

43. Fritz Micheel: Die Konfiguration der Digitoxose.

[Aus d. Allgem.-chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1929.)

Die Digitoxose, die Zucker-Komponente der Digitalis-Glucoside Digitoxin und Gitoxin, wurde von Kiliani als 2,6-Desoxy-hexose erkannt¹⁾ und ihr die Formel I erteilt, bei der die räumliche Lage der Hydroxylgruppe am C-Atom 5 nicht ermittelt ist²⁾. Folgende Ergebnisse führten Kiliani zur Aufstellung dieser Formel: Oxydation zu einer Säure mit der gleichen Anzahl von C-Atomen (Aldose), Ausbleiben der Phenylosazon-Bildung (C_2), Oxydation mit Salpetersäure zu Meso-weinsäure und einer α, β -Dioxy-glutar-säure (C_2 , C_3 , C_4) und Oxydation mit Silberoxyd zu Essigsäure (C_6). Nach den Befunden der Oxydation war eine verzweigte Kette ausgeschlossen. Da die Lactone der Digitoxonsäure und der Digitoxose-carbonsäure links drehten, nahm Kiliani auf Grund der von Hudson festgestellten Drehwert-Regelmäßigkeiten³⁾ die Lage der Hydroxyle am C_3 und C_4 in der Schreibweise der Formel I links von der Kette liegend an. Zur Ermittlung der räumlichen Anordnung der OH-Gruppe am C_5 -Atom trugen Windaus und Schwarte⁴⁾ bei. Sie konnten zeigen, daß ein von Cloetta⁵⁾ durch thermische Zersetzung der angeführten Digitalis-Glucoside im Hochvakuum erhaltenes krystallinisches Sublimat sich von der Digitoxose durch Wasser-Abspaltung herleitet und als Anhydro-digitoxose aufzufassen ist. Da diese Anhydro-digitoxose Fehlingsche Lösung nicht reduzierte, jedoch Brom und Permanganat sofort verbrauchte, gaben sie ihr die Formel II eines Digitoxoseens^(1,2) vom Typ des Glucals. Sie erhielten aus dem Digitoxoseen durch Oxydation der Doppelbindung mit Benzopersäure eine Aldo-methylpentose, die unter Berücksichtigung der Kilianischen Digitoxose-Formel die Formeln III—VI haben konnte (III.: *d*-Talo-methylose⁶⁾, IV.: *d*-Galakto-methylose (*d*-Fucose), V.: *l*-Allo-methylose, VI.: *l*-Altro-methylose). Auf Grund ihrer Konstanten und der ihres Phenylosazons waren III und IV ausgeschlossen. Es blieben also nur die Formeln V und VI, von denen Windaus und Schwarte die Formel VI einer *l*-Altro-methylose bevorzugten. Damit kam der Digitoxose Formel VII zu.

Kürzlich haben Freudenberg und Raschig⁷⁾ die *l*-Altro-methylose, ausgehend von der Diaceton-*d*-galaktose, über das Diaceton-galaktoseen(5.6) VIII erhalten. Durch katalytische Hydrierung von VIII mit Platinmohr und darauffolgende Abspaltung der Acetongruppen erhielten sie neben *d*-Galakto-methylose (IV) *l*-Altro-methylose (VI). Diese erwies sich hinsichtlich ihrer Drehung (-17^0) und der ihres Phenylosazons ($+75^0$) als verschieden von der Methyl-pentose aus Digitoxose und deren Phenylosazon (-0.8^0 bzw. ca. -70^0). Da die Synthese von VI keinen Zweifel an ihrer Konfiguration ließ, konnte die Methyl-pentose aus Digitoxose nicht *l*-Altro-methylose (V), aber auch nicht *l*-Allo-methylose (VI), sein, da beide das gleiche Phenylsazon bilden. Aber auch mit den Konstanten der übrigen bekannten Methyl-

¹⁾ vergl. die Zusammenfassung der Literatur bei Kiliani, B. 55, 88 [1922].

²⁾ Die Formeln wurden im folgenden der Übersichtlichkeit wegen meist nicht in der Oxy-cycloform geschrieben. Die Lage der Sauerstoff-Brücken in der Mehrzahl der Fälle ist nicht bekannt. ³⁾ Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 32, 338 [1910].

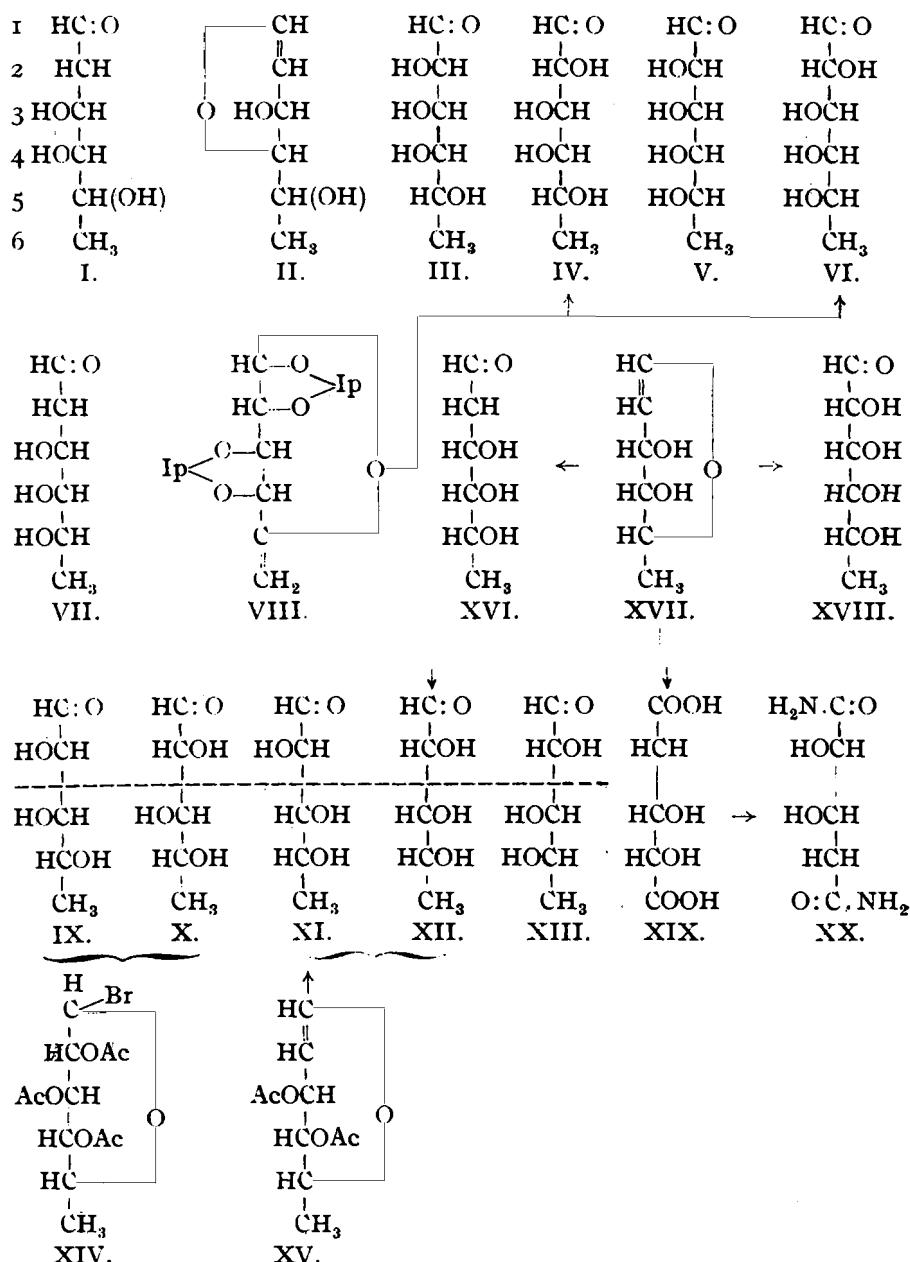
⁴⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1926, Mathem.-phys. Klasse.

⁵⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 88, 113 [1920].

⁶⁾ Über die Nomenklatur siehe Votoček, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 18 [1928].

⁷⁾ B. 62, 373 [1929].

pentosen und denen ihrer Phenylsazone⁸⁾ stimmten die der Methyl-pentose aus Digitoxose und ihres Phenylsazons nicht hinreichend überein, so daß es zweifelhaft schien, ob diese in die Reihe der normalen Methyl-pentosen einzuordnen sei, und ob die Digitoxose die Formel I bzw. VII haben könnte.



⁸⁾ Zusammengestellt bei Freudenberg u. Raschig, I. c., S. 377.

Daher wurde der Konstitutionsbeweis der Digitoxose und des Digitoxoseens geprüft und ergänzt. Es ergab sich folgendes: Die Digitoxose ist eine Aldose (Titration nach Willstätter-Schudel); sie bildet ein Phenyl-hydrazon, kein Phenylosazon, das C₂-Atom trägt also keine Hydroxylgruppe. Durch Oxydation mit Silberoxyd erhält man Essigsäure, mit Chromsäure-Eisessig⁹⁾ Acetaldehyd. Es ist also eine CH₃-Gruppe vorhanden. Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure¹⁰⁾ erhält man Meso-weinsäure¹¹⁾ (identifiziert als Dimethylester vom Schmp. 112°) und eine Dioxy-glutarsäure XIX^{11a)} (identifiziert als krystallisiertes Diamid XX vom Drehwert — 43°). Die Ergebnisse von Kiliani wurden also in jeder Hinsicht bestätigt. Die Digitoxose muß eine 2,6-Desoxy-aldohexose sein, deren Hydroxyle an dem C₃- und C₄-Atom in *cis*-Stellung zueinander stehen. Das Vorliegen einer verzweigten Kette ist nach der Art der Oxydationsprodukte außerordentlich unwahrscheinlich.

Auch die Anhydro-digitoxose von Windaus und Schwarte¹²⁾ hat die von ihnen angenommene Struktur eines Digitoxoseens^{1,2)}. Die Aufsprengung der Doppelbindung mit Ozon führte zu einer Methyl-tetrose, die als *p*-Bromphenyl-osazon charakterisiert wurde. Außerdem konnte durch Anlagerung von Wasser (mit verd. Schwefelsäure) an die Anhydro-digitoxose die Digitoxose zurückerhalten werden. Durch Oxydation mit Benzopersäure muß also aus II eine normale Methyl-pentose entstehen, für die nur die Formeln einer Allo- oder Altro-methylose in Betracht kommen. Der Widerspruch war also nicht geklärt. Aufklärung brachte die Untersuchung der Phenyl- und *p*-Bromphenyl-osazone der Methyl-tetrose.

Von den 4 möglichen *d*-Formen der normalen Aldo-methyltetrosen IX bis XII leiten sich 2 Osazone ab: das der *d*-Lyxo-methylose (IX)¹³⁾ und der *d*-Xylo-methylose (X), und das der *d*-Arabo-methylose (XI) und der *d*-Ribo-methylose (XII). Das *p*-Bromphenyl-osazon der Methyl-tetrose aus Digitoxose vom Schmp. 160—161° erwies sich als nicht identisch mit dem von Votoček aus der *d*-Lyxo-methylose erhaltenen¹⁴⁾ (Schmp. 143—144°). So mit waren für die Methyl-tetrose aus Digitoxose die Formeln IX und X

⁹⁾ Windaus, Ztschr. physiol. Chem. 100, 167 [1917].

¹⁰⁾ Kiliani, B. 48, 344 [1915].

¹¹⁾ Es ist nicht anzunehmen, daß die Bildung der Meso-weinsäure durch Oxydation der CH₃-Gruppe zum Carboxyl erfolgt und ihr Auftreten nur die *cis*-Stellung der Hydroxyle an den C-Atomen 4 und 5 beweist. Wie die Oxydation der Methyl-pentosen zu den entsprechenden Trioxy-glutarsäuren und die der Methyl-tetrosen zu den entsprechenden Weinsäuren zeigt, findet die Oxydation zu Dicarbonsäuren stets unter Abspaltung der CH₃-Gruppe statt (Beispiele in Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 1914). Bei der *l*-Rhamnose, der *d*- und der *l*-Fucose gelingt es überdies, als Zwischenprodukte die entsprechenden 5-Keto-methylpentonsäuren zu isolieren (Kiliani, B. 55, 82, 2822 [1922]; Votoček, Bull. Soc. chim. France [4] 48, 1328 [1928]).

^{11a)} Es handelt sich sicher um eine α,β -Dioxy-glutarsäure mit *cis*-Stellung der Hydroxyle. Sie ist verschieden von der α,β -Dioxy-glutarsäure (Racemat) mit *trans*-Stellung der Hydroxyle (Kiliani und Löffler, B. 88, 3624 [1905]) aus *trans*-Glutaconsäure (Malachowsky, B. 62, 1324 [1929]) und aus Meta-saccharo-pentose (*d*-oder *l*) (B. 48, 349 [1915]; A. 876, 82 [1910]). Ebenso ist sie nicht identisch mit einer der bekannten α,γ -Dioxy-glutarsäuren (Kiliani, B. 38, 2675 [1905]; Ingold, Journ. chem. Soc. London 119, 314 [1921]).

¹²⁾ I. c. ¹³⁾ Nomenklatur in Anlehnung an die der Methyl-pentosen.

¹⁴⁾ Votoček, B. 50, 40 [1917].

und ihre Antipoden ausgeschlossen. Es blieben also nur noch die Formel XII und ihr Spiegelbild (*d*- und *l*-Ribo-methylose) übrig; denn XI und sein Enantiostereomeres (XIII) scheiden ebenfalls aus, da in der Digitoxose die Hydroxyle an den C-Atomen 3 und 4 (in der Methyl-tetrose 2 und 3) in *cis*-Stellung stehen. Die dieser Gruppe (XI und XII) gemeinsamen beiden Osazone (*d*- und *l*-) wurden aus der *d*- und *l*-Arabo-methylose (XI und XIII) erhalten. Die *l*-Form (XIII) läßt sich durch Ozon-Spaltung des bekannten Diacetyl-*l*-rhamnals¹⁵⁾ darstellen. Die *d*-Form ist auf folgendem Wege zugänglich: *d*-Gluco-methylose (*d*-Iso-rhamnose von E. Fischer¹⁶⁾) läßt sich in ihre gut krystallisierende Aceto-bromverbindung überführen (XIV) und diese mit Zinkstaub-Eisessig in das Diacetyl-*d*-rhamnal (XV), aus dem man durch Ozon-Spaltung und Verseifung die *d*-Arabo-methylose (XI) erhält. Die Konstanten der Phenyl-osazone und *p*-Bromphenyl-osazone der somit bekannten Methyl-tetrosen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Phenyl-osazon		<i>p</i> -Bromphenyl-osazon	
	Schmp.	Drehung	Schmp.	Drehung
1) <i>d</i> -Lyxo-methylose	—	—	143—144° ¹⁴⁾	—
2) <i>l</i> -Arabo-methylose	173—174° ¹⁷⁾	ca. + 66.0°	160—161°	± 0°
3) <i>d</i> -Arabo-methylose	172—174°	ca. —65°	160—161°	± 0°
4) Methyl-tetrose aus Digitoxose (<i>d</i> -Ribo-methylose) .	173—174°	ca. —63.2°	160—161°	± 0°

Die Misch-Schmpp. der Phenyl-osazone von 4 mit 2 lagen (im Verhältnis 3:1 gemischt) bei 150—153°. 4 mit 3 gab keine Depression. Die Misch-Schmpp. der Bromphenyl-osazone zeigten folgende Werte: 4 mit 2 (im Verhältnis 3:1 und 1:3) 156—158°; 1:1 gemischt 160—162°.

Die Phenyl-osazone und *p*-Bromphenyl-osazone der Methyl-tetrose aus Digitoxose sind zweifellos identisch mit denen aus *d*-Arabo-methylose (XI). Damit ist die Lage der Hydroxyle am C₄- und C₅-Atom der Digitoxose festgelegt: sie liegen in *cis*-Stellung, und die Digitoxose gehört der *d*-Reihe an. Da die Hydroxyle am C₃- und C₄-Atom der Digitoxose ebenfalls in *cis*-Stellung zueinander stehen (auf Grund der Oxydations-Ergebnisse), so ergibt sich für die Digitoxose die Formel XVI und für das Digitoxosen die Formel XVII¹⁸⁾. Für die Methyl-pentose bleiben die Formeln einer *d*-Altro-methylose oder einer *d*-Allo-methylose. Da die Methyl-pentose ($[\alpha]_D = -1.0^\circ$, Gleichgewicht in Wasser) nicht das Antilogon der *l*-Altro-methylose ($[\alpha]_D = -17^\circ$, Gleichgewicht in Wasser) ist, so muß sie die Formel XVIII¹⁸⁾ einer *d*-Allo-methylose haben. Die Gegenüberstellung der mit möglichster Genauigkeit ermittelten Konstanten ihres Phenyl-osazons und der des *l*-Altro-methylose-Phenyl-osazons zeigt, daß beide in der Tat Antipoden sind.

¹⁵⁾ Bergmann u. Schotte, B. 54, 440 [1921].

¹⁶⁾ E. Fischer u. Zach, B. 45, 3761 [1912].

¹⁷⁾ Wurde auch von E. Fischer, B. 29, 1382 [1896], sowie von Ruff u. Kohn, B. 35, 2364 [1902], dargestellt; die Drehung wurde von ihnen nicht bestimmt.

¹⁸⁾ Die Lage des Sauerstoff-Ringes ist nicht bekannt.

Phenylosazon	Schmp.	Drehung
<i>l</i> -Altro-methylose ¹⁹⁾	185°	+ 75°
<i>d</i> -Allo-methylose	182—183°	— 72.3°

Die geringen Abweichungen erklären sich daraus, daß die Lage der Schmpp. bei Osazonen von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt, und daß die Drehungen der stark gefärbten Osazon-Lösungen mit einer größeren Fehlgrenze belastet sind als üblich.

Die Formel XVI der Digitoxose zeigt nun, daß die Hudsonsche Regel im Falle des Digitoxonsäure- und des Digitoxose-carbonsäure-lactons nicht gilt: ersteres hat eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = -28.7^{\circ}$ ²⁰⁾, letzteres von $[\alpha]_D = -13.67^{\circ}$ ²¹⁾, beide müßten positiv drehen. Es sei erwähnt, daß auch das Lacton der *d*-Allonsäure negativ dreht (-6.8°)²²⁾, während es nach Hudsons Regel positiv drehen müßte (die Digitoxose kann als 2,6-Desoxy-*d*-allose aufgefaßt werden).

Hingegen stimmen die Drehrichtungen des Lactons und des Diamides der aus Digitoxose erhaltenen Dioxy-glutarsäure (XIX) mit den Hudsonschen Regeln überein: das Lacton zeigt Rechtsdrehung, ein Umstand, den schon Kiliani als im Widerspruch mit seiner Digitoxose-Formel stehend fand²³⁾. Wie Formel XIX zeigt, muß bei Anwendung der Hudsonschen Lacton-Regel²⁴⁾ ein γ -Lacton der Dioxy-glutarsäure rechts drehen. Das Diamid dieser Dioxy-glutarsäure (die Formel XX ist so geschrieben, daß das der einen Amidgruppe benachbarte, maßgebende Hydroxyl nach links steht) hingegen muß nach der von Hudson²⁵⁾ für die Amide von α -Oxysäuren gefundenen Regel nach links drehen²⁶⁾. In der Tat hat es in Übereinstimmung damit eine spez. Drehung von -43° in Wasser.

Es soll jedoch in diesen Befunden kein weiterer Beweis für die obige Digitoxose-Formel erblickt werden, da die von Hudson aufgestellten Regeln nicht ohne Ausnahmen (siehe oben) gültig sind²⁷⁾ (vergl. auch Anmerk. 26). Das mag daran liegen, daß sie streng das Prinzip der optischen Superposition fordern, besonders, soweit sie quantitative Aussagen machen, und nicht den Einfluß der Substituenten am asymmetrischen Kohlenstoffatom aufeinander und ihre eventuell vorhandene freie Drehbarkeit (bei den 6-gliedrigen Ringen der Zucker auch deren verschiedene möglichen Formen) berücksichtigen. Eine weitere Voraussetzung für ihre Gültigkeit, daß nämlich einem der im Molekül vorhandenen asymmetrischen C-Atome ein hoher numerischer Drehwert gegenüber der Summe der anderen zukommen muß (C_1 bei den Zuckern, C_4 bei den Lactonen, C_2 bei den Amiden und Phenyl-hydraziden), mag im Falle der oben angeführten Säure-lactone vielleicht nicht erfüllt

¹⁹⁾ Freudenberg u. Raschig, I. c.

²⁰⁾ Kiliani, B. 42, 2610 [1909].

²¹⁾ Kiliani, B. 55, 89 [1922].

²²⁾ Levene u. Jacobs, B. 43, 3146 [1910].

²³⁾ Kiliani, B. 38, 4043 [1905], 55, 89 [1922].

²⁴⁾ Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 32, 338 [1910].

²⁵⁾ Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 815 [1918]; Hudson u. Komatsu, ibid. 41, 1141 [1919].

²⁶⁾ Über die Nicht-anwendbarkeit dieser Regel im Falle der Mandelsäure vergl. Freudenberg, Brauns u. Siegel, B. 56, 194 [1923], Freudenberg u. Markert, B. 58, 1753 [1925]. Die Regel hat sich bei vielen untersuchten aliphatischen α -Oxy-säure-amiden bewährt.

²⁷⁾ vergl. Levene u. Meyer, Journ. biol. Chem. 31, 625 [1917], Rechtsdrehung des Phenyl-hydrazids der *d*-Talonsäure.

sein, und darin könnte der Grund für ihr Abweichen von der Regel zu suchen sein.

Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Arbeit von Haworth, Hirst und Miller, Journ. chem. Soc. London, 1929, 2469, wird auf Grund der Methylierungs-Ergebnisse gezeigt, daß die drei in ihrer Drehung verschiedenen Triacetyl-methyl-rhamnoside den gleichen Ring (1.5) haben. Die Isomerie wird durch die verschiedene Form des 6-Ringes gedeutet. Die Richtigkeit des Konstitutions-Beweises der Rhamnoside vorausgesetzt, kann man darin eine Bestätigung für die oben geäußerte Annahme erblicken.

Die Untersuchung wurde mit apparativer und geldlicher Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen ergebenen Dank ausspreche.

Beschreibung der Versuche.

Digitoxose^{28).}

Die Aufarbeitung der wäßrig-alkoholischen Digitoxose-Lösungen erfolgte in der üblichen Art. Die durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit Äther-Zusatz gereinigte Digitoxose zeigte folgende Konstanten: Schmp. 105—107°; $[\alpha]_D^{17} = +46.3^\circ$ (Wasser), $[\alpha]_D^{20} = +38.1^\circ$ (Methanol).

In beiden Lösungsmitteln ließ sich auch bei sehr schnellen Arbeiten keine Mutarotation feststellen, hingegen in Pyridin:

$$[\alpha]_D^{18} = +27.9^\circ \rightarrow +43.3^\circ \text{ (nach 24 Std.).}$$

Digitoxose-Phenyl-hydrazon.

1 g Digitoxose wurde mit 1.6 g Phenyl-hydrazin, 1.9 g Eisessig und 4 ccm Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt. Von dem sich sehr bald abscheidenden, rotgelben Öl wurde abgegossen und insgesamt 2 Std. erhitzt. Neben einer weiteren Menge Öl schieden sich beim Abkühlen fast farblose Krystalle ab, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit 30-proz. Essigsäure und Wasser ausgewaschen wurden. Sie färben sich im Exsiccator schwach gelb und stellen das Phenyl-hydrazon der Digitoxose dar. Schmp. 204—209°.

3.256 mg Sbst.: 0.335 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ (238.22). Ber. N 11.76. Gef. N 11.97.

$$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 1.59^\circ) : (1 \times 0.74) = +215^\circ \text{ (Alkohol : Pyridin 1 : 1).}$$

Das braune Öl wurde durch Umlösen aus Benzol in ein amorphes Pulver verwandelt, das einen N-Gehalt von 6.3% hatte. Es ist also ebenfalls kein Phenylosazon.

$$[\alpha]_D^{18} = -25^\circ \text{ (Alkohol : Pyridin 1 : 1).}$$

Oxydation der Digitoxose mit Salpetersäure.

Die Oxydation der Digitoxose mit Salpetersäure ($d = 1.2$) wurde nach der Vorschrift von Kiliani²⁹⁾ durchgeführt. Die Ausbeuten an meso-weinsaurem Calcium und dioxy-glutarsaurem Calcium waren etwas

²⁸⁾ Hrn. Prof. Windaus bin ich zu Dank verpflichtet für die Überlassung einer größeren Menge von Digitoxose und von Rückständen aus der Digitoxin-Fabrikation (Merck), die zur Darstellung von Anhydro-digitoxose dienten. ²⁹⁾ B. 48, 344 [1915].

geringer als von Kiliani angegeben. Die Meso-weinsäure zeigte beim Fällen mit Calciumacetat in ammoniakalischer Lösung unter dem Mikroskop die von den Calciumsalzen der *d*-Weinsäure und der Traubensäure verschiedenen charakteristischen Krystalle^{30).}

Meso-weinsäure-dimethylester: 0.25 g Meso-weinsäure wurden in 20 ccm 5-proz. absolut-methylalkoholischer Salzsäure 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, die Lösung mit Ag_2CO_3 neutralisiert und eingedampft. Der krystallisierte Rückstand zeigte nach dem Umlösen aus Chloroform den Schmp. 112°. Der Misch-Schmp. mit dem gleichen Ester aus Meso-weinsäure (Kahlbaum), Schmp. 112°, lag ebenfalls bei 112°.

α,β -Dioxy-glutarsäure-diamid (XX).

Die nach Kilianis Vorschrift aus ihrem Calciumsalz (siehe oben) erhalten Dioxy-glutarsäure zeigte auch nach monatelangem Stehen keine Neigung, in ihr krystallisiertes Lacton überzugehen^{31).} Sie hatte (nach 5-stdg. Kochen mit $n/10$ -Lauge) ein Äquivalentgewicht von 96; ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6/2$: 82.

4 g Dioxy-glutarsäure wurden in 200 ccm 1-proz. absolut-methylalkoholischer Salzsäure 6 Stdn. am Rückfluß gekocht, dann die Lösung mit Ag_2CO_3 neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Da der so erhaltene Ester nicht krystallisierte, wurde er in 50 ccm absol. Methanol gelöst, die Lösung bei 0° mit trocknem Ammoniak gesättigt, 38 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand in absol. Alkohol gelöst. Nach einigen Stunden schied sich das Diamid in langen Nadeln ab; leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Methanol, Aceton, unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 152–153°.

4.731 mg Sbst.: 6.430 mg CO_2 , 2.58 mg H_2O . — 2.653 mg Sbst.: 0.394 ccm N (20°, 757 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (162.12). Ber. C 37.03, H 6.22, N 17.28. Gef. C 37.08, H 6.10, N 17.23.

$$[\alpha]_D = -(100 \times 0.44^\circ) : (1 \times 1.025) = -43.0^\circ \text{ (Wasser)}.$$

Oxydation der Digitoxose mit Silberoxyd.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd wurde nach der Vorschrift von Kiliani³²⁾ verfahren. Das erhaltene Silberacetat wurde aus Wasser umkrystallisiert.

20.708 mg Sbst.: 13.482 mg Ag.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}$ (166.91). Ber. Ag 64.63. Gef. Ag 65.10.

Oxydation der Digitoxose mit Chromsäure-Eisessig^{33).}

10 mg Digitoxose wurden in 5 ccm 50-proz. Essigsäure im Destillierkolben gekocht und bei tropfenweiser Zugabe von 0.5 g Chromsäure in 8 ccm Eisessig in eine auf 0° gekühlte, mit 5 ccm Wasser beschickte Vorlage destilliert. Das Destillat roch stark nach Acetaldehyd. Nach Zugabe

³⁰⁾ Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 17, 66 [1898].

³¹⁾ Nach den Angaben von Kiliani (l. c.) bleibt die Lacton-Bildung immer unvollständig.

³²⁾ Kiliani, B. 32, 2197 [1899].

³³⁾ Windaus, Ztschr. physiol. Chem. 100, 167 [1917].

von Jod und Natronlauge (aus alkohol-freiem NaOH) erfolgte Abscheidung von Jodoform. Ein Blindversuch mit den angewandten Reagenzien gab keine Jodoform-Bildung.

Digitoxoseen (I.2) (XVII).

Das Digitoxoseen wurde nach der Vorschrift von Cloetta dargestellt³⁴⁾. Als Ausgangsmaterial dienten, neben Digitoxin und Gitoxin, die Rückstände der Digitoxin-Fabrikation von Merck. Es genügte zur Darstellung eines guten Digitoxoseen-Rohproduktes, wenn sie vorher im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit Methylalkohol extrahiert worden waren. Die Ab-spaltung des Digitoxoseens wurde im Sublimationsapparat bei 260—275° und einem Druck von etwa 0.02—0.5 mm vorgenommen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 1 g auf einmal zu zersetzen, da sonst die Ausbeute sinkt. Zur Reinigung krystallisiert man das Roh-Sublimat sofort 1-mal aus heißem Toluol um. Man erhält so durchschnittlich 1.0—1.4 g rohes Digitoxoseen aus 10 g angewandtem Glucosid. Das aus einer Reihe von Sublimationen erhaltene Digitoxoseen wird zweckmäßig gesammelt und aus heißem Toluol : Benzin (1:1) umkrystallisiert. Dabei bleibt eine sirupöse Verunreinigung unlöslich. Das jetzt schon recht reine Material wird nochmals aus einem Gemisch von heißem Essigester : Benzin (1:1) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; man erhält so zentimeterlange Nadeln in einer Ausbeute von etwa 0.6—0.8 g aus 10 g Glucosid. Dieser Reinigungsprozeß hat vor dem von Cloetta (l. c.) und von Windaus und Schwarte (l. c.) angegebenen den Vorzug, daß er am wenigsten verlustreich ist. Das Digitoxoseen zeigte folgende Konstanten: Schmp. 118.5—119.5°.

$$[\alpha]_D^{20} = + (100 \times 3.51^0) : (1 \times 1.085) = +323^0 \text{ (Wasser).}$$

Auch in reinstem Zustande, im Vacuum-Exsiccator im Dunkeln aufbewahrt, zersetzt es sich langsam.

d-Allo-methylose³⁵⁾ (XVIII).

1.2 g Digitoxoseen wurden in 10 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit einer n_{11} -Benzopersäure-Lösung in Chloroform (alkohol-frei), enthaltend 0.164 g aktiven Sauerstoff, 1 Stde. geschüttelt. Nach weiterem 2-stdg. Schütteln bei Zimmer-Temperatur war die Reaktion beendet (die Lösung verbrauchte kein Brom mehr). Dann wurde im Scheidetrichter getrennt, die Chloroform-Schicht noch 2-mal mit Wasser und die vereinigten wäßrigen Lösungen 1-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Eindampfen im Vakuum hinterließen die wäßrigen Lösungen einen farblosen Sirup, der beim Behandeln mit Essigester krystallisierte. Durch Umlösen aus absol. Alkohol erhielt man 0.34 g (20% d. Th.) d-Allo-methylose, Schmp. 146°.

$$[\alpha]_D^{20} = -(100 \times 0.12^0) : (1 \times 1.00) = -12.0^0 \text{ (30 Sek. nach der Auflösung in Wasser).}$$

Enddrehung: = —1.0° (85 Min. nach der Auflösung).

Aus der Chloroform-Lösung ließ sich nach dem Abdampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol eine zweite krystallisierte Substanz abscheiden, die auf Grund ihrer Löslichkeit in Essigester und Äther wahrscheinlich als ein Benzoat der Allo-methylose anzusprechen ist.

³⁴⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 88, 113 [1920].

³⁵⁾ vergl. Windaus u. Schwarte, l. c.

Schmp. 105°. $[\alpha]_D^{19} = -19.9^\circ$ (50-proz. Alkohol). Keine Mutarotation. Beim Kochen mit Fehlingscher Lösung trat Reduktion ein. Die Substanz wurde wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht.

Phenylosazon der *d*-Allo-methylose³⁶⁾.

30 mg Zucker in 3 ccm Wasser wurden mit einer Lösung von 0.4 g Phenyl-hydrazin (frisch destilliert, krystallisiert) in 0.3 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser versetzt und im Dampfbade erhitzt. Nach 25 Min. begann die Abscheidung feiner, citronengelber Nadeln. Nach 1-stdg. Erhitzen wurde abgekühlt, abgesaugt und der Niederschlag gründlich mit 10-proz. Essigsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Ausbeute 20 mg. Schmp. 182–183°. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde der Schmp. nicht geändert.

$[\alpha]_D^{17} = -(100 \times 0.69^\circ) : (0.5 \times 1.91) = -72.3^\circ$ (Mikro-drehung in Pyridin:Alkohol 2:3).

Diacetyl-digitoxoseen (I.2).

1 g Digitoxoseen wurde in eine eisgekühlte Mischung von 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 6 ccm trocknem Pyridin eingetragen. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit 20 ccm Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Eiswasser, Natriumbicarbonat-Lösung und verd. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum abgedampft. Das Acetat krystallisierte sofort. Es wurde in wenig Äther gelöst, die Lösung mit der doppelten Menge Petroläther versetzt und von der abgeschiedenen flockigen Verunreinigung abfiltriert. Dann wurde im Vakuum eingedampft: farblose Nadeln. Diese sind leicht löslich in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther. Ausbeute 1.3 g. Schmp. 47–50°.

4.860 mg Sbst.: 9.980 mg CO₂, 2.89 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₆ (214.16). Ber. C 56.06, H 6.59. Gef. C 56.02, H 6.65.

$[\alpha]_D^{19} = +(100 \times 3.68^\circ) : (1 \times 0.95) = +387^\circ$ (Chloroform).

Ozon-Spaltung des Digitoxoseens.

1.5 g Acetat wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung Ozon eingeleitet, bis eine Probe der Lösung Brom nicht mehr entfärbte (nach etwa 35 Min.). Zu der mit 200 ccm Äther verdünnten Lösung wurden 60 g Zinkstaub in Portionen unter vorsichtigem Erwärmen gegeben; zuletzt wurde noch etwa 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, bis ein Tropfen der Lösung auf Jodkalium-Stärke-Papier auch nach längerem Liegen keine Färbung mehr erzeugte. Dann wurde von den Zinksalzen abgesaugt und gut mit Äther nachgewaschen. Zur Entfernung des Restes der Essigsäure wurde mit verd. Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verdampft. Der zurückbleibende Sirup (Diacetyl-*d*-ribomethylose) reduzierte Fehlingsche Lösung stark und zeigte eine Drehung von etwa +43° (Chloroform). Er wurde sogleich in das *p*-Bromphenyl-osazon übergeführt.

p-Bromphenyl-osazon der *d*-Ribo-methylose (XII).

Zur Verseifung wurde der Sirup des vorigen Versuchs (aus 2 g Diacetyl-digitoxoseen) mit 30 ccm n/20-HCl 3 Stdn. am Rückflußkühler

³⁶⁾ Windaus u. Schwarte, I. c.

gekocht, mit Tierkohle behandelt, filtriert und im Vakuum stark eingeengt. Der zurückbleibende Zucker-Sirup wurde mit 3 g *p*-Bromphenyl-hydrazin in 40 ccm 50-proz. Essigsäure und 1 g kryst. Natriumacetat 1 Stde. im Dampfbade erhitzt³⁷⁾. Beim Abkühlen und Reiben erfolgte Abscheidung rotgelber Krystalle. Nach einem Stehen bei 0° wurde abgesaugt, mit 50-proz. Essigsäure und Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 2.6 g (etwa 60% d. Th., berechnet auf angewandtes Diacetyl-digitoxosen). Schmp. 160—161°. Zur Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert; das Osazon ist darin sehr schwer löslich, im Gegensatz zum *p*-Bromphenyl-osazon der Lyxo-methylose³⁸⁾. Schmp. unverändert 160—161°.

2.920 mg Sbst.: 0.289 ccm N (23°, 762 mm). — 5.268 mg Sbst.: 4.266 mg AgBr. — 5.162 mg Sbst.: 4.100 mg AgBr.

$C_{17}H_{18}O_2N_4Br_2$ (470.11). Ber. N 11.92, Br 34.00. Gef. N 11.44, Br 34.46, 33.80.
 $[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0.00^\circ) : (1 \times 1.15) = \pm 0^\circ$.

Misch-Schmp.: mit dem *p*-Bromphenyl-osazon der *d*-Arabo-methylose 160—161° (keine Depression); mit dem *p*-Bromphenyl-osazon der *l*-Arabo-methylose bei Mischung der Komponenten im Verhältnis 1:3 bei 156—158°, 1:1 bei 160—161° und 3:1 wie bei 1:3.

Phenylosazon der *d*-Ribo-methylose (XII).

Der aus 1.5 g Diacetyl-digitoxosen durch Ozonisieren (wie beim vorigen Versuch beschrieben) erhaltene Zucker-Sirup wurde in 4 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1.2 g frisch destilliertem Phenyl-hydrazin (kryst.) in 6 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt und im Dampfbade erwärmt. Nach etwa 5 Min. wurde von einer flockigen Abscheidung abfiltriert und weiterhin 1 Stde. erhitzt. Es erfolgte reichliche Abscheidung hellgelber Krystallnadeln, die sich beim Abkühlen und Stehen in Eis noch vermehrten; sie wurden abgesaugt, mit 30-proz. Essigsäure und Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 173—174°.

3.059 mg Sbst.: 0.462 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_4$ (312.29). Ber. N 17.94. Gef. N 17.58.

$[\alpha]_D^{17} = -(100 \times 0.60^\circ) : (1 \times 0.95) = -63.2^\circ$ (Pyridin : Alkohol 2:3).

Der Misch-Schmp. mit dem Osazon der *l*-Arabo-methylose liegt bei 150—153° (Mischung der Komponenten im Verhältnis 3:1). Misch-Schmp. mit dem Osazon der *d*-Arabo-methylose 173—174° (keine Depression).

Digitoxose aus Digitoxosen(1.2).

1 g Digitoxosen wurde in 12 ccm $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ mit 12 ccm Äther 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Der Äther diente dazu, die sich als Nebenprodukt bildenden, ölichen, in Wasser unlöslichen Kondensationsprodukte zu lösen. Die wäßrige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung stark und verbrauchte kein Brom. Es wurde im Scheidetrichter getrennt, die wäßrige Lösung noch einmal mit Äther ausgeschüttelt, mit Barium-

³⁷⁾ Verwendet man wesentlich verdünntere Essigsäure, so scheidet sich sehr bald nach Beginn des Erhitzen ein Sirup ab, der aus einem Gemisch von Phenyl-hydrazon und Phenyl-osazon besteht und nur schwer vollständig in das Phenyl-osazon übergeht.

³⁸⁾ Votovsk, B. 50, 40 [1917].

carbonat neutralisiert und durch ein geeignetes Filter (Schleicher & Schüll 589³) klar filtriert. Nach dem Abdampfen im Vakuum hinterblieb ein Sirup, der auf Impfen mit Digitoxose sofort krystallisierte. Die Krystalle wurden in 1 ccm absol. Methanol gelöst, mit 3 ccm trocknem Äther versetzt und von einer flockigen Abscheidung abfiltriert; die Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in warmem Essigester gelöst. Auf Impfen mit Digitoxose schieden sich dann beim Stehen in Eis farblose Krystalle ab, die einen Schmp. von 101–102° zeigten. Sie wurden abgesaugt, in sehr wenig Methanol bei Zimmer-Temperatur gerade gelöst und mit der etwa 20-fachen Menge trocknem Äther versetzt. Farblose Krystalle, Schmp. 105–106°, Misch-Schmp. mit Digitoxose (Schmp. 105–106°) keine Depression.

$$[\alpha]_D^H = + (100 \times 0.29^\circ) : (1 \times 0.74) = + 39.2^\circ \text{ (Methanol).}$$

Digitoxose (s. oben) zeigte einen Drehwert von +38.1°.

Diacetyl-*l*-rhamnal (Diacetyl-2-desoxy-*l*-rhamnoseen(1.2)).

Das Diacetyl-*l*-rhamnal wurde nach den Angaben von Bergmann und Schotte³⁹⁾ aus *l*-Rhamnose⁴⁰⁾ über die Aceto-bromverbindung dargestellt. Es zeigte $[\alpha]_D^{25} = +68.0^\circ$ (Chloroform).

p-Bromphenyl-osazon der *l*-Arabo-methylose (XIII.).

1.2 g Diacetyl-*l*-rhamnal wurden in 10 ccm Eisessig unter Kühlung mit Ozon behandelt. Nach 25 Min. verbrauchte die Lösung kein Brom mehr und wurde in der bei der Ozon-Spaltung des Diacetyl-digitoxoseens beschriebenen Weise aufgearbeitet. Das *l*-Arabo-methylose-acetat wurde durch 3-stdg. Kochen mit 15 ccm $n_{20}/20$ -HCl verseift, die Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und im Vakuum stark eingeengt. Zu der mit 0.5 g Natriumacetat und 4 ccm Eisessig versetzten Lösung wurde 0.6 g *p*-Bromphenyl-hydrazin in 4 ccm 50-proz. Essigsäure filtriert. Bei 1-stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, von dem abgegossen wurde. Die Lösung wurde weitere 30 Min. erhitzt, abgekühlt und über Nacht in Eis gestellt. Man erhielt so eine reichliche Menge dunkelgelber Krystalle neben etwas Sirup. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit 50-proz. Essigsäure und Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Sie zeigten nach dem Umlösen aus Benzol einen Schmp. von 160 bis 161°.

$$[\alpha]_D^H = (100 \times 0.00^\circ) : (1 \times 0.500) = \pm 0^\circ.$$

Über den Misch-Schmp. mit dem *p*-Bromphenyl-osazon der Ribo-methylose s. dort.

2.120 mg Sbst.: 0.207 ccm N (20°, 760 mm). — 4.284 mg Sbst.: 3.442 mg AgBr.

C₁₇H₁₈O₄N₄Br₂ (470.11). Ber. Br 34.00, N 11.92. Gef. Br 34.19, N 11.38.

Phenyl-osazon der *l*-Arabo-methylose (XIII.).

Die aus 1.2 g Diacetyl-*l*-rhamnal durch Ozon-Spaltung und Verseifung (wie beim vorigen Versuch) erhaltene Zucker-Lösung wurde mit 0.8 g Phenylhydrazin (frisch destilliert, kryst.) in 4 ccm 50-proz. Essigsäure und 0.5 g

³⁹⁾ B. 54, 440 [1921]; A. 484, 105 [1923].

⁴⁰⁾ Die J. R. Geigy A.-G. (Basel) hatte die Liebenswürdigkeit, mir eine größere Menge *l*-Rhamnose zur Verfügung zu stellen.

Natriumacetat versetzt und im Dampfbade erhitzt. Nach 5 Min. wurde von einer flockigen Abscheidung abfiltriert und die Lösung 1 Stde. erhitzt. Beim Abkühlen schied sich zunächst ein Sirup ab, der nach einiger Zeit vollständig krystallisierte. Hellgelbe Nadeln aus Benzol, Schmp. 172—174°.

2.860 mg Sbst.: 0.443 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_4$ (312.29). Ber. N 17.94. Gef. N 17.83.

$[\alpha]_D^{17} = + (100 \times 0.33) : (1 \times 0.50) = +66.0^\circ$ (Pyridin : Alkohol 2 : 3).

Aceto-brom-d-glucomethylose (Aceto-brom-d-epi-rhamnose) (XIV).

Die Synthese der d-Glucosid-methylose wurde nach dem Verfahren von E. Fischer und Zach⁴¹⁾ durchgeführt. Die erforderliche Aceto-dibrom-glucose wurde sowohl aus Laevoglucosan-triacetat⁴²⁾ mit Phosphor-pentabromid, als auch aus Pentacetyl-glucose mit flüssigem Bromwasserstoff⁴³⁾ dargestellt⁴⁴⁾. Dem letzteren Verfahren wurde der Vorzug gegeben, weil es, wie kürzlich auch von Freudenberg, Toepffer und Andersen⁴⁵⁾ erwähnt wurde, zuverlässigere Ausbeuten liefert. Es empfiehlt sich, bei der Umwandlung der Aceto-dibromglucose in das Triacetyl-β-methylglucosid-6-bromhydrin nicht nur die reine Aceto-dibromglucose, sondern auch den Mutterlaugen-Sirup aus dem Verfahren von E. Fischer und Armstrong mit Methylalkohol und Silbercarbonat umzusetzen, da dieser noch reichliche Mengen Aceto-dibromglucose enthält. Man gewinnt das Glucosid so in einer Ausbeute von ca. 77% d. Th., bezogen auf angewandte Pentacetyl-glucose. Die Reduktion des Glucosides wurde in Anlehnung an die Angaben von E. Fischer wie folgt erzielt: Zu einer im siedenden Wasserbade erhitzten Lösung von 10 g Substanz in 50 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser wurden unter kräftigem Rühren (Motor) 25 g Zinkstaub in kleinen Portionen im Laufe von 40 Min. gegeben. Dann ist alles Halogen abgespalten. Aufgearbeitet wurde wie bei E. Fischer angegeben. Ausbeute 5.1 g Triacetyl-β-methyl-glucosid. Schmp. 94—96°. $[\alpha]_D^{17} = -19.6^\circ$ (Alkohol). Durch Ausschütteln der wäßrigen Mutterlauge mit Chloroform erhält man eine weitere Menge des Glucosides als Sirup. Aus heißem Benzin (Sdp. 70—90°) 1.5 g krystallisiertes Material. Gesamtausbeute also 6.6 g.

4.5 g dieses Glucosides wurden bei 0° mit 9 g Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) übergossen und durch häufiges Umschütteln allmählich in Lösung gebracht. Nach einem Stehen bei Zimmer-Temperatur erstarrte die Masse krystallin. Nach insgesamt 1 Stde. wurde mit 50 ccm Chloroform aufgenommen, in 100 ccm Eiswasser gegossen und abgetrennt. Das Eiswasser wurde nochmals mit 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Chloroform-Lösungen wurden mehrfach mit Eiswasser ausgeschüttelt, bis sie nicht mehr sauer reagierten, dann mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand bildete eine kompakte Krystallmasse. Zur Reinigung wurde in wenig Benzol gelöst und

⁴¹⁾ B. 45, 3766 [1912].

⁴²⁾ Karrer u. Smirnoff, Helv. chim. Acta 5, 128 [1922].

⁴³⁾ Es ist für die Kondensation des HBr nicht erforderlich, mit flüssiger Luft zu kühlen. Man erreicht auch mit Aceton-Kohlensäure ($t = -78^\circ$) vollständige Kondensation des HBr (Sdp. = -68°).

⁴⁴⁾ E. Fischer u. Armstrong, B. 85, 836 [1902].

⁴⁵⁾ B. 61, 1755 [1928].

warm mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Ausbeute 3.3 g. Schmp. 135—136°.

4.810 mg Sbst.: 2.516 mg AgBr.

$C_{11}H_{17}O_5Br$ (353.12). Ber. Br 22.63. Gef. Br 22.26.

$[\alpha]_D^{17} = + (100 \times 0.29^\circ) : (1 \times 1.02) = + 28.4^\circ$ (Chloroform).

Diacetyl-*d*-rhamnal (Diacetyl-2-desoxy-*d*-rhamnoseen) (XV).

4.5 g fein gepulverte Aceto-brom-*d*-glucomethylose wurden im Laufe von 45 Min. in eine auf 0° gekühlte, kräftig gerührte Aufschlammung von 10 g Zinkstaub in 50 ccm 75-proz. Essigsäure eingetragen. Nach 3—4 Stdn. war die Abspaltung des Halogens beendet. Die Lösung wurde durch Absaugen von den Zinksalzen getrennt und diese gut mit 50-proz. Essigsäure ausgewaschen. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser wurde mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt; die vereinigten Chloroform-Lösungen wurden mit Natriumbicarbonat-Lösung säure-frei gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der erhaltene Sirup siedete im Hochvakuum (0.08—0.5 mm) bei einer Badtemperatur von 100—125°. Das farblose Destillat wurde zur Reinigung in wenig Äther gelöst und mit Petroläther eine sirupöse Verunreinigung ausgefällt. Die Äther-Petroläther-Lösung hinterließ nach dem Abdampfen einen farblosen Sirup, der fast vollständig in warmem Petroläther löslich war. Das aus der Petroläther-Lösung nach dem Abdampfen erhaltene Produkt war nach der Analyse das Diacetyl-*d*-rhamnal. Ausbeute 2.1 g. Es krystallisierte ebensowenig wie das Diacetyl-*l*-rhamnal und erwies sich als in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln löslich. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen etwas reduziert. Brom und Kaliumpermanganat-Lösung werden augenblicklich entfärbt.

5.225 mg Sbst.: 10.809 mg CO₂, 3.21 mg H₂O.

$C_{10}H_{16}O_5$ (214.16). Ber. C 56.06, H 6.59. Gef. C 56.44, H 6.87.

$[\alpha]_D^{18} = -(100 \times 0.74^\circ) : (1 \times 1.08) = -68.5^\circ$ (Chloroform).

p-Bromphenyl-osazon der *d*-Arabo-methylose (XI).

1 g Diacetyl-*d*-rhamnal wurde der Ozon-Spaltung unterworfen. Die Aufarbeitung und die Darstellung des *p*-Bromphenyl-osazons der erhaltenen *d*-Arabo-methylose erfolgten in der gleichen Weise wie für die *l*-Form angegeben. Ausbeute 0.3 g. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol: 160—161°.

5.244 mg Sbst.: 4.258 mg AgBr.

$C_{17}H_{18}O_4N_4Br_2$ (470.11). Ber. Br 34.00. Gef. Br 34.55.

$[\alpha]_D^{17} = (100 \times 0.00^\circ) : (1 \times 0.765) = \pm 0^\circ$ (Pyridin : Alkohol 2 : 3).

Phenyl-osazon der *d*-Arabo-methylose (XI).

Für die Darstellung des Phenyl-osazons gilt die für die *l*-Form gegebene Vorschrift. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 172—174°.

3.086 mg Sbst.: 0.490 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_4$ (312.29). Ber. N 17.94. Gef. N 18.16.

$[\alpha]_D = -(100 \times 0.42^\circ) : (1 \times 0.65) = -65^\circ$ (Pyridin : Alkohol 2 : 3).

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.