

Durch Integration erhält man daraus die Zahl der Ketten pro Mol,

$$\int_{P=0}^{P=\infty} \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P \cdot dP = -\ln \alpha \quad (= 1/\bar{P})$$

für  $\alpha = 0,998$  in diesem Falle  $1/_{500}$ .

Wenn wir also auf 500 Molekeln Monomeres 1 Molekel Peroxyd oder Sulfinsäure als Katalyt zufügen, erwarten wir, dass alle Ketten noch gezündet werden. Die experimentelle Prüfung ergab, dass bei geringeren Konzentrationen als  $1/_{500}$  die Polymerisation erlahmt und keine Aushärtung mehr möglich ist.

Die unbekannte Verteilungsfunktion für unseren Methylmethacrylat-Polymer dürfte also ähnlich aussehen wie Fig. 4.

Wir finden, dass jede Kette eine Molekel des Katalysators braucht; der Katalyt wird nicht regeneriert, und es liegt somit keine echte Katalyse vor.

Technologisch erlaubt die Erzeugung von farblosem Plexiglas und anderer Vinylpolymerer bei Raumtemperatur aus der monomeren Flüssigkeit oder einem Monomer-Polymer-Teig mannigfache neue Anwendungen.

#### Zusammenfassung.

Durch die Auffindung der Fähigkeit der Sulfinsäuren zur Anregung der Polymerisation der Äthene bei erniedrigten Temperaturen lässt sich insbesondere die Blockpolymerisation zu Plexiglas bei Raumtemperatur gut durchführen.

Wir finden, dass Sulfinsäuren und Benzoylperoxyd nicht als echte Katalysatoren, sondern als Aktivatoren zu bezeichnen sind.

Die Zündung der Polymerisation durch Sulfinsäuren wird durch den Stabilisator Hydrochinon nicht inhibiert und startet unverzüglich.

*Gebrüder de Trey AG., Nürnbergstrasse 19, Zürich 10.*

#### 218. Synthese des 2-Desoxy-D-fucose-3-methyläthers und seine Identifizierung mit D-Diginose.

Desoxyzucker, 17. Mitteilung<sup>1)</sup>)

von Ch. Tamm und T. Reichstein.

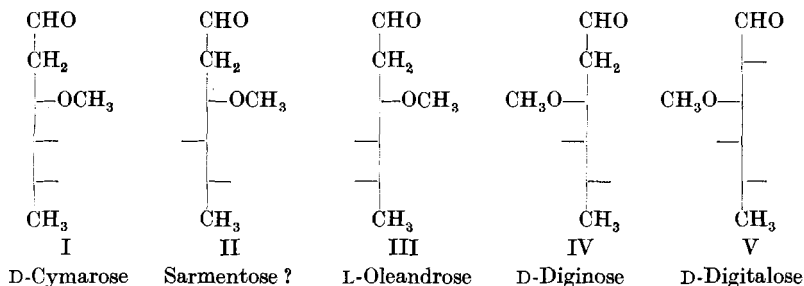
(28. VIII. 48.)

Durch Hydrolyse natürlicher stereoider Glykoside sind bisher vier isomere monomethylierte Desoxyzucker der Formel  $C_7H_{14}O_4$  isoliert worden. Es sind dies Cymarose, Sarmenose, Oleandrose und Diginose. Die Struktur und Konfiguration der Cymarose (I) ist durch

<sup>1)</sup> 16. Mitt. *M. Gut, D. A. Prins*, *Helv.* **30**, 1223 (1947).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diss. *Ch. Tamm*, die demnächst erscheint.

Abbau<sup>1)</sup> eindeutig aufgeklärt und durch Synthese<sup>2)</sup> bestätigt worden. Die drei andern Zucker sind bisher nur in so geringer Menge erhältlich gewesen, dass ein Abbau nicht durchgeführt werden konnte. Lediglich bei der Diginose (IV)<sup>3)</sup> konnte durch Permanganat-oxydation<sup>4)</sup> eindeutig gezeigt werden, dass die Methoxylgruppe sich am Kohlenstoffatom Nr. 3 befindet und nach links gerichtet ist. Da es theoretisch nur 4 Paare von raumisomeren 2-Desoxy-hexamethylosen geben kann, von denen sich ebensoviele 3-Methyläther ableiten, schien es am einfachsten, die Struktur durch Synthese zu beweisen.



So zeigte der synthetisch bereitete 2-Desoxy-D-glucomethylose-3-methyläther<sup>5)</sup> gleiche Eigenschaften, aber umgekehrte Drehung wie natürliche Oleandrose<sup>6)</sup>. Damit wurde höchstwahrscheinlich gemacht, dass der Oleandrose Formel III zukommt. Um eventuell auch die Sarmentose<sup>7)</sup> oder Diginose<sup>8)</sup> mit synthetischem Material vergleichen zu können, wurde in dieser Arbeit die Synthese des 2-Desoxy-D-fucose-3-methyläthers (IV), der konfiguratativ mit D-Lyxose übereinstimmt, durchgeführt.

Auf den ersten Blick schien es am einfachsten, IV aus Digitalose (V) nach der Glucal-Methode<sup>9)</sup> herzustellen. Digitalose kann am besten aus Digitalinum verum oder aus Emicymarin gewonnen werden, doch standen uns keine genügenden Mengen dieser Stoffe zur Verfügung. Eine Synthese, die in sehr schlechten Ausbeuten zu

<sup>1)</sup> F. Miceel, B. **63**, 347 (1930); R. C. Elderfield, J. Biol. Chem. **111**, 527 (1935).

<sup>2)</sup> D. A. Prins, Helv. **29**, 378 (1946).

<sup>3)</sup> Diginose war erstmals von C. W. Shoppee und T. Reichstein, Helv. **23**, 975 (1940), durch hydrolytische Spaltung von Diginin, einem von W. Karrer, Festschrift für E. C. Barell, Basel 1936, S. 238, aus Digitalis purpurea isolierten, herzwirksamen Nebenglykosid erhalten worden.

<sup>4)</sup> C. W. Shoppee und T. Reichstein, Helv. **25**, 1611 (1942).

<sup>5)</sup> E. Vischer, T. Reichstein, Helv. **27**, 1332 (1944).

<sup>6)</sup> G. Hesse, B. **70**, 2264 (1937); R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann, B. **71**, 1927 (1938); W. Neumann, B. **70**, 1547 (1937).

<sup>7)</sup> W. A. Jacobs, M. Heidelberger, J. Biol. Chem. **81**, 765 (1929); W. A. Jacobs, N. M. Bigelow, J. Biol. Chem. **96**, 355 (1932).

<sup>8)</sup> loc. cit.

<sup>9)</sup> E. Fischer, K. Zach, Ber. Preuss. Akad. **1913**, 311; E. Fischer, B. **47**, 196 (1914); weitere Literatur vgl. D. A. Prins, Helv. **29**, 1 (1946).

Digitalose führt, ist von *Reber* und *Reichstein*<sup>1)</sup>, eine etwas bessere von *Schmidt* und *Wernicke*<sup>2)</sup> beschrieben worden, doch ist auch sie wenig ergiebig. Daher wurde ein anderer Weg beschritten.

Als Ausgangsmaterial diente das bekannte D-Galaktal-⟨1,5⟩ (VI)<sup>3)4)</sup>, dessen Bereitung nach den Erfahrungen mit analogen Stoffen<sup>5)</sup> etwas verbessert wurde. Hydrolytische Spaltung mit 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° gab die bekannte 2-Desoxy-D-galaktose (VIII). Wir erhielten sie aus Alkohol-Aceton in Krystallen vom Smp. 104° und  $[\alpha]_D^{18} = +60^\circ$  ohne merkliche Mutarotation bis nach 4 Stunden. *Levene* und *Tipson*<sup>3)</sup> fanden einen Smp. von 100°, während *Isbell* und *Pigman*<sup>6)</sup> die krystallisierte  $\beta$ -Form mit einem Smp. von 120—122° und  $[\alpha]_D^{20} = +41^\circ \rightarrow +60,5^\circ$  (Endwert) beschrieben. Einstündiges Stehen des Zuckers mit 3-proz. methanolischer HCl bei 20° gab ein Gemisch der entsprechenden Methylglykoside, das wohl zur Hauptsache die zwei Pyranoside IX und X enthalten haben dürfte. Direkte Isolierung von Krystallen gelang sogar nach Vorliegen der reinen  $\alpha$ -Form IX nicht. Auch krystallisierte Acetate liessen sich nicht erhalten. Das rohe Gemisch wurde daher direkt mit Benzaldehyd und Zinkchlorid benzaliert, woraus sich durch direkte Krystallisation das vermutliche 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-2-desoxy-D-galaktosid-⟨1,5⟩ (XIII)<sup>7)</sup> isolieren liess. Eine weitere Menge XIII liess sich durch Chromatographie der Mutterlaugen gewinnen. Daneben wurde noch ein krystallisiertes Isomeres erhalten. Möglicherweise handelt es sich um die  $\beta$ -Verbindung XV, doch wurde der Stoff nicht weiter untersucht. Hydrierung von XIII mit *Raney*-Nickel unter Druck gab neben wenig der amorphen Hexahydroverbindung XXII das krystallisierte freie  $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-galaktosid-⟨1,5⟩ (IX)<sup>8)</sup>. XIII wurde ferner noch durch sein krystallines Tosylat XIV charakterisiert. Ein Versuch, direkt von VI ausgehend mit Methanol und HCl zum Gemisch von IX und X und weiter zu XIII zu gelangen, gab schlechtere Ausbeuten, daher wurde der oben beschriebene Weg über VIII beibehalten. Für die weitere Synthese wurde XIII mit CH<sub>3</sub>J und Ag<sub>2</sub>O zum krystallisierten Methyläther XII methyliert. Die Druckhydrierung von XII mit *Raney*-Nickel gab wieder ein Gemisch von wenig Hexahydroverbindung XI und viel  $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-galaktosid-

1) *F. Reber, T. Reichstein, Helv. 29, 343 (1946).*

2) *O. Th. Schmidt, E. Wernicke, A. 558, 70 (1947).*

3) *P. A. Levene, R. S. Tipson, J. Biol. Chem. 93, 633 (1931).*

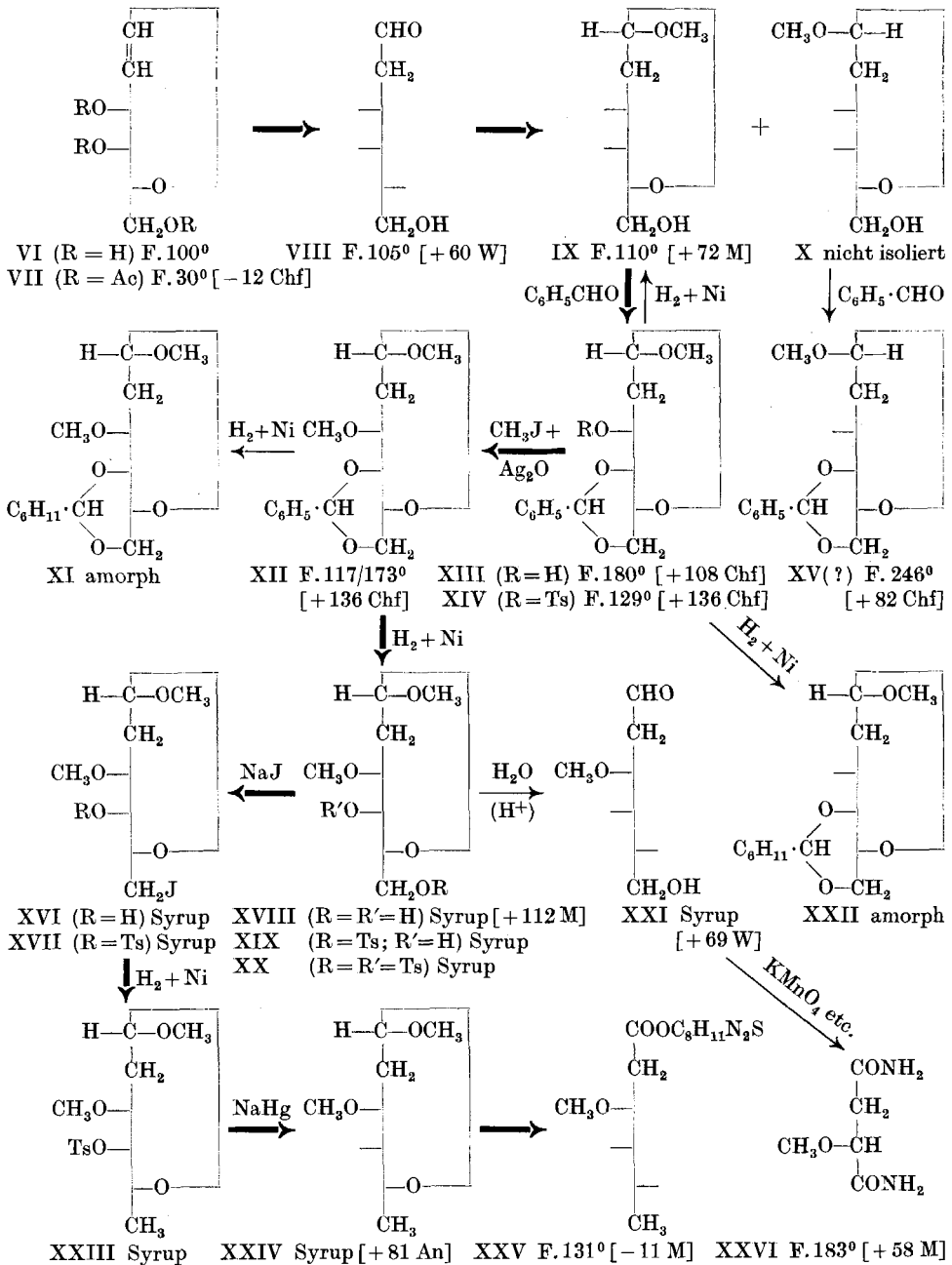
4) *C. Montigel, Diss. E.T.H. Zürich, 1940.*

5) *B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944).*

6) *H. S. Isbell, W. W. Pigman, J. Res. Nat. Bureau Standards 22, 397 (1939); C. 1939, II, 849; Chem. Abstr. 33, 4963 (1939).*

7) Die Formulierung dieses und der folgenden Stoffe als Pyranoside ist also nicht bewiesen.

8) Wir vermuten, dass es sich um die  $\alpha$ -Form handelt, da IX stärker positiv dreht als der freie Zucker VIII.



Der präparative Weg ist durch fette Pfeile markiert.

Ac =  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}-$ ; Ts =  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2-$ . Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: An = Aceton; Chf = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser.

⟨1,5⟩-3-methyläther (XVIII), die beide nur amorph erhalten wurden, sich aber durch Verteilung zwischen Chloroform und Wasser glatt trennen liessen. Zur Konstitutionsbestimmung wurde eine Probe von XVIII mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum freien Zucker XXI hydrolysiert. XXI wurde nur als Sirup erhalten, der *Fehling'sche* Lösung reduzierte und bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion eine grüne Färbung<sup>1)</sup> lieferte. Nach Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ <sup>2)</sup> liess sich D-Methoxy-bernsteinsäure als Diamid XXVI isolieren. Da dieser Stoff nur entstehen kann, wenn sich die Methoxylgruppe an C-3 befindet, so ist die Konstitution von XXI bewiesen. Es blieb jetzt nur noch die 6-ständige HO-Gruppe zu entfernen. Dies gelang analog wie bei der Synthese der Cymarose<sup>3)</sup>. XVIII wurde mit einem Überschuss von Tosylchlorid umgesetzt. Das amorphe Reaktionsprodukt dürfte zur Hauptsache aus dem Ditosylat XX bestanden haben. Es wurde mit NaJ in Aceton erwärmt, wobei sich nach 8-stündigem Erhitzen auf 80–90° etwa 85% der berechneten Menge Na-Tosylat abschied; die Umsetzung erfolgte also viel leichter als bei andern Galaktose-Derivaten<sup>4)</sup>. Das entstandene Rohprodukt XVII wurde katalytisch mit Wasserstoff, *Raney*-Nickel und NaOH in Methanol entjodet<sup>5)</sup> und das schwefelhaltige rohe XXIII mit Na-Amalgam nach *Freudenberg* und *Brauns*<sup>6)</sup> reduktiv detolysiert. Der entstandene  $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-fucosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (XXIV) wurde nach Destillation im Vakuum als dünnflüssiges, farbloses Öl erhalten.

Da die Ausbeute zu wünschen übrig liess, wurde noch versucht, die Entfernung der 6-ständigen HO-Gruppe in XVIII über das Monotosylat XIX und das Jodid XVI<sup>7)</sup> durchzuführen. Auch hier wurde XXIV mit ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten, doch war die Ausbeute merklich schlechter. Die Hydrolyse von XXIV mit 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 60° verlief sehr rasch und lieferte den freien 2-Desoxy-D-fucose-3-methyläther (IV). Er war, wie erwartet, leicht ätherlöslich, liess sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren, reduzierte *Fehlings'sche* Lösung und gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion eine blaue Färbung. Eine Krystallisation gelang auch nach Animpfen mit Diginose nicht. Dies dürfte daran liegen, dass nur wenig Material

<sup>1)</sup> Unter den von *J. v. Eww*, *T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 888 (1948), angegebenen Bedingungen.

<sup>2)</sup> Ausgeführt unter den von *C. W. Shoppee*, *T. Reichstein*, *Helv.* **25**, 1611 (1942), angegebenen Bedingungen.

<sup>3)</sup> *D. A. Prins*, *Helv.* **29**, 378 (1946).

<sup>4)</sup> *K. Freudenberg*, *K. Raschig*, *B.* **60**, 1633 (1927); *F. Reber*, *T. Reichstein*, *Helv.* **29**, 343 (1946).

<sup>5)</sup> In einem Fall wurde dabei ein krystallisiertes Nebenprodukt vom Smp. 127–128° erhalten, dessen Menge jedoch zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

<sup>6)</sup> *K. Freudenberg*, *F. Brauns*, *B.* **55**, 3238 (1922); *P. A. Levene*, *J. Compton*, *Am. Soc.* **57**, 2306 (1935).

<sup>7)</sup> Ein in geringer Menge entstandenes Nebenprodukt vom Smp. 83,5–85° liess sich chromatographisch abtrennen.

vorlag und dieses wegen der vielen nicht krystallisierbaren Zwischenstufen, die von XII aus durchlaufen werden mussten, vielleicht kleine Mengen von Verunreinigungen enthielt. Zur Charakterisierung wurde der Zucker mit Bromwasser zur entsprechenden Säure oxydiert und diese ins krystallisierte S-Benzyl-thiuroniumsalz<sup>1)</sup> übergeführt. Dieses erwies sich nach Drehung und Mischprobe als identisch mit dem entsprechenden Derivat der Diginose<sup>2)</sup> und eindeutig verschieden vom analogen Salz aus Sarmentose. Auch die Drehung des freien Zuckers IV stimmte sehr gut mit derjenigen von Diginose überein, während Sarmentose eine stark abweichende Drehung besitzt. An der Identität unseres synthetischen Zuckers mit Diginose ist daher nicht zu zweifeln. Wenn Sarmentose ebenfalls einen 3-Methyläther-Zucker mit gerader Kette darstellt, was nicht bewiesen ist, so muss sie somit Xylose-Konfiguration besitzen.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Substanzproben zur spez. Drehung wurden, wenn nicht anders vermerkt, 1–2 Stunden im Hochvakuum bei  $60-80^\circ$  getrocknet. „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde.

#### 3, 4, 6-Triacetyl-D-galaktal- $\langle 1,5 \rangle$ (VII).

Vereinfachte und verbesserte Vorschrift. 33 g  $\beta$ -Pentacetyl-D-galaktose- $\langle 1,5 \rangle$ , bereitet nach der Vorschrift von *C. Montigel*<sup>3)</sup>, wurden in 9,5 cm<sup>3</sup> Eisessig und 9,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid gelöst, bei  $0^\circ$  mit 67 cm<sup>3</sup> (=100 g) einer auf  $-5^\circ$  gekühlten 33-proz. HBr-Eisessiglösung versetzt und 2 Stunden bei  $20^\circ$  stehen gelassen. Die Acetobrom-D-galaktose wurde nicht isoliert, sondern direkt nach der von *Iselin* und *Reichstein*<sup>4)</sup> beschriebenen Methode mit verkupfertem Zn-Staub in Eisessig reduziert. Die entsprechende Aufarbeitung lieferte 19 g gelbliches Öl, das in einem speziellen weithalsigen Kragenkolben destilliert wurde. Die Hauptmenge destillierte bei einer Badtemperatur von  $105-115^\circ$  und 0,005 mm Druck. Bei  $135^\circ$  wurde die Destillation abgebrochen. Sie lieferte 13 g (=54%) farbloses, dickflüssiges 3,4,6-Triacetyl-D-galaktal- $\langle 1,5 \rangle$  (VII), das direkt für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde.

#### 2-Desoxy-D-galaktose (VIII).

9 g D-Galaktal- $\langle 1,5 \rangle$  (VI) vom Smp.  $90-92^\circ$  (aus VII mit Bariumhydroxyd in Methanol erhalten und aus Essigester krystallisiert) wurden in 90 cm<sup>3</sup> auf  $0^\circ$  gekühlter 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und 15 Stunden bei  $0^\circ$  stehen gelassen. Die saure Lösung wurde hierauf mit frisch gefälltem, neutralem BaCO<sub>3</sub> in der Wärme neutralisiert und durch ein mit BaCO<sub>3</sub> gedichtetes Filter abgenutscht. Die gelblich gefärbte, neutrale Lösung wurde im Vakuum stark eingengt, wodurch noch etwas Ba-Salze ausfielen, dann durch ein mit gewaschener Kohle gedichtetes Filter filtriert und die klare, farblose Lösung im Vakuum zum Sirup eingedampft. Der Rückstand (9,98 g) gab aus wenig absolutem Äthanol-Aceton (1:1) bei  $-8^\circ$  nach 3-tägigem Stehen unter Ausschluss von Feuchtigkeit hygroskopische, farblose, derbe Plättchen vom Smp.  $104-105^\circ$ , die nach weiterem 2-maligem Um-

<sup>1)</sup> *J. J. Donleavy*, Am. Soc. **58**, 1004 (1936).

<sup>2)</sup> *C. W. Shoppee*, *T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).

<sup>3)</sup> *C. Montigel*, Diss. E.T.H., Zürich 1940.

<sup>4)</sup> *B. Iselin*, *T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

krystallisieren aus absolutem Äthanol-Aceton bei 105–106° schmolzen<sup>1)</sup>2)<sup>3)</sup>.  $[\alpha]_D^{18} = +60,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 2,699$  in  $H_2O$ ); der Wert veränderte sich nach 5 Minuten und 4 Stunden nicht<sup>1)</sup>2)<sup>3)</sup>.

67,616 mg zu 2,5050 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +1,64^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Stunden im Hochvakuum bei 50° über  $P_2O_5$  getrocknet. 7,016 mg Subst. gaben 11,281 mg  $CO_2$  und 4,639 mg  $H_2O$  (Schweinchen) (O.A.)

$C_6H_{12}O_5$ (164,15)	Ber. C 43,90	H 7,37%
	Gef. „ 43,80	„ 7,40%

Der Zucker reduzierte Fehling'sche Lösung stark und gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion sofort eine olivgrüne Färbung.

2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-(IX) und 2-Desoxy- $\beta$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (X)  
aus VIII.

2,0 g 2-Desoxy-D-galaktose (VIII) vom Smp. 105–106° wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol, das 0,75% HCl-Gas enthielt, gelöst, eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf durch 3-stündiges Schütteln mit  $PbCO_3$  neutralisiert. Die Pb-Salze wurden abgenutscht und das farblose methanolische Filtrat nach Zusatz von einer Spur  $PbCO_3$  im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig warmem Methanol gelöst, filtriert und das klare Filtrat im Vakuum eingedampft. Nach dem Trocknen im Hochvakuum blieben 2,2 g farbloser Sirup zurück.  $[\alpha]_D^{18} = +1,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,882$  in Methanol).

19,003 mg zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,02^\circ \pm 0,02^\circ$

Das Produkt konnte auch nach Animpfen mit reinem IX nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es wurde darum direkt weiterverarbeitet.

2-Desoxy-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIII)  
aus Gemisch von IX und X.

2,10 g obiges amorphes Gemisch der 2-Desoxy-methyl-D-galaktoside- $\langle 1,5 \rangle$  (IX und X), im Hochvakuum vorgetrocknet, wurden mit 13 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Benzaldehyd und 2 g frisch geschmolzenem, fein pulverisiertem Zinkchlorid versetzt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur 18 Stunden geschüttelt. Das blassgelbe Reaktionsgemisch wurde mit 28 cm<sup>3</sup> Wasser und 7 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds 2-mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Aus dem Petroläther-Auszug schieden sich nach kurzer Zeit 270 mg Krystalle ab, die sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als XIII identifizieren liessen. Die Mutterlaugen wurden verworfen. Der Wasser-Methanol-Teil wurde sofort mit 22 cm<sup>3</sup> warmer 2-n.  $Na_2CO_3$ -Lösung versetzt. Das ausgefällte Zinkcarbonat wurde abgenutscht und mit Methanol mehrmals ausgekocht. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum bis zum Ausfallen von Krystallen eingengt, mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und die Auszüge mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Eindampfen im Vakuum lieferte 1,8 g farblosen Sirup, der sofort zu krystallisieren begann. Anreiben mit wenig Aceton-Äther (1:2) gab 1,05 g (= 33%) Krystalle vom Smp. 164–175°. Umkrystallisieren aus absolutem Äthanol und Aceton-Äther gab lange Nadeln vom Smp. 179–180°;  $[\alpha]_D^{18} = +108,4^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,854$  in Chloroform).

8,624 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,97^\circ \pm 0,03^\circ$

<sup>1)</sup> P. A. Levene, R. S. Tipson, J. Biol. Chem. **93**, 637 (1931) geben als Schmelzpunkt 100° an.

<sup>2)</sup> C. Montigel, loc. cit., gibt als Schmelzpunkt 108–112° an.

<sup>3)</sup> M. S. Isbell, W. W. Pigman, J. Res. Nat. Bur. Standards **22**, 397 (1939), (C. **1939**, II, 849) fanden für  $\beta$ -2-Desoxy-D-galaktose vom Smp. 120–121°,  $[\alpha]_D^{20} = +41^\circ$  (Anfangswert)  $\rightarrow +60,5^\circ$  (Endwert in Wasser).

Zur Analyse wurde 2 Stunden im Hochvakuum bei 65° getrocknet.

3,550 mg Subst. gaben 8,20 mg CO<sub>2</sub> und 2,18 mg H<sub>2</sub>O (Schweinchen) (*F. W.*)

3,710 mg Subst. gaben 8,589 mg CO<sub>2</sub> und 2,289 mg H<sub>2</sub>O (O.A.)

3,683 mg Subst. gaben 3,299 mg AgJ (*Zeisel*) (*F. W.*)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266,28) Ber. C 63,15 H 6,81 —OCH<sub>3</sub> 11,65%

Gef. „ 63,03 „ 6,87 „ 11,84%

„ 63,18 „ 6,91%

Die sirupösen Mutterlaugen (1,0 g) gaben bei der Chromatographie (siehe unten) noch etwas mehr desselben Stoffes.

2-Desoxy-4,6-benzal- $\beta$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XV) aus Gemisch von IX und X.

3,45 g amorphe Mutterlaugen von XIII (aus mehreren Versuchen vereinigt) wurden in wenig Benzol gelöst und über 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten je 300 cm<sup>3</sup> der folgenden Lösungsmittel.

Fraktion Nr.	Lösungsmittel	Eindampfdruckstand
1—4	Benzol	} Spuren Öl
5—6	Benzol-Äther (49:1)	
7—8	Benzol-Äther (9:1)	
9	Benzol-Äther (3:1)	
10—14	Benzol-Äther (1:1)	900 mg Sirup, daraus 315 mg Nadeln Smp. 179—180°
15—16	Benzol-Äther (1:1)	600 mg Sirup, daraus Krystalle Smp. 244—246°
17—20	Äther	Spuren Öl
21—22	Chloroform	470 mg gelbes Öl
23	Methanol-Chloroform (1:1)	750 mg farbloser Sirup

Die Fraktionen 10—14 (900 mg) gaben aus Aceton-Äther rasch 315 mg reines XIII in Nadeln vom Smp. 179—180°.

Der farblose Sirup aus den Fraktionen 15—16 (600 mg) krystallisierte aus Aceton-Äther nach 5 Tagen. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Äther gab feine Nadelchen vom Smp. 244—246° (Sintern bei 200°).  $[\alpha]_D^{18} = +82,50 \pm 4^0$  ( $c = 0,484$  in Chloroform).

4,891 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,40 \pm 0,02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum 1 Stunde bei 100° getrocknet.

3,459 mg Subst. gaben 8,02 mg CO<sub>2</sub> und 1,96 mg H<sub>2</sub>O (Schweinchen) (*F. W.*)

2,350 mg Subst. gaben 2,081 mg AgJ (*Zeisel*) (*F. W.*)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266,28) Ber. C 63,15 H 6,81 —OCH<sub>3</sub> 11,65%

Gef. „ 63,27 „ 6,36 „ 11,70%

Die Fraktionen 21 u. 22 lieferten ein gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

Die Fraktion 23 (750 mg) war ein farbloser Sirup, der sich grösstenteils in Wasser löste und zur Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial IX und X bestand. Nach nochmaliger Benzalierung konnte daraus eine weitere Menge reines XIII erhalten werden.



2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IX) und rohes 2-Desoxy-4,6-hexahydrobenzal- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid  $\langle 1,5 \rangle$  (XXII).

300 mg 2-Desoxy-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIII) vom Smp. 179–180° wurden mit 5 cm<sup>3</sup> reinstem Methanol und Raney-Nickel, das frisch aus 200 mg Ni-Al-Legierung bereitet wurde, im Rotierautoklaven unter 100 Atm. H<sub>2</sub> 24 Stunden bei 70° hydriert. Nach Erkalten wurde vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben 240 mg farbloser Sirup, der in 5 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und fünfmal mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Die mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Chloroform-Auszüge gaben nach Eindampfen im Vakuum 30 mg rohe Hexahydroverbindung, die verworfen wurde. Die wässrige Phase gab nach Eindampfen im Vakuum 210 mg farblosen Sirup. Nach längerem Stehen im Vakuum trat Krystallisation ein. Umkrystallisieren aus Methanol-Äther gab 80 mg (=40%) quadratische Plättchen vom Smp. 109–110°.  $[\alpha]_D^{18} = +71,80 \pm 2^\circ$  ( $c = 2,169$  in Methanol).

21,891 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +1,56^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei 110° Blocktemperatur im Röhrchen destilliert und 3 Tage im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° stehen gelassen.

3,687 mg Subst. gaben 6,38 mg CO<sub>2</sub> und 2,58 mg H<sub>2</sub>O (Schweinchen) (F. W.)

C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (178,18)	Ber. C 47,18	H 7,92%
	Gef. „ 47,22	„ 7,83%

2-Desoxy-3-tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIV).

50 mg 2-Desoxy-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XIII) vom Smp. 179–180°, 0,5 cm<sup>3</sup> absolutes Pyridin und 75 mg (=2 Mol.) reinstes Tosylchlorid wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit 48 Stunden bei 20° stehen gelassen, dann auf 0° gekühlt, tropfenweise mit 0,35 cm<sup>3</sup> 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (=1,5 Mol.) versetzt und 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Gemisch wurde im Vakuum bei 30° möglichst weitgehend eingedampft, der Rückstand mit etwa 2 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit H<sub>2</sub>O, 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge lieferten nach Eindampfen im Vakuum 90 mg Sirup, der sofort krystallisierte. Nach Verreiben mit wenig Äther-Petroläther, Abnutschen und Waschen wurden 50 mg feine Nadelchen erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther und Äther-Aceton bei 128–129° (Zersetzung) schmolzen.  $[\alpha]_D^{16} = +135,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,928$  in Chloroform).

9,375 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = +1,26^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum 3 Stunden bei 50° getrocknet.

3,610 mg Subst. gaben 7,94 mg CO<sub>2</sub> und 1,90 mg H<sub>2</sub>O (F. W.)

4,217 mg Subst. verbrauchten 1,021 cm<sup>3</sup> n/50 KJO<sub>3</sub> (S-Best. nach Bürger) (F. W.)

2,950 mg Subst. gaben 1,682 mg AgJ (Zeisel) (F. W.)

C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> S (420,46)	Ber. C 59,99	H 5,75	S 7,62	—OCH <sub>3</sub> 7,38%
	Gef. „ 60,02	„ 5,89	„ 7,76	„ 7,54%

2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IX) und 2-Desoxy- $\beta$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$  (X) aus D-Galaktal- $\langle 1,5 \rangle$  (VI).

300 mg D-Galaktal- $\langle 1,5 \rangle$  (VI) vom Smp. 90–92° wurden in 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol, das 3% HCl-Gas enthielt, gelöst und bei Zimmertemperatur 16 Stunden stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wurde durch zweistündiges Schütteln mit PbCO<sub>3</sub> neutralisiert, von den Pb-Salzen durch ein mit gewaschener Kohle gedichtetes Filter abgenutscht und das farblose Filtrat nach Zusatz von einer Spur PbCO<sub>3</sub> im Vakuum eingedampft. Der amorphe Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst und wiederum filtriert. Eindampfen im Vakuum gab 350 mg farblosen Sirup (=95%), der nicht krystalli-

sierte. Er war in Essigester unlöslich (im Gegensatz zu D-Galaktal-⟨1,5⟩ (VI)) und reduzierte *Fehling'sche* Lösung nicht.

Acetylierung. 80 mg des obigen, im Hochvakuum getrockneten Sirups wurden mit 0,5 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin und 0,3 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid (= 6 Mol.) 24 Stunden bei 38° unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung (ohne Waschen mit Säure) gab 120 mg Sirup, der nicht krystallisierte. Er wurde über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert; doch konnten keine Krystalle erhalten werden.

Benzalierung. Die mit 180 mg Sirup wie bei XIII durchgeführte Benzalierung und Aufarbeitung gab 40 mg (= 15%) 2-Desoxy-4,6-benzal-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩ (XIII) vom Smp. 178–180° (Mischprobe ebenso).

2-Desoxy-4,6-benzal-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩-3-methyläther  
(XII).

4,12 g 2-Desoxy-4,6-benzal-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩ (XIII) vom Smp. 179–180° wurden mit 90 g trockenem Methyljodid unter Ausschluss von Feuchtigkeit 6,5 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei insgesamt 3 g Ag<sub>2</sub>O (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorgetrocknet) in Portionen zugegeben wurden. Hierauf wurde das überschüssige Methyljodid abdestilliert, der Rückstand mit heissem Aceton ausgezogen, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der verbleibende, blassgelbe Sirup (5,10 g) gab nach Verreiben mit Äther, Abnutschen und Waschen mit wenig Äther 1,95 g grobe, quadratische Platten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther bei 116–117° schmolzen. Bei rascher Krystallisation wurden feine Nadelchen vom Smp. 172–173° erhalten.  $[\alpha]_D^{18} = +135,50 \pm 20$  (c = 4,162 in Chloroform).

41,695 mg Subst. zu 1,0018 cm<sup>2</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +5,640 \pm 0,020$

Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,833 mg Subst. gaben 9,01 mg CO<sub>2</sub> und 2,46 mg H<sub>2</sub>O (*F. W.*)

3,349 mg Subst. gaben 5,647 mg AgJ (*Zeisel*) (*F. W.*)

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. „ 64,15 „ 7,18 „ 22,29%

Die Mutterlaugen wurden zum Sirup eingedampft und, wie oben beschrieben, mit 45 g Methyljodid und 1,9 g Ag<sub>2</sub>O nachmethyliert, wobei weitere 365 mg Krystalle erhalten wurden. Die nunmehr verbleibenden Mutterlaugen (2,5 g) wurden in Benzol-Petroläther (1:1) gelöst und an 75 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die Fraktionen wurden mit je 250 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel eluiert. Die 5 mit Benzol-Petroläther (7:3) und die folgenden mit reinem Benzol eluierten Fraktionen gaben einen sirupösen Rückstand, aus dem noch weitere 60 mg krystallisierter Methyläther XII gewonnen wurden. Die Gesamtausbeute betrug hiemit 2,91 g (67%).

2-Desoxy-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (XVIII) und  
roher 2-Desoxy-4,6-hexahydrobenzal-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩-  
3-methyläther (XI).

780 mg 2-Desoxy-4,6-benzal-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (XII) vom Smp. 116–117°/172–173° wurden mit 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol und Raney-Nickel (frisch bereitet aus 400 mg Ni-Al-Legierung) im Rotierautoklaven 21 Stunden bei 80° und 110 Atm. H<sub>2</sub> hydriert. Nach Erkalten wurde vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben 530 mg farbloser Sirup, der noch Spuren kolloidales Nickel enthielt. Er wurde in 9 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und fünfmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge lieferten nach Eindampfen im Vakuum 40 mg (= 5%) farblosen Sirup, der nicht krystallisierte. Es dürfte sich um 2-Desoxy-4,6-hexahydrobenzal-α-methyl-D-galaktosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (XI) handeln. Der wässrige Teil wurde mit dem Waschwasser des Chloro-

formauszuges vereinigt, durch ein mit gewaschener Kohle gedichtetes Filter geklärt und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 480 mg (=90%) farbloser Sirup.  $[\alpha]_D^{18} = +112,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 2,086$  in Methanol).

21,057 mg Subst. zu  $1,0094 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $\alpha_D^{18} = +2,34^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei  $105-110^\circ$  Blocktemperatur im Röhrchen destilliert und 2 Tage im Hochvakuum bei  $20^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  stehen gelassen.

3,864 mg Subst. gaben 7,05 mg  $\text{CO}_2$  und 2,94 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (Schweinchen) (F. W.)

2,752 mg Subst. gaben 6,712 mg  $\text{AgJ}$  (Zeisel) (F. W.)

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$ (192,21)	Ber. C 49,99	H 8,39	$-\text{OCH}_3$ 32,30%
Gef. „ 49,92	„ 8,56	„	32,23%

### 2-Desoxy-D-galaktose-3-methyläther (XXI).

110 mg amorpher 2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid-(1,5)-3-methyläther (XVIII) wurden in  $4 \text{ cm}^3$  0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und 1 Stunde auf  $60^\circ$  erwärmt. Die spez. Drehung betrug nach 2 Minuten  $[\alpha]_D^{20} = \text{ca.} +120^\circ$ , nach 1 Stunde  $\text{ca.} +75^\circ$  und blieb dann konstant. Die Lösung wurde mit frisch gefälltem und neutral gewaschenem  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert und durch ein mit  $\text{BaCO}_3$  gedichtetes Filter abgenutscht, das Filtrat im Vakuum stark eingengt, von den restlichen ausgefallenen Ba-Salzen durch ein mit gewaschener Kohle gedichtetes Filter abfiltriert und das farblose Filtrat im Vakuum bei  $50^\circ$  eingedampft. Der verbliebene Sirup enthielt immer noch eine Spur Ba-Salze. Er wurde deshalb mit wenig warmem Aceton extrahiert und die filtrierte Lösung eingedampft. Der verbleibende farblose Zuckersirup wog 90 mg (=90%), reduzierte *Fehling'sche* Lösung in der Wärme stark und gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion eine olivgrüne Färbung. Zur Polarisation wurde 1 Stunde bei  $50^\circ$  getrocknet und einige Stunden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  stehen gelassen.  $[\alpha]_D^{17} = +69,1^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,514$  in Wasser nach 2 Minuten). Nach 16 Stunden hatte sich dieser Wert nicht verändert.

5,186 mg Subst. zu  $1,0094 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $\alpha_D^{17} = +0,35^\circ \pm 0,03^\circ$

Zur Analyse wurde 2 Tage im Hochvakuum bei  $20^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  stehen gelassen.

3,730 mg Subst. gaben 6,44 mg  $\text{CO}_2$  und 2,63 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (Schweinchen) (F. W.)

3,168 mg Subst. gaben 4,201 mg  $\text{AgJ}$  (Zeisel) (F. W.)

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$ (178,18)	Ber. C 47,18	H 7,92	$-\text{OCH}_3$ 17,42%
Gef. „ 47,12	„ 7,89	„	17,53%

### D-methoxy-bernsteinsäure-diamid (XXVI) aus XX.

200 mg 2-Desoxy-D-galaktose-3-methyläther (XXI) in  $5 \text{ cm}^3$  Wasser wurden unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  innert 1 Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 710 mg  $\text{KMnO}_4$  (entsprechend 6,1 Äquivalenten O) in  $15 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt und 26 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung der entfärbten Lösung erfolgte nach der Vorschrift von *Shopee* und *Reichstein*<sup>1)</sup>. Das erhaltene Gemisch der Na-Salze wurde mit 1-proz. methanolischer  $\text{HCl}$ , dann mit ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt, eingedampft und die ätherlöslichen Anteile entfernt. Die in Äther unlöslichen Anteile wurden weiter mit methanolischer  $\text{HCl}$  und Diazomethan behandelt und diese Operation ein drittes Mal wiederholt. Die eingedampften, ätherlöslichen Anteile (rohes Estergemisch) wurden im Molekularkolben bei 15 mm fraktioniert destilliert:

1. Fraktion: Badtemperatur  $30-45^\circ$
2. Fraktion: Badtemperatur  $45-55^\circ$  (Hauptmenge)
3. Fraktion: Badtemperatur  $55-80^\circ$

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

Jede der drei Fraktionen wurde mit 2 cm<sup>3</sup> Methanol, das bei 0° mit trockenem NH<sub>3</sub> gesättigt worden war, 3 Tage bei Zimmertemperatur verschlossen stehen gelassen. Nach Eindampfen und Verreiben mit Äther wurden von der 1. Fraktion Spuren Krystalle, von der 2. und 3. Fraktion zusammen 7 mg Krystalle vom Smp. 176–182° erhalten. Die 1. Fraktion und die Mutterlaugen der 2. und 3. Fraktion wurden zusammen im Hochvakuum sublimiert. Bei 0,03 mm und Badtemperatur bis 60° resultierte eine farblose Flüssigkeit, die nicht weiter untersucht wurde, bei 0,005 mm und Badtemperatur 130–170° ein Öl, das beim Verreiben mit Äther sofort weitere 10 mg Krystalle vom Smp. 168–183° lieferte. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Methanol-Äther gab feine Prismen, die bei 182–183° schmolzen.  $[\alpha]_D^{18} = +58,5^\circ \pm 6^\circ$  ( $c = 0,358$  in Methanol)<sup>1)</sup>.

3,619 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,21^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 1 Tag im Hochvakuum bei 20° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stehen gelassen.

3,098 mg Subst. gaben 4,66 mg CO<sub>2</sub> und 1,93 mg H<sub>2</sub>O (*F. W.*)

1,922 mg Subst. gaben 0,322 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 742 mm) (*F. W.*)

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (146,15) Ber. C 41,09 H 6,90 N 19,17%

Gef. „ 41,05 „ 6,97 „ 19,06%

Authentisches D-Methoxy-bernsteinsäure-diamid sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

## 2-Desoxy-4,6-ditosyl- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XX).

365 mg amorpher 2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVIII) (im Hochvakuum vorgetrocknet) in 3 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin wurden mit 930 mg (= 2,5 Mol.) Tosylchlorid versetzt (Wärmeentwicklung). Die gelbe Lösung wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit 48 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich reichlich Krystalle von Pyridin-Hydrochlorid abgeschieden. Es wurde auf 0° abgekühlt, tropfenweise unter Umschütteln mit 2,85 cm<sup>3</sup> 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (= 1,5 Mol.) versetzt und die homogene Mischung 3 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> Wasser wurde im Vakuum bei 20–25° eingedampft, die Pyridinreste im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit 4 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit H<sub>2</sub>O, 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 860 mg (= 90% berechnet auf reines Ditosylat) schwach gelber Sirup, der nicht krystallisierte und direkt weiterverarbeitet wurde.

## 2-Desoxy-4-tosyl-6-jod- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVII).

860 mg roher 2-Desoxy-4,6-ditosyl- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVIII) wurden in 7 cm<sup>3</sup> reinem Aceton gelöst und mit 660 mg Natriumjodid (= 2,5 Mol.) im evakuierten Einschlussrohr 8 Stunden auf 80–90° erhitzt. Bereits nach 15 Minuten begann die Abscheidung von Natriumtosylat-Blättchen. Nach Erkalten wurde vom abgeschiedenen Natriumtosylat abgenutscht und mit Aceton und Äther gut gewaschen. Die Krystalle wogen 290 mg (= 85%). Das braun gefärbte Filtrat wurde im Vakuum vollständig eingedampft, der Rückstand in Chloroform (mit 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen) aufgenommen, mit 2-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. 610 mg (= 77%) blassgelber Sirup. (Probe auf Jod positiv.)

<sup>1)</sup> C. W. Shoppee und T. Reichstein (l. c.) fanden für L-Methoxy-bernsteinsäure-diamid:  $[\alpha]_D^{18} = -57,2^\circ \pm 2^\circ$ ; R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, *Helv.* **29**, 371 (1946):  $[\alpha]_D^{21} = -55,8^\circ \pm 2^\circ$ .

2-Desoxy-4-tosyl- $\alpha$ -methyl-D-fucosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther  
(4-Tosyl- $\alpha$ -methyl-D-diginosid- $\langle 1,5 \rangle$ ) (XXIII).

1,32 g roher 2-Desoxy-4-tosyl-6-jod- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVII) wurden in 11 cm<sup>3</sup> absolutem Methanol gelöst und nach Zugabe von *Raney*-Nickel (aus 1 g Ni-Al-Legierung frisch bereitet) bei 18° und Atmosphärendruck hydriert. Während der Hydrierung wurden 10 cm<sup>3</sup> 0,43-n. methanolische Natronlauge (= 1,5 Mol.) in Portionen zugegeben<sup>1)</sup>. Nach Aufnahme von 62 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (ber. 70 cm<sup>3</sup>) kam die Hydrierung zum Stillstand. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, durch Einleiten von CO<sub>2</sub> neutralisiert und im Vakuum stark eingengt. Die wässrige Suspension wurde mit Chloroform (mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen) ausgeschüttelt, die Auszüge mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum lieferte 800 mg (= 83%) blassgelben Sirup. Die Probe auf Jod war negativ, auf Schwefel positiv. Der wässrige Teil der Chloroform-Extraktion wurde mit konz. HNO<sub>3</sub> angesäuert und gab mit AgNO<sub>3</sub> eine starke Fällung von AgJ.

Eine Probe des Sirups, die in Methanol gelöst war, gab nach einigen Tagen feine Nadelchen vom Smp. 127–128° (Zersetzung). Spätere Ansätze wurden geimpft, doch wurden sogar bei chromatographisch gereinigten Proben keine Krystalle mehr erhalten. Die isolierte Menge reichte für eine weitere Untersuchung nicht aus.

2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-fucosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther ( $\alpha$ -Methyl-D-diginosid- $\langle 1,5 \rangle$ ) (XXIV).

760 mg roher 4-Tosyl- $\alpha$ -methyl-D-fucosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XXIII) wurden in 22 cm<sup>3</sup> 90-proz. Methanol gelöst, 11 g frisch bereitetes 4-proz. Natriumamalgam zugegeben und 15 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde vom Quecksilber abdekantiert, mit 3 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit CO<sub>2</sub> neutralisiert. Nach Filtration wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde viermal mit je 5 cm<sup>3</sup> Aceton extrahiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der resultierende Sirup wurde in 2 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> Äther versetzt. Von der geringen pulverigen Fällung wurde nach 15 Minuten Stehen abfiltriert und eingedampft. Es wurden 280 mg blassgelber Sirup erhalten, der halogenfrei und schwefelfrei war. Er wurde im Molekularkolben destilliert.

1. Fraktion: 0,08 mm, 50–70° Badtemp.: 145 mg farbloser, dünnflüssiger, ätherlöslicher Sirup (= 37,5%).
2. Fraktion: 0,02 mm, 70–85° Badtemp.: 105 mg schwach gelber, schwer ätherlöslicher Sirup.

Zur Drehung wurde eine Probe der 1. Fraktion 1 Stunde im Hochvakuum bei 35° getrocknet.  $[\alpha]_D^{20} = +81,4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,585$  in Aceton).

15,996 mg zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = +1,29^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde bei 0,08 mm und 60–70° Blocktemperatur im Röhrchen destilliert und 3 Tage über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° stehen gelassen.

2,853 mg Subst. gaben 5,71 mg CO<sub>2</sub> und 2,30 mg H<sub>2</sub>O (Schweinchen) (*F. W.*)

C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (176,21)	Ber. C 54,53	H 9,15%
	Gef. „ 54,67	„ 9,02%

Die 2. Fraktion zeigte  $[\alpha]_D^{20} = 89,0^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,620$  in Aceton) und wurde nicht weiterverarbeitet.

<sup>1)</sup> Nach dem Verfahren von *F. C. Young* und *R. C. Elderfield*, *J. Org. Chem.* **7**, 247 (1942), in der Modifikation von *D. A. Prins*, *Helv.* **29**, 381 (1946).

Partielle Tosylierung von 2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVIII): 2-Desoxy-6-tosyl- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIX).

400 mg sirupöser 2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVIII) (im Hochvakuum gut getrocknet) wurden in 3 cm<sup>3</sup> reinstem Pyridin mit 600 mg reinstem Tosylchlorid (= 1,5 Mol.) versetzt. Die gelb gefärbte Lösung wurde 45 Stunden bei 20° unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Nach Zusatz von 4 Tropfen Wasser blieb die Lösung weitere 2 Stunden bei 20° stehen und wurde hierauf bei 40° im Vakuum zum dünnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Eiswasser versetzt und mit Chloroform gründlich ausgezogen. Die Auszüge wurden mit eisgekühlter 1-n. HCl, 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Eiswasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es blieben 680 mg (= 94% ber. auf reines Monotosylat) farbloser Sirup zurück. Eine Probe wurde über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert; doch konnten keine Krystalle erhalten werden.

2-Desoxy-6-jod- $\alpha$ -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVI).

610 mg rohes, amorphes Monotosylat (XIX) (im Hochvakuum getrocknet) wurden mit 600 mg Natriumjodid (= 2,5 Mol.) in 5 cm<sup>3</sup> reinem Aceton 8 Stunden auf 80° erhitzt. Bereits nach 15 Minuten begann die Abscheidung der charakteristischen Natriumtosylat-Blättchen. Sie wurden abfiltriert und mit wenig Aceton und Äther gewaschen (290 mg = 75%). Das rotbraun gefärbte Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit 2-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es wurden 360 mg (= 68%) rotbrauner Sirup erhalten, der eine schwach positive Reaktion auf Schwefel gab. 290 mg Sirup wurden in Benzol-Petroläther (1:2) gelöst und über 6 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Jede Fraktion wurde mit je 30 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel eluiert. Die mit Benzol-Petroläther (2:1) eluierten Fraktionen lieferten wenig lange Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther und Äther-Pentan bei 83,5–85° schmolzen.  $[\alpha]_D^{20} = +72,3^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,598$  in Chloroform). Der Stoff konnte nicht weiter untersucht werden. Erst die mit Benzol-Äther-Gemischen und reinem Äther eluierten Fraktionen lieferten die Hauptmenge als gelben Sirup, der nicht krystallisierte.

Bei den Versuchen, diesen Sirup mit Raney-Nickel katalytisch zu entjoden, wurde nur wenig Wasserstoff aufgenommen. Daher wurden diese Versuche abgebrochen.

2-Desoxy-D-fucose-3-methyläther (D-Diginose) (IV).

70 mg 2-Desoxy- $\alpha$ -methyl-D-fucosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XXIV), Sirup vom Sdp. 50–70° (0,08 mm), wurden mit 2 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 1 Stunde auf 60° erwärmt. Nach Erkalten wurde mit frisch gefälltem und neutral gewaschenem BaCO<sub>3</sub> neutralisiert, kurz auf 60° erwärmt und nach Erkalten durch ein mit BaCO<sub>3</sub> und anschliessend durch ein mit gewaschener Kohle gedichtetes Filter abgenutscht. Die farblose, klare Lösung wurde nach Zusatz von einer Spur BaCO<sub>3</sub> im Vakuum bei 30–40° eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand im Molekularkolben destilliert. Die Hauptmenge (0,02 mm, 55–70° Badtemperatur), ein farbloser Sirup, 58 mg (= 90%), krystallisierte nicht; Fehling'sche Lösung wurde in der Wärme reduziert; der Zucker gab eine blaue Keller-Kiliani-Reaktion und zeigte  $[\alpha]_D^{18} = +56,2^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,683$  in Wasser).

17,112 mg Subst. zu 2,5050 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,38^\circ \pm 0,04^\circ$

Krystallisierte Samentose zeigte nach Literatur<sup>1)</sup>  $[\alpha]_D = +15,8^\circ$  (in H<sub>2</sub>O), für krystallisierte Diginose<sup>2)</sup> wurde  $[\alpha]_D = +55^\circ$  (in H<sub>2</sub>O) gefunden.

<sup>1)</sup> W. A. Jacobs, N. M. Bigelow, J. Biol. Chem. **96**, 955 (1932).

<sup>2)</sup> C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. **25**, 1611 (1942).

S-Benzylthiuroniumsalz des 2-Desoxy-D-fuconsäure-3-methyläthers  
(D-Diginonsäure) (XXV).

50 mg sirupöser 2-Desoxy-D-fucose-3-methyläther wurden in 1 cm<sup>3</sup> Wasser mit 70 mg Brom nach der von *Shoppee* und *Reichstein* angegebenen Methode<sup>1)</sup> oxydiert. Der rohe 2-Desoxy-D-fuconsäure-lacton-3-methyläther destillierte im Molekularkolben bei 0,01 mm und 80–90° Badtemperatur als farbloses, ätherlösliches Öl und wog 35 mg. Er wurde mit 3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Bariumhydroxyd-Lösung in das sirupöse Bariumsalz übergeführt. Zur weiteren Verarbeitung erwies es sich als vorteilhaft, das Bariumsalz amorph auszufällen<sup>2)</sup>, was durch Verreiben mit wenig Aceton gelang. Das mit wenig Aceton gewaschene und im Vakuum getrocknete farblose Pulver (40 mg) wurde in wenig Methanol gelöst und mit 35 mg S-Benzylthiuroniumsulfat in bekannter Weise<sup>1)</sup> umgesetzt. Das resultierende Salz krystallisierte nach Befeuchten mit Aceton. Nach Abnutschen und Waschen mit wenig Aceton wurden 25 mg Blättchen erhalten, die nach Umkrystallisieren aus wenig Methanol-Aceton bei 130–131° schmolzen. Zur Drehung wurde 2 Stunden bei 35° getrocknet.  $[\alpha]_D^{19} = -10,8^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,887$  in Methanol).

8,954 mg Subst. zu 1,0094 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = -0,096^\circ \pm 0,03^\circ$

Zur Analyse wurde 14 Stunden im Hochvakuum bei 30° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

3,239 mg Subst. gaben 6,20 mg CO<sub>2</sub> und 2,05 mg H<sub>2</sub>O (Schweinchen) (*F. W.*)

C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S (344,42)	Ber. C 52,31	H 7,02%
	Gef. „ 52,24	„ 7,08%

Der Mischschmelzpunkt mit authentischem Salz der D-Diginonsäure vom Smp. 134–135° (Lit.<sup>3)</sup> 136° lag bei 129–131°, mit entsprechendem Salz der D-Sarmentonsäure vom Smp. 140–142° (Lit.<sup>3)</sup> 145° bei 126–134°.

Die spezifischen Drehungen  $[\alpha]_D$  betrugen für:

S-Benzylthiuroniumsalz der D-Diginonsäure =  $-9,2^\circ$ <sup>3)</sup>.

S-Benzylthiuroniumsalz der D-Sarmentonsäure =  $+6,5^\circ$ <sup>3)</sup>.

Die Mikroanalysen wurden teils im Laboratorium von *F. Weiser* Basel (*F. W.*), teils im mikroanalytischen Laboratorium der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (O. A.) ausgeführt.

### Zusammenfassung

2-Desoxy-D-fucose-3-methyläther wurde ausgehend von 2-Desoxy-D-galaktose synthetisiert und erwies sich als identisch mit Diginose.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

<sup>1)</sup> *C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. 23, 990 (1940).*

<sup>2)</sup> *Vgl. E. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1332 (1944).*

<sup>3)</sup> *C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. 25, 1611 (1942).*