

man Kohlendioxyd einströmen und wiederholt diese Operation mehrmals, um alle Luft durch CO₂ zu verdrängen. Unter leichtem Kohlendioxydüberdruck wurde das Gewebe ca. 3 Stunden auf 60–70° erhitzt. Auf diese Weise lässt sich leicht eine „Hydrocellulose“ gewinnen, die keine Dehydrierungsprodukte enthält. Das Gewebe wurde hierauf mit SO₂-haltigem Wasser behandelt, bis aller Braunstein herausgelöst war, und hernach gründlich gespült. Das so behandelte Gewebe enthält „Oxy- und Hydrocellulose“ neben unverändertem Material.

Herr Prof. Dr. *L. Ruzicka* hatte mich in liebenswürdiger Weise eingeladen, einen Teil dieser Versuche in seinem Privatlaboratorium auszuführen. Für die gewährte Gastfreundschaft möchte ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Ebenso danke ich Herrn Dr. *E. Geiger*, Emmenbrücke, für die Nachprüfung der Reaktionen mit aromatischen Mono- und o-Diaminen.

Basel, Rüttimeyerstrasse 43.

20. *l*-Idomethylose¹⁾.

Desoxyzucker. 8. Mitteilung²⁾

von **A. S. Meyer** und **T. Reichstein**.

(19. XII. 45.)

Von den 8 theoretisch möglichen Paaren optisch aktiver Aldomethylpentosen ist lediglich von den Idomethylosen noch kein Vertreter bekannt. Wir berichten im folgenden über die Bereitung der *l*-Idomethylose. Prinzipiell sollte es zwar möglich sein, aus dem bekannten *l*-Idomethylonsäure-lacton³⁾ oder aus dem schon früher beschriebenen *d*-Idomethylonsäure-lacton⁴⁾ durch Reduktion mit Na-Amalgam zur *l*- bzw. *d*-Idomethylose zu gelangen, doch ist die Herstellung der beiden Lactone äusserst mühsam. Wir zogen es deshalb vor, einen ergiebigeren Weg zu suchen, der in den folgenden Umsetzungen gefunden wurde.

1,2-Isopropyliden-*d*-glucose-⟨1,4⟩ (XIV)^{5–10)} wurde in die bekannte 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucose-⟨1,4⟩ (VIII)¹¹⁾¹²⁾ übergeführt. Von den zwei Möglichkeiten, erst Tosy-

1) Auszug aus der Diss. *A. S. Meyer*, die demnächst erscheint.

2) 7. Mitteilung vgl. *D. A. Prins*, Helv. **29**, 1 (1946).

3) *H. Müller, T. Reichstein*, Helv. **21**, 251 (1938).

4) *P. A. Levene, J. Compton*, J. Biol. Chem. **111**, 335 (1935).

5) *E. Fischer*, B. **28**, 2496 (1895).

6) *E. Fischer, Ch. Rund*, B. **49**, 88 (1916).

7) *K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter*, B. **61**, 1735 (1928).

8) *H. W. Coles, L. D. Goodhue, R. M. Hixon*, Am. Soc. **51**, 519 (1929).

9) *L. v. Vargha*, B. **66**, 704 (1933).

10) *L. Zervas, P. Sessler*, B. **66**, 1326 (1933).

11) *P. A. Levene, A. L. Raymond*, B. **66**, 384 (1933).

12) *D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson*, Soc. **1937**, 252.

lierung¹⁾²⁾³⁾, dann Benzalierung oder erst Umsetzung mit Benzaldehyd⁴⁾⁵⁾, dann mit Tosylchlorid⁶⁾⁷⁾ gab die erstere Methode etwas bessere Ausbeuten. (VIII) liefert beim Erhitzen mit NaJ in Aceton das 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucose-⟨1,4⟩-jodhydrin-(6) (IX)⁷⁾⁸⁾, das beim Stehen mit wasserfreiem NH₃ unter Abspaltung von HJ in 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucomethyloseen-(5)-⟨1,4⟩ (XV)⁸⁾⁹⁾ übergeht. Wir fanden, dass diese Umsetzung bereits nach 2 Tagen bei 18^o vollständig ist. Ein Versuch, (XV) direkt aus (VIII) durch Vakuumdestillation mit Natronkalk zu bereiten, wie dies *Ohle* und *Deplanque*¹⁰⁾ für die Überführung von (VI) in (I) beschrieben haben, gab kein brauchbares Resultat.

Hydrierung von (XV) mit Palladium-CaCO₃ in Feinsprit lieferte in fast quantitativer Ausbeute 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*l*-idomethylose-⟨1,4⟩ (X), die vom analogen *d*-Chinovose-Derivat (V) deutlich verschieden ist. Der Stoff (X) schmilzt aber fast genau gleich wie (XV), und die Mischung beider gibt keine Schmelzpunktserniedrigung, sondern eine Schmelzpunktserhöhung von etwa 6^o. Dieses Verhalten ermöglicht eine rasche Unterscheidung, ferner gibt (XV) mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung und entfärbt Bromlösung in CHCl₃, während sich (X) beiden Reagentien gegenüber gesättigt verhält. Auch die spez. Drehungen von (X) und (XV) sind deutlich verschieden. Das zum Vergleich benötigte (V) wurde sowohl durch Benzalierung von 1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose (III)¹¹⁾ wie durch katalytische Entjodung von (IX) bereitet. Bei der Hydrierung von (XV) in CH₃OH mit *Raney*-Nickel unter Druck entstand ein Gemisch von 1,2-Isopropyliden-3,5-hexahydrobenzal-*l*-idomethylose-⟨1,4⟩ (XXII) und 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose-⟨1,4⟩ (XVI), das sich durch Verteilung zwischen Äther und Wasser leicht trennen liess; beide Stoffe kristallisierten gut. (XVI) schmilzt fast gleich wie 1,2-

¹⁾ *H. Ohle, E. Dickhäuser*, B. **58**, 2593 (1925).

²⁾ *L. v. Vargha*, B. **66**, 704 (1933).

³⁾ *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).

⁴⁾ *P. Brigl, H. Grüner*, B. **65**, 1428 (1932).

⁵⁾ *L. Zervas, P. Sessler*, B. **66**, 1326 (1933).

⁶⁾ *P. A. Levene, A. L. Raymond*, B. **66**, 384 (1933).

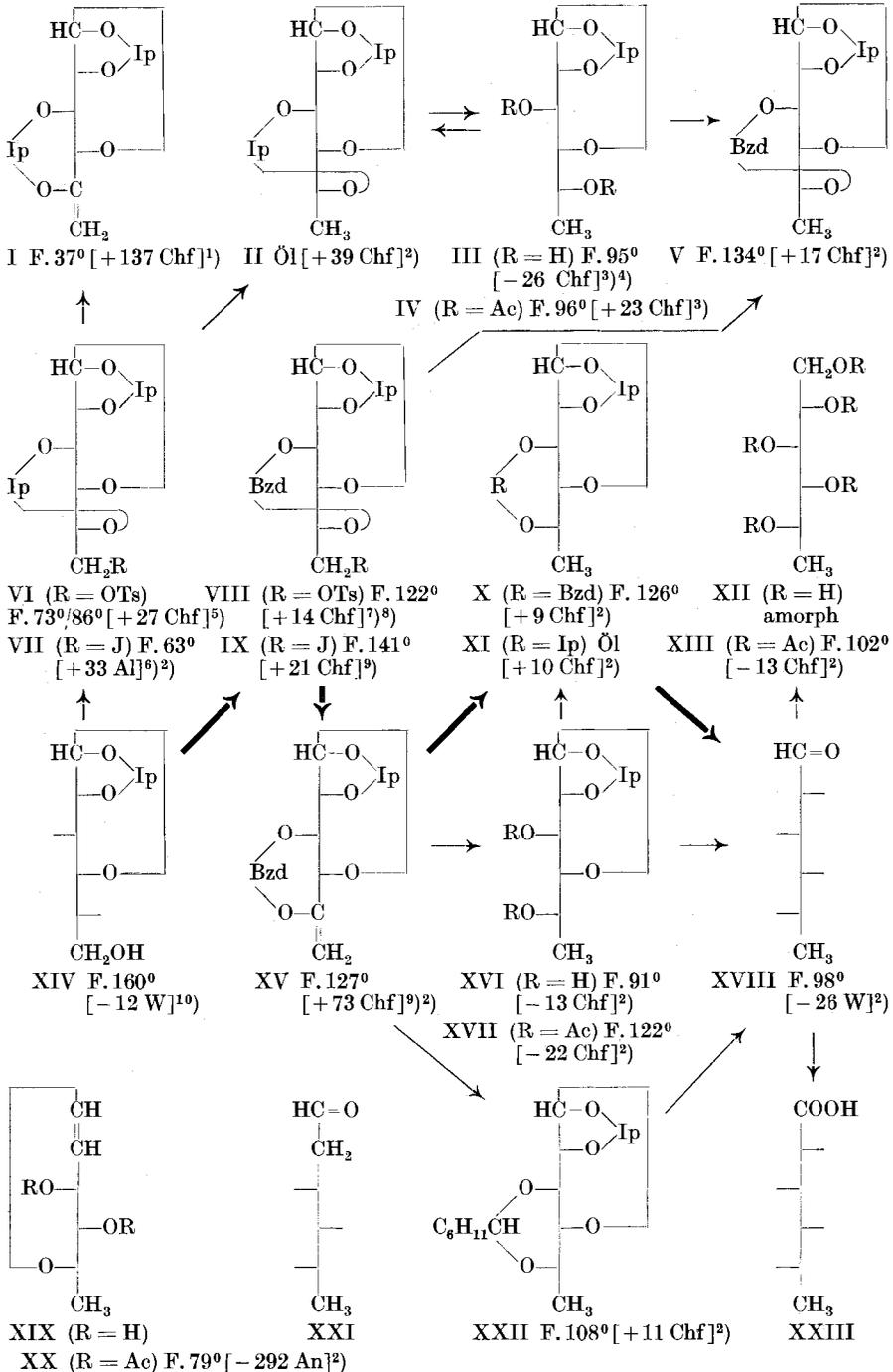
⁷⁾ *D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson*, Soc. **1937**, 252.

⁸⁾ *B. Helferich, R. Mittag*, B. **71**, 1585 (1938).

⁹⁾ *Helferich* und *Mittag*⁸⁾ bezeichnen diesen Stoff als Aceton-(1,2)-benzal-(3,5)-glucofuranose-en-(5,6). Dies ist inkonsequent, da die Silbe „en“ sonst für den Mindergehalt von 2 H-Atomen und nicht von einem Mol Wasser verwendet wird. Ausserdem ist eine solche Nomenklatur zweideutig, worauf bereits *Tollens-Elsner*, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, 4. Aufl. (Leipzig 1935), S. 7, Fussnote, aufmerksam macht. Wir schlagen deshalb vor, Wasserabspaltungsprodukte von Hexosen nicht als Hexoseene, sondern als Desoxy-hexoseene zu bezeichnen.

¹⁰⁾ *H. Ohle, R. Deplanque*, B. **66**, 12 (1933).

¹¹⁾ *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940); *E. Vischer, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1332 (1944).



Abkürzungen: Ac = $\text{CH}_3\text{CO}-$; Bzd = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}<$; Ip = $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$; 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: Al = Alkohol; An = Aceton; Chf = Chloroform; W = Wasser. Weitere Literatur vgl. Text.

Isopropyliden-*d*-chinovose (III), gibt aber bei der Mischprobe eine starke Schmelzpunkterniedrigung. Das zur Charakterisierung bereitete kryst. Diacetat (XVII) schmilzt dagegen erheblich höher als das entsprechende *d*-Chinovose-Derivat (IV). Acetonierung von (XVI) mit wasserfreiem CuSO_4 gab 1,2:3,5-Diisopropyliden-*l*-idomethylose, der die Formel (XI) zukommen dürfte. Sie zeigt eine merklich tiefere Drehung als 1,2:3,5-Diisopropyliden-*d*-chinovose (II), die zum Vergleich durch Acetonierung von (III) sowie durch katalytische Entjodung von (VII)¹¹ bereitet wurde. Aus (X), (XVI) und (XXII) liess sich durch saure Hydrolyse leicht die freie *l*-Idomethylose (XVIII) gewinnen, die in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Sie scheid sich aus Aceton in farblosen Plättchen ab und zeigte Smp. $98-100^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +2,2^\circ \rightarrow -26,0^\circ$ ($c = 4,462$ in Wasser); nach der absteigenden Mutarotation lag zur Hauptsache die β -Form vor.

Das Osazon war nach Analyse, Smp., Mischprobe und spez. Drehung identisch mit einer früher aus *l*-Gulomethylose¹²) bereiteten Probe. *Levene* und *Compton*¹³) haben für die *d*-Form eine nur halb so hohe Drehung angegeben, was wahrscheinlich auf einem Fehler beruhen dürfte. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Probe *l*-Idomethylose (XVIII) durch Reduktion mit H_2 und *Raney*-Nickel unter Druck in *l*-Idomethylit (XII) übergeführt, der bisher nicht krystallisierte, aber ein kryst. Pentacetat (XIII) lieferte. Ferner wurde eine Probe von (XVIII) mit Bromwasser zu *l*-Idomethylonsäure (XXIII) oxydiert und diese als kryst. Brucinsalz sowie als Cd-CdBr₂-Doppelsalz charakterisiert. Beide Derivate waren mit früher beschriebenen Präparaten¹²) identisch.

Bei der Druckhydrierung von (X) in CH_3OH mit *Raney*-Nickel wurde ebenfalls ein Gemisch erhalten, aus dem sich nur reine Hexahydroverbindung (XXII), aber keine reine 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose (XVI) isolieren liess. Wünscht man diese zu bereiten, so ist

1) *H. Ohle, R. Deplanque, B. 66, 12 (1933).*

2) Siehe Exper. Teil dieser Arbeit.

3) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal, B. 73, 441 (1940).*

4) *E. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1332 (1944).*

5) *H. Ohle, L. v. Vargha, B. 61, 1208 (1928).*

6) *K. Freudenberg, H. Toepffer, C. C. Andersen, B. 61, 1750 (1928).*

7) *P. A. Levene, A. L. Raymond, B. 66, 384 (1933).*

8) *D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson, Soc. 1937, 252.*

9) *B. Helferich, R. Mittag, B. 71, 1585 (1938).*

10) *E. Fischer, C. Rund, B. 49, 88 (1916).*

11) *K. Freudenberg, H. Toepffer, C. C. Andersen, B. 61, 1750 (1928).*

12) *H. Müller, T. Reichstein, Helv. 21, 251 (1938).*

13) *P. A. Levene, J. Compton, J. Biol. Chem. 111, 335 (1935).*

daher die Hydrierung von (XV) mit *Raney*-Nickel zweckmässig, während man zur Gewinnung von freier *l*-Idomethylose (XVIII) vorteilhaft den durch fette Pfeile angedeuteten Weg beschreitet, der die Hydrierung von (XV) mit Pd umfasst und durchweg gute bis sehr gute Ausbeuten liefert. Bemerkenswert ist vor allem der sterisch einheitliche Verlauf der Hydrierung von (XV) zu (X)¹). Ähnliche Reaktionen sind schon früher beschrieben worden. So erhielten *Freudenberg* und *Raschig*²) bei der Hydrierung von 1,2:3,4-Diisopropyliden-*d*-galaktomethyloseen-(5)-<1,5> mit Platinmohr in Äther neben ca. 75 % Diaceton-*d*-fucose noch ca. 25 % Diaceton-*l*-altromethylose, während *Helferich* und *Bigelow*³) bei der Hydrierung von Triacetyl- β -methyl-*d*-glucomethyloseen-(5)-id-<1,5> nur die Bildung des *d*-Chinovose-Derivates beobachten konnten.

Auch bei der Hydrierung des bekannten 1,2:3,5-Diisopropyliden-*d*-glucomethyloseens-(5)-<1,4> (I)⁴) wäre die Bildung von (II) oder (XI) oder eines Gemisches von beiden zu erwarten. Ein entsprechender Versuch, bei dem aber kein reiner Stoff isoliert werden konnte, ist bereits beschrieben worden⁵). Bei der Reduktion der Monoaceton-*iso*-rhamnonose⁴) könnte (XVI) neben (III) entstehen, doch ist diese Reaktion u. W. bisher noch nicht ausgeführt worden.

Schliesslich wurde noch versucht, die *l*-Idomethylose (XVIII) in 2-Desoxy-*l*-idomethylose (XXI) überzuführen, wodurch ein Vertreter des letzten noch unbekanntes Paares von 2-Desoxymethylpentosen bekannt geworden wäre. Die Acetylierung von (XVIII) gab ein amorphes Gemisch, aus dem auch durch Chromatographie kein kristallisiertes Acetat isoliert werden konnte. Es wurde daher in rohem Zustand nach der kürzlich beschriebenen Modifikation⁶) des bekannten Glucalverfahrens mit HBr umgesetzt und das Rohprodukt mit verkupferten Zink reduziert. Ein Stoff, dessen Eigenschaften und Analysenwerte gut auf das gesuchte Diacetyl-1,2-desoxy-*l*-idomethyloseen-(1)-<1,5> (XX) passten, konnte in kristallisierter Form erhalten werden, doch betrug die Ausbeute nur etwa 5 %. Die alkalische Verseifung von (XX) musste daher leider mit einem nicht rekrystallisierten Präparat durchgeführt werden und gab ein amorphes Gemisch, aus dem sich das erwartete freie 1,2-Bisdesoxy-*l*-idomethyloseen-(1)-<1,5> (XIX) nicht kristallisieren liess. Die saure Hydrolyse dieses

¹) Obwohl sich vom isomeren (V) ein spannungsfreies Raummodell herstellen lässt, scheint die Bildung von (X) stark begünstigt zu sein. Möglicherweise steht damit auch in Zusammenhang, dass die Ausbeuten an (X) und (XI) bei der Benzalierung bzw. Acetonierung von (XVI) bedeutend besser sind als bei der entsprechenden Bildung von (V) und (II) aus (III).

²) *K. Freudenberg, K. Raschig, B. 62, 373 (1929).*

³) *B. Helferich, N. H. Bigelow, Z. physiol. Ch. 200, 263 (1931).*

⁴) *H. Ohle, R. Deplanque, B. 66, 12 (1933).*

⁵) *R. Deplanque, Diss. Berlin 1933, S. 41.*

⁶) *B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944).*

rohen (XIX) lieferte ein sehr unreines Präparat von 2-Desoxy-1-idomethylose (XXI), das zwar positive *Keller-Kiliani*-Reaktion¹⁾ gab, aus dem sich aber keine Krystalle isolieren liessen. In Anbetracht der äusserst unbefriedigenden Ausbeute an (XX) musste eine Wiederholung des Versuchs unterbleiben.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Substanzproben für Analyse und Drehung wurden, wenn nichts anderes erwähnt, im Hochvakuum 1—2 Stunden bei 60° getrocknet, Tosylate bei 40° .)

1,2-Isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ (XIV)²⁻⁷⁾.

In Anlehnung an eine frühere Vorschrift⁸⁾ zur Einsparung von Eisessig 80 g Diaceton-*d*-glucose vom Smp. $107-109^\circ$ mit 400 cm^3 Methanol, 336 cm^3 Wasser und 64 cm^3 n. H_2SO_4 17 Stunden bei 18° geschüttelt. (Bei einer Vorprobe trat nach 19 Stunden geringes Reduktionsvermögen gegenüber *Fehling'scher* Lösung auf). Dann mit feuchtem BaCO_3 (aus $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2$) neutralisiert, auf 50° erhitzt, filtriert, Filtrat im Vakuum eingedampft. Aus Essigester 60 g (= 89%) Krystalle, Smp. $158-160^\circ$.

6-Tosyl-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ ⁹⁾.

Brauchbare Ausbeuten wurden wie folgt erreicht: 50 g reine, im Hochvakuum getrocknete Monoacetonglucose (XIV) in 150 cm^3 absolutem Pyridin warm gelöst, unter H_2O -Ausschluss in Kältemischung rasch gekühlt, wobei Krystallisation vermieden werden soll. Sobald eine Innentemperatur von $+5^\circ$ erreicht war, 39 g gereinigtes¹⁰⁾ p-Toluolsulfochlorid in 200 cm^3 alkoholfreiem CHCl_3 so zugetropft, dass Innentemperatur nicht über 20° stieg. Nach 16 Stunden im Vakuum bei maximal 50° eingedampft. Rückstand mit verdünnter HCl versetzt und mehrmals mit total 1,7 Liter Äther ausgeschüttelt. Lösungen mit HCl, Soda und H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, bei 45° eingedampft. Rohprodukt 54 g. Aus absolutem Äther, Mutterlaugen aus Äther + Petroläther 46 g (= 54%) Krystalle, Smp. $100-101^\circ$. Trocken bei 0° längere Zeit haltbar.

6-Tosyl-1,2-isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ (VIII)^{11) 12)}.

25 g 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-*d*-glucose- $\langle 1,4 \rangle$ vom Smp. $100-101^\circ$ mit 18 g wasserfreiem ZnCl_2 verrieben, dann mit 35 cm^3 frisch dest. Benzaldehyd 3 Stunden geschüttelt, wobei das Gemisch erstarrte. Mit 180 cm^3 Wasser verrieben und mit 2,5 Liter Äther-Chloroform ausgeschüttelt. Lösung mit H_2O und Soda gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und eingedampft, zuletzt im Vakuum. Aus 500 cm^3 Methanol + Wasser Krystalle. Mutterlauge, im Hochvakuum bei 70° vom Benzaldehyd befreit, gab noch Krystalle. Total 25,8 g (= 83%), Smp. $118-122^\circ$. Aus 90-proz. Methanol reines Produkt, Smp. $122-123^\circ$. Nach *Levene* und *Raymond*¹¹⁾ bereitetes Vergleichsmaterial und Mischprobe ebenso.

1) C. C. Keller, Ber. dtsch. Pharm. Ges. **5**, 277 (1895); H. Kiliani, Arch. Pharm. **234**, 273 (1896); **251**, 567 (1913). 2) E. Fischer, B. **28**, 2496 (1895).

3) E. Fischer, Ch. Rund, B. **49**, 88 (1916).

4) K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter, B. **61**, 1735 (1928).

5) H. W. Coles, L. D. Goodhue, R. M. Hixon, Am. Soc. **51**, 519 (1929).

6) L. v. Vargha, B. **66**, 704 (1933).

7) L. Zervas, P. Sessler, B. **66**, 1326 (1933).

8) E. Vischer, T. Reichstein, Helv. **27**, 1332 (1944).

9) H. Ohle, E. Dickhäuser, B. **58**, 2593 (1925).

10) In ätherischer Lösung mit Soda neutral gewaschen, aus abs. Benzol umkrystallisiert, über CaCl_2 aufbewahrt. 11) P. A. Levene, A. L. Raymond, B. **66**, 384 (1933).

12) D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson, Soc. **1937**, 252.

Versuch zur Überführung in (XV).

0,8 g Tosylat (VIII) mit 1,8 g gepulvertem Natronkalk vermischt im *Claisen*-Wurstkolben bei 0,7 mm langsam erhitzt. Bei 140° begann Reaktion; Temperatur innerhalb 45 Minuten auf 195° gesteigert. Es destillierten total 0,15 g Öl, Sdp. 0,7 mm ca. 75—115°, das ätherlöslich war, aber nicht kristallisierte.

1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucose-⟨1,4⟩-jodhydrin-(6) (IX)¹⁾ 2).

25 g Tosylat (VIII) vom Smp. 122° und 20 g NaJ in 120 cm³ trockenem Aceton wurden im Autoklaven 3 Stunden auf 90° erhitzt. Nach Erkalten filtriert, mit Aceton nachgewaschen, Filtrat im Vakuum eingedampft. Rückstand mit 200 cm³ Wasser und 2,5 Liter Äther geschüttelt. Ätherlösung mit konz. Na₂S₂O₃-, 2-n. Sodalösung und H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und bei 55° eingedampft, zuletzt im Vakuum. Aus 400 cm³ 90-proz. Methanol 19,5 g (= 86%) Kristalle. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol Nadeln. Smp. 141—142°.

1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucomethyloseen-(5)-⟨1,4⟩ (XV)²⁾.

In einen Autoklaven wurden 30 g Jodhydrin (IX) gegeben, ca. 120 cm³ flüssiges NH₃ aus der umgekehrten Bombe einfließen gelassen, rasch verschlossen und 5 Tage bei 18° stehen gelassen³⁾. Abdampfen des NH₃, Aufarbeitung wie bei (IX), Umkristallisieren aus katalyt. reinem 90-proz., dann aus abs. Methanol gab 16 g (= 77%) hydrierfähiges Material, Smp. 127—128°. Eine im Molekularkolben bei 0,06 mm und 115—125° Badtemp. sublimierte u. nochmals aus Methanol umkristallisierte Probe zeigte Smp. 128,5—129° u. $[\alpha]_D^{17} = +72,7 \pm 1^\circ$ ($c = 3,054$ in CHCl₃)⁴⁾.

30,5 mg ± 0,2 mg Subst. zu 0,9987 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +2,22^\circ \pm 0,02^\circ$

Die Substanz gibt in wenig CHCl₃ gelöst mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung und entfärbt Br₂ in CHCl₃.

1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-chinovose (V).

a) Aus (IX). In einem mit Zulauftrichter versehenen Hydrierkolben⁵⁾ wurden 0,8 g 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucose-⟨1,4⟩-jodhydrin-(6) (IX) mit der Suspension des aus 0,4 g Ni-Al-Legierung⁶⁾ bereiteten *Raney*-Nickel⁷⁾ in 10 cm³ Methanol versetzt. Nach Abpumpen der Luft und Einlassen von Wasserstoff wurden 2,4 cm³ (= 1,5 Mol) 5-proz. methanolisches NaOH zugegeben u. geschüttelt. Die Hydrierung war nach 40 Minuten beendet. Filtriert, Filtrat mit CO₂ neutralisiert u. eingedampft. Rückstand mit 5 cm³ H₂O u. 300 cm³ Äther geschüttelt, Ätherlösung mit H₂O gewaschen, getrocknet, eingedampft. 0,6 g Rohprodukt im Molekularkolben bei 0,1 mm u. 130° Badtemperatur sublimiert. Aus 80-proz. Methanol lange Nadeln, Smp. 135—136°, $[\alpha]_D^{15} = +16,6 \pm 2^\circ$ ($c = 1,082$ in CHCl₃).

10,8 mg ± 0,2 mg Subst. zu 0,9987 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,18^\circ \pm 0,02^\circ$

3,703 mg Subst. gaben 8,908 mg CO₂ und 2,290 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₀ O ₅ (292,32)	Ber. C 65,73	H 6,90%
	Gef. ,, 65,65	,, 6,92%

1) O. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson, Soc. 1937, 252.

2) B. Helferich, R. Mittag, B. 71, 1585 (1938).

3) Bei einem nachträglichen Versuch mit kleiner Menge zeigte es sich, dass die Reaktion bereits nach 2 Tagen beendet war.

4) Helferich u. Mittag²⁾ fanden Smp. 126° (korr.); $[\alpha]_D^{21} = +66,6^\circ$ (in CHCl₃).

5) Vgl. E. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1339, Fussnote 3 (1944).

6) Wir danken Herrn M. Raney, Chattanooga, U.S.A., für dieses Material.

7) Am. Pat. 1 628 190; vgl. L. W. Covert, H. Adkins, Am. Soc. 54, 4116 (1932).

b) Aus (III). 1 g 1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose-⟨1,4⟩ (III)¹⁾ vom Smp. 90—92° und $[\alpha]_D^{22} = -25,3^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 2,057$ in CHCl_3)²⁾ mit 1 g gepulvertem wasserfreiem ZnCl_2 u. 15 cm³ frisch dest. Benzaldehyd 4 Std. geschüttelt. Erstarrtes Gemisch wie bei (VIII) aufgearbeitet gab 0,6 g Rohkrystalle. Im Molekularkolben bei 0,1 mm sublimiert u. aus Methanol umkrystallisiert: Nadeln, Smp. 134—135°, Mischprobe mit Präparat nach a) ebenso.

Hydrierungsversuch. Eine Probe (V) im Rotierautoklaven mit *Raney*-Nickel in Methanol 16 Std. bei 120° u. 130 Atm. H_2 -Anfangsdruck hydriert (wie bei (XVI) weiter unten beschrieben). Aufarbeitung gab nur Ausgangsmaterial.

6-Tosyl-1,2:3,5-diisopropyliden-*d*-glucose-⟨1,4⟩ (VI).

Die nach *Ohle* u. *v. Vargha*³⁾ bereitete Substanz wurde zuerst in einer neuen, unbeständigen Modifikation erhalten. Aus Alkohol-Wasser Nadeln, Smp. 73—75°, $[\alpha]_D^{14} = +26,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,159$ in CHCl_3).

54,0 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0,57^\circ \pm 0,02^\circ$
 3,661 mg Subst. gaben 7,390 mg CO_2 und 2,091 mg H_2O
 3,200 mg Subst. verbr. 0,764 cm³ 0,02-n. KJO_3 (S-Bestimmung nach *Bürger*)⁴⁾
 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}$ (414,27) Ber. C 55,03 H 6,33 S 7,73%
 Gef. „ 55,09 „ 6,39 „ 7,65%

Umwandlung in die höher schmelzende Form trat erst nach mehreren Wochen ein. *Ohle* u. *v. Vargha*³⁾ fanden: Smp. 87°, $[\alpha]_D^{20} = +27,1^\circ$ (CHCl_3).

1,2:3,5-Diisopropyliden-*d*-glucose-⟨1,4⟩-jodhydrin-(6) (VII)⁵⁾ aus (VI).

3 g (VI) und 3,5 g NaJ in 20 cm³ trockenem Aceton im Bombenrohr 3 Std. auf 80° erhitzt. Aufarbeitung wie bei (IX) gab 2,7 g Rohprodukt, aus Alkohol-Wasser bei -10° nach einigem Reiben Krystalle. Rekrystallisiert aus wenig abs. Alkohol 1,2 g, Smp. 63 bis 63,5°, $[\alpha]_D^{15} = +32,5^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,215$ abs. Alkohol).

55,4 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,72^\circ \pm 0,02^\circ$

Freudenberg u. Mitarb.⁵⁾ fanden für ein aus Aceto-dibromglucose bereitetes Präparat: Smp. 58°; $[\alpha]_D^{18} = +30,9^\circ$ (abs. Alk.).

1,2:3,5-Diisopropyliden-*d*-chinovose-⟨1,4⟩ (II).

a) Aus (VII). 1 g Jodhydrin (VII) wie bei (V) aus (IX) beschrieben entjodet gab 0,6 g farbloses Öl, Sdp. 0,67 mm = 58°; $[\alpha]_D^{19} = +38,9^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,955$ in CHCl_3).

48,9 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,76^\circ \pm 0,02^\circ$
 4,062 mg Subst. gaben 8,790 mg CO_2 und 3,007 mg H_2O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (244,16) Ber. C 58,98 H 8,25%
 Gef. „ 59,05 „ 8,28%

b) Aus (III). 2,3 g 1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose-⟨1,4⟩ (III)⁶⁾ vom Smp. 91°⁷⁾ in 50 cm³ trockenem Aceton mit 3 g wasserfreiem CuSO_4 und 0,07 cm³ konz. H_2SO_4 3 Tage bei 18° geschüttelt. Filtriert, Filtrat 2 Std. mit 2 g K_2CO_3 geschüttelt, erneut

¹⁾ *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal, B. 73, 441 (1940).*

²⁾ Bereitet nach *E. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1332 (1944)* durch Druckhydrierung von 5,6-Anhydro-1,2-isopropyliden-*d*-glucose.

³⁾ *H. Ohle, L. v. Vargha, B. 61, 1208 (1928).*

⁴⁾ *K. Bürger, Z. angew. Ch. 54, 479 (1941); 55, 245 (1942).*

⁵⁾ *K. Freudenberg, H. Toepffer, C. C. Andersen, B. 61, 1750 (1928).*

⁶⁾ *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal, B. 73, 441 (1940).*

⁷⁾ Bereitet nach *E. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1332 (1944).*

filtriert u. eingedampft. Rückstand (2,5 g) im Vakuum bei 0,7 mm fraktioniert gab 1,7 g farbloses Öl, Sdp. 76°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +38,1^{\circ} \pm 0,6^{\circ}$ ($c = 3,727$ in CHCl_3).

93,2 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{20} = +1,42^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

0,7 g Nachlauf, Sdp. 0,7 mm 110°, war Ausgangsmaterial (III).

c) Partielle Spaltung. Eine Probe Diisopropyliden-*d*-chinovose (II) (bereitet nach a)) wurde mit der 10-fachen Menge 50-proz. Methanol, das 0,4% H_2SO_4 enthielt, 6 Std. bei 21° geschüttelt. Reduktionsprobe mit *Fehling'scher* Lösung war noch negativ. Übliche Aufarbeitung (wie bei (XIV)) gab 1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose (III), Smp. 90—92°, Mischprobe ebenso.

1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose (XVI).

4,4 g 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucomethyloseen-(5)-<1,4> (XV) vom Smp. 127° im Glaseinsatz eines Hochdruck-Rotierautoklaven mit *Raney-Nickel* (aus 1,5 g Al-Ni-Legierung) in 15 cm³ reinstem Methanol versetzt, nach Vertreiben der Luft Wasserstoff auf 130 Atm. eingepresst, dann 5 Std. bei 90°, 4 Std. bei 100° und weitere 12 Std. bei 115° rotiert¹⁾. Nach Erkalten abgenutscht, Filtrat im Vakuum eingedampft, Rückstand in 500 cm³ Äther gelöst, mit 125 cm³ Petroläther versetzt u. ca. 15 mal mit total 70 cm³ Wasser ausgeschüttelt. (Äther-Petrolätherschicht dient zur Isolierung von (XXII), vgl. weiter unten.) Wässriger Teil im Vakuum eingedampft u. gut getrocknet gab 1,83 g (= 59%) Rohprodukt (XVI). Aus abs. Äther beim Impfen farblose Nadeln. Zur Vervollständigung vorsichtige Zugabe von Petroläther. Ausbeute 1,5 g, Smp. 90—91°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -12,9^{\circ} \pm 0,6^{\circ}$ ($c = 3,650$ in CHCl_3).

36,45 mg Subst. zu 0,9987 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{21} = -0,47^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde im Molekularkolben bei 0,06 mm und 90—100° Badtemp. sublimiert.

4,020 mg Subst. gaben 7,781 mg CO_2 und 2,858 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ (204,2)	Ber. C 52,92	H 7,90%
	Gef. „ 52,82	„ 7,95%

Die Mischprobe mit dem fast gleich schmelzenden (III) schmolz bei 54—70°. Die ersten Impfkristalle wurden durch Sublimation einer Probe des Rohproduktes im Molekularkolben erhalten.

1,2-Isopropyliden-3,5-hexahydrobenzal-*l*-idomethylose (XXII).

Eindampfen der Äther-Petrolätherlösung (vgl. (XVI)) gab 1,7 g (= 38%) Rohprodukt. Aus 80-proz. Methanol lange Nadeln, Smp. 110—111°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +11,2^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$ ($c = 1,072$ in CHCl_3).

10,7 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 0,9987 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{19} = +0,12^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde im Molekularkolben bei 0,06 mm und 100° Badtemp. sublimiert u. nochmals aus Methanol-Wasser umkristallisiert, Smp. unverändert.

3,796 mg Subst. gaben 8,904 mg CO_2 und 2,938 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (298,37)	Ber. C 64,40	H 8,78%
	Gef. „ 64,01	„ 8,66%

1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*l*-idomethylose-<1,4> (XI).

a) Aus (XV). 13,8 g 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*d*-glucomethyloseen-(5)-<1,4> (XV) vom Smp. 127—128° in 55 cm³ Feinsprit mit 1,1 g 2-proz. Pd— CaCO_3 ²⁾ im Rotier-

¹⁾ Bei tieferer Temperatur blieb ein Teil unhydriert. Bei rascherem Aufheizen bildete sich etwas mehr (XXII).

²⁾ C. Paal, vgl. C. Weygand, „Org.-chem. Experimentierkunst“, S. 154 (Leipzig 1938).

autoklaven bei 100 Atm. H_2 -Anfangsdruck innert 1 Std. auf 75° aufgeheizt u. noch 7 Std. bei dieser Temperatur hydriert. Abnutschen durch mit $CaCO_3$ gedichtetes Filter u. Eindampfen des Filtrates gab 13,8 g Rohprodukt. Aus Methanol 13,2 g (= 95%) farblose, sechskantige Prismen, Smp. $126-127^\circ$, $[\alpha]_D^{14} = +9,0^\circ \pm 0,5^\circ$ ($c = 4,322$ in $CHCl_3$).

43,2 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0,39^\circ \pm 0,02^\circ$

3,602 mg Subst. gaben 8,628 mg CO_2 und 2,258 mg H_2O

$C_{16}H_{20}O_5$ (292,32) Ber. C 65,73 H 6,90%
Gef. ,, 65,37 ,, 7,01%

Die Substanz gibt in wenig $CHCl_3$ gelöst mit Tetranitromethan keine Färbung u. reagiert nicht mit Br_2 in $CHCl_3$. Die Mischprobe mit dem fast gleich schmelzenden Ausgangsmaterial (XV) schmolz bei $128-133^\circ$. Die Hydrierung von (XV) mit Pd- $CaCO_3$ gelingt auch ohne Überdruck, zweckmässig in Essigester-Feinsprit (1:2), wenn bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 (ca. 15 Std.) geschüttelt wird; sonst wird leicht die Mol-Verbindung aus (X)+(XV) erhalten, die nach Umkrystallisieren bei $131,5-133^\circ$ schmilzt. Die Mischprobe von (X)+(V) schmolz bei $110-117^\circ$. In einem weiteren Versuch wurde die Druckhydrierung bei 100 Atm. H_2 -Anfangsdruck 13 Std. bei 120° durchgeführt und gab reines (X); der Benzalrest wurde also auch unter diesen Bedingungen nicht abgespalten.

b) Aus (XVI). 0,2 g 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ (XVI) vom Smp. $90-91^\circ$, 0,3 g gepulvertes, wasserfreies $ZnCl_2$ u. 0,6 cm³ frisch dest. Benzaldehyd wurden 7 Std. geschüttelt. Aufarbeitung wie bei (VIII) gab 0,26 g (= 91%) Rohprodukt. Aus Methanol Prismen, Smp. $126-127^\circ$, Mischprobe mit Präparat nach a) ebenso.

c) Hydrierungsversuch. 0,4 g 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ (X) vom Smp. $126-127^\circ$ wurden im Hochdruck-Rotierautoklaven wie bei (XVI) beschrieben hydriert. Aufarbeitung gab 190 mg (= 47%) aus Äther-Petrolätherphase, daraus reine Hexahydroverbindung (XXII) (Mischprobe). Die wässrige Phase gab 145 mg Rohsirup, der in Äther schlecht löslich war, sich nicht destillieren liess und nicht krystallisierte.

1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ -diacetat (XVII).

0,32 g 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ (XVI) vom Smp. $90-91^\circ$ mit 1,5 cm³ abs. Pyridin u. 0,7 cm³ Acetanhydrid 16 Std. bei 18° stehen gelassen u. 1 Std. auf 50° erwärmt. Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Na_2CO_3 u. H_2O , Trocknen über Na_2SO_4 u. Eindampfen gab 0,42 g Rohprodukt. Aus 60-proz. Methanol farblose Nadeln, Smp. $123-123,5^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -22,2^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,613$ in $CHCl_3$).

26,1 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 0,9987 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,58^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 0,01 mm und $70-90^\circ$ Badtemp. sublimiert.

3,962 mg Subst. gaben 7,861 mg CO_2 und 2,522 mg H_2O

$C_{13}H_{20}O_7$ (288,29) Ber. C 54,15 H 7,00%
Gef. ,, 54,15 ,, 7,12%

Die Mischprobe mit 1,2-Isopropyliden-*d*-chinovose-diacetat (IV)¹⁾ vom Smp. $88-89^\circ$ und $[\alpha]_D^{22} = +22,8^\circ \pm 0,5^\circ$ ($c = 4,828$ in $CHCl_3$) schmolz bei $72-118^\circ$.

Alkalische Verseifung. Verseifung des Diacetats (XVII) mit $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ in Methanol gab sofort sehr reine 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ (XVI) vom Smp. $91-92^\circ$.

1,2:3,5-Diisopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ (XI).

0,5 g 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose- $\langle 1,4 \rangle$ (XVI) vom Smp. $90-91^\circ$ in 15 cm³ trockenem Aceton mit 1 g frisch entwässertem $CuSO_4$ u. 0,01 cm³ konz. H_2SO_4 3 Tage

¹⁾ K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal, B. **73**, 441 (1940) geben Smp. 96° und $[\alpha]_D^{20} = +23,0^\circ$ (in $CHCl_3$) an.

geschüttelt. Aufarbeitung wie bei (II) gab 0,58 g (= 97%) farbloses Öl (XI), das bei 0,08 mm und 66–67° vollständig destillierte. $[\alpha]_D^{14} = +10,5^0 \pm 1^0$ ($c = 2,751$ in CHCl_3).

25,7 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0,27^0 \pm 0,02^0$

3,870 mg Subst. gaben 8,322 mg CO₂ und 2,919 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₅ (244,28) Ber. C 58,99 H 8,24%

Gef. „ 58,69 „ 8,44%

l-Idomethylose (XVIII).

a) Aus (XVI). 1,02 g 1,2-Isopropyliden-*l*-idomethylose-⟨1,4⟩ (XVI) vom Smp. 90–91° wurden mit 10 cm³ 1-proz. H₂SO₄ 2 Std. auf 70° erwärmt, dann überschüssiges, frisch aus Ba(OH)₂ mit CO₂ gefälltes u. mit heissem dest. Wasser gewaschenes BaCO₃ eingerührt u. ½ Std. bei 50° belassen. Durch ein mit BaCO₃ u. wenig gewaschener Kohle gedichtetes Filter genutscht, Filtrat im Vakuum bei 50° eingedampft. Rückstand im Hochvakuum getrocknet, in abs. Alkohol aufgenommen, von wenig Flocken filtriert. Eingedampftes Filtrat in Aceton aufgenommen, nochmals filtriert, eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. 0,88 g farbloser glasiger Sirup. Mit einer Spur Aceton befeuchtet im Exsikkator ohne Vakuum über CaCl₂ unter öfterem Anfeuchten mit Aceton nach 3 Monaten Krystallkeim, der Rest krystallisierte nach 2 Tagen vollständig. Zur Reinigung in wenig abs. Alkohol warm gelöst, im Vakuum eingedampft, Rückstand mit Aceton verflüssigt u. geimpft. Hygroskopische Plättchen, Smp. 97,5–100°; $[\alpha]_D^{15} = +2,2^0$ (nach 4') $\rightarrow 26,0^0 \pm 0,5^0$ (nach 2½ Std. konst.; $c = 4,462$ in Wasser).

111,8 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,10^0$ (4') $\rightarrow -1,16^0 \pm 0,02^0$ (2½ Std. konst.)

Zur Analyse wurde über P₂O₅ getrocknet u. im Schweinchen eingewogen.

3,724 mg Subst. gaben 6,017 mg CO₂ und 2,491 mg H₂O

C₆H₁₂O₅ (164,16) Ber. C 43,90 H 7,37%

Gef. „ 44,09 „ 7,48%

b) Aus (X). 14,2 g 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-*l*-idomethylose (X) vom Smp. 126–127° in 142 cm³ Aceton gelöst, mit 57 cm³ 4-proz. H₂SO₄ versetzt u. 2 Std. unter Rückfluss auf 70° erwärmt, dann 1 Std. offen auf 85° und schliesslich 2½ Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei der entstehende Benzaldehyd unter Ergänzung des Wasserverlusts von Zeit zu Zeit im Vakuum entfernt wurde. Nach Erkalten 3mal mit Äther ausgeschüttelt (nahm nur wenig Verunreinigungen auf), dann mit BaCO₃ neutralisiert u. wie bei a) weiter behandelt. 7,9 g leicht gelblicher glasiger Sirup. Aus Aceton (Impfen) 3,9 g Krystalle Smp. 95,5–98°; Mischprobe ebenso.

c) Aus (XXII). 3,8 g 1,2-Isopropyliden-3,5-hexahydrobenzal-*l*-idomethylose (XXII) vom Smp. 110–111° wurden wie bei b) hydrolysiert, nur musste zum Schluss noch 2 Std. leicht gekocht werden (Ölbad 120°). Aufarbeitung ergab 1,9 g Rohprodukt, daraus 0,7 g Krystalle, Smp. 92–96°, Mischprobe ebenso.

Osazon der *l*-Idomethylose aus (XVIII).

120 mg *l*-Idomethylose (XVIII), 0,35 cm³ Phenylhydrazin, 3,5 cm³ Wasser u. 3 Tropfen Eisessig unter CO₂ 2 Std. auf 100° erhitzt. Nach Erkalten Krystalle abgenutscht, mit 1-proz. Essigsäure, Toluol u. Äther gewaschen. Aus Methanol-Toluol durch Einengen und Zusatz von Äther feine gelbe Nadeln, Smp. 184–185°. Mischprobe mit Präparat aus *l*-Gulomethylose¹⁾ ebenso; $[\alpha]_D^{21} = -33,5^0 \pm 2^0$ ($c = 1,880$ in abs. Pyridin-Alkohol 2 : 3 Vol., ohne merkbare Mutarotation).

18,79 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0,63^0 \pm 0,02^0$

3,668 mg Subst. gaben 8,474 mg CO₂ und 2,09 mg H₂O

1,929 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N₂ (23°; 729 mm)

C₁₈H₂₂O₃N₄ (342,39) Ber. C 63,16 H 6,47 N 16,36%

Gef. „ 63,05 „ 6,38 „ 16,40%

¹⁾ H. Müller, T. Reichstein, Helv. 21, 251 (1938).

Die spez. Drehung des aus *l*-Gulomethylose bereiteten Präparats betrug $[\alpha]_D^{23} = -34,1^0 \pm 2^0$ ($c = 0,9104$ in abs. Pyridin-Alkohol 2 : 3).

9,10 mg Subst. zu $0,9994 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{23} = -0,31^0 \pm 0,02^0$.

Dagegen fanden *Levene* und *Compton*¹⁾ für das aus Methanol umkryst. Osazon aus *d*-Gulomethylose Smp. 182—183° und $[\alpha]_D^{24} = 0^0 \rightarrow +17,7^0$ ($c = 0,904$ in Pyridin-Alkohol 2 : 3 nach 1 Std.), also mit umgekehrtem Vorzeichen fast genau nur die Hälfte des obigen Wertes. Möglicherweise liegt ein Rechenfehler vor.

l-Idomethylonsäure (XXIII) aus (XVIII).

515 mg *l*-Idomethylose (XVIII) vom Smp. 95—98° in $8,5 \text{ cm}^3$ Wasser mit $293 \text{ mm}^3 \text{ Br}_2$ bis zur homogenen Lösung geschüttelt, dann 24 Std. im Dunkeln bei 18° stehen gelassen. Übliche Aufarbeitung²⁾ gab 510 mg rohes Säure-Lacton-Gemisch.

Brucinsalz³⁾. 70 mg rohes Säure-Lacton-Gemisch mit wässriger Lösung von 140 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, mit CO_2 neutralisiert u. heiss filtriert. Filtrat heiss mit Brucinsulfat genau gefällt (verbr. ca. 195 mg), BaSO_4 abzentrifugiert, Lösung eingedampft, Rückstand 2mal aus Methanol krystallisiert. Smp. 164—167°, Mischprobe mit authentischem Material³⁾ ebenso.

Cd-CdBr₂-Doppelsalz. 130 mg rohes Säure-Lacton-Gemisch wie oben ins Ba-Salz übergeführt und Lösung desselben heiss mit CdSO_4 genau ausgefällt, sodass in aus-zentrigierter Probe eben SO_4^{--} -Ionen nachweisbar waren (verbr. ca. 180 mg $(\text{CdSO}_4)_{1/2} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$). Über einer Spur gewaschener Kohle abgenutscht, klares Filtrat mit 120 mg $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ versetzt u. im Vakuum eingedampft. Rückstand gab aus Wasser-Methanol nach Impfen 110 mg Krystalle. Smp. 174—176° (Zers. 180°). Authentisches Vergleichsmaterial³⁾ und Mischprobe ebenso.

l-Idomethylit (XII).

0,25 g *l*-Idomethylose (XVIII) vom Smp. 95—98° in etwas katalyt. reinem Wasser gelöst, über eine Spur gewaschene Tierkohle in Glaseinsatz eines Hochdruck-Rotier-autoklaven genutscht, mit *Raney*-Nickel aus 0,25 g Ni-Al-Legierung versetzt (total 4 cm^3 Wasser) und 5 Std. bei 85° und 100 Atm. Anfangsdruck hydriert. Eindampfen der fil-trierten Lösung im Vakuum gab 0,24 g farblosen Sirup, der sich klar in abs. Alkohol löste, *Fehling'sche* Lösung nicht reduzierte und auch nach 5 Monaten nicht krystallisierte. $[\alpha]_D^{17} = -2,6^0 \pm 0,5^0$ ($c = 5,423$ in Wasser).

54,2 mg $\pm 0,2 \text{ mg}$ Subst. zu $0,9994 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{17} = -0,14^0 \pm 0,02^0$

Zur Charakterisierung diente das

Pentacetat (XIII). Obiger Sirup mit je 1 cm^3 abs. Pyridin u. Acetanhydrid 5 Tage bei 18° stehen gelassen. Eindampfen im Vakuum, Lösen in Äther, Waschen mit verd. HCl, Na_2CO_3 u. H_2O , Trocknen, Eindampfen gab 330 mg kryst. Rohprodukt. Aus Äther-Petroläther farblose Blättchen, Smp. 102—103°, $[\alpha]_D^{19} = -13,1^0 \pm 1^0$ ($c = 2,671$ in CHCl_3).

26,7 mg $\pm 0,2 \text{ mg}$ Subst. zu $0,9994 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{19} = -0,35^0 \pm 0,02^0$

3,777 mg Subst. gaben 7,011 mg CO_2 und 2,183 mg H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (376,35)	Ber. C 51,06	H 6,43%
	Gef. „ 50,66	„ 6,47%

1,2-Bisdesoxy-3,4-diacetyl-*l*-idomethyloseen-(1)-<1,5> (XX) (?).

3,9 g *l*-Idomethylose (XVIII) vom Smp. 95—98° wurden mit 2,4 g wasserfreiem Na-Acetat u. 17 cm^3 frisch dest. Acetanhydrid $2\frac{1}{2}$ Std. auf 100° erhitzt. Mit 50 g Eis

¹⁾ *P. A. Levene, J. Compton*, J. Biol. Chem. 111, 335 (1935).

²⁾ Genaue Angaben vgl. z. B. *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. 23, 975 (1940), bes. S. 990.

³⁾ *H. Müller, T. Reichstein*, Helv. 21, 251 (1938).

u. 150 cm³ CHCl₃ zerlegt, CHCl₃-Lösung neutral gewaschen, getrocknet u. eingedampft. 6,9 g leicht gelblicher Sirup, aus dem auch nach Chromatographie an Al₂O₃ keine Krystalle erhältlich waren. Weitere 7 g Zucker (XVIII) wurden mit je 35 cm³ Pyridin u. Acetanhydrid bei 45° acetyliert u. das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt nach früheren Angaben¹⁾ mit HBr umgesetzt u. mit Zn-Cu reduziert. 11,7 g rohes Acetat gaben 7,4 g rohes Reduktionsgemisch, daraus bei der Destillation im Hochvakuum bei 0,08 mm u. 90–125° Badtemperatur nur 0,64 g (= 8%) Destillat. Wiederholung der Reaktionsfolge mit den 6,5 g Kolbenrückstand lieferte nur noch 0,03 g Destillat. Zusammen nochmals bei 0,13 mm destilliert; bei 80° ging ein farbloses Öl über, das bei 0° im Exsikkator erstarrte. Aus Äther-Petroläther farblose Nadeln, Smp. 79–80°; $[\alpha]_D^{15} = -291,5^0 \pm 3^0$ ($c = 2,641$ in Aceton).

26,4 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -7,70^0 \pm 0,02^0$

3,719 mg Subst. gaben 7,620 mg CO₂ und 2,209 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₅ (214,23)	Ber. C 56,07	H 6,59%
	Gef. „ 55,92	„ 6,64%

1,2-Bisdesoxy-*l*-idomethyloosen-(1)-⟨1,5⟩ (XIX) (?)

0,72 g redestilliertes, aber nicht umkrystallisiertes Diacetat (XX) mit der Lösung von 0,72 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O in 8 cm³ Methanol 16 Std. bei 18° stehen gelassen. Aufarbeitung wie früher¹⁾ gab 0,41 g Sirup, der im Molekularkolben bei 0,05 mm und 80–110° Badtemperatur destilliert wurde. Krystallisierte auch nach 2 Wochen im Exsikkator über CaCl₂ bei 0° nicht. $[\alpha]_D^{13} = -133,6^0 \pm 0,6^0$ ($c = 5,503$ in Wasser).

55,0 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = -7,35^0 \pm 0,02^0$

Zur Analyse 3 Tage im Vakuum über P₂O₅ stehen gelassen, im Schweinchen eingewogen.

3,66 mg Subst. gaben 7,182 mg CO₂ und 2,468 mg H₂O

3,263 mg Subst. verbr. 0,388 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck)

C ₈ H ₁₀ O ₃ (XIX) (130,14)	Ber. C 55,38	H 7,74	—OCH ₃ 0%
C ₇ H ₁₂ O ₃ (144,17)	Ber. „ 58,33	„ 8,39	„ 21,52%
	Gef. „ 58,23	„ 8,20	„ 1,23%

Es dürfte ein Gemisch von (XIX) mit einem O-ärmeren Produkt vorliegen. Ein Methylglykosid von (XIX) sollte Formel C₇H₁₂O₃ besitzen u. viel Methoxyl enthalten. Der geringe gefundene Methoxylwert könnte auch vorgetäuscht sein, da beim Kochen des säureempfindlicheren (XIX) mit HJ die Bildung von flüchtigen Jodiden möglich ist.

Versuch zur Herstellung von 2-Desoxy-*l*-idomethylose (XXI).

0,35 g von obigem Sirup (XIX) mit 3,5 cm³ n. H₂SO₄ von 0° vermischt u. 15 Std. bei 0° stehen gelassen. Aufarbeitung wie früher¹⁾ gab 90 mg leicht gelblichen Zuckersirup. Im Molekularkolben bei 0,01 mm u. 100° Badtemp. destilliert, krystallisierte auch nach 2 Monaten über CaCl₂ bei 0° nicht. $[\alpha]_D^{14} = +4,4^0 \pm 1^0$ ($c = 2,265$ in Aceton). $[\alpha]_D^{14} = -5,9^0 \pm 2^0$ ($c = 1,532$ in Wasser, nach 5' konst.)

22,64 mg Subst. zu 0,9994 cm³ Aceton, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{14} = +0,10^0 \pm 0,02^0$

15,31 mg Subst. zu 0,9994 cm³ Wasser; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -0,09^0 \pm 0,02^0$

Zur Analyse im Hochvakuum über P₂O₅ bei 60° 1 Std. nachgetrocknet, im Schweinchen eingewogen.

3,502 mg Subst. gaben 6,898 mg CO₂ und 2,795 mg H₂O

C₈H₁₂O₄ (XIX) (148,16) Ber. C 48,64 H 8,17%

C₇H₁₄O₄ (162,18) Ber. „ 51,84 „ 8,70%

C₆H₁₂O₃ (132,16) sowie C₈H₁₆O₄ (176,21) Ber. C 54,53 H 9,16%

Gef. „ 53,75 „ 8,93%

¹⁾ B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944).

Es dürfte ein Gemisch vorgelegen haben. Die Farbreaktion nach *Keller-Kiliani*¹⁾ war positiv (blau).

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule (Leitung *W. Manser*), Zürich, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

21. *l*-Idose aus *d*-Glucose, sowie ein neuer Weg zur *l*-Idomethylose²⁾

von *A. S. Meyer* und *T. Reichstein*.

(19. XII. 45.)

Ohle und Mitarbeiter³⁾ glaubten, eine Reaktionsfolge gefunden zu haben, nach der es möglich sei, von der *d*-Glucose zur *l*-Idose zu gelangen; wie aber jüngst gezeigt wurde⁴⁾, beruhten ihre Schlussfolgerungen auf einem Irrtum. *Hess* und *Neumann*⁵⁾ führten *d*-Glucose in methylierte Derivate der *l*-Idose über, und es scheint ihnen gelungen zu sein, daraus den freien Zucker in unreiner Form zu bereiten. Diese Befunde würden eine Nachprüfung rechtfertigen. Einen Weg von der *d*-Glucose zu methylierten Derivaten der *d*-Idose beschreiben *Lake* und *Peat*⁶⁾. Kürzlich ist mitgeteilt worden, wie man von der *d*-Galaktose in relativ guten Ausbeuten zu Derivaten⁷⁾, sowie zur freien *d*-Idose⁸⁾ gelangen kann, die auf diese Weise erstmals in reinem Zustand⁹⁾¹⁰⁾ gewonnen wurde. Für die Bereitung von *l*-Idose hat dieses Verfahren jedoch wenig Interesse, da die als Ausgangsmaterial benötigte *l*-Galaktose zu schwer zugänglich ist. Das einzige praktisch brauchbare, aber sehr mühselige Verfahren zur Bereitung von *l*-Idose war bisher die Reduktion des *l*-Idonsäurelactons mit Na-Amalgam¹¹⁾¹²⁾. Wir fanden nun, dass es auf zwei etwas verschiedenen Wegen gelingt, ausgehend von *d*-Glucose in brauchbaren Ausbeuten, die sich sicherlich noch steigern lassen, *l*-Idose herzustellen. Von einem Zwischenprodukt aus kann man auch zur kürzlich beschriebenen *l*-Idomethylose¹³⁾ gelangen.

¹⁾ *C. C. Keller*, Ber. dtsch. Pharm. Ges. **5**, 277 (1895); *H. Kiliani*, Arch. Pharm. **234**, 273 (1896); **251**, 567 (1913).

²⁾ Auszug aus Diss. *A. S. Meyer*, die demnächst erscheint.

³⁾ *H. Ohle*, *L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

⁴⁾ *E. Seebeck*, *A. S. Meyer*, *T. Reichstein*, Helv. **27**, 1142 (1944).

⁵⁾ *K. Hess*, *F. Neumann*, B. **68**, 1360 (1935).

⁶⁾ *W. H. S. Lake*, *S. Peat*, Soc. **1939**, 1069.

⁷⁾ *L. F. Wiggins*, Soc. **1944**, 522.

⁸⁾ *E. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 1 (1945).

⁹⁾ *E. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 662 (1945).

¹⁰⁾ *E. Sorkin*, *T. Reichstein*, Helv. **28**, 940 (1945).

¹¹⁾ *E. Fischer*, *I. W. Fay*, B. **28**, 1975 (1895).

¹²⁾ *W. A. v. Ekenstein*, *J. J. Blanksma*, R. **27**, 1 (1908).

¹³⁾ *A. S. Meyer*, *T. Reichstein*, Helv. **29**, 139 (1946).