

kalten der Lösung wird der gelbe Niederschlag abgesaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Feine gelbe Nadeln vom Schmp. 93° in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>13)</sup>. Ausb. 20% d. Theorie.

$C_{12}H_{12}N_2S_2$  (248.4) Ber. C 58.02 H 4.87 N 11.28 S 25.81

Gef. C 57.81 H 5.11 N 11.42 S 25.59

Die Verbindung zeigt in Alkohol mit verd. HCl und  $PbO_2$  intensiv gelbstichige Rotfärbung. Das mit Benzoylchlorid in Essigester bei Zimmertemperatur erhaltene Dibenzoylderivat schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 143° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>13)</sup>.

Benzthiazolyl-(2)- $\beta$ -alanin: Beim Eindampfen des obigen Filtrates hinterbleibt ein schwach gelblich Rückstand, der mehrmals mit Alkohol gewaschen wird. Die Rohaminosäure wird aus heißem Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, mehrmals umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln, die zwei Moll. Kristallwasser ziemlich fest gebunden enthalten und bei 200° schmelzen. Ausb. 35% d. Theorie.

$C_{10}H_{10}O_2N_2S$  (222.3) Ber. N 12.61 Gef. N 12.93

### 375. Almuth Klemer: Synthese eines Trisaccharids mit verzweigter Kette

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 9. August 1956)

Die Synthese eines verzweigten Trisaccharid-Derivates, des  $\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido<1.5>]-4'.6'-äthyliden-cellobiosids (V), wird beschrieben. Seine Struktur ergibt sich aus dem Gang der Synthese und den Ergebnissen der Methylierung und anschließenden Hydrolyse.

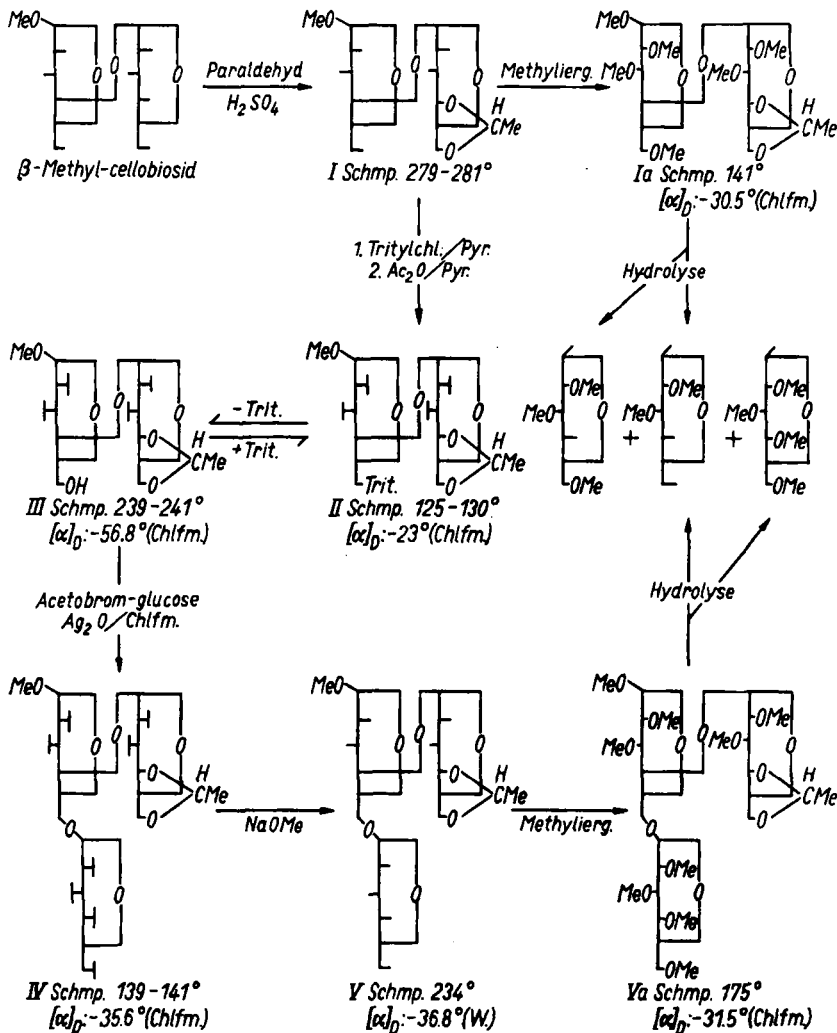
Die Strukturermittlung verzweigtkettiger Polysaccharide stützt sich im wesentlichen auf die Methoden der Methylierung und des oxydativen Abbaues. Daneben bietet die partielle Hydrolyse durch verdünnte Säuren oder durch enzymatischen Abbau häufig wertvolle Hinweise. Einen direkten Beweis für die verzweigtkettige Struktur würde dabei die Isolierung eines verzweigten Tri- oder Oligosaccharides bedeuten. Ein solches Abbauprodukt wurde jedoch bisher noch nicht gefunden. Offenbar wird bei verzweigtkettigen Trisacchariden einer der Zuckerreste besonders leicht hydrolytisch abgespalten.

Kürzlich wurde von R. Kuhn und Mitarbb.<sup>1a)</sup> die Struktur des Tomatins, eines Alkaloid-glykosids, aus einer Wildtomatenart, aufgeklärt. Auf Grund der Ergebnisse der Methylierung und Hydrolyse muß auf das Vorliegen eines verzweigtkettigen Tetrasaccharides geschlossen werden. Es war jedoch nicht möglich, letzteres in freier Form zu gewinnen, da bei der Abspaltung des Aglykons neben Mono- und Disaccharid lediglich ein geradkettiges Trisaccharid entsteht. Oligosaccharide dieses Typs finden sich ferner als Alkaloid-glykoside in Kartoffelarten<sup>1b, c)</sup>. Auch für Oligosaccharide aus Frauenmilch werden verzweigte Strukturen in Betracht gezogen<sup>1d, e)</sup>.

<sup>1a)</sup> R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, *Angew. Chem.* **68**, 212 [1956]. <sup>1b)</sup> R. Kuhn u. I. Löw, *Angew. Chem.* **66**, 639 [1954]. <sup>1c)</sup> R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, *Chem. Ber.* **88**, 1690 [1955]. <sup>1d)</sup> R. Kuhn, *Angew. Chem.* **67**, 184 [1955]. <sup>1e)</sup> J. Montreuil, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **242**, 192, 828 [1956].

<sup>2)</sup> B. Helferich u. H. Appel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 1841 [1931], erhielten auf diese Art aus  $\beta$ -Methyl-D-glucosid dessen 4.6-Äthyliden-Derivat; vergl. auch H. Appel, W. N. Haworth, E. G. Cox u. F. J. Llewellyn, *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 793.

Zur Synthese eines verzweigt-kettigen Trisaccharides wurde zunächst  $\beta$ -Methyl-cellobiosid mit Paraldehyd-Schwefelsäure zum  $\beta$ -Methyl-4'.6'-äthyliden-cellobiosid (I) umgesetzt<sup>2)</sup>. Die Struktur von I wurde durch Methylierung und anschließende Hydrolyse bewiesen. Es wurden 2.3.6-Trimethyl-D-glucose und



Die freien Hydroxylgruppen sind durch horizontale Striche, die acetylierten durch vertikale Striche am Ende der horizontalen bezeichnet. Me = Methyl-; Trit. = Trityl-

2.3-Dimethyl-D-glucose erhalten. Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß der Äthylidenrest die Hydroxylgruppen am C<sup>6</sup> und C<sup>6'</sup> der beiden Glucosereste verbindet, weil in diesem Falle ein elfgliedriger Ring entstehen müßte. Da überdies I mit Tritylchlorid ein Mono-trityl-Derivat bildet, muß der Äthyliden-

rest an einer der beiden endständigen Hydroxylgruppen am C<sup>6</sup>- oder C<sup>6'</sup>-Atom angreifen. Neben der Formel I wäre grundsätzlich auch sterisch eine Äthyliden-Brücke zwischen den Hydroxylgruppen an den C-Atomen 3 und 6 möglich. Dann wären jedoch als Spaltprodukte aus dem Hexamethylderivat die 2-Monomethyl-D-glucose und die 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose zu erwarten.

Der Trityläther wurde in sein Tetraacetat (II) übergeführt. Die Abspaltung des Tritylrestes erfolgte glatt mit Eisessig/HBr und ergab III. Der Äthylidenrest wurde dabei nicht angegriffen. Eine Acetylwanderung wurde an III nicht beobachtet. Diese wäre auch nur durch eine Orthoesterbildung an der Hydroxylgruppe am C<sup>3</sup>- und der Hydroxylgruppe am C<sup>6</sup>-Atom möglich gewesen. III bildete bei der Einwirkung von Tritylchlorid/Pyridin in über 90-proz. Ausbeute II zurück.

Die Kondensation von III mit Acetobrom-D-glucose zum Trisaccharid-Derivat erfolgte in Chloroform-Lösung bei Gegenwart von Silberoxyd und wasserfreiem Calciumsulfat. Dabei wurden auf 1 Mol. Acetobrom-D-glucose 1.25 Moll. III genommen. Nicht umgesetztes III ließ sich auf Grund seiner hinreichenden Löslichkeit in Äthanol/Wassergemischen aus dem Reaktionsgemisch entfernen und bequem zurückgewinnen. Das so gewonnene Trisaccharid-Derivat IV wurde in schönen, nadelförmigen Kristallen erhalten. Sein Mol.-Gewicht und seine Zusammensetzung entsprechen Formel IV.

IV wurde mit Natriummethylat (nach Zemplén) verseift und das  $\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido<1.5>]-4'-6'-äthyliden-cellobiosid (V) in kristalliner Form erhalten.

Der Gang der Synthese beweist die Struktur. Unabhängig davon wurde durch Methylierung von V und Hydrolyse ein weiterer Strukturbeweis erbracht. Man erhält durch die Methylierung den Nonamethyläther Va kristallin in guter Ausbeute. Die Hydrolyse des letzteren lieferte in Übereinstimmung mit Strukturformel V nur 2 verschiedene Methyl-glucosen, und zwar die 2,3-Dimethyl-D-glucose und die 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose. Ihre Identität mit authentischen Proben wurde durch die Papierchromatographie bestätigt.

Herrn Prof. Micheel danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

$\beta$ -Methyl-4'-6'-äthyliden-cellobiosid (I): 5 g i. Vak. bei 100° getrocknetes  $\beta$ -Methyl-cellobiosid werden mit 28 ccm frisch destilliertem, über Calciumchlorid getrocknetem Paraldehyd, dem 0.07 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben sind, 20 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Sodann wird abgesaugt und der Rückstand in 50 ccm Eiswasser, dem 5 ccm bei Zimmertemperatur gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben sind, eingetragen. Auf dem Dampfbade wird die Suspension in Lösung gebracht, evtl. mit etwas Aktivkohle gereinigt, filtriert und das gleiche Volumen Methanol hinzugegeben. Im Eisschrank kristallisiert die Verbindung aus. Durch Zugabe von Alkohol kann eine zweite Fraktion erhalten werden. Umkristallisiert wird aus heißem Wasser, dem das gleiche Volumen Äthanol zugegeben wird. Ausb. 4.3 g (81% d. Th.); Schmp. 279–281° (Zers.).

$C_{15}H_{26}O_{11}$  (382.4) Ber. C 47.12 H 6.86  $OCH_3$  8.12 Gef. C 47.48 H 6.60  $OCH_3$  8.60

Die Verbindung ist löslich in heißem Wasser und schwer bis unlöslich in kaltem Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Pyridin und Dimethylformamid.

$\beta$ -Methyl-2.3.6.2'.3'-pentaacetyl-4'.6'-äthyliden-cellobiosid: 140 mg I werden mit 2 ccm absol. Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid unter Schütteln auf der Maschine acetyliert (ca. 40 Stdn.). Sodann wird die Lösung unter Rühren in Eiswasser gegeben, mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Wasser und schließlich mit Wasser gewaschen. Die Chloroform-Lösung wird mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, das Chloroform i. Vak. verdampft und der erhaltene Sirup in absol. Äthanol aufgenommen, das Lösungsmittel wieder abgedampft und der Sirup in wenig warmem Äthanol gelöst. Im Eisschrank kristallisiert das Acetat aus. Umkristallisiert wird aus Äthanol. Ausb. 150 mg (66% d. Th.); Schmp. 170–172°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-45^\circ \pm 0.5^\circ$  (absol. Chloroform,  $c = 1$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_{16}$  (592.5) Ber. C 50.87 H 6.12  $\text{H}_3\text{CCO}$  36.32  
Gef. C 50.53 H 5.98  $\text{H}_3\text{CCO}$  36.51

$\beta$ -Methyl-2.3.2'.3'-tetraacetyl-6-trityl-4'.6'-äthyliden-cellobiosid (II): 5 g I, i. Hochvak. bei 56° scharf getrocknet, werden in 30 ccm absol. Pyridin suspendiert, 4 g Tritylchlorid hinzugefügt und 7 Stdn. auf 100° erhitzt. (Nach 2 Stdn. ist Lösung eingetreten.) Dann wird die auf 0° gekühlte Lösung mit einem eiskühlten Gemisch von 20 ccm Acetanhydrid und 40 ccm absol. Pyridin versetzt. Nach 1½-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur läßt man das Gemisch in 300 ccm Eiswasser eintropfen, schüttelt das Reaktionsprodukt aus dieser Lösung mit 50 ccm Chloroform aus und wäscht die Chloroform-Schicht 1 mal mit Eiswasser, dann mit kalter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wieder mit Wasser aus. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, von diesem abfiltriert und sodann i. Vak. bei 35° Badtemperatur abgedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit absol. Äthanol. Das Produkt wird abgesaugt und aus ca. 80 ccm absol. Äthanol umkristallisiert. Die beim Abkühlen auf Zimmertemperatur ausgefallene Fraktion ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Abkühlen im Eisschrank wird eine zweite Fraktion erhalten, die noch einmal umkristallisiert werden muß. Das Produkt wird i. Vak. bei 56° getrocknet. Ausb. 8 g (77% d. Th.); Schmp. 125–130°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-23^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ ).

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_{15}$  (792.8) Ber. C 63.64 H 6.10 Gef. C 63.78 H 6.33

II ist leichtlöslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwerlöslich in Alkoholen und unlöslich in Wasser.

$\beta$ -Methyl-2.3.2'.3'-tetraacetyl-4'.6'-äthyliden-cellobiosid (III): 2 g II, i. Vak. bei 56° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, werden bei Zimmertemperatur in 15 ccm Eisessig gelöst, die Lösung gekühlt und mit 0.8 ccm einer bei 0° mit HBr gesättigten Eisessiglösung versetzt. Bei kräftigem Umschütteln scheidet sich Tritylbromid sofort ab. Dieses wird schnell auf einer Glasfritte abgesaugt und mit 5 ccm gekühltem Eisessig gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden unter Schütteln in einen Scheidetrichter in ein Gemisch aus 25 ccm Chloroform und ebensoviel Eis gegeben. Die Chloroform-Schicht wird einmal mit Eiswasser, 2 mal mit eiskalter Natriumcarbonatlösung und noch einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Sie wird mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Chloroform i. Vak. bei 30° Badtemperatur verdampft. Der Rückstand wird in 4 ccm absol. Chloroform gelöst und mit dem 1½-fachen Vol. absol. Äther versetzt. Aus dieser Lösung kristallisiert der größte Teil von III im Eisschrank aus. Durch vorsichtige Zugabe von absol. Äther/Petroläther kann noch eine zweite Fraktion erhalten werden.

Umkristallisiert wird durch Lösen in wenig Chloroform und vorsichtige Zugabe von Äther; auch aus Äthanol kann umkristallisiert werden. Ausb. 1 g (72% d. Th.); Schmp. 239–241°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-56.8^\circ$  (Chloroform).

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$  (550.5) Ber. C 50.16 H 6.23  $\text{OCH}_3$  5.64 Gef. C 49.96 H 6.33  $\text{OCH}_3$  5.50

$\beta$ -Methyl-2.3.2'.3'-tetraacetyl-6-trityl-4'.6'-äthyliden-cellobiosid (II) aus III: 150 mg getrocknetes III werden mit 100 mg Tritylchlorid und 0.7 ccm Pyridin im Ölbad, wie unter II beschrieben, erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird in Eiswasser gegossen, mit Chloroform II ausgeschüttelt und die Chloroform-Schicht nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus absol. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 196 mg II (91% d. Th.); Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit II.

$\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido]-oktaacetyl-4'-6'-äthyliden-cellobiosid (IV): In einer braunen Schließflasche werden 2.2 g III (i. Hochvak. bei 56° über  $P_2O_5$  getrocknet) in 13 ccm absol. Chloroform gelöst, 2.7 g Silberoxyd<sup>3)</sup>, 10 g Calciumsulfat (wasserfrei) und einige Glasperlen hinzugegeben und das Ganze einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Sodann werden 150 mg Jod und eine Lösung von 1.35 g Acetobromglucose in 6.8 ccm absol. Chloroform hinzugefügt und kräftig ca. 2 Tage geschüttelt<sup>4)</sup>. Dann wird die Lösung auf Bromfreiheit geprüft und, falls die Probe negativ ist, von den Silbersalzen abgesaugt und diese gut mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. bei 30° Badtemperatur eingedampft und der erhaltene Sirup in 10 ccm Äthanol in der Wärme gelöst. Man läßt abkühlen und gibt diese Lösung bei Zimmertemperatur tropfenweise unter Rühren zu der 10fachen Menge Wasser. Dabei fällt das gebildete Trisaccharid-Derivat aus, während die übrigen Stoffe im wesentlichen in der Lösung bleiben. Dieser Niederschlag wird abzentrifugiert, in 10 ccm Äthanol gelöst und diese Reinigungsoperation noch 2mal wiederholt. Das Rohprodukt wird im Exsiccator getrocknet. Dies Rohprodukt wird beim Verreiben mit absol. Äthanol kristallin erhalten und daraus umkristallisiert. Ausb. 240 mg (8.3% d. Th.); Schmp. 139–141°,  $[\alpha]_D^{25}$ : –35.6° (Chloroform,  $c = 1$ ).

$C_{67}H_{52}O_{24}$  (880.8) Ber. C 50.45 H 5.95  $OCH_3$  3.52 Gef. C 50.17 H 6.27  $OCH_3$  3.40 Mol.-Gew. 900, 865 (nach Beckmann in Benzol)

Durch Ausschütteln der vereinigten wäßrig-alkoholischen Lösungen mit Chloroform kann ein großer Teil überschüssiges, nicht umgesetztes III zurückgewonnen werden. Zur Reinigung von III wird 2mal aus Äthanol und schließlich aus Chloroform mit Äther umkristallisiert.

IV ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äthanol.

$\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido]-4'-6'-äthyliden-cellobiosid (V): 400 mg IV werden in 1.6 ccm absol. Methanol suspendiert und 0.6 ccm einer  $n_{10}$   $NaOCH_3$ -Lösung hinzugefügt. Im Verlaufe von ca. 20 Min. löst sich die Substanz, und alsbald beginnt die Kristallisation des entacetylierten Produktes. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird im Eisschrank abgekühlt, das Rohprodukt abgesaugt und zunächst mit wenig kaltem absol. Methanol, dann mit wenig absol. Äthanol gewaschen. Umkristallisiert wird durch Lösen der Substanz in der 30fachen Menge siedendem Methanol, dem 10% Wasser zugesetzt sind. Ausb. 240 mg (97% d. Th.). Schmp.: Bei 160° wird die Substanz leicht glasig, bei höheren Temperaturen jedoch wieder fest und schmilzt scharf bei 234°. Die 44 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknete Substanz zeigt die gleichen Eigenschaften.  $[\alpha]_D^{25}$ : –36.8° (Wasser,  $c = 1.11$ ).

$C_{21}H_{34}O_{16}$  (542.5) Ber. C 46.50 H 6.32  $OCH_3$  5.72 Gef. C 46.27 H 7.11  $OCH_3$  5.85

$\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido]-4'-6'-äthyliden-oktamethyl-cellobiosid (Va): 180 mg V werden in 3 ccm Wasser gelöst und mit 200 ccm 50-proz. Natronlauge und 10 ccm Dimethylsulfat im Verlaufe von 4 Stdn. bei 60° Badtemperatur methyliert; anschließend wird die Reaktionsmasse  $3/4$  Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 ccm Chloroform hinzugegeben und die Suspension einige Minuten gerührt. Sodann wird von den Salzen abgesaugt, die Chloroform-Schicht abgetrennt und die wässrige Lösung 2mal mit ca. 20 ccm Chloroform gewaschen. Der Salzzrückstand wird ebenfalls mit Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit wenig Wasser bis zur Alkalifreiheit ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und i. Vak. das Chloroform verdampft. Rohprodukt 160 mg.

Die gesammelten wäßrigen Lösungen werden ebenfalls i. Vak. eingedampft und der Salzzrückstand mit heißem Äthanol extrahiert. Diese Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand zur Hauptmenge gefügt. Das so erhaltene partiell methylierte Produkt wird in Aceton gelöst und unter gleichen Bedingungen ein zweites Mal methyliert und wie oben aufgearbeitet. Nach dem Verdampfen des Chloroforms kristallisiert das Methylierungsprodukt. Ausb. 190 mg.

<sup>3)</sup> B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 225 [1926].

<sup>4)</sup> D. D. Reynolds u. W. L. Evans, J. Amer. chem. Soc. 60, 2559 [1938]; W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, ebenda 63, 1725 [1941].

Diese werden in 10 ccm Methyljodid gelöst und durch Zugabe von insgesamt 1.8 g Silberoxyd in 10 Portionen im Verlaufe von 6 Stdn. bei 45° Badtemperatur, wie üblich, nachmethyliert. Die Lösung wird sodann von den Silbersalzen abgesaugt und letztere mit reichlich warmem Äther ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden eingedampft, der krist. Rückstand in 1–2 ccm Chloroform gelöst und die ca. 10fache Menge heißer Petroläther (Sdp. 60–90°) hinzugefügt. Im Eisschrank kristallisiert das analysenreine methylierte Trisaccharid Va aus. Ausb. 144 mg; Schmp. 175°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-31.5^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ ).

$C_{29}H_{52}O_{16}$  (656.7) Ber. C 53.04 H 7.98  $OCH_3$  42.52 Gef. C 53.57 H 7.99  $OCH_3$  42.19

Durch Eindampfen der Mutterlauge und Umkristallisieren des Rückstandes werden noch 24 mg eines weniger reinen Produktes erhalten. Schmp. 173–174°. Gesamtausb. 168 mg (77% d. Th.).

Hydrolyse von  $\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido]-4'.6'-äthyliden-oktamethylcellobiosid (Va): 130 mg Va werden in 10 ccm 5-proz. Salzsäure suspendiert und durch 7stdg. Erhitzen auf dem Dampfbade unter Rückfluß gespalten. Der Endwert der Drehung beträgt  $\alpha = +0.89^\circ$ .

Die Lösung wird anschließend gefriergetrocknet und der erhaltene Sirup zur Entfernung der Säure zweimal mit Wasser aufgenommen und dieses wieder durch Gefriertrocknung entfernt. Die letzten Reste des Chlorwasserstoffes werden i. Vak. über Natriumhydroxyd bei 0° entfernt.

Eine Probe wird papierchromatographisch ausgewertet. Es werden zwei Flecken gefunden, die durch authentische Proben als 2.3-Dimethyl-D-glucose und 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose identifiziert werden.

Identifizierung durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt: 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose als Anilid<sup>5)</sup>, 2.3-Dimethyl-D-glucose ebenfalls als Anilid<sup>6)</sup>.

$\beta$ -Methyl-2.3.6.2'.3'-pentamethyl-4'.6'-äthyliden-cellobiosid (Ia): 1.2 g I werden 2mal mit 10 ccm Dimethylsulfat und 20 ccm 50-proz. Natronlauge und noch einmal mit Silberoxyd und Methyljodid, wie bei Va beschrieben, methyliert. Bereits nach der zweiten Methylierung wird Ia kristallin erhalten. Umkristallisiert wird durch Lösen der Substanz in heißem absol. Äther und Zugabe von Petroläther. Ausb. 1.15 g (81% d. Th.); Schmp. 141°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-30.5^\circ$  (Chloroform,  $c = 1$ ).

$C_{26}H_{38}O_{11}$  (442.5) Ber. C 53.08 H 8.02  $OCH_3$  41.15  
Gef. C 52.88 H 8.08  $OCH_3$  40.80

Hydrolyse von Ia: 500 mg Ia werden in 25 ccm 5-proz. Salzsäure gelöst und auf dem Dampfbade unter Rückfluß 7 Stdn. erhitzt. Endwert der Drehung (n. 5 Stdn.):  $\alpha = +1.13^\circ$ .

Die Lösung wird, wie bei Va beschrieben, aufgearbeitet. Die papierchromatographische Auswertung ergibt zwei Flecken, die durch authent. Proben als 2.3-Dimethyl-D-glucose und 2.3.6-Trimethyl-D-glucose identifiziert werden.

Nach der chromatographischen Trennung des Gemisches an einer Cellulosesäule werden die 2.3.6-Trimethyl-D-glucose und die 2.3-Dimethyl-glucose in reiner Form erhalten. Identifizierung durch optische Drehung, Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt.

<sup>5)</sup> J. C. Irvine u. A. M. Moodie, J. chem. Soc. [London] **93**, 103 [1908].

<sup>6)</sup> E. Schlüchterer u. M. Stacey, J. chem. Soc. [London] **1945**, 776.