

0.25 g (IV) wurden mit einer Mischung von 5 ccm EtOH und 7 ccm H₂O unter Rückfluss im Ölbad 3 Std. im Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung wurde bis auf ca. 5 ccm eingeeengt, man liess sie erkalten und die ausgeschiedene kristallinische Substanz wurde dann abgesaugt (0.19 g). Die letztere (Zers. Pkt. 188~190°, zeigte eine rote Färbung mit FeCl₃) ergab beim Behandeln mit BzCl und Pyridin schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 258°(u. Zers.), welche durch eine Mischprobe, sowie durch direkten Vergleich der IR-Spektren mit (III) identifiziert wurden.

Nitrieren von 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd (V) mit Benzoylnitrat—0.2 g (V) wurden auf 4 ccm CHCl₃ suspendiert, 0.3 ccm BzNO₃(ca. 1.65 Moläquiv.) zugegeben und unter öfterem Umschütteln 3 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit 4 ccm Äther verdünnt und mit Eis gekühlt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle (0.19 g) ergaben beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid schwachgelbe Nadeln vom schmp. 257°(u. Zers.), welche durch direkten Vergleich mit (III) identifiziert wurden.

Nitrierung von Chinolin-1-oxyd mittels Benzoylnitrat in Essigsäureanhydrid-Lösung—i) 1 g (I) wurde in 10 ccm Ac₂O gelöst, 1.5 ccm BzNO₃ zugesetzt und bei Zimmertemperatur 7 Tage stehengelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit H₂O zersetzt, unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand nach Zusatz von gesättigter NaHCO₃-Lösung mit CHCl₃ ausgezogen. Die CHCl₃-Lösung wurde nach dem Trocknen über Na₂SO₄ durch eine Al₂O₃-Säule wiederholt chromatographisch gereinigt und ergaben 70 mg 6-Nitrochinolin-1-oxyd vom Schmp. 221°.

ii) Eine Lösung von 1 g (I) in 10 ccm Ac₂O wurde mit 4 ccm BzNO₃ zugesetzt und 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich ca. 300 mg kristallinische Substanz ausschied. Die Mutterlauge ergab beim Zusatz von Äther noch 50 mg kristallinische Substanz. Beide wurden zusammen aus Dimethylformamid-EtOH umkristallisiert und ergaben gelbe Nadeln vom Schmp. 258°(u. Zers.), welche mit 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl (III) identifiziert wurden. C₁₆H₉O₇N₃—Ber. : C, 54.09; H, 2.55; N, 11.83. Gef. : C, 53.67; H, 2.69; N, 11.95.

Zusammenfassung

Die Nitrierung von Chinolin-1-oxyd mittels Benzoylnitrat wurde in der Weise verbessert und vereinfacht, dass man auf Chinolin-1-oxyd in Chloroform-Lösung zuerst Benzoylchlorid und dann Silbernitrat einwirken lässt. Beim analogen Behandeln von Chinolin-1-oxyd mit Acetylchlorid und Silbernitrat konnte man ausser dem 3- und 3,6-Dinitroderivat eine kleine Menge 6-Nitrochinolin-1-oxyd aber kein 1-Acetoxy-3,6-dinitrocarbostyryl isolieren. Das letztere konnte man jedoch beim Einwirken der überschüssigen Reagenzien auf 3-Nitrochinolin-1-oxyd erhalten. 3,6-Dinitrochinolin-1-oxyd ergab bei der Einwirkung von Benzoylnitrat 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl. Ein umgestalteter Mechanismus für die Reaktion wurde vorgeschlagen.

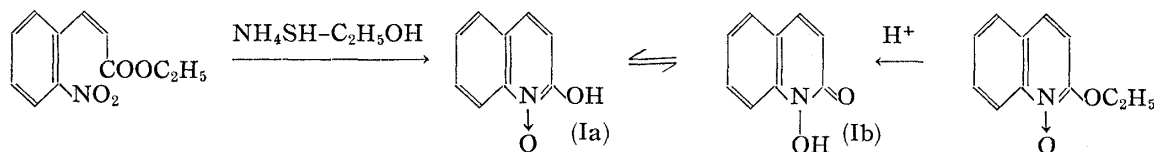
(Eingegangen am 12. September, 1958)

UDC 547.831.7.07

51. Chikara Kaneko : Über 2-Hydroxychinolin-1-oxyd.¹⁾

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Tokyo*)

2-Hydroxychinolin-1-oxyd (I) entsteht neben Carbostyryl in kleiner Menge bei der Reduktion von *o*-Nitrozimmtsäureäthylester mit Ammoniumsulfid in Äthanol-Lösung²⁾ und wurde durch die saurige Hydrolyse von 2-Äthoxychinolin-1-oxyd in besserer Aus-



* Hongo, Tokyo (金子主税).

- 1) CXXXII. Mitt. über "Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter." CXXXI. Mitt. : Dieses Bulletin, 7, 267(1959).
- 2) P. Friedländer, H. Ostermaier : Ber., 14, 1916(1881); 15, 332(1882).

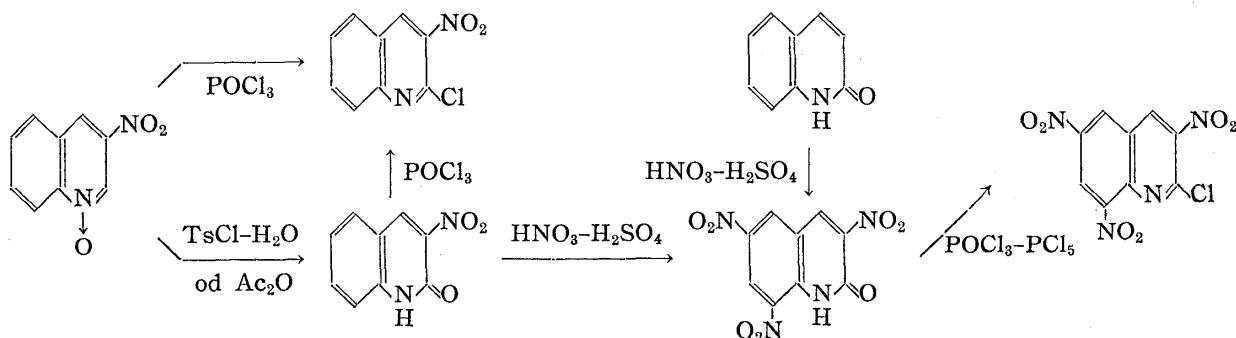
beute hergestellt.³⁾

Von den beiden tautomeren Formen von (I) haben Newbold, *et al.*⁴⁾ gezeigt, dass die UV-spektrographische Untersuchung in Äthanol-Lösung mit der Formel (Ib) übereinstimmt, wie beim 2-Hydroxypyridin-1-oxyd der Fall ist.⁵⁾ Über ihre chemische Eigenschaften ist jedoch noch kaum etwas bekannt.

Anlässlich der Untersuchung zur Konstitutionsermittlung von 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl,⁶⁾ einem Nitrierungsprodukt von Chinolin-1-oxides mittels Benzoylnitrat, habe ich einige Kontrollversuche mit dem 2-Hydroxychinolin-1-oxyd (I) ausgeführt.

I. Chlorierung von (I) mit Phosphoroxychlorid

Es wurde schon gezeigt, dass 3-Nitro-4-hydroxychinolin-1-oxyd beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in 2,4-Dichlor-3-nitrochinolin⁷⁾ übergeht. Ganz analog ergab (I) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in einem Rohr auf 150~155° 2,4-Dichlorchinolin. Dieses Ergebnis scheint jedoch der Tatsache zu widersprechen, dass 3,6-Dinitro-2-hydroxychinolin-1-oxyd bei der Reaktion mit Phosphoroxychlorid unter fast ähnlicher Bedingung nur 2-Chlor-3,6-dinitrochinolin ergibt.⁶⁾ Beim letzteren Fall spielt höchstwahrscheinlich die sterische Hinderung des Substituenten auf der 3-Stellung eine Rolle, weil 3-Nitro- bzw. 3-Bromchinolin-1-oxyd bei der analogen Reaktion mit Phosphoroxychlorid kein 4- sondern 2-Chlor-3-nitro- bzw. 2-Chlor-3-bromchinolin ergibt, obwohl die Reaktionstemperatur weit niedriger ist. Hierbei wurde bestätigt, dass 2-Chlor-3-bromchinolin, welches in 86-proz. Ausbeute erhalten wurde, von 3-Brom-4-chlorchinolin⁸⁾ aus 3-Brom-4-hydroxychinolin sicher verschieden ist. Die Konstitution des 2-Chlor-3-nitrochinolins wurde mit dem Präparat aus 3-Nitrocarbostyryl identifiziert. Das 3-Nitrocarbostyryl konnte man durch Behandlung von 3-Nitrochinolin-1-oxyd mit Tosylchlorid und Wasser oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid herstellen und ihre Konstitution durch Überführung in 2-Chlor-3,6,8-trinitrochinolin über 3,6,8-Trinitrocarbostyryl feststellen.



II. Nitrieren von (I) mit Salpetersäure

Durch Nitrieren von (I) mit Salpetersäure ($d=1.5$) in Eisessig bei Zimmertemperatur konnte man ein Dinitroprodukt (II) als schwachgelbe Nadeln vom Zers. Pkt. 207° erhalten. (II) ist löslich in Natriumbicarbonat-Lösung und färbt sich rötlich mit Eisenchlorid, wie es bei der Hydroxamsäure üblich ist. Durch Erhitzen von (II) mit Phosphoroxychlorid konnte man ein schwachgelbes prismatisches Dichlordinitrochinolin vom Schmp. 209~210°(III) erhalten, welches mit dem 2,4-Dichlor-6,8-dinitrochinolin⁹⁾ identifiziert wurde, sodass die Konstitution von (II) als 6,8-Dinitro-2-hydroxychinolin-1-oxyd festge-

3) G. T. Newbold, F. S. Spring : J. Chem. Soc., **1948**, 1864.

4) G. T. Newbold, K. G. Cunningham, F. S. Spring, J. Stark : *Ibid.*, **1949**, 2091.

5) E. Shaw : J. Am. Chem. Soc., **71**, 67(1949).

6) E. Ochiai, C. Kaneko : Dieses Bulletin, **7**, 191(1959).

7) E. Ochiai, H. Ogura : Yakugaku Zasshi, **72**, 768(1952).

8) B. Riegel, *et al.* : J. Am. Chem. Soc., **68**, 1229(1946).

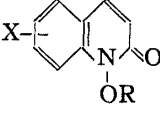
9) E. Ochiai, Masao Ishikawa : Proc. Imp. Acad.(Tokyo), **20**, 599(1944).

stellt wurde. Bei der Nitrierung von (I) wurde also die Nitrogruppe nach der *o*- und *p*-Stellung der Hydroxyaminogruppe abgelenkt. Dieses Ergebnis steht mit dem Ergebnis der Nitrierung von 2-Hydroxypyridin-1-oxyd im Einklang, bei welchem die Nitrogruppe zuerst auf 5- und dann auf 3-Stellung eintritt.¹⁰⁾

III. Acylierung von (I) und seinen Nitroderivaten

Die Acylierung von (I), (II) und 3,6-Dinitro-2-hydroxychinolin-1-oxyd⁶⁾ wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder durch Einwirkung von Acylchloriden in Pyridin-Lösung ausgeführt und die in Tabelle I gezeigten Acylderivate hergestellt. Ihre Konstitutionen wurden durch die IR-spektrographische Untersuchung, die bald veröffentlicht werden wird, als N-Acyloxycarbostyryl festgestellt.

TABELLE I.

		R			
		H	C ₆ H ₅ CO	CH ₃ CO	Tosyl
X	H	Nadeln (EtOH) Schmp. 189~190°	Prismen (Isopropyläther) Schmp. 129~131°	Leicht hydrolysierbar, lässt sich nicht reinigen	Prismen (EtOH) Schmp. 143~144°
	6,8-Dinitro	Schwachgelbe Nadelchen (AcOH) Zers. Pkt. 207°	Schwachgelbe Prismen (Aceton) Schmp. 233~235°	Farblose Nadeln (MeOH) Schmp. 189~191°	Nadelchen (EtOH) Schmp. 183~185° (u. Zers.)
	3,6-Dinitro	Schwachgelbe Nadelchen (H ₂ O), Zers. Pkt. 198~200°	Schwachgelbe Nadelchen (MeOH-Me ₂ NCHO) Schmp. 258° (u. Zers.)	Schwachgelbe kleine Prismen (MeOH-Aceton) Schmp. 213~215° (u. Zers.)	Schwachgelbe Nadelchen (EtOH) Schmp. 205~207°

Hierbei wurde bemerkt, dass 1-Benzoyloxycarbostyryl gegen die Einwirkung von Benzoylnitrat in Chloroform-Lösung indifferent bleibt, während Carbostyryl dabei 6-Nitrocarbostyryl ergibt.

Ferner wurde auch bemerkt, dass das Tosylat von 2-Hydroxychinolin-1-oxyd bei der katalytischen Reduktion mit Pd-Kohle in Äthanol-Lösung 2 Mol Wasserstoff ziemlich leicht aufnimmt und in 3,4-Dihydrocarbostyryl übergeht. Die frühere Bemerkung, dass die Hydroxybenzoylgruppe des 1-Benzoyloxy-3,6-dinitrocarbostyryls der katalytischen Reduktion mit Pd-Kohle selbst in Eisessig-Essigsäureanhydrid widersteht und, dass die 3,4-Doppelbindung auch nicht gesättigt wurde, stimmt mit dem obigen Ergebnis nicht überein. Dieser Widerspruch beruht höchstwahrscheinlich auf dem polaren Effekt der beiden entstandenen Acetamidgruppen.

Diese Arbeit wurde unter der gütigen Leitung von Herrn Prof. E. Ochiai durchgeführt, wofür ich mich zu grossem Dank verpflichtet fühle.

Experimentell.

Chlorierung von 2-Hydroxychinolin-1-oxyd (I) mit Phosphoroxchlorid—0.1 g (I) wurde mit überschüssigem POCl₃ in einem Rohr 3 Std. auf 150~155° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Abdestillieren von POCl₃ auf Eis gegossen, mit NaHCO₃ alkalisch gemacht und mit CHCl₃ ausgezogen. Der CHCl₃-Auszug wurde nach dem Trocknen über Na₂SO₄ eingedampft und der kristallinische Rückstand aus wässerhaltigem EtOH umkristallisiert. Schmp. 65~66°. Eine Mischprobe mit 2,4-Dichlorchinolin schmolz bei 65~66°.

Chlorierung von 3-Nitrochinolin-1-oxyd mit POCl₃—100 mg 3-Nitrochinolin-1-oxyd wurden mit überschüssigem POCl₃ 5 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, im Vakuum eingeeengt, und ganz analog wie bei der Chlorierung von (I) aufgearbeitet. Der CHCl₃-Extrakt ergab beim Umkristallisieren aus EtOH 80 mg Nadeln vom Schmp. 117~119°. C₉H₅O₂N₂Cl—Ber.: C, 51.89; H, 2.44; N, 12.98. Gef.: C, 51.79; H, 2.39; N, 13.42. Eine Mischprobe mit 3-Nitro-2-chlorchinolin aus 3-Nitrocarbostyryl schmolz bei 117~119°.

3-Nitrocarbostyryl—i) Darstellung mit Tosylchlorid: 300 mg 3-Nitrochinolin-1-oxyd wurden in 30 ccm CHCl₃ gelöst, hierauf wurden 400 mg Tosylchlorid (ca. 1.25 Moläq.) und dann 60 mg H₂O

10) H. J. den Hertog, *et al.*: *Rec. trav. chim.*, **75**, 257(1956).

zugesetzt und unter Rückfluss und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich gelbe Kristalle ausschieden. Nach dem Erkalten wurden sie abgesaugt und mit EtOH gewaschen (130 mg, Schmp. 257~260°). Die Mutterlauge wurde mit NaHCO₃ alkalisch gemacht, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, die CHCl₃-Schicht nach dem Trocknen über Na₂SO₄ eingedampft und der Rückstand mit obigen Kristallen zusammen aus AcOH umkristallisiert (120 mg). Die gesamten kristallinen Substanzen wurden zusammen (250 mg) aus AcOH umkristallisiert. Schwachgelbe Nadeln, Schmp. 259~260°. C₉H₆O₃N₂—Ber.: C, 56.84; H, 3.18. Gef.: C, 57.04; H, 3.17.

ii) Darstellung mit Ac₂O: 550 mg 3-Nitrochinolin-1-oxyd wurden mit 8 ccm Ac₂O unter Rückfluss 6 Std. im Sieden gehalten, wobei die Ausscheidung von Kristallen an der Wand bemerkbar war. Nach dem bei Zimmertemperatur über Nacht Stehenlassen wurde die ausgeschiedene kristalline Substanz abgesaugt (320 mg, Schmp. 258~260°) und aus AcOH umkristallisiert. 200 mg schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 259~260°. C₉H₆O₃N₂—Ber.: C, 56.84; H, 3.18. Gef.: C, 56.92; H, 3.18. Eine Mischprobe mit dem Präparat aus (i) schmolz bei 259~260°.

iii) Überführung in 2-Chlor-3,6,8-trinitrochinolin: 50 mg vom oben erhaltenen Präparat wurden in 1 ccm H₂SO₄ gelöst, mit 0.2 ccm HNO₃(d=1.5) zugesetzt und 4 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung mit 10 ccm Eiswasser versetzt und der ausgeschiedene körnige Niederschlag aus EtOH dreimal umkristallisiert. Feine Nadeln vom Zers. Pkt. 183~185°. Die letzteren wurden durch Erhitzen mit POCl₃ und PCl₅ in einem Rohr auf 160° chloriert und nach üblicher Aufarbeitung das Produkt aus Benzol umkristallisiert. Nadeln, Schmp. 185~187°. C₉H₃O₆N₄Cl—Ber.: N, 18.06. Gef.: N, 18.76. Eine Mischprobe mit dem 2-Chlor-3,6,8-trinitrochinolin aus Carbostyryl schmolz bei 185~187°.

Chlorierung von 3-Bromchinolin-1-oxyd—1 g Probe wurde mit überschüssigen POCl₃ 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt und analoger Weise aufgearbeitet. 0.93 g Rohprodukt ergab beim umkristallisieren aus Äther Nadeln vom Schmp. 96~98°, welche von der Beschreibung⁹⁾ von 4-Chlor-3-Bromchinolin vom Schmp. 68~68.5° deutlich verschieden sind. C₉H₅NBrCl—Ber.: C, 44.56; H, 2.07; N, 5.77. Gef.: C, 45.04; H, 2.00; N, 5.49.

Nitrieren von (I) mit Salpetersäure—161 mg (I) wurden in 5 ccm AcOH gelöst, unter Eiskühlung 0.2 ccm HNO₃(d=1.5) zugesetzt und 1 Tag bei Zimmertemperatur stengelassen. Die hierbei ausgeschiedenen schwachgelben Prismen wurden abgesaugt (80 mg, Zers. Pkt. 203~205°). Die Mutterlauge ergab beim Zusatz von Eiswasser 90 mg Niederschlag, welcher aus Eisessig umkristallisiert 60 mg schwachbraune Prismen vom Zers. Pkt. 207° bildete. Die beiden kristallinen Substanzen wurden zusammen aus Eisessig umkristallisiert. Zers. Pkt. 207°. C₉H₅O₆N₃—Ber.: C, 43.03; H, 2.01; N, 16.73. Gef.: C, 42.88; H, 2.09; N, 16.29. 80 mg der letzteren wurden mit überschüssigem POCl₃ in einem Rohr 3 Std. auf 150~155° erhitzt, im Vakuum eingengt, mit Eiswasser zersetzt und mit CHCl₃ ausgezogen. Der CHCl₃-Extrakt ergab beim umkristallisieren aus Aceton schwachgelbe Prismen vom Schmp. 209~210°. C₉H₃O₄N₃Cl₂—Ber.: C, 37.50; H, 1.04; N, 14.53. Gef.: C, 38.10; H, 1.16; N, 14.45. Eine Mischprobe mit 2,4-Dichlor-6,8-dinitrochinolin schmolz bei 209~210°.

Acylieren von (I) und seinen Nitroderivaten—Zum Acetylieren wurde die Probe mit Ac₂O auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Benzoylieren oder Tosylieren wurde die Probe in Pyridin gelöst, 1.5~2 Mol BzCl oder Tosylchlorid zugesetzt und bei Zimmertemperatur stengelassen.

1-Benzoyloxycarbostyryl: C₁₆H₁₁O₃N—Ber.: C, 72.44; H, 4.18; N, 5.28. Gef.: C, 72.29; H, 4.26; N, 5.29.

1-Tosyloxycarbostyryl: C₁₆H₁₃O₄NS—Ber.: C, 60.95; H, 4.16; N, 4.44. Gef.: C, 60.96; H, 4.06; N, 3.99.

1-Benzoyloxy-6,8-dinitrocarbostyryl: C₁₆H₉O₇N₃—Ber.: C, 54.09; H, 2.55; N, 11.83. Gef.: C, 54.19; H, 2.57; N, 11.82.

1-Acetyloxy-6,8-dinitrocarbostyryl: C₁₁H₇O₇N₃—Ber.: C, 45.06; H, 2.41; N, 14.33. Gef.: C, 45.00; H, 2.42; N, 14.47.

1-Tosyloxy-6,8-dinitrocarbostyryl: C₁₆H₁₁O₈N₃S—Ber.: C, 47.42; H, 2.74; N, 10.37. Gef.: C, 47.65; H, 2.82; N, 9.78.

1-Tosyloxy-3,6-dinitrocarbostyryl: C₁₆H₁₁O₈N₃S—Ber.: C, 47.42; H, 2.74; N, 10.37. Gef.: C, 47.60; H, 3.12; N, 10.16.

Nitrierung von 1-Benzoyloxycarbostyryl mit Benzoylnitrat—0.3 g Probe wurde in ca. 10 ccm CHCl₃ gelöst, 0.4 ccm Benzoylnitrat zugesetzt und 3 Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. 0.27 g Ausgangsmaterial wurden regeneriert.

Nitrierung von Carbostyryl mit Benzoylnitrat—500 mg Carbostyryl wurden in wenig Dioxan gelöst, 0.7 ccm Benzoylnitrat zugesetzt und 1 Tag bei Zimmertemperatur stengelassen. Die Reaktionsmischung wurde unter Zusatz von wenig H₂O unter vermindertem Druck eingengt, nochmals mit wenig Wasser zugesetzt und die ausgeschiedene kristalline Substanz aus EtOH umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 276°. Eine Mischprobe mit 6-Nitrocarbostyryl schmolz bei 276°.

6-Nitrocarbostyryl—80 mg 6-Nitrochinolin-1-oxyd wurden in 5 ccm Ac₂O gelöst, im Ölbad unter Rückfluss 4 Std. auf 140~150° erhitzt, nach Zusatz von wenig MeOH im Vacuum eingengt und

die ausgeschiedenen Kristalle aus EtOH umkristallisiert. 48 mg Nadeln, Schmp. 276°. $C_9H_6O_3N_2$ —Ber.: C, 56.84; H, 3.18; N, 14.73. Gef.: C, 56.56; H, 3.04; N, 14.74.

Katalytische Reduktion des Tosylates von (I)—50 mg Probe wurden in einer EtOH-Lösung mit Pd-Kohle (aus 50 mg aktiver Kohle und 6 ccm 1% $PdCl_2$ bereitet) katalytisch reduziert, wobei nach 1 Std. ca. 9 ccm H_2 aufgenommen wurden. Die Reaktionsmischung wurde vom Katalysator abfiltriert, eingengt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Kristalle (28 mg, Schmp. 155~158°) aus Aceton umkristallisiert. Körniges Kristall vom Schmp. 160~162°. IR: $\nu_{C=O}$ 6.0 (in Nujol). C_9H_9ON —Ber.: C, 73.45; H, 6.16; N, 9.52. Gef.: C, 73.11; H, 5.89; N, 9.53.

Zusammenfassung

Bei der Chlorierung von 2-Hydroxychinolin-1-oxyd mit Phosphoroxchlorid wurde 2,4-Dichlorchinolin erhalten. 2-Hydroxychinolin-1-oxyd ergab beim Nitrieren mit Salpetersäure in Eisessig-Lösung das 6,8-Dinitroderivat. Das Acetyl-, Benzoyl- und Tosyl-derivate von 2-Hydroxychinolin-1-oxyd und seiner 6,8- und 3,6-Dinitroderivate wurden hergestellt. Ihre Konstitutionen wurden durch die IR-spektrographische Untersuchung als die 1-Acyloxycarbostyryl-Derivate festgestellt. 1-Benzoyloxycarbostyryl widersteht der Einwirkung von Benzoylnitrat, während Carbostyryl dabei 6-Nitroderivat ergibt. Die katalytische Reduktion des Tosylates von 2-Hydroxychinolin-1-oxyd mit Palladium-Kohle in Äthanol-Lösung ergab 3,4-Dihydrocarbostyryl.

(Eingegangen am 12. September, 1958)

UDC 547.457.1-233.07

52. Shichiro Akiya and Toshiaki Osawa: Nitrogen-containing Sugars. V.¹⁾

Synthesis and Deamination of Methyl 4,6-Benzylidene- β -D-glucosaminide Hydrochloride.

(Tokyo Medico-Dental University*)

In 1914, Irvine and Hynd²⁾ reported that they obtained an amorphous powder, m.p. 144~145°, $[\alpha]_D^{20} -22.43^\circ$ (acetone), by deamination of methyl 4,6-benzylidene- β -D-glucosaminide hydrochloride (III). They hydrolysed this compound with hydrochloric acid and condensed the debenzylated product with aniline, leading it to D-mannose anilide. From both elementary analysis and above series of reactions of this product they proposed the structure of 4,6-benzylidene-D-mannose for this deaminated product. In the preceding paper of this series,³⁾ it was shown that the deamination of methyl 4,6-ethylidene-3-O-methyl- α (or β)-D-glucosaminide hydrochloride did not give the expected 4,6-ethylidene-3-methyl-D-mannose but gave 2,5-anhydro-4,6-ethylidene-3-methyl-D-mannose through the cleavage of glycosidic bond and simultaneous formation of anhydro ring.

In this paper will be described the synthesis of methyl 4,6-benzylidene- β -D-glucosaminide hydrochloride (III) by a new method and the result of deamination reactions of both (III) and methyl 4,6-benzylidene-2-amino-2-desoxy- α -D-altroside hydrochloride (V). These starting sugars, the structures of which exclude any change of conformations during further deamination reactions, were treated with sodium nitrite in weak acid, and from their results a new mechanism was found for deamination of 2-amino sugars.

Irvine and Hynd synthesized (III) by condensation of methyl β -D-glucosaminide hydrochloride with benzaldehyde, but it was found that the slight solubility of methyl β -D-glucosaminide hydrochloride in benzaldehyde made the experiment tedious, with varying

* Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo (秋谷七郎, 大沢利昭).

1) Part IV: Yakugaku Zasshi, **77**, 726(1957).

2) J. C. Irvine, O. A. Hynd: J. Chem. Soc., **105**, 698(1914).

3) S. Akiya, T. Osawa: Yakugaku Zasshi, **76**, 1276(1956).