen Gruppe ausser *l*-Ascorbinsäure selbst¹⁾.

Experimenteller Teil.

30 g Rhamnose-hydrat gaben 32,4 g reines Rhamnosazon. 30 g des letzteren wurden in zwei Portionen nach *E. Fischer* gespalten²⁾ und gaben eine Lösung, deren Gehalt durch Kaliumcyanid-Jod-Titration zu 2,92 g Rhamnoson ermittelt wurde. Diese wurde genau nach früheren Angaben³⁾ mit 3,2 g Kaliumcyanid umgesetzt und weiter verarbeitet. Das entstehende Rohprodukt krystallisierte nach 24-stündigem Stehen bei 0°. Durch Anreiben mit Aceton, Filtration und Waschen mit Aceton wurden 1,4 g farblose Krystalle erhalten, die bei 194—197° korr. unter Zersetzung schmolzen. Aus den Mutterlaugen konnten noch 0,2 g von der selben Reinheit erhalten werden. Zur Analyse wurde einmal aus ½ Teil heissem Wasser umkrystallisiert unter nachträglichem Zusatz von etwas absolutem Alkohol. Die farblosen Krystalle wurden mit Aceton gewaschen und im Hochvakuum bei 40—50° getrocknet. Sie zeigten einen Smp. 197 bis 199° korr. unter Zersetzung sowie eine Drehung von

$$[\alpha]_D^{23} = + 27,8^\circ \pm 3^\circ \quad (c = 0,395 \text{ in } 0,01\text{-n. wässriger Salzsäure})$$

und erwiesen sich als wasserfrei.

3,948 mg Subst.	gaben 6,435 mg CO ₂	1,919 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₀ O ₆	Ber. C 44,19	H 5,30%
	Gef. „ 44,45	„ 5,41%

Der Körper zeigt die üblichen Eigenschaften der Ascorbinsäuregruppe, insbesondere das typische Reduktionsvermögen.

Die Mikroanalyse wurde von Herrn *H. Gysel* ausgeführt.

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

¹⁾ Die Prüfung erfolgte wie üblich an Meerschweinchen, und zwar durch Herrn Dr. *V. Demole* im physiologischen Laboratorium der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel, denen wir auch hier unseren besten Dank aussprechen möchten. Um die Wirkung von 1 mg Ascorbinsäure zu erzielen, waren ca. 5 mg des Körpers notwendig. Das Resultat wurde bereits anlässlich eines Vortrages an der Versammlung der „British Association“ in Aberdeen am 7. September 1934 kurz erwähnt. Vgl. *A. H. Nature* **134**, 724 (1934).

²⁾ *E. Fischer*, *B.* **22**, 96 (1889).

³⁾ Literatur und Methode siehe *Helv.* **17**, 510 (1934).