

## 1. Derivate der 3-Desoxy-*d*-glucose.

Desoxyzucker, 7. Mitteilung<sup>1)</sup>

von D. A. Prins.

(6. XI. 45.)

Im Bestreben neue Methoden zur Herstellung von Desoxyzuckern aufzufinden, wurde die Hydrierung des 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosids- $\langle 1,5 \rangle$  (V) durchgeführt. Obwohl die Untersuchung der entstandenen Produkte noch nicht abgeschlossen ist, werden die vorläufigen Resultate mitgeteilt, da die Arbeit aus äusseren Gründen abgebrochen werden musste.

Zur Herstellung von 2-Desoxyzuckern wurde bis heute fast ausnahmslos das bewährte Verfahren von *E. Fischer* verwendet<sup>2)</sup>. Obwohl diese Methode in den meisten Fällen zum Ziel führt<sup>3)</sup>, war es doch wünschenswert zu untersuchen, ob zur Synthese solcher 2-Desoxyzucker nicht auch andere Wege beschritten werden können, teils, weil die Ausbeuten beim *Fischer*'schen Verfahren ziemlich stark schwanken<sup>4)</sup>, teils auch, weil es in einzelnen Fällen ganz zu versagen scheint<sup>5)</sup>.

In den durch die Arbeiten von *Robertson* und *Griffith* u. a. besonders leicht zugänglich gewordenen 2,3-Anhydro-Derivaten der Allose (V)<sup>6) 7)</sup> glaubten wir nun aus folgenden Gründen ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von 2-Desoxyzuckern gefunden zu haben. Nach *Robertson* und *Griffith*<sup>6)</sup> wird 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V) durch Erwärmen mit NaOCH<sub>3</sub> zur Hauptsache in 4,6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-altrosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyl-

---

<sup>1)</sup> 6. Mitt. vgl. *C. A. Grob, D. A. Prins, Helv. 28, 840 (1945)*.

<sup>2)</sup> *E. Fischer, K. Zach, Sber. Preuss. Akad. 1913, 311; E. Fischer, B. 47, 196 (1914)*.

<sup>3)</sup> Sehr gute Ausbeuten wurden erzielt bei der Darstellung von Triacetyl-glucal [*E. Fischer, loc. cit.*; *P. A. Levene, A. L. Raymond, J. Biol. Chem. 90, 247 (1931); M. Gehrke, F. Obst, B. 64, 1724 (1931)*], Diacetyl-rhamnal [*M. Bergmann, H. Schotte, B. 54, 440, 1569 (1921); B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944)*] und Diacetyl-arabinal [*M. Gehrke, F. X. Aichner, B. 60, 918 (1927)*].

<sup>4)</sup> Mittlere Ausbeuten wurden erzielt bei der Darstellung von Diacetyl-glucal-3-methyläther [*P. A. Levene, A. L. Raymond, J. Biol. Chem., 88, 513 (1930)*], Triacetyl-galaketal [*P. A. Levene, R. S. Tipson, J. Biol. Chem. 93, 631 (1931)*], Acetyl-glucomethylal-3-methyläther [*E. B. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1332 (1944)*], Diacetyl-fucal [*B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1200 (1944)*], Diacetyl-xylal [*P. A. Levene, T. Mori, J. Biol. Chem. 83, 803 (1929); M. Gehrke, F. Obst, loc. cit.*]; eine schlechte Ausbeute bei der Darstellung von Diacetyl-digitoxoseen [*B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1203 (1944)*].

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. *C. A. Grob, D. A. Prins, Helv. 28, 840 (1945)*.

<sup>6)</sup> *G. J. Robertson, C. F. Griffith, Soc. 1935, 1193*.

<sup>7)</sup> *N. K. Richtmyer, C. S. Hudson, Am. Soc. 63, 1730 (1941)*.

äther (VI) übergeführt<sup>1)</sup>, während das isomere 2,3-Anhydromannosid-Derivat (II) bei analoger Behandlung den 3-Methyläther (III) liefert<sup>2)</sup>. Dieses unterschiedliche Verhalten deutet auf eine verschiedene Polarisation des Oxydringes in (II) und (V), deren Richtung durch den gebogenen Pfeil angedeutet ist. Falls bei der Hydrierung die Öffnung des Äthylenoxydringes im gleichen Sinne erfolgt, sollte aus (II) hauptsächlich ein 3-Desoxy-Derivat (I) und aus (V) ein 2-Desoxy-Derivat (IV) resultieren<sup>3)</sup>. In Wirklichkeit scheint sich der Oxydring in (V) dabei jedoch umgekehrt zu öffnen und nicht (IV), sondern (VIII) zu liefern.

Beim Schütteln von (V) in einer Wasserstoffatmosphäre mit Platin in Eisessig tritt auch bei 80° keine Hydrierung des Äthylenoxydringes ein. Es entsteht ein Gemisch der kryst. Hexahydrobenzyliden-Verbindung (VII) und des sirupösen 2,3-Anhydro- $\alpha$ -methyl-*d*-allosids- $\langle 1,5 \rangle$  (XIV), das sich durch Benzalierung wieder in (V) zurückverwandeln lässt. Bei der Druckhydrierung mit *Raney*-Nickel bei 100° hingegen wird der Äthylenoxydring relativ glatt geöffnet<sup>4)</sup>. Es entsteht ein Gemisch eines sirupösen Desoxy-methyl-hexosids und der Hexahydro-benzyliden-Verbindung (XII), die sich durch Verteilung zwischen Chloroform und Wasser leicht trennen lassen. Wie sich zeigen liess, liegen bestimmt nicht Derivate der 2-Desoxy-allose (IV) vor, sie werden daher unter Vorbehalt als solche der 3-Desoxy-glucose formuliert: das sirupöse, wasserlösliche Desoxy-hexosid als (VIII), und die Hexahydro-benzyliden-Verbindung als (XII). Dieselbe Hexahydro-benzyliden-Verbindung (XII) entsteht auch aus (VII) bei der Druckhydrierung mit *Raney*-Nickel; sie wurde durch ein kryst. Monotosylat (XIII) weiter charakterisiert.

(VIII) lieferte ein sirupöses Triacetat<sup>5)</sup>, gab aber bei der Benza-lierung ein vorzüglich krystallisierendes Benzyliden-Derivat (IX).

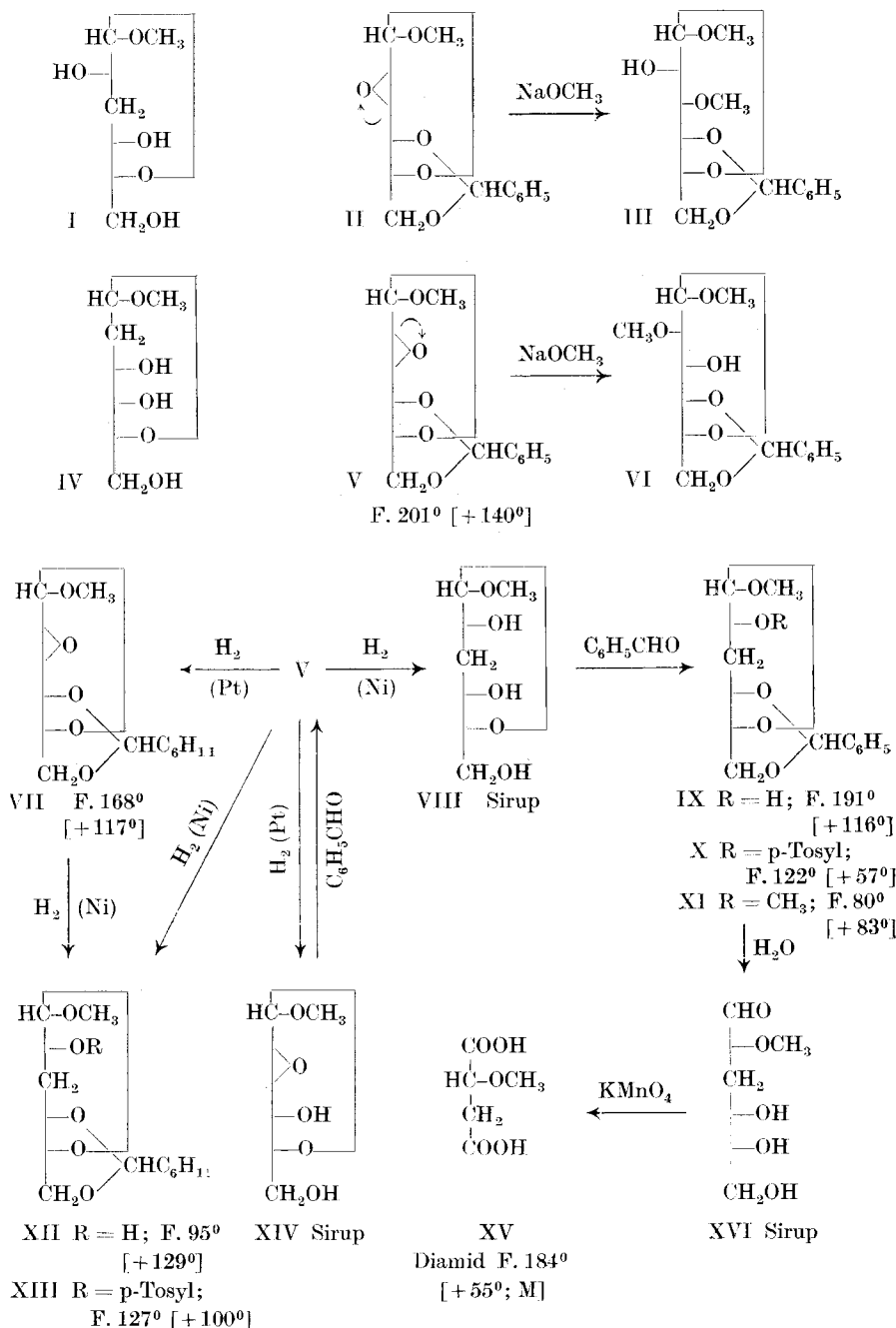
<sup>1)</sup> Dass die Polarisation des Oxydringes in (V) nicht ausschliesslich in der angegebenen Richtung erfolgt, geht aus der Isolierung von 4,6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (ca. 7%) (*Richtmyer* und *Hudson*, loc. cit.) sowie von 4,6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (*Grob* und *Prins*, loc. cit. Fussnote 3 auf S. 845) bei der Umsetzung von (V) mit KOH resp. NaOCH<sub>3</sub> hervor. Ähnliche Verhältnisse beobachteten *S. Peat* und *L. F. Wiggins*, Soc. **1938**, 1810 beim  $\beta$ -Isomeren von (V).

<sup>2)</sup> Bei dieser Reaktion konnten bei sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen nur etwas unverändertes (II) neben weiteren Mengen von (III) isoliert werden. Der gesuchte 4,6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther wurde nicht aufgefunden.

<sup>3)</sup> Nach den geltenden Ansichten über den Mechanismus der durch Metalle katalysierte Wasserstoffanlagerung an polarisierte Systeme (vgl. *H. Burton*, *C. K. Ingold*, Soc. **1929**, 2022) scheint es ausgeschlossen, dass am sauerstofftragenden C-Atom des aus einem Äthylenoxyd entstehenden Hydrierungsproduktes eine *Walden*'sche Umkehrung stattgefunden hat, so dass aus (V) die Bildung von (I) oder von einem 2-Desoxy-glucose-Derivat theoretisch nicht zu erwarten ist.

<sup>4)</sup> Diese Reaktion wurde im hiesigen Institut zuerst von Hrn. Dr. *C. A. Grob* ausgeführt.

<sup>5)</sup> Zuerst von Dr. *C. A. Grob* hergestellt.



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehungen für Na-Licht an; wo nicht anders angegeben, wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet; M = Methanol.

Dieses liess sich in ein ebenfalls kryst. Tosyl-Derivat (X) überführen, das sich mit NaJ in acetonischer Lösung beim Erhitzen auf 140° nicht umsetzte, was dafür spricht, dass die 6-ständige Hydroxylgruppe durch den Benzalrest und nicht durch die Tosylgruppe besetzt ist<sup>1)</sup>. (VIII) gibt keine *Keller-Kiliani*-Reaktion<sup>2)</sup>, die für 2-Desoxyzucker als typisch angesehen wird, und die Hydrolyse mit wässriger Mineralsäure verläuft bedeutend langsamer als bei 2-Desoxy-methylglykosiden<sup>3)</sup>. Weiter spricht das Resultat des folgenden Abbaus stark zugunsten der Formulierung von (VIII) als 3-Desoxy-glucose-Derivat. Das aus (VIII) erhaltene Benzyliden-Derivat (IX) wurde zum kryst. Methyläther (XI) methyliert. Dieser gab beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure (eventl. nach vorheriger reduktiver Entfernung des Benzalrestes) den reduzierenden Zucker (XVI), der beim Abbau mit wässrigem KMnO<sub>4</sub> *d*-Methoxy-bernsteinsäure (XV) lieferte, die als Diamid charakterisiert wurde. (IV) müsste auf analogem Wege in *l*-Methoxy-bernsteinsäure übergehen. Die Bildung von Methoxy-bernsteinsäure ist gleichzeitig ein sicherer Beweis dafür, dass in (IX) eine sekundäre, und nicht eine primäre Hydroxylgruppe in freier Form vorliegt.

Obwohl ein definitiver Beweis noch aussteht, sollen die beschriebenen Stoffe vorläufig als Derivate der 3-Desoxy-*d*-glucose bezeichnet werden. Über 3-Desoxyzucker ist sehr wenig bekannt. *Freudenberg* und *Brauns*<sup>4)</sup> stellten einen Stoff her, den sie als Diaceton-3-desoxy-*d*-glucose ansprachen. Nach der Bereitungsart aber könnte auch ein 3-Desoxy-*d*-galaktose-Derivat vorliegen; ausserdem ist nicht bewiesen, dass die Kohlenstoffkette noch normal ist, was auch für den in dieser Arbeit beschriebenen Zucker noch teilweise zutrifft.

Versuche, aus den Tosyl-Derivaten (X) und (XIII) die Tosyloxy-Gruppe mittels Pyridin oder Kollidin abzuspalten, verliefen negativ.

Der Verfasser dankt Hrn. Prof. T. Reichstein für seine Anregungen, sowie der CIBA A.G., Basel, für ein Studienstipendium.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Für alle spez. Drehungen wurde, sofern nicht anders erwähnt, Chloroform als Lösungsmittel benutzt.

<sup>1)</sup> Vgl. J. W. Oldham, J. K. Rutherford, Am. Soc. **54**, 366 (1932); D. J. Bell, Soc. **1934**, 1177; D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson, Soc. **1937**, 252; E. Seebeck, E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. **28**, 934 (1945).

<sup>2)</sup> C. C. Keller, B. deutsch. Pharm. Ges. **5**, 277 (1895); H. Kiliani, Arch. Pharm. **234**, 273 (1896); **251**, 567 (1913).

<sup>3)</sup> M. Bergmann, A. **443**, 223 (1925); M. Bergmann, St. Ludwig, A. **434**, 105 (1923); M. Bergmann, A. Miekely, B. **55**, 1390 (1922).

<sup>4)</sup> K. Freudenberg, F. Brauns, B. **55**, 3233 (1922).

3-Desoxy- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VIII) und sein Hexahydro-benzyliden-Derivat (XII) aus (V)<sup>1</sup>.

4 g frisch sublimiertes 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V)<sup>2</sup> vom Smp. 204° wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol suspendiert und nach Zugabe eines aus 4 g Raney-Legierung bereiteten Nickel-Katalysators während 16 Stunden bei 100–120° und 110–120 Atm. Wasserstoffdruck hydriert. Zur Aufarbeitung wurde die nach Toluol riechende, nunmehr homogene Flüssigkeit vom Katalysator abfiltriert und zur Trockne verdampft, wobei ein 2,9 g wiegender sirupöser Rückstand hinterblieb, der in Wasser aufgenommen und mit Chloroform extrahiert wurde. Die wässrige Lösung hinterliess beim Eindampfen einen farblosen, aus (VIII) bestehenden Sirup, der für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde. Die Chloroform-Lösung hinterliess nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verjagen des Lösungsmittels einen Sirup, der alsbald krystallisierte. Das chromatographisch gereinigte Produkt stellte das Hexahydro-benzyliden-Derivat (XII), Smp. 95°, dar, das mit dem aus (VII) erhaltenen identisch war (vgl. weiter unten). Sowohl (VIII) wie (XII) gaben nicht die für 2-Desoxyzucker als spezifisch geltende Keller-Kiliani'sche Reaktion.

Triacetat von (VIII). Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin lieferte (VIII) in quantitativer Ausbeute ein flüssiges Triacetat, Sdp.<sub>0,03 mm</sub> 110–112°,  $n_D^{16} = 1,4569$ ,  $[\alpha]_D^{14} = +123,4^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 1,556$ ).

2,3-Anhydro-4,6-hexahydrobenzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VII) und 2,3-Anhydro- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIV) aus (V).

2 g 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V) wurden in einem Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Dioxan, 20 cm<sup>3</sup> Methanol und 40 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und nach Zugabe von 200 mg Platin(IV)-oxydhydrat bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme betrug 680 cm<sup>3</sup> ( $\sim 4$  Mol H<sub>2</sub>). Zur Aufarbeitung wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde durch zweimaliges Abdampfen mit wenig Toluol völlig vom Eisessig befreit und das krystalline Rohprodukt aus Methanol umkrystallisiert. Es schied sich 950 mg (VII) in Nadeln vom Smp. 168° ab. Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{18} = +116,5 \pm 3^\circ$  ( $c = 1,58$ ). Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum während 2 Stunden bei 80° getrocknet.

3,899 mg Subst. gaben 8,872 mg CO<sub>2</sub> und 2,905 mg H<sub>2</sub>O  
 3,145 mg Subst. verbr. 3,695 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck)  
 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (270,32) Ber. C 62,20 H 8,20 —OCH<sub>3</sub> 11,48%  
 Gef. „ 62,10 „ 8,33 „ 12,15%

Die Mutterlaugen waren nicht zur Krystallisation zu bringen und bestanden zur Hauptsache aus (XIV), wie durch die Zurückverwandlung in (V) bewiesen wurde (s. weiter unten).

Ein ähnlicher Hydrierungsversuch, der bei 80° ausgeführt wurde, führte zu den gleichen Produkten (VII) und (XIV).

(VII) reagierte, in Pyridin gelöst, weder mit Acetanhydrid noch mit Tosylchlorid bei 20°; die Substanz besitzt somit keine freie Hydroxylgruppe.

<sup>1</sup>) Das 3-Desoxy- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VIII) sowie sein Triacetat wurden im hiesigen Institut zuerst von Hrn. Dr. C. A. Grob hergestellt, jedoch nicht näher untersucht. Das von Grob hergestellte Triacetat zeigte Sdp.<sub>0,04 mm</sub> 110° und folgende Analysenwerte:

3,880 mg Subst. gaben 7,327 mg CO<sub>2</sub> und 2,331 mg H<sub>2</sub>O.  
 3,071 mg Subst. verbr. 3,001 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck).  
 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (304,29) Ber. C 51,31 H 6,72 —OCH<sub>3</sub> 10,19%  
 Ber. „ 51,33 „ 6,63 „ 10,11%

<sup>2</sup>) N. K. Richtmyer, C. S. Hudson, Am. Soc. **63**, 1730 (1941).

3-Desoxy-4,6-hexahydro-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XII) aus (VII).

0,5 g 2,3-Anhydro-4,6-hexahydro-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VII) wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol mit einem Nickel-Katalysator bei 120 Atm. Wasserstoffdruck und einer Temperatur von 100—110° über Nacht hydriert. Die Aufarbeitung gab einen 410 mg wiegenden Sirup, der ganz ätherlöslich war und aus Äther-Pentan umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen bei ca. 90° und wurden, da ihre Reinigung durch Krystallisation mühsam und verlustreich war, chromatographiert, die Mutterlaugen ebenso. Das als Hauptprodukt erhaltene Hexahydro-Derivat (XII) fand sich in den Benzol-Petroläther-Fractionen (1:4 bis 1:1). Total wurden 320 mg aus Pentan umkrystallisiertes (XII) in Form farbloser Prismen vom Smp. 95° erhalten, die im Gemisch mit dem weiter oben beschriebenen Produkt aus (V) keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{13} = +129^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,49$ ). Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum während 2 Stunden bei 60° getrocknet.

3,691 mg Subst. gaben 8,343 mg CO<sub>2</sub> und 2,863 mg H<sub>2</sub>O  
 3,768 mg Subst. verbr. 4,166 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck)  
 C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (272,33) Ber. C 61,74 H 8,88 —OCH<sub>3</sub> 11,40%  
 Gef. „ 61,69 „ 8,68 „ 11,43%

Als Nebenprodukte wurden bei der Chromatographie noch zwei weitere Substanzen isoliert, die eine zeigte Smp. 128°, die andere Smp. 115°. Beide zeigten keine *Keller-Kiliani*-Reaktion. Ihre Menge war für eine weitere Untersuchung zu gering.

3-Desoxy-2-tosyl-4,6-hexahydro-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIII).

Das eben beschriebene Hexahydro-benzyliden-Derivat (XII) wurde in üblicher Weise mit Tosylchlorid und Pyridin bei Zimmertemperatur umgesetzt. Das Produkt (XIII) krystallisierte aus Äther-Pentan in Nadeln, die bei 126—128° unter Zersetzung schmolzen. Es wurde auch einmal eine bei 150—152° schmelzende Modifikation beobachtet, doch konnte diese nie wieder erhalten werden. Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{18} = +100^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 1,14$ ).

Zur Analyse wurde die Substanz im Hochvakuum während 2 Stunden bei 70° getrocknet.

3,700 mg Subst. gaben 8,077 mg CO<sub>2</sub> und 2,423 mg H<sub>2</sub>O  
 4,195 mg Subst. verbr. 1,881 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH (Pregl)  
 3,078 mg Subst. verbr. 2,229 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck)  
 C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>S (426,45) Ber. C 59,13 H 7,09 S 7,52 —OCH<sub>3</sub> 7,28%  
 Gef. „ 59,57 „ 7,33 „ 7,19 „ 7,49%

Das Tosylat (XIII) liess sich nach mehrstündigem Kochen mit Pyridin oder Kolidin fast quantitativ unverändert zurückgewinnen.

2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V) aus (XIV).

850 mg sirupöses 2,3-Anhydro- $\alpha$ -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIV) wurden mit 1 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid und 5 cm<sup>3</sup> frisch gereinigtem Benzaldehyd während 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde die Reaktionsmasse mit Wasser versetzt und das Gemisch nach den Angaben von *Sorkin* und *Reichstein*<sup>1)</sup> aufgearbeitet. Das Produkt erwies sich nach Smp. 202° und Mischschmelzpunkt als mit (V) identisch; Ausbeute 600 mg.

3-Desoxy-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IX) aus (VIII).

2,6 g 3-Desoxy- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VIII) (Rohprodukt), 3 g frisch geschmolzenes Zinkchlorid und 10 cm<sup>3</sup> gereinigter und frisch destillierter Benzaldehyd

<sup>1)</sup> *E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).*

wurden 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und mehrmals heftig durchgeschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt krystallin ausschied. Zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds wurde die Suspension zweimal mit Petroläther ausgeschüttelt und die verbleibende wässrige Phase darauf mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei ein krystalliner Rückstand hinterblieb. Dieser wurde aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert, wobei 2,3 g Nadeln vom Smp. 190—192° (nach Umwandlung ab 140°) erhalten wurden. Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{14} = +115,8^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 1,21$ ). Zur Analyse wurde die Substanz bei 0,01 mm Druck und 110—140° Blocktemperatur sublimiert; Smp. 191—192°.

3,666 mg Subst. gaben 8,473 mg CO<sub>2</sub> und 2,265 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266,28) Ber. C 63,14 H 6,81%

Gef. „ 63,07 „ 6,91%

### 3-Desoxy-2-tosyl-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid-(1,5) (X).

215 mg Benzyliden-Derivat (IX) wurden bei Zimmertemperatur in der üblichen Weise tosyliert und aufgearbeitet. Das Tosyl-Derivat (X) krystallisierte aus Äther-Pentan in Nadeln vom Smp. 122°. Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{19} = +57,1^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 1,26$ ). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,912 mg Substanz gaben 8,523 mg CO<sub>2</sub> und 2,065 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>S (420,40) Ber. C 59,99 H 5,75%

Gef. „ 59,46 „ 5,91%

Eine Probe dieses Tosylderivates reagierte nach einstündigem Erhitzen mit NaJ in Acetonlösung auf 140° nicht: das Ausgangsmaterial wurde fast quantitativ zurückgewonnen. Die Tosylgruppe haftet also nicht an C<sub>6</sub>. Mehrstündiges Kochen von (X) mit Pyridin oder Kollidin hatte auf die Substanz keinen Einfluss, sie wurde in jedem Fall fast quantitativ und unverändert zurückgewonnen (Mischprobe). Beim Verkothen mit 4-proz. methanolischer Kalilauge wurde (X) zu (IX) verseift (Mischprobe).

### 3-Desoxy-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid-(1,5)-2-methyläther (XI) aus (IX).

0,56 g des Benzyliden-Derivates (IX) wurden nach *Purdie*<sup>1)</sup> mit 4 g Ag<sub>2</sub>O<sup>2)</sup> und 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>J methyliert. Nach 4-stündigem Kochen wurde das überschüssige CH<sub>3</sub>J abdestilliert und der Rückstand nach kurzem Trocknen am Vakuum mit viel Äther ausgezogen. Die filtrierte Ätherlösung hinterliess nach dem Eindampfen einen Sirup, der mit wenig Äther verrieben krystallisierte. Nach Umkrystallisieren aus Äther-Pentan wurden 450 mg Prismen (XI) vom Smp. 79—80° erhalten. Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{14} = +82,5^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 1,47$ ). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 40° getrocknet; vor der Verbrennung wurde die Substanz im Vakuum noch kurz geschmolzen.

3,842 mg Subst. gaben 9,048 mg CO<sub>2</sub> und 2,486 mg H<sub>2</sub>O

4,010 mg Subst. verbr. 8,538 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Zeisel-Vieböck*)

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (280,31) Ber. C 64,27 H 7,19 —OCH<sub>3</sub> 22,14%

Gef. „ 64,27 „ 7,24 „ 22,02%

### Abbau von (XI) zu *d*(+)-Methoxy-bernsteinsäure (XV).

Hydrierung und Hydrolyse von (XI). 400 mg 3-Desoxy-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-glucosid-(1,5)-2-methyläther (XI) wurden in 6 cm<sup>3</sup> Methanol mit einem Nickel-Katalysator während 16 Stunden bei 100° und 95 Atm. Wasserstoffdruck hydriert. Die Aufarbeitung ergab einen 309 mg wiegenden Sirup, der in 10 cm<sup>3</sup> 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Die spez. Drehung nahm während

<sup>1)</sup> *T. Purdie, J. C. Irvine, Soc. 93, 1021 (1903).*

<sup>2)</sup> *B. Helferich, W. Klein, A. 450, 219 (1926).*

dieser Zeit von ca.  $+116^{\circ}$  auf ca.  $+30^{\circ}$  ab und blieb dann konstant. Sodann wurde mit frisch gefälltem  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert, über wenig Kohle filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aceton ausgezogen und lieferte 206 mg eines Sirups (XVI), der Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte.

Oxydation von (XVI) mit  $\text{KMnO}_4$ . Die Oxydation des eben erhaltenen Zuckersirups wurde unter genauer Einhaltung der Vorschrift von Shoppee und Reichstein<sup>1)</sup> durchgeführt. Verwendet wurden 765 mg  $\text{KMnO}_4$  (6 Atome O) in 15 cm<sup>3</sup> Wasser. Es wurden im vorliegenden Fall nur die nicht flüchtigen Säuren isoliert und diese mit Diazomethan verestert.

*d*(+)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid. Das aus der Oxydation erhaltene Estergemisch wurde im Molekularkolben bei 12 mm destilliert und die bei  $30\text{--}70^{\circ}$  übergegangene Fraktion (25 mg) mit 1 cm<sup>3</sup> bei  $0^{\circ}$  mit trockenem Ammoniak gesättigten Methanols versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde eingedampft und der Rückstand im Molekularkolben bei 0,01 mm und bis  $190^{\circ}$  Badtemperatur destilliert. Das Destillat lieferte beim Umkrystallisieren aus wenig Methanol 7 mg *d*(+)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid<sup>2)</sup> in kleinen Prismen vom Smp.  $183\text{--}184^{\circ}$ . Die spez. Drehung betrug:  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +54,7^{\circ} \pm 4^{\circ}$  ( $c = 0,548$  in Methanol).

5,532 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_{\text{D}}^{15} = +0,30^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum frisch sublimiert.

3,190 mg Subst. gaben 4,813 mg  $\text{CO}_2$  und 1,751 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$  (146,13) Ber. C 41,10 H 6,89%

Gef. „ 41,17 „ 6,14%

Die Mischprobe mit einer möglichst gleichen Menge *l*(-)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid schmolz bei  $176\text{--}178^{\circ}$ .

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolaboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

## 2. Über den Nachweis von Erdalkalimetallen im Zellgewebe der Pflanze

von R. Haller.

(7. XI. 45.)

Anlässlich einer Untersuchung über das Endosperm von Johannisbrotkernen (*Ceratonia siliqua*) versuchte ich die in demselben in reichlichem Masse enthaltenen Schleimsubstanzen durch eine spezifische Färbung kenntlich zu machen.

Unter vielen von mir mit geringem Erfolg angewendeten Farbstoffen habe ich nun im Natriumsalz der Alizarin-monosulfosäure, dem Alizarinrot SW oder Alizarin S eine Substanz gefunden, welche allerdings nicht die Schleimsubstanzen färbte, sondern eigenartigerweise

<sup>1)</sup> C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. **25**, 1611 (1942).

<sup>2)</sup> T. Purdie, G. W. Neave, Soc. **97**, 1519 (1910).

<sup>3)</sup> T. Purdie, W. Marshall, Soc. **59**, 470 (1891) fanden für das *d,l*-Diamid Smp.  $175^{\circ}$  (unkorr.).