

2. 0.5g 2-Amino-1.3.4-thiodiazol (*I*, R,R'=H)⁶⁾ wurden mit 20ccm einer methanol. Methylamin-Lösung (ca. 2.5 Äquiv.) 3 Stdn. im Einschlußrohr auf 150—160° erhitzt. Die farblose Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. eine zähe Masse, die man auf 0° abkühlte und mit wenig 2*n* HCl versetzte. Das verbleibende Rohprodukt (0.26g, Schmp. 195—205° auf der Kofler-Bank) wurde zweimal aus sehr wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. 215—216.5° (Zers.) (Heizmikroskop); mit authent. 3-Mercapto-1.2.4-triazol (*II*, R,R'=H)⁷⁾ keine Depression. Eine Probe ergab beim Erwärmen mit 3-proz. Wasserstoff-peroxyd-Lösung eine Substanz vom Schmp. 243° (Koflerbank), mit authent. Di-triazolyl-disulfid⁷⁾ keine Depression.

3. 0.56g 5-Amino-2-methyl-1.3.4-thiodiazol (*I*, R=CH₃, R'=H)⁶⁾ wurden wie voranstehend behandelt. Rohausb. 0.27g, Schmp. 248—256° (Heizmikroskop), nach Umkristallisieren aus Wasser, dann aus Methanol-Benzol Schmp. 255—256° (Zers.) (Heizmikroskop).

4. Zu einer Lösung von 0.8g Natrium in 25ccm absol. Äthanol wurden 1.8g 5-Amino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (*I*, R=C₆H₅, R'=H)⁸⁾ (10 mMol) gegeben und das Ganze 12 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die folgende Aufarbeitung (Verdampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen mit Wasser, Filtration und Wägung des Rückstandes, Ansäuern der alkalischen Lösung) ergab, daß etwa 60% des eingesetzten Amins unverändert vorlagen; Mercapto-phenyl-triazol ließ sich in der Säurefällung nicht sicher nachweisen (jedenfalls < 10% des Ausgangsmaterials). E. HOGGARTH⁹⁾ erhielt unter den gleichen Bedingungen aus 1-Benzoyl-thiosemicarbazid fast quantitativ 3-Phenyl-5-mercaptop-1.2.4-triazol.

RICHARD KUHN, IRMENTRAUT LÖW und HEINRICH TRISCHMANN DIE KONSTITUTION DER LYCOTETRAOSE

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 28. November 1956)

Das Tetrasaccharid Lycotetraose, das im Tomatin mit Tomatidin verknüpft ist, ließ sich strukturell aufklären, indem 1. Tomatin, 2. das daraus durch Abspaltung von D-Xylose gewonnene Glykosid (β_1 -Tomatin) und 3. das xylosefreie Trisaccharid (Lycotriose), letzteres nach katalytischer Hydrierung zum Lyco-triit, mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid permethyliert wurden. Aus den Spaltstücken der permethylierten Verbindungen, die kristallisiert erhalten wurden, ergibt sich für die Lycotetraose die verzweigte Konstitution einer β -D-Glucopyranosyl(1 → 2_{Glucose})- β -D-xylopyranosyl(1 → 3_{Glucose})- β -D-glucopyranosyl(1 → 4_{Galaktose})- α -D-galaktopyranose und damit für das Tomatin die Formel I. Auch aus Demissin läßt sich, unter Abspaltung von D-Xylose und des Aglykons, kristallisierte Lycotriose gewinnen.

Im Tomatin, dessen Wirkungen gegen Pilzinfektionen und gegen den Kartoffelkäfer und dessen Larven bemerkenswert sind, findet man das Aglykon (Tomatidin) mit 4 Zuckern vereinigt: 1 Mol. D-Xylose, 2 Moll. D-Glucose und 1 Mol. D-Galaktose. Die chemische Natur des Tomatidins ist bereits geklärt worden¹⁾. Das Tetrasaccharid,

⁶⁾ M. FREUND und C. MEINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2511 [1896].

⁷⁾ M. FREUND und C. MEINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2484 [1896].

⁸⁾ G. YOUNG und W. EYRE, J. chem. Soc. [London] **79**, 54 [1901].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] **1949**, 1167.

¹⁾ R. KUHN und I. LÖW, Chem. Ber. **85**, 416 [1952]; R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, Angew. Chem. **64**, 397 [1952]; Chem. Ber. **86**, 372 [1953]; F. C. UHLE und J. A. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6412 [1954]. Die Konfiguration am C-Atom 22 ist noch nicht eindeutig anzugeben.

das mit diesem über die Hydroxylgruppe an C-3 verknüpft ist, hat sich nur in geringen Mengen durch partielle Säurehydrolyse von Tomatin isolieren lassen. Der Grund hierfür liegt darin: einerseits ist noch kein Ferment gefunden worden, das die Ablösung des Aglykons bewirkt und die 3 übrigen glykosidischen Bindungen intakt läßt; anderseits wird bei partieller Hydrolyse mit verdünnten Säuren die D-Xylose so leicht abgespalten, daß auch kein xylosehaltiges Di- oder Trisaccharid auf diesem Wege in größerer Menge gewonnen werden konnte. Kristallisiert erhalten haben wir durch partielle Säurehydrolyse das Trisaccharid *Lycotriose* (> D-Galaktose > D-Glucose > D-Glucose), das Disaccharid *Lycobiose* (> D-Galaktose > D-Glucose), die bereits beschrieben wurden²⁾, und ein weiteres schön kristallisierendes Disaccharid, nämlich *Sophorose* (> D-Glucose > D-Glucose).

Um die Konstitution der Lycotetraose und damit die des Tomatins zu klären, haben wir Tomatin mit Methyljodid und Silberoxyd in Dimethylformamid³⁾ permethyliert. Nach Säurehydrolyse und chromatographischen Trennungen haben wir aus dem permethylierten Alkaloidglykosid die in Tab. 1 angeführten *Spaltstücke* in guten Ausbeuten kristallisiert erhalten und durch Misch-Schmp., IR-Spektren, R_F -Werte u. a. mit synthetisch gewonnenen Vergleichspräparaten identifiziert.

Die Auffindung der *4.6-Dimethyl-D-glucose* hat gezeigt, daß die Lycotetraose verzweigt ist. Doch ließ sich noch nicht entscheiden, ob die zweite D-Glucose in 2-Stellung und die D-Xylose in 3-Stellung haftet oder umgekehrt. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir das durch Abspaltung von D-Xylose aus Tomatin erhältliche Trisaccharid-glykosid (β_1 -Tomatin) unter denselben Bedingungen permethyliert und mit Säure gespalten. Dabei erhielten wir an Stelle von 4.6-Dimethyl-glucose die *3.4.6-Trimethyl-D-glucose* (Tab. 1). Daraus war ersichtlich, daß die D-Xylose mit dem 3-ständigen Hydroxyl des D-Glucoserestes verknüpft ist, aus dem die 4.6-Dimethyl-D-glucose hervorgegangen war.

Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung haben wir überprüft durch katalytische Hydrierung der kristallisierten Lycotriose zum *Lycotriit*, der in entsprechender Weise permethyliert und dann mit Säure gespalten wurde. Auch hierbei haben wir 3.4.6-Trimethyl-D-glucose erhalten (Tab. 1).

Tab. 1. Die Spaltstücke nach Permethylierung und Säurehydrolyse

<i>Tomatin</i>	β_1 - <i>Tomatin</i>
2.3.6-Trimethyl-D-galaktose	2.3.6-Trimethyl-D-galaktose
4.6-Dimethyl-D-glucose	3.4.6-Trimethyl-D-glucose
2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose	2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose
2.3.4.4-Trimethyl-D-xylose	
<i>Lycotriit</i>	<i>Demissin</i>
1.2.3.5.6-Pentamethyl-dulcit	2.3.6-Trimethyl-D-galaktose
3.4.6-Trimethyl-D-glucose	4.6-Dimethyl-D-glucose
2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose	2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose
	2.3.4-Trimethyl-D-xylose

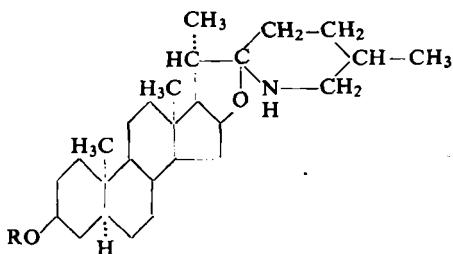
Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß dem *Tomatin* die *Konstitutionsformel I* zukommt⁴⁾. Die β -glykosidische Verknüpfung der Lycotetraose (R—OH) mit dem Tomatinid stützt sich auf Drehungswerte und Analogien, sie ist nicht direkt gesichert.

2) R. KUHN, I. Löw und H. TRISCHMANN, Chem. Ber. **86**, 1027 [1953].

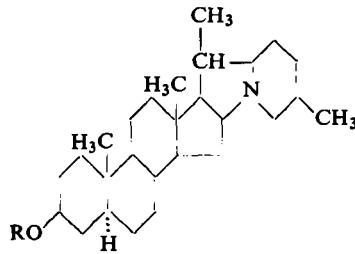
3) R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. Löw, Angew. Chem. **67**, 32 [1955].

4) Vorläufige Mitteil.: R. KUHN, I. Löw und H. TRISCHMANN, Angew. Chem. **68**, 212 [1956].

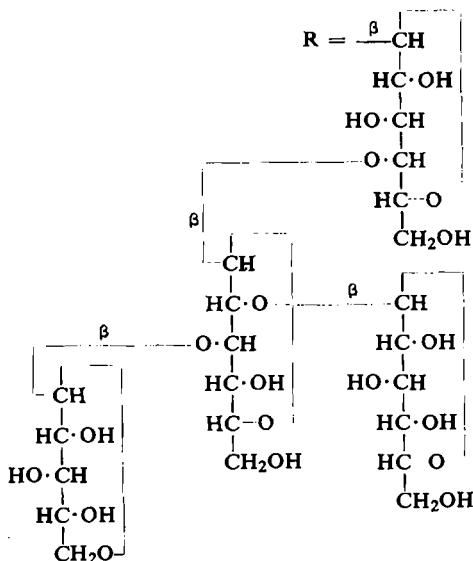
Aus *Demissin*, das wir 1947 aus den Blättern einer in Mexiko heimischen Wildkartoffel isoliert haben⁵⁾ und für das die Eigenschaften eines Resistenzfaktors gegen *Leptinotarsa decemlineata say* L. nachgewiesen wurden⁶⁾, sind durch Permethylierung und Säurehydrolyse die in Tab. 1 verzeichneten Spaltstücke kristallisiert erhalten worden. Im Blattglykosid der mexikanischen Solanumart findet sich danach *dasselbe Tetrasaccharid* wie im Tomatin; der Unterschied ist allein durch die Aglycone bedingt. Dem Demissin kommt Formel II zu.



I. Tomatin



II. Demissin



Die durch *partielle Säurehydrolyse* aus Tomatin entstehenden Spaltstücke sind in Tab. 2 mit ihren *R_F*-Werten angegeben, wobei die in größeren Mengen dargestellten, kristallisierten Verbindungen von gesicherter Konstitution durch Kursivdruck hervorgehoben sind. Für die übrigen ist die Zusammensetzung nur papierchromatographisch ermittelt worden. Die bei jeder Partialhydrolyse auch auftretenden Monosaccharide sind in Tab. 2 nicht mit angeführt.

⁵⁾ R. KUHN und I. LÖW, Chem. Ber. **80**, 406 [1947].

⁶⁾ R. KUHN und A. GAUHE, Z. Naturforsch. **2b**, 407 [1947].

Tab. 2. Zusammensetzung und R_F -Werte von Tomatin und der daraus durch partielle Hydrolyse erhältlichen Spaltstücke

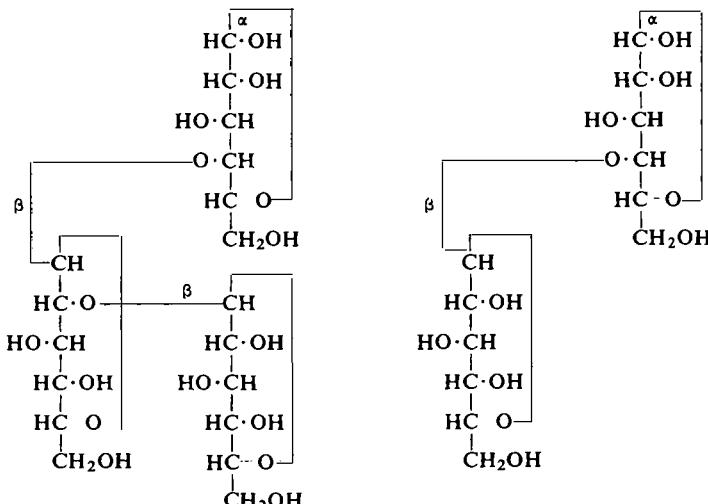
Name	Zusammensetzung	R_F
α -Tomatin ⁷⁾	<i>Tomatidin</i> > Galaktose > Glucose > Glucose > Xylose	1.00*
β_1 -Tomatin	<i>Tomatidin</i> > Galaktose > Glucose > Glucose	1.45*
β_2 -Tomatin	<i>Tomatidin</i> > Galaktose > Glucose > Xylose	1.64*
γ -Tomatin	<i>Tomatidin</i> > Galaktose > Glucose	2.04*
δ -Tomatin	<i>Tomatidin</i> > Galaktose	2.66*
Lycotetraose	> Galaktose > Glucose > Glucose > Xylose	0.58**
Lycotriose I	> Galaktose > Glucose > Glucose	0.81**
Lycobiose	> Galaktose > Glucose	1.37**
Sophurose	> Glucose > Glucose	1.37**

*) R_{α} -Tomatin = R_F -Wert, bez. auf α -Tomatin = 1.00, in Essigester:Eisessig:Wasser = 3:1:3 (Vol.), obere Phase mit 15 Vol.-% 85-proz. Äthanol versetzt.

**) R_{Lactose} = R_F -Wert, bez. auf Lactose = 1.00, in n-Butanol:Pyridin:Wasser = 3:1:1.5 (Vol.), obere Phase mit 1 Vol. Pyridin versetzt.

Die Lycotriose II (> Galaktose > Glucose > Xylose) ist vermutlich mit der im Versuchsteil beschriebenen „Substanz II“ ($R_{\text{Lactose}} = 1.21$) identisch. Die Lycotriose III (> Glucose > Glucose > Xylose) ist in den Papierchromatogrammen noch nicht mit Sicherheit aufgefunden bzw. noch nicht identifiziert worden; sie spaltet offenbar zu leicht den Xylose-Rest ab.

Der Lycotriose und der Lycobiose kommen die untenstehenden Konstitutionsformeln zu. Da beide abwärts mutarotieren, sind die OH-Gruppen an den C-Atomen I nach rechts geschrieben. Die Lycobiose entspricht in ihrem Bau der Lactose insofern,



Lycotriose, Schmp. 250–251°

[$\alpha]_D^{20}$: + 13.1° (Endwert)

β -D-Glucopyranosyl(1 → 2)-

β -D-glucopyranosyl(1 → 4)-

α -D-galaktopyranose

Lycobiose, Schmp. 246–247°

[$\alpha]_D^{20}$: + 41.5° (Endwert)

β -D-Glucopyranosyl(1 → 4)-

α -D-galaktopyranose

⁷⁾ Dort, wo es auf die Unterscheidung gegenüber β_1 -, β_2 -, γ - und δ -Tomatin ankommt, wird das gewöhnliche Tomatin von uns als α -Tomatin bezeichnet.

als beide Disaccharide aus D-Galaktose und D-Glucose durch β -glykosidische 1.4-Verknüpfung aufgebaut sind; in der Lycobiose ist jedoch der D-Galakoserest, im Milchzucker der D-Glucoserest reduzierend. Als Glucosido-glucose, die in der Lycotriose enthalten ist, erscheint die Sophorose (β -D-Glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- α -D-glucopyranose), die J. RABATÉ⁸⁾ in *Sophora japonica* entdeckt hat, nachdem sie K. FREUDENBERG⁹⁾ bereits synthetisiert hatte; sie stimmt mit Lycobiose im R_F -Wert praktisch überein. Durch partielle Säurehydrolyse von Tomatin konnten wir schön kristallisierende Sophorose gewinnen.

Zur Hydrolyse der permethylierten Alkaloidglykoside sei bemerkt, daß beim Erhitzen mit wäßriger Salzsäure dunkelbraune Harze entstehen. Dies ließ sich dadurch vermeiden, daß wir zunächst mit 5-proz. methanolischer Chlorwasserstoffsäure gekocht haben, wobei die Lösungen hell bleiben; durch Zusatz von Wasser lassen sich anschließend die Aglykone ausfällen; aus dem Gemisch der gebildeten Methylglykoside kann man das Trimethyl-methyl-D-xylosid durch Destillation unter 2 Torr unmittelbar rein gewinnen. Die übrigen, bei der Methanolyse entstandenen Methylglykoside haben wir anschließend durch Kochen mit wäßriger n bis 2n Salzsäure (wobei keine Harzbildung mehr eintrat) in die reduzierenden methylierten Zucker verwandelt, die an Kohle/Celite-Säulen getrennt wurden.

Schwierigkeiten bei der Identifizierung hat uns die 3.4.6-Trimethyl-D-glucose bereitet, deren Phenylsazon den Schmp. 163–164° haben sollte¹⁰⁾. Die von uns aus Lycotriit und aus β_1 -Tomatin sirupös erhaltene 3.4.6-Trimethyl-D-glucose gab ein schön kristallisierendes Phenylsazon, das einen doppelten Schmp. (77–79° und 115–120°) zeigte. Genau so verhielt sich das Phenylsazon von synthetischer, gleichfalls sirupöser 3.4.6-Trimethyl-D-glucose, die wir aus Glucal mit Phthalimonopersäure dargestellt haben¹¹⁾. Die Darstellung von 2.4.6-Trimethyl-D-glucose, die wir eingehend mit der 3.4.6-Verbindung verglichen haben, ließ sich in mehreren Stufen der von Diacetoglucose ausgehenden Synthese erheblich verbessern.

Für die Überlassung von Tomatin haben wir der RHEINCHEMIE G. M. B. H., Mannheim, und der Firma DROGACO, Industria Quimica S. A., Buenos Aires, Argentinien, zu danken; Fr. M. TORKA für den Anbau von *Solanum demissum*. Hrn. Prof. Dr. D. J. BELL, Edinburgh, sowie Hrn. Prof. Dr. K. FREUDENBERG und Hrn. Prof. Dr. O. TH. SCHMIDT danken wir für die Überlassung von Vergleichspräparaten; Fr. D. TSCHAMPEL für die jodometrische Bestimmung der Reduktionswerte und Hrn. Dr. W. OTTING für viele IR-Spektren.

⁸⁾ J. RABATÉ und J. DUSSY, Bull. Soc. chim. France [5] 7, 565 [1940].

⁹⁾ K. FREUDENBERG und C. C. ANDERSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1760 [1928]; K. FREUDENBERG und K. SOFF, ebenda 69, 1247 [1936].

¹⁰⁾ M. CRAMER und E. H. COX, Helv. chim. Acta 5, 884 [1922].

¹¹⁾ Vgl. die Darstellung von 3.4.6-Trimethyl-D-galaktose aus D-Galaktal bei R. KUHN, und H. H. BAER, Chem. Ber. 88, 1537 [1955]. Kristallisierte 3.4.6-Trimethyl-D-glucose (Schmp. der α -Form 78–80°; der β -Form 97–98°) ist von R. L. SUNDBERG, C. M. MCCLOSKEY, D. E. REES und G. H. COLEMAN, J. Amer. chem. Soc. 67, 1080 [1945], auf anderem Wege erhalten worden; s. a. H. B. WOOD jr., R. ALLERTON, H. W. DIEHL und H. G. FLETCHER, J. org. Chemistry 20, 875 [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Permethyl- α -tomatin und seine Spaltstücke

Permethylierung von α -Tomatin: 5 g Tomatin wurden in 100 ccm Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit 30 ccm $\text{CH}_3\text{J} + 30 \text{ g } \text{Ag}_2\text{O}$ ¹²⁾ 24 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde erneut mit 20 g $\text{Ag}_2\text{O} + 20 \text{ ccm } \text{CH}_3\text{J}$ 24 Stdn. geschüttelt. Die filtrierte DMF-Lösung haben wir mit soviel Chloroform versetzt, bis kein $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot 2\text{AgJ}$ ¹³⁾ mehr ausfiel (ca. 2 Vol.). Die restlichen gelösten Silbersalze wurden durch Schütteln mit KCN-haltigem Wasser entfernt. Aus der mit Wasser gewaschenen, über Na_2SO_4 getrockneten Chloroformlösung haben wir nach dem Abdampfen 6.3 g *Permethyl- α -tomatin-jodmethyletat* als farblose, amorphe Masse erhalten. In einem anderen Fall erhielten wir aus 30 g Tomatin 37 g *Permethyl-jodmethyletat*.

$\text{C}_{64}\text{H}_{112}\text{O}_{21}\text{NJ}$ (1357) Ber. C 56.7 H 8.26 OCH_3 27.4
[12 OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$] Gef. C 55.26, 55.60, 55.68 H 7.33, 7.74, 8.34 OCH_3 27.0, 25.3, 26.3

Die Einheitlichkeit der Substanz ist fraglich; die am N-Atom des Aglykons eingetretenen Veränderungen sind nicht näher untersucht worden. 6 g *Permethyltomatin-jodmethyletat* wurden 10 Stdn. mit 25 g Ag_2CO_3 in 200 ccm Wasser + 20 ccm Methanol gerührt. Wir erhielten 4.7 g halogenfreies, nicht kristallisiertes „*Permethyltomatin*“, vermutlich als Carbonat.

Gef. C 61.41, 60.54, 60.55 H 8.92, 9.01, 8.67 OCH_3 28.2, 26.2, 30.6

Hydrolyse von Permethyl- α -tomatin: 35 g methanolfeuchtes „*Permethyl- α -tomatin*“ wurden in 800 ccm 5-proz. methanol. HCl 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Versetzen mit dem gleichen Vol. Wasser wurden bei 35–40° Badtemperatur ca. 800 ccm i. Vak. abdestilliert, wobei das Aglykon als farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde in Methanol gelöst. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit konz. NH_3 konnte das Aglykon durch Ausschütteln nicht in Äther aufgenommen werden, wohl aber in n-Butanol, dem etwas Äther zugesetzt war. Wir erhielten so 9 g farblose, amorphe Substanz. Sie destillierte bei 220–230° Badtemperatur unter 0.001 Torr als hellgelbes, glasig erstarrendes Öl über (Gef. $\text{N}(\text{CH}_3)_6$ 6.84).

Die vom Aglykon abzentrifugierte, wäßrig-methanol. Zuckerlösung wurde 6 bis 8 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. In der wäßr. Phase blieb nur das Dimethylglucose-methylglucosid zurück. Die Chloroformfraktion (I) enthielt 16 g einer Mischung von Trimethylxylose, Tetramethylglucose und Trimethylgalaktose.

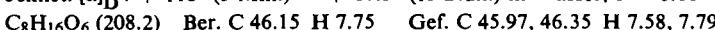
4.6-Dimethyl- α -D-glucose: Die mit Chloroform ausgeschüttelte wäßr. saure Lösung, die das Dimethylglucose-methylglucosid enthielt, wurde mit Amberlite IR 45 neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der ölige Rückstand (6.2 g) wurde mit 100 ccm 2 n HCl 3.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die dunkelbraune Lösung mit Carboraffin entfärbt und mit Amberlite IR 4B die Salzsäure entfernt. Nach dem Abdampfen blieben 4.8 g Sirup zurück, der ca. 4% N enthielt und bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens nach H. MACLEOD und R. ROBISON¹⁴⁾ ein Äquiv.-Gew. von 387 zeigte. Ein kleiner Teil der 4.6-Dimethyl- α -D-glucose kristallisierte aus Methanol-Essigester in Prismen aus. Schmp. 163–164°, Misch-Schmp. mit authentischem Präparat (Schmp. 155–156°) ohne Depression. Die R_F -Werte in n-Butanol/

¹²⁾ Dargestellt nach B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. 450, 219 [1926]. Zur Methode vgl. die Permethylierung von Solanin: R. KUHN, I. LöW und H. TRISCHMANN, Chem. Ber. 88, 1492 [1955].

¹³⁾ R. KUHN und H. SCHRETMANN, Angew. Chem. 67, 785 [1955].

¹⁴⁾ Biochem. J. 23, 517 [1929].

Äthanol/Wasser 4:1:5 (Vol.-Tl.) stimmten überein. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 80°/1 Torr getrocknet. $[\alpha]_D^{23} + 118^\circ$ (3 Min.) → + 67.5° (15 Stdn.) in Wasser, $c = 0.6615$.



2.3.4-Trimethyl- α -D-xylose: Der Abdampfrückstand der Chloroformauszüge (I), 16 g leicht bewegliches Öl, wurde i. Vak. destilliert. Das Trimethyl-methylxylosid ging bei 110–120° Badtemp. unter 2 Torr über. Ausbeute 3.2 g, n_D^{22} 1.4405.



Die Hydrolyse erfolgte durch 6 stdg. Kochen von 2.9 g *Trimethyl-methylxylosid* mit 70 ccm 1 n HCl. Die freie Trimethylxylose wurde aus der sauren wäßr. Lösung mit CHCl₃ ausgeschüttelt, das CHCl₃ mit NaHCO₃ entsäuert, über Na₂SO₄ getrocknet und abgedampft: 2.2 g zähes, farbloses Öl, das bei 100–120° Badtemp. unter 0.001 Torr überging. Das Destillat kristallisierte sofort nach Animpfen mit 2.3.4-Trimethyl- α -D-xylose. Nach dem Abpressen auf Ton wurden die Kristalle bei 80° Badtemp. unter 0.001 Torr sublimiert. Durch Umkristallisieren stieg der Schmp. auf 88–89° (nach Sintern bei 85°). Misch-Schmp. mit synthet.

2.3.4-Trimethyl- α -D-xylose ohne Depression.



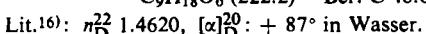
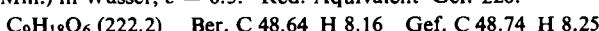
$[\alpha]_D^{23} + 48^\circ$ (10 Min.) → + 18° (4 Stdn.) in Wasser, $c = 0.5$. Das Debye-Scherrer-Diagramm und das IR-Spektrum zeigten keine Unterschiede gegenüber dem synthet. Vergleichspräparat.

2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose: 13 g der Chloroformfraktion (I), die nach dem Herausdestillieren des Trimethyl-methylxylosids verblieb, haben wir mit 100 ccm 1 n HCl 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die wäßr. saure Hydrolysenlösung mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Die wäßr. Phase (II) enthielt die Trimethyl-galaktose, die Chloroformphase 7.6 g einer Mischung von Tetramethyl-glucose und -methylglucosid (Red.-Äquivalent 1170). Daher wurde 1 g mit 50 ccm 2 n HCl 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ausschütteln mit CHCl₃ erhielten wir 830 mg krist. Tetramethyl-glucose (Red.-Äquivalent 260). Reinigung durch Destillation bei 90–110° Badtemp., 0.001 Torr, Abpressen auf Ton und Sublimation bei 75–85° Badtemp., 0.001 Torr. Der Schmp. lag dann bei 95–96° (nach Sintern bei 92°). Das Debye-Scherrer-Diagramm war nicht verschieden von dem eines synthet. 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose-Präparates.



Das 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose-anilid, mit Anilin in Methanol unter Zusatz von NH₄Cl hergestellt, sublimierte bei 100–120° Badtemp., 0.001 Torr. Der Schmp. lag bei 136–137°, Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat (Schmp. 136–137°) ohne Depression.

2.3.6-Trimethyl-D-galaktose: Die wäßr. saure Lösung (II) wurde mit Amberlite IR 45 von Salzsäure befreit und die neutrale Zuckerlösung i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, 3 g Sirup, enthielt neben Trimethyl-galaktose noch etwas Trimethyl-xylose. Bei ca. 115° Badtemp., 0.001 Torr, wurden 600 mg eines Vorlaufs abgetrennt, der ein Gemisch von Trimethyl-galaktose mit Trimethyl-xylose war. Bei 115–125° Badtemp., 0.001 Torr, gingen 2.2 g fast einheitliche 2.3.6-Trimethyl-D-galaktose über. n_D^{22} 1.4698, $[\alpha]_D^{24.5} + 88^\circ$ (15 Min.) → + 103° (100 Min.) in Wasser, $c = 0.5$. Red.-Äquivalent Gef. 220.



¹⁵⁾ D. J. BELL und J. LORBER, J. chem. Soc. [London] 1940, 453; Schmp. 156–158°, $[\alpha]_D^{18} + 110^\circ \rightarrow +64^\circ$ in Wasser.

¹⁶⁾ W. N. HAWORTH, H. RAISTRICK und M. STACEY, Biochem. J. 31, 640 [1937].

2.3.6-Trimethyl-D-galaktofuranolacton: 300 mg *Trimethylgalaktose* wurden mit 0.085 ccm Brom in Gegenwart von 1.2 g CaCO₃ in 12 ccm Wasser oxydiert¹¹⁾. Das rohe Lacton (180 mg) vom Schmp. 93–94° wurde bei 80–85° Badtemp., 0.001 Torr, langsam sublimiert. Der Schmp. stieg auf 97–98° nach Sintern bei 94–95°. Misch-Schmp. mit synthet. Vergleichspräparat (Schmp. 98–99°) ohne Depression.

C₉H₁₆O₆ (220.2) Ber. C 49.08 H 7.32 OCH₃ 42.3 Gef. C 49.04 H 7.36 OCH₃ 42.5

[α]_D²³: –28° in Chloroform, c = 0.5; Lit.¹⁶⁾: [α]_D²⁰: –30.6° in CHCl₃.

β₁-Tomatin

Darstellung aus α-Tomatins mit n/10 H₂SO₄: 10 g α-Tomatins wurden 4.5 Stdn. mit 500 ccm n/10 H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht. Nach dem Versetzen mit konz. NH₃ wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert und gut mit Wasser gewaschen. Ausb. 5.0 g. Bei einem anderen 10-g-Ansatz mit 3.5 Stdn. Hydrolysendauer wurden 5.5 g Basengemisch erhalten. Beide Ansätze wurden vereinigt und in mit Wasser gesätt. n-Butanol auf Al₂O₃ (stand. nach H. BROCKMANN, Säule 3.8 × 24 cm) chromatographiert¹⁷⁾.

Faktion	ccm	Gewicht	R _{αT}
1–4	300	2.25 g	3.29
5	50		2.66; 2.03; 1.63
6–9	250	2.60 g	2.03; 1.63; 1.44
10–20	3500	4.00 g	1.44

R_{αT} = R_F-Wert, bez. auf α-Tomatins = 1.0, in Essigester/Eisessig/Wasser = 3:1:3, obere Phase mit 15 Vol.-% 85-proz. Äthanol versetzt.

R_{αT} = 3.295: Tomatidin
= 2.660: Tomatidin-galaktosid (β-Tomatin)
= 2.035: Tomatidin-glucosidogalaktosid (γ-Tomatin)
= 1.635: Tomatidin-xylosido-glucosidogalaktosid (β₂-Tomatin)
= 1.445: Tomatidin-glucosidogalaktosid (β₁-Tomatin)

Bei der Hydrolyse einer Probe der Fraktionen 10–20 mit R_{αT} = 1.44 wurden Glucose und Galaktose sowie sehr wenig Xylose gefunden. Das Präparat war also nicht frei von β₂-Tomatin bzw. α-Tomatins. Eine weiterreichende Zerlegung der Mischfraktionen 5–9 durch Nachchromatographieren ist möglich.

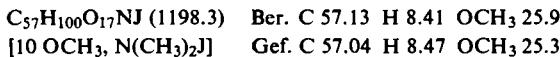
Darstellung aus α-Tomatins mit Essigsäure: 7 g α-Tomatins wurden mit 125 ccm 2n Essigsäure im Bombenrohr 40 Stdn. auf 110° erhitzt. Die essigsäure Lösung haben wir mit Carboraffin filtriert, die Alkaloidglykoside mit konz. NH₃ ausgefällt, diese mit Wasser zuckerfrei gewaschen, in Methanol aufgenommen, die Lösung unter Zusatz von Carboraffin filtriert und i. Vak. stark eingeengt. Dabei fielen ca. 2 g amorpher Niederschlag aus. Aus 4 verschiedenen Ansätzen (entsprechend 30 g α-Tomatins) wurden ca. 9 g Rohalkaloidglykosid-Gemisch erhalten. Dieses wurde in Methanol gelöst und mit Essigester gefällt: 1. Fällung nicht kristallisiert 4 g, [α]_D²²: –28° in Pyridin, c = 1.0, Schmp. 240–260° (Zers.); die Mutterlauge wurde eingeengt. 2. Fällung 2.5 g, [α]_D²²: –25° in Pyridin, c = 1.0, Schmp. 240–260° (Zers.). Die Endmutterlauge enthielt nach papierchromatographischer Prüfung Tomatidin, daneben etwas β- und γ-Tomatins. Die 1. und 2. Fällung war praktisch reines β₁-Tomatin, jedoch nicht vollständig frei von Xylose. Eine Kristallisation gelang bisher nicht. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet.

C₄₅H₇₅O₁₇N·H₂O (919.6) Ber. C 58.76 H 8.44 N 1.53 Gef. C 58.73 H 8.12 N 1.46

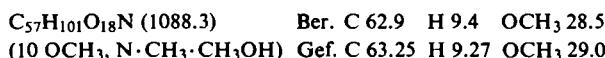
Permethylierung von β₁-Tomatin: 6 g β₁-Tomatin wurden in DMF mit CH₃J und Ag₂O wie das α-Tomatins methyliert. Wir erhielten 7.5 g (95% d. Th.) *Permethyl-β₁-tomatin-jodmethyletat*

¹⁷⁾ Zur Methode der Säulen- und Papierchromatographie vgl. die Aufteilung von Solanidin-glykosiden bei R. KUHN, I. Löw und H. TRISCHMANN, Chem. Ber. 88, 1492 [1955].

als schaumig erstarrte, nicht krist. Masse. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 110°/1 Torr getrocknet.



7 g Jodmethylat wurden 20 Stdn. mit 30 g Ag₂O in 250 ccm Methanol + 40 ccm Wasser geschüttelt. Wir erhielten 5.8 g (94 % d. Th.) amorphe *Permethyl-β₁-tomatinbase*. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 110°/1 Torr getrocknet.

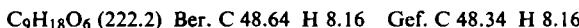


Abbau von Permethyl-β₁-tomatin: 5.5 g *Permethyl-β₁-tomatin* wurden mit 150 ccm 5-proz. methanol. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Versetzen mit 50 ccm Wasser engten wir die Lösung i. Vak. auf 50 ccm ein, gaben 50 ccm Wasser zu und zentrifugierten die entstandene Fällung (Aglykon) ab. Die währ. Zuckerlösung wurde dann mit 15 ccm konz. HCl 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, unter Zusatz von Carboraffin filtriert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem Chloroformauszug erhielten wir 1.1 g rohe 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose. Diese wurde i. Vak. destilliert und in das Anilid übergeführt. Schmp. 135–136°, Misch-Schmp. mit synthet. Vergleichspräparat ohne Depression. Die mit CHCl₃ ausgeschüttelte währ. Hydrolysenlösung haben wir mit Amberlite IR 45 behandelt, zur Trockne eingedampft und den Rückstand (1.3 g), der vorwiegend aus Trimethylglucose und Trimethylgalaktose bestand, an Carboraffin-Celite 1:1 chromatographiert. Säulenmaße 3.8 × 26 cm, Waschlösigkeit Wasser + 1 Vol.-% Methyläthylketon, ab Fraktion 5 Wasser + 2 Vol.-% Methyläthylketon. Temp. ca. 20°.

Faktion	ccm	Trockengew.	R _{DMGI}
1–10	500	—	
11–21	500	288 mg	0.47; 1.00
22–32	500	344 mg	1.31
33–36	200	60 mg	1.31; 1.45
37–57	1000	—	
58–76	900	275 mg	1.45

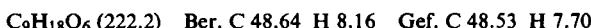
$$\begin{aligned} R_{\text{DMGI}} &= R_F\text{-Wert, bezogen auf 4.6-Dimethyl-} \\ &\quad \text{glucose = 1.00, in n-Butanol/Äthanol/} \\ &\quad \text{Wasser = 4:1:5 (Vol.).} \\ R_{\text{DMGI}} &= 0.47 \text{ Monomethyl-glucose} \\ &= 1.31 \text{ 2.3.6-Trimethyl-D-galaktose} \\ &= 1.45 \text{ 3.4.6-Trimethyl-D-glucose} \end{aligned}$$

Bei einer anderen Aufarbeitung erhielten wir aus 6 g β₁-Tomatin 7.5 g *Permethyljodmethylat*, daraus mit Ag₂CO₃ 5.5 g halogenfreie *Permethylverbindung* und nach der Hydrolyse 1.5 g einer Mischung von Trimethylgalaktose mit Trimethyl-glucose. Durch Adsorption an Carboraffin-Celite 1:1 wie oben und Waschen der Säule mit Wasser + 2 Vol.-% Methyläthylketon wurden 320 mg einer papierchromatographisch noch nicht ganz einheitlichen Trimethyl-glucose-Fraktion abgetrennt. 450 mg einmal chromatographierte Trimethyl-glucose wurden destilliert. Das bei 120–130°/0.001 Torr übergehende Öl (320 mg) wurde nochmals auf Carboraffin-Celite 1:1 nachfraktioniert. Waschlösigkeit Wasser + 1 Vol.-% Methyläthylketon. Es wurden 20 mg einer Mischfraktion abgetrennt und 170 mg papierchromatographisch einheitliche 3.4.6-Trimethyl-D-glucose erhalten. Reinigung durch Destillation bei 120–130° Badtemp./0.001 Torr, [α]_D²²: + 82°, nach 2 Tagen + 75° in Wasser, c = 0.5; Red.-Äquivalent gef. 250.



Das *Phenylosazon* kristallisierte aus 50-proz. Alkohol in gelben Stäbchen vom Schmp. 77–79°. Bei weiterer Temperatursteigerung wurde die Schmelze wieder fest und schmolz erneut bei 115–117°. Die Schmelztemperaturen hängen stark von der Art des Erhitzens ab. Misch-Schmp. mit authent. Vergleichspräparat (Schmp. 77–79°) ohne Depression. Die Debye-Scherrer-Diagramme sind identisch.

Die 2.3.6-Trimethyl-D-galaktose aus Frakt. 22–32 (344 mg) destillierte bei 100–120° Badtemp. /0.001 Torr als farbloses Öl ab. $[\alpha]_D^{24} + 87^\circ$ (8 Min.) $\rightarrow + 102^\circ$ (90 Min.) in Wasser, $c = 0.5$. Red.-Äquivalent gef. 252.6.



Die Ausbeuten an Trimethyl-glucose und Trimethyl-galaktose betragen nur etwa 20–25% d. Th., wahrscheinlich war die Dauer der wäßrigen Hydrolyse (2.5 Stdn.) nicht ausreichend.

Partielle Säurehydrolyse von α -Tomatin¹⁸⁾

Zweimal je 26.5 g α -Tomatin wurden in je 650 ccm n/10 H₂SO₄ 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Gemisch von Tomatidin und Tomatidin-glykosiden haben wir abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und auf β_1 -Tomatin aufgearbeitet. Die saure Hydrolysenlösung wurde nach dem Neutralisieren mit BaCO₃ zur Trockne eingedampft und der Zuckersirup in Wasser an 250 g Carboraffin-Celite 1:1 adsorbiert. Die Kohle wurde portionsweise mit 1 bis 40-proz. Äthanol eluiert, zunächst bei Zimmertemperatur, ab Fraktion 22 durch 1–2 stdg. Erwärmen auf 60–80°.

Fraktion	ccm	Äthanol in %	Trockengew. in g	Zucker
1	2000	1	5.8	Monosen
2–5	8000	1	1.6	Monosen, Biosen
6–15	20000	2–12	1.7	Biosen
16–18	6000	15	1.6	Biosen, Triose I
19–21	6000	20–25	0.55	Triose I, (II)
22–26	10000	25–40	1.35	Triose I, (II) und Tetraose

Die R_{Lactose}-Werte, d. h. die R_F-Werte, bezogen auf Lactose = 1.0, waren in n-Butanol/Pyridin/Wasser für Lycobiose 1.37, für Lycotriose I 0.81, für Substanz II 1.21, für Lycotetraose 0.58, nach Zweifachentwicklung, Steighöhe des Lösungsmittels in 24 Stdn. 37.5 cm bzw. 38.5 cm; R_F-Wert für Lactose = 0.22.

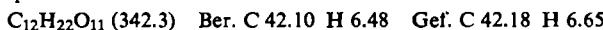
Eine Aufteilung eines Gemisches von Biosen, Triose I, „Substanz II“ und Tetraose erreichten wir durch Chromatographieren auf Carboraffin-Celite 1:1 im Rohr bei 50°. Das eigentliche Adsorptionsrohr war von einem zweiten Glasrohr in der Art eines Liebigkühlers umgeben. Es war an einen Hoepler-Thermostaten angeschlossen und wurde von 50° warmem Wasser durchströmt. 3.6 g Zuckergemisch, Säulenmaße 3.8 × 34 cm.

Fraktion	ccm	wäßr. Alkohol in %	Trockengew. in g	Zucker
1	2400	4	—	—
2–9	1500	4	0.110	Biosen
10–23	5400	8	2.340	(Biosen), Triose I
24–34	1500	10	0.065	Triose I, II
35–45	1500	10	0.130	II
46–47	2000	15–20	0.320	Tetraose

Bei 8 stdg. Hydrolyse von 100 g α -Tomatin mit 2500 ccm n/10 H₂SO₄ erhielten wir 19 g Monosen, 1.7 g Monosen + Biosen, 3.9 g Biosen, 3.9 g Triose I, 1.04 g Triose I + Substanz II, 0.120 g Substanz II + Tetraose, 0.550 g Tetraose. Diese Gewichtsangaben sind die Trocken gewichte der entsprechenden Filtrationsfraktionen von den Carboraffin-Celite-Säulen.

¹⁸⁾ Vgl. R. KUHN und I. Löw, Chem. Ber. 86, 1027 [1953].

Sophorose: 7.3 g eines Gemisches von Monosen und Biosen wurden auf einer Säule von Carboraffin-Celite 1:1 (4.8 × 42 cm) aufgeteilt; Waschflüssigkeit anfangs Wasser, dann 1-proz. Alkohol. Wir konnten 340 mg einer Sophorosefraktion und 435 mg einer Mischfraktion von Sophorose und Lycobiose abtrennen. Da Sophorose und Lycobiose papierchromatographisch nicht zu unterscheiden waren, hydrolysierten wir Proben der Filtrate mit Säure und prüften papierchromatographisch auf Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Galaktose neben Glucose. Wir lösten die rohe Sophorose in Wasser; beim langsamem Eindunsten schied sie sich in Stäbchen vom Schmp. 194–195° (unter Aufschäumen nach Sintern ab 190°) ab. Lit.⁸⁾: Schmp. 195–196°.

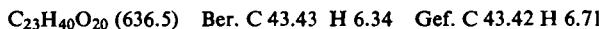


Red.-Äquivalent Gef. 394.0, 399.6

$[\alpha]_D^{23}: + 20^\circ$ (Endwert, $c = 0.5$, in Wasser). Lit.⁸⁾: $[\alpha]_D^{20}: + 20^\circ$ (Endwert).

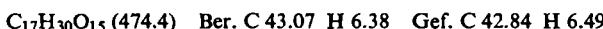
Das IR-Spektrum stimmte überein mit dem eines Vergleichspräparates von K. FREUDENBERG. Nach der Hydrolyse mit Säure wurde papierchromatographisch nur Glucose und keine Galaktose gefunden.

Lycotetraose: Die Lycotetraose-Fraktionen aus den Kohlesäulen wurden in Wasser hochtourig zentrifugiert. Nach vergeblichen Kristallisationsversuchen haben wir sie nochmals auf Carboraffin-Celite (Säule 3.8 × 32 cm, Temp. 50°) chromatographiert. Mit ca. 800 ccm 15-proz. Alkohol wurden 300 mg papierchromatographisch einheitliche Tetraose ins Filtrat gewaschen. Nach dem hochtourigen Zentrifugieren der wäßr. Zuckerlösung wurde abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und Alkohol hinzugefügt. Die Lycotetraose fiel amorph aus. Nach dem Trocknen (12 Std., 75°/0.001 Torr) lag der Schmp. bei ~ 188° unter Aufschäumen nach Sintern ab 180°. $[\alpha]_D^{22}: + 2^\circ$ (in Wasser, $c = 0.5$). Red.-Äquivalent gef. 656.



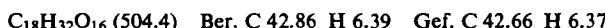
Nach längerem Liegen an der Luft fing die Lycotetraose an, in Stäbchen zu kristallisieren. Nach Hydrolyse einer Probe wurden papierchromatographisch Glucose, Galaktose und Xylose nachgewiesen.

Die Substanz-II-Fraktionen aus den Kohlesäulen ($R_{\text{Lactose}} = 1.21$) zeigten nach Hydrolyse einer Probe papierchromatographisch Glucose, Galaktose- und Xylose-Flecken. Zur Reinigung wurde aus Wasser mit Alkohol umgefällt und nochmals auf Carboraffin-Celite 1:1 bei 50° chromatographiert. Auch dann konnten wir den Zucker weder rückstandsfrei noch analysenrein erhalten. Die Substanz II wurde in Wasser gelöst, mit Alkohol etwa ein Drittel ausgefällt und die Mutterlauge abgedampft. Der amorphe Rückstand wurde 10 Std. bei 75°/0.001 Torr getrocknet. Schmp. 175–180° nach Sintern ab 145°. $[\alpha]_D^{21}: + 6^\circ$ in Wasser, $c = 0.5$. Red.-Äquivalent gef. 636. Glührückstand 1.7%.



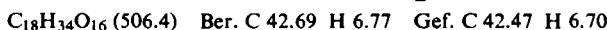
Abbau von Lycotriose I

Die *Lycotriose I* kristallisierte aus Wasser/Methanol in Blättchen. Nach dem Trocknen bei 105°/0.001 Torr lag der Schmp. bei 242–243°. $[\alpha]_D^{25}: + 22^\circ$ (4 Min.) → + 12.5° (3 Tage) in Wasser, $c = 1.0$. Der Misch-Schmp. mit einem Präparat aus dem Jahre 1953 (Schmp. 242–243°) war ohne Depression; die Debye-Scherrer-Diagramme zeigten keine Unterschiede¹⁹⁾.



¹⁹⁾ Der 1953 gefundene Schmp. von 260–261° wurde nicht wieder gefunden. Der höchste jetzt beobachtete Schmp. lag bei 250–251°.

Lycotriit I: 2.5 g *Lycotriose I* wurden in 25 ccm Wasser mit 5 g Palladiumoxydhydrat-Bariumsulfat-Katalysator²⁰⁾ im Autoklaven bei 85–95° unter ca. 90 at H₂-Druck 56 Stdn. geschüttelt²¹⁾. Nach dem Abtrennen vom Katalysator haben wir die währ. Lösung i. Vak. abgedampft (2.4 g Sirup). Eine Titration nach MACLEOD zeigte einen Gehalt von ca. 1% restlicher Lycotriose an. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol lag der *Lycotriit I* in faserigen Blättchen vom Schmp. 142° vor (unter Aufschäumen nach Sintern ab 134°). Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 100°/0.001 Torr getrocknet. $[\alpha]_D^{24}$: -27° in Wasser, $c = 0.5$.



Dodekamethyl-lycotriit I: 2.2 g *Lycotriit I* wurden in 40 ccm DMF unter leichtem Erwärmen gelöst. Zu der auf 20° abgekühlten Lösung, aus der ein Teil des Lycotriits ausgefallen war, wurden 22 ccm CH₃J + 22 g Ag₂O hinzugefügt. Nach kurzer Zeit stieg die Temperatur auf 30°. Durch gelegentliches Umschütteln in Eiswasser haben wir dafür gesorgt, daß die Temperatur unter 34° blieb. Nach 3 Stdn. wurde keine Eigenerwärmung mehr beobachtet und der Reaktionsansatz 45 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie früher beschrieben³⁾. Wir erhielten aus dem Chloroformextrakt 2.75 g *Dodekamethyl-lycotriit I* als fast farbloses Öl, das bei 200–210°/0.001 Torr schnell überdestilliert wurde.



3.4.6-Trimethyl-D-glucose: 2.6 g *Permethyl-lycotriit I* wurden 7.5 Stdn. mit 60 ccm n/1 H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht. Die saure Hydrolysenlösung wurde mit CHCl₃ ausgeschüttelt, wobei 1.68 g einer Mischung von Tetramethyl-glucose mit Pentamethyl-dulcit abgetrennt wurden. Die ausgeschüttete währ. Lösung haben wir nach dem Neutralisieren mit BaCO₃ zur Trockne eingedampft und den Rückstand mit Aceton ausgekocht. Nach dem Verjagen des Acetons blieb die *3.4.6-Trimethyl-D-glucose* als Sirup zurück. Eine Probe wurde bei 120° Badtemp. unter 0.001 Torr destilliert. $[\alpha]_D^{22}$: +70° in Wasser, $c = 0.5$ nach 16 Stdn. Red.-Äquivalent gef. 251.



Da der Zucker nicht kristallisierte, wurde er in Wasser/Methyläthylketon 99:1 (Vol.) durch eine Säule 3.8 × 24 cm von Carboraffin-Celite 1:1 filtriert. Dabei konnte eine kleine vorlaufende linksdrehende Fraktion abgetrennt werden. Auch nach dieser Reinigung kristallisierte die Trimethyl-glucose nicht.

$[\alpha]_D^{22}$: +80° → +75° in Wasser, $c = 0.5$ nach 20 Stdn., Red.-Äquivalent gef. 237.



Das IR-Spektrum stimmte überein mit demjenigen von synthet. 3.4.6-Trimethyl-D-glucose.

Phenylosazon: Gelbe Stäbchen aus 50-proz. Alkohol mit dem Schmp. 77–79° (115–120°), Misch-Schmp. mit synthet. Vergleichspräparat ohne Depression. Die Debye-Scherrer-Diagramme und IR-Spektren waren identisch.



3.4.6-Trimethyl-D-glucose aus Glucal

Das verwendete Glucal war ein aus *3.4.6-Triacetyl-glucal* vom Schmp. 50°²²⁾ durch Entacytylieren mit NH₃ in Methanol gewonnenes zähes Öl. 33 g davon wurden in 350 ccm DMF bei 0–5° mit 150 ccm CH₃J + 150 g Ag₂O 30 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung geschah wie

20) R. KUHN und H. J. HAAS, Angew. Chem. 67, 785 [1955].

21) Vgl. R. KUHN und H. H. BAER, Chem. Ber. 89, 504 [1956].

22) Schmp. 55°: B. HELFERICH, E. N. MULCAHY und H. ZIEGLER, Chem. Ber. 87, 233 [1954].

üblich¹¹⁾. Wir erhielten 29 g *3.4.6-Trimethyl-glucal* (68 % d. Th.). Zur Reinigung wurde 2 mal destilliert. Sdp._{0.01} 48–52°, farbloses, leicht bewegliches Öl, n_D^{22} 1.4539, $[\alpha]_D^{22}$: +16° in Wasser, $c = 0.5$.

$C_9H_{16}O_4$ (188.7) Ber. C 57.43 H 8.57 OCH_3 49.4 Gef. C 57.44 H 8.42 OCH_3 49.2
Lit.²³⁾: n_D^{20} 1.4558, $[\alpha]_D^{18}$: +19.6° in Wasser, $c = 1.1$.

4.5 g *Trimethyl-glucal* haben wir mit 10.5 g *Phthalmonopersäure* in feuchtem Essigester¹¹⁾ bei 0° versetzt. Die Temperatur ließen wir langsam auf 20° ansteigen. Nach 5 Stdn. wurde 12mal mit Wasser ausgeschüttelt. Die währ. Auszüge wurden nach dem Behandeln mit Amberlite IR-45 i. Vak. eingedampft. Rückstand 4.9 g fast farbloses Öl (~ 93 % d. Th.). Red.-Äquivalent gef. 237. Eine Probe wurde bei 120–130° Badtemp. unter 0.001 Torr destilliert: $[\alpha]_D^{21}$: +37° in Wasser, $c = 0.5$, Red.-Äquivalent gef. 784.

$C_9H_{18}O_6$ (222.2) Ber. C 48.64 H 8.16 OCH_3 41.9 Gef. C 48.88 H 7.96 OCH_3 42.1

Zur Reinigung wurden 3 g nicht dest. Produkt auf Carboraffin-Celite 1:1 (Säule 3.8 × 29 cm) in Wasser/Methyläthylketon 99:1 (Vol.) chromatographiert. Die Filtrate haben wir in 150-ccm-Faktionen aufgefangen. Die Abdampfrückstände waren papierchromatographisch einheitlich. Von Proben haben wir die Red.-Äquivalente und die $[\alpha]_D$ -Werte vor und nach Destillation bestimmt.

Faktion	ccm	Trockengew.	Red.-Äquivalent vor Dest.	Red.-Äquivalent nach Dest.	$[\alpha]_D^{22}$ (H_2O) vor Dest. nach Dest.
1–5	1200	1210 mg			+55°
6–14	1000	1040 mg	245	330	+75°
15–24	2600	500 mg	230	243	+81°

Die Abdampfrückstände aus den Fraktionen 15–20 (400 mg) haben wir bei 120–130° Badtemp. unter 0.001 Torr destilliert. Die *3.4.6-Trimethyl-D-glucose* kristallisierte nicht.

Das IR-Spektrum stimmte überein mit demjenigen von 3.4.6-Trimethyl-D-glucose aus Lycotriit. Die $R_{Lactose}$ -Werte waren gleich und nicht verschieden von $R_{Lactose}$ für 2.4.6-Trimethyl-D-glucose.

Phenylosazon: Gelbe Stäbchen (aus 50-proz. Alkohol) vom Schmp. 77–79° (115–120°). Misch-Schmp. mit den Phenylsazonen der 3.4.6-Trimethyl-D-glucosen aus dem β -Tomatinabbau bzw. Lycotriitabbau ohne Depression. Alle 3 Präparate haben identische IR-Spektren und Debye-Scherrer-Diagramme. M. CRAMER und E. H. COX¹⁰⁾ geben für 3.4.6-Trimethyl-D-glucose-phenylsazon als Schmp. 163–164° an.

*Perjodat-Oxydation*²⁴⁾: Je 22.2 mg (0.1 Mol) *Trimethyl-* bzw. 20.8 mg *Dimethyl-glucose* wurden in 5 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm 0.25 m NaJO₄-Lösung versetzt und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. Nach 3 und 5 Stdn. wurden je 2 ccm entnommen, mit je 5 ccm 1 m NaHCO₃-Lösung + je 2 ccm 20-proz. KJ-Lösung versetzt und mit 0.1 n Natriumsarsenit zurücktitriert.

Zucker	ccm Arsenit zurücktitriert nach 3 Stdn.	ccm Arsenit zurücktitriert nach 5 Stdn.	Mole NaJO ₄ verbraucht
3.6-Dimethyl-glucose	0.70	0.60	0.8
2.4.6-Trimethyl-glucose	0.96	0.96	< 0.1
3.4.6-Trimethyl-glucose (synthet.)	0.53	0.50	1.0
Dieselbe (aus Lycotriit)	0.60	0.60	0.8

²³⁾ E. L. HIRST und CL. S. WOOLVIN, J. chem. Soc. [London] 1931, 1131.

²⁴⁾ Vgl. R. KUHN, A. GAUHE und H. H. BAER, Chem. Ber. 87, 289 [1954].

Synthese von 2.4.6-Trimethyl-D-glucose

3-Benzyl-1,2,5,6-diaceton-D-glucose: 48 g *Diacetonglucose* wurden in 300 ccm DMF mit 70 ccm *Benzylbromid* oder *Benzylchlorid* + 100 g Ag₂O bei 20° 4 Tage geschüttelt. Nach Abfiltrieren der Silbersalze wurde das überschüss. Benzylhalogenid durch Hinzufügen von Pyridin gebunden. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie für die Methylierungen in DMF beschrieben, nur wurde statt mit Chloroform mit Äther ausgeschüttelt. Das ölige Rohprodukt wurde destilliert. Vorlauf Sdp._{0,01} 130 – 155°, Hauptfraktion Sdp._{0,01} 160 – 175°, zähes gelbes Öl, Ausb. 59 g (90% d. Th.), [α]_D²⁴: -25.5° in Alkohol, c = 0.5.

C₁₉H₂₆O₆ (350.4) Ber. C 65.12 H 7.48 Gef. C 64.84 H 7.23

3-Benzyl-D-glucose: Die Abspaltung der Isopropylidenreste erfolgte mit n H₂SO₄ bei 70° in der Druckflasche, wie von K. FREUDENBERG²⁵⁾ beschrieben. Schmp. 127 – 128°. Rohausbeute 75% d. Th.

C₁₃H₁₈O₆ (270.1) Ber. C 57.75 H 6.71 Gef. C 57.90 H 6.63

3-Benzyl-2.4.6-trimethyl-D-glucose: 2 g *3-Benzylglucose* wurden in 25 ccm 2-proz. *methanol*. HCl 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, anschließend wurde die Salzsäure durch Schütteln mit Ag₂CO₃ entfernt. Nach dem Eindampfen der mit Carboraffin filtrierten Lösung erhielten wir 2 g (95% d. Th.) Methylglucosid. [α]_D²³: +58° in Methanol, c = 1.0 (nach Destillation).

C₁₄H₂₀O₆ (284.3) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.91 H 7.02

15.7 g dieses Methylglucosids wurden in 120 ccm DMF mit 50 ccm CH₃J + 50 g Ag₂O unter gelegentlichem Kühlen wie üblich methyliert. Die Temp. wurde unter + 30° gehalten. Wir erhielten 16 g (89% d. Th.) *2.4.6-Trimethyl-3-benzyl-α,β-methyl-D-glucosid*²⁶⁾. Sdp._{0,01} 145 – 155°, [α]_D²⁴: +60° in 95-proz. Alkohol, c = 1.0.

C₁₇H₂₆O₆ (326.2) Ber. C 62.54 H 8.03 Gef. C 62.55 H 7.95

Das Methylglucosid haben wir auch durch direkte Methylierung von *3-Benzyl-D-glucose* erhalten: 1.5 g *3-Benzyl-D-glucose* wurden in 20 ccm DMF mit 10 ccm CH₃J + 10 g Ag₂O 46 Stdn. bei 20° geschüttelt. Während der ersten Stde. wurde die Temp. durch Kühlen unter + 10° gehalten. Ausb.: 1.65 g *2.4.6-Trimethyl-3-benzyl-α,β-methyl-D-glucosid* (92% d. Th.).

C₁₇H₂₆O₆ (326.2) Ber. C 62.54 H 8.03 OCH₃ 38.04 Gef. C 62.44 H 7.96 OCH₃ 37.55

*2.4.6-Trimethyl-α,β-methyl-D-glucosid*²⁶⁾: 11.3 g der Benzylverbindung wurden in 60 ccm Eisessig mit 5.8 g braunem Palladiumoxydhydrat auf Bariumsulfat²⁰⁾ bei 20° hydriert. Nach 30 Stdn. war 1 Mol. H₂ aufgenommen. Nach Destillation (Sdp._{0,001} 120° Badtemp.) erhielten wir 6.6 g (80% d. Th.) farbloses Öl.

C₁₀H₂₀O₆ (236.1) Ber. C 50.82 H 8.53 Gef. C 50.79 H 8.28

*2.4.6-Trimethyl-D-glucose*²⁵⁾: 5.5 g *Trimethyl-methylglucosid* wurden in 110 ccm 5-proz. HCl 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausbeute an krist. Rohprodukt 4.5 g. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Äther lag der Schmp. bei 121 – 122°. [α]_D²³: +110° (nach 4 Min.).

C₉H₁₈O₆ (222.2) Ber. C 48.65 H 8.16 OCH₃ 41.9 Gef. C 48.69 H 8.06 OCH₃ 41.6

Der R_F-Wert in Butanol/Äthanol/Wasser 4:1:5 (Vol.) ist identisch mit dem R_F-Wert von *3.4.6-Trimethyl-D-glucose*.

Demissin

Partielle Hydrolyse von Demissin: 25 g *Demissin* wurden mit 625 ccm n/10 H₂SO₄ 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Neutralisieren mit BaCO₃ wurde die filtrierte Zuckерlösung auf ca. 150 ccm eingeengt. Die Aufteilung des Zuckergemisches erfolgte durch Chromatographieren auf zwei Säulen (3.6 × 25 cm) von Carboraffin-Celite 1:1. Mit je 1000 ccm Wasser und anschließend mit je 1000 ccm 4-proz. Alkohol wurden die Monosenen (*Glucose*,

²⁵⁾ K. FREUDENBERG, H. HOCHSTETTER und H. ENGELS, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 666 [1925].

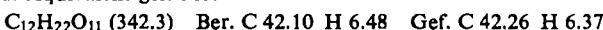
²⁶⁾ Vgl. K. FREUDENBERG und E. PLANKENHORN, Liebigs Ann. Chem. **536**, 257 [1938].

Galaktose und *Xylose*) durchgewaschen. Mit je 800 ccm 15-proz. Alkohol eluierten wir 775 mg *Biose* und schließlich mit je 2000 ccm 15-proz. Alkohol 1.1 g *Triose*.

Lycotriose aus Demissin: Die gereinigte und aus Wasser/Äthanol zweimal umkrist. *Triose* (Blättchen) schmolz bei 253° unter Aufschäumen nach Verfärben ab 240°. Misch-Schmp. mit *Lycotriose* aus Tomatin (Schmp. 242–243°) lag bei 245–247°. Debye-Scherrer-Diagramme beider Präparate zeigten keine Unterschiede. $[\alpha]_D^{25}: + 20^\circ$ (nach 4 Min.) $\rightarrow + 12.5^\circ$ (nach 17 Stdn.) in Wasser, $c = 1.0$, Red.-Äquivalent gef. 503. Bei der Hydrolyse einer Probe wurden papierchromatographisch *Glucose*, *Galaktose* und *Xylose* nachgewiesen. $R_{Lactose}$ nach zweimaligem Steigenlassen in Butanol/Pyridin/Wasser = 0.81 wie für *Lycotriose* aus Tomatin.



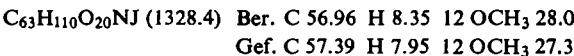
Biose-Fraktion: Diese kristallisierte aus Wasser/Methanol in langen Nadeln. Schmp. 216–218°, $[\alpha]_D^{25}: + 50^\circ$ (4 Min.) $\rightarrow + 30^\circ$ (17 Stdn.) in Wasser, $c = 1.0$. Nach zweimaligem Aufsteigenlassen in Butanol/Pyridin/Wasser je 24 Stdn. waren die R_F -Werte von denen der *Lycobiose* und *Sophorose* nicht verschieden. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 110°/0.001 Torr getrocknet. Red.-Äquivalent gef. 363.



Hydrolyse einer Probe zeigte im Papierchromatogramm nur wenig *Galaktose* neben *Glucose*. Die Debye-Scherrer-Diagramme waren von denen der *Lycobiose* verschieden. Die IR-Spektren mit denen der *Sophorose* sehr ähnlich und von denen der *Lycobiose* verschieden.

Abbau von *Permethyl-demissin*

Permethyl-demissin: 8 g *Demissin* wurden in 200 ccm DMF mit 50 ccm $\text{CH}_3\text{J} + 50$ g Ag_2O 50 Stdn. bei 20° methyliert. Nach dem Filtrieren wurde mit 35 ccm CH_3J und 35 g Ag_2O 30 Stdn. nachmethyliert. Wir erhielten 9.4 g *Permethyl-demissin-jodmethylat*.



9 g *Jodmethylat* wurden mit 200 ccm Methanol + 20 ccm Wasser mit 50 g Ag_2CO_3 10 Stdn. gerührt. Wir erhielten 7.2 g halogenfreie Verbindung.



Hydrolyse von Permethyl-demissin: 7.2 g *Permethyl-demissin* wurden in 250 ccm 5-proz. methanol. HCl 5.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Versetzen mit 40 ccm Wasser wurde i. Vak. bis auf 50 ccm abgedampft. Durch Verdünnen mit gleichem Vol. Wasser fiel das Aglykon amorph aus und wurde abzentrifugiert. Die währ. Zuckerlösung haben wir mit 300 ccm 1 n HCl 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die saure Hydrolysenlösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt; dadurch wurden *Tetramethylglucose* und *Trimethylxylose* weitgehend abgetrennt. Der Abdampfrückstand des Chloroformauszuges wog 3.9 g. Die ausgeschüttete währ. Lösung enthielt *4.6-Dimethyl-glucose* und *2.3.6-Trimethyl-galaktose*. Sie wurde mit Carboraffin filtriert, mit Amberlite IR-45 neutralisiert und eingedampft.

Rückstand 2.4 g. Durch Lösen in Methanol und Versetzen mit Essigester kristallisierten 400 mg *4.6-Dimethyl-D-glucose* vom Schmp. 161–162° aus. Die Mutterlauge wurde abgedampft und der Rückstand in Wasser auf eine Säule (3.6 × 21 cm) von Carboraffin-Celite 1:1 gegeben. Die Säule wurde mit 1000 ccm Wasser (im Filtrat kein Zucker nachweisbar), dann mit 2-proz. Alkohol gewaschen. Die Filtrate wurden in 100-ccm-Fraktionen aufgefangen. Fraktionen 1–4: zuckerfrei; Fraktionen 5–8: sehr wenig Monomethylzucker; Fraktionen 9–14: zuckerfrei; Fraktionen 17–27 enthielten 260 mg *4.6-Dimethyl-D-glucose*; Fraktionen 28–32 zuckerfrei; Fraktionen 33–42: 600 mg *2.3.6-Trimethyl-D-galaktose*.

Die 4,6-Dimethyl-D-glucose kristallisierte aus Methanol/Essigester in langen Nadeln vom Schmp. 162–163°. Misch-Schmp. mit 4,6-Dimethyl-D-glucose aus dem Tomatinabbau ohne Depression. $[\alpha]_D^{24}: +114^\circ$ (2 Min.) $\rightarrow +67^\circ$ (7.5 Stdn.) in Wasser, $c = 0.5$.



Das IR-Spektrum stimmte überein mit demjenigen von 4,6-Dimethyl-D-glucose aus Tomatin und dem eines authent. Vergleichspräparates.

Die rohe 2,3,6-Trimethyl-D-galaktose wurde bei 110–120° Badtemp. unter 0.001 Torr destilliert. Farbloses Öl, $n_D^{21} 1.4710$; $[\alpha]_D^{25}: +87^\circ$ (10 Min.) $\rightarrow +101^\circ$ (16 Stdn.) in Wasser, $c = 0.5$. Red.-Äquivalent gef. 230.



Der R_F -Wert in Butanol/Äthanol/Wasser stimmte überein mit dem von 2,3,6-Trimethyl-D-galaktose aus Tomatin. Die IR-Spektren der drei Präparate zeigten keine Unterschiede.

MUVAFFAK SEYHAN*) UND W. CONARD FERNELIUS

ÜBER EINIGE URANKOMPLEXE DER FORMAZYL- UND DER AZOMETHIN-REIHE

Aus dem Department of Chemistry der Pennsylvania State University,
University Park, Pa., USA

(Eingegangen am 26. November 1956)

Es wird die Darstellung dreier Urankomplexe der Formazyl- und der Azomethin-Reihe beschrieben. Die Konstitution der beiden Urankomplexe der Formazyl-Reihe wird ermittelt.

Formazylverbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{C}(=\text{N}-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}(o)$,

wobei R ein heterocyclischer Rest mit einem Stickstoffatom ist, in welchem das C-Atom der Formazan-Kette in o-Stellung zum Ringstickstoff steht, erwiesen sich zur Darstellung von Urankomplexen als besonders geeignet¹⁾. Das Uran betätigt dabei je nach der Natur des heterocyclischen Restes die Koordinationszahl fünf (a, c, e) oder sechs (b, d, e).

Bei zwei neuen Urankomplexen, die in alkoholischer Lösung aus 2,6-Bis-[N-phenyl-N'-(2-carboxy-phenyl)-formazyl-(C)]-4-methyl-pyridin (I) bzw. N-Phenyl-N'-(2-carboxy-phenyl)-C-[6-methyl-pyridyl-(2)]-formazan(III) und Uranylacetat mit größter Leichtigkeit erhalten wurden, stellte sich nach den Analysen-Resultaten heraus, daß bei den beiden Komplexverbindungen die Koordinationszahlen des Urans nicht gleich sind. Während in dem aus I erhaltenen Urankomplex II das Uran die Koordinationszahl fünf besitzt, betätigt es in dem aus der Verbindung III erhaltenen Urankomplex IV, durch Anlagerung von einem Formazylmolekül (Fo = III) am U-Atom, die Koordina-

*) Gast-Professor an der Pennsylvania State University für das Jahr 1956. Ständige Anschrift: Chemisches Institut der Universität Istanbul, Türkei.

¹⁾ a) M. SEYHAN, Chem. Ber. 87, 396 [1954]; b) Chem. Ber. 87, 1124 [1954]; c) Chem. Ber. 88, 212 [1955]; d) Chem. Ber. 88, 646 [1955]; e) M. SEYHAN und W. C. FERNELIUS, J. org. Chemistry 22, [1957], im Druck.