

95. Derivate der 3-Desoxy-*d*-idose¹⁾Desoxyzucker 15. Mitteilung²⁾

von M. Gut, D. A. Prins und T. Reichstein.

(5. III. 47.)

Die Druckhydrierung von 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methylhexosiden- $\langle 1,5 \rangle$ mit *Raney*-Nickel in Methanol führte, unabhängig von ihrem räumlichen Bau, bisher stets zu 3-Desoxy- α -methylhexosiden³⁾⁴⁾. Dieselben Anhydride lieferten jedoch bei der Umsetzung mit NaSCH₃, je nach ihrem räumlichen Bau, entweder 2- oder 3-Methylthioäther, die sich durch reduktive Entschweflung nach *Mozingo* und Mitarb.⁵⁾ in die entsprechenden 2- oder 3-Desoxy- α -methylhexoside überführen liessen¹⁾⁴⁾²⁾. Bisher erfolgte die Anlagerung des Methylmercaptans immer in gleicher Weise wie die entsprechende Reaktion mit NaOCH₃. In vorliegender Arbeit wurde das Verhalten eines Vertreters der β -Glykoside, nämlich des 4,6-Benzal-2,3-anhydro- β -methyl-*d*-talosids- $\langle 1,5 \rangle$ (I) gegenüber NaSCH₃ geprüft.

Wie *Wiggins*^{a)} sowie *Sorkin* und *Reichstein*^{b)} fanden, liefert (I) mit NaOCH₃ zur Hauptsache den 4,6-Benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -methyläther-(3) (VIII). In geringer Menge erhielt *Wiggins* daneben noch den 4,6-Benzal- β -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -methyläther-(2). Beim Erwärmen von (I) mit NaSCH₃ in Methanol unter den früher beschriebenen Bedingungen¹⁾⁴⁾⁶⁾ entstand in fast quantitativer Ausbeute⁶⁾ ein kristallisiertes Produkt, dem nach den Abbaurisultaten die Formel eines 3-Methylthio-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosids- $\langle 1,5 \rangle$ (II) zukommt.

Lediglich die räumliche Lage der Methylthiogruppe kann auch in diesem Falle nicht direkt bewiesen werden. Die Formulierung stützt sich auf die früher für die Aufspaltung von 2,3-Anhydro-Ringen aufgestellten Regeln¹⁾. Auch die Umsetzung von (I) mit NaSCH₃ verläuft somit gleich wie die oben erwähnte Reaktion mit NaOCH₃^{a)}.

Das Methylthio-Derivat (II) liess sich in eine gut kryst. Carbäthoxy-Verbindung (III) überführen. Durch Erwärmen mit Ag₂O

¹⁾ Auszug aus der Diss. *M. Gut*, die demnächst erscheint.

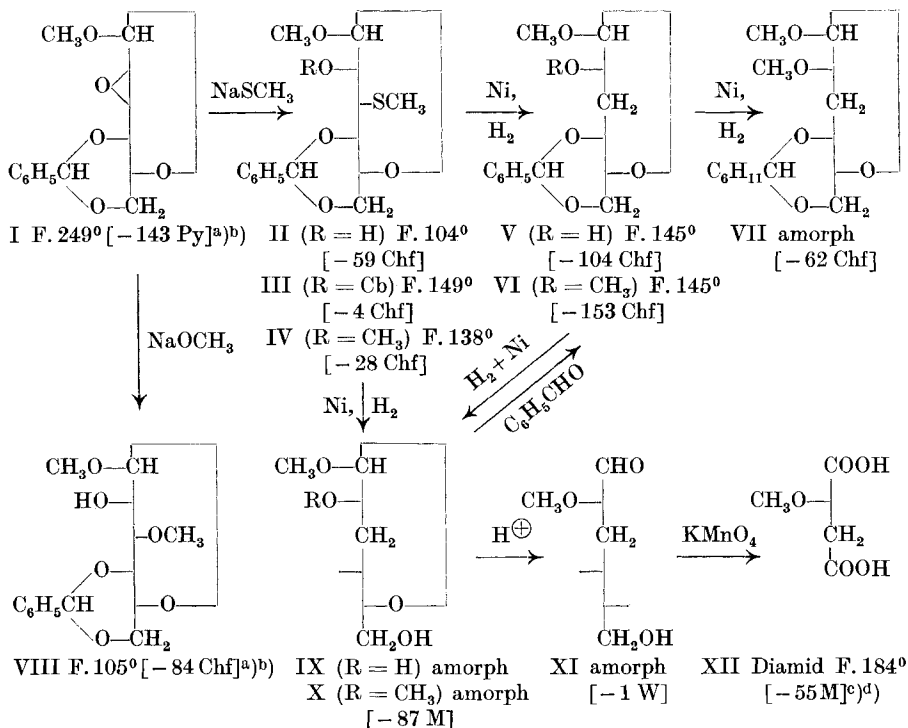
²⁾ 14. Mitteilung *A. C. Maehly, T. Reichstein*, *Helv.* **30**, 496 (1947).

³⁾ *D. A. Prins*, *Helv.* **29**, 1 (1946).

⁴⁾ Die mit den Buchstaben ^{a)}—^{b)} bezeichneten Fussnoten siehe unter den Formeln.

⁵⁾ *R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers*, *Am. Soc.* **65**, 1013 (1943).

⁶⁾ In Spuren entstand ein Nebenprodukt vom Smp. 143°, das nicht weiter untersucht wurde.



Cb = $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$ —. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Py = Pyridin, Chf = Chloroform, M = Methanol, W = Wasser.

und CH_3J nach Purdie¹⁾ konnte in relativ guter Ausbeute auch der kryst. Methyläther (IV) bereitet werden²⁾. Bei der reduktiven Entschwefelung von (II) nach Mazingo und Mitarb.³⁾ mit einem grossen Überschuss an Raney-Nickel entstand unter gleichzeitiger reduktiver Entfernung der Benzalgruppe ein sirupöses wasserlösliches Produkt, das zur Hauptsache das 3-Desoxy- β -methyl- d -idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IX) enthielt, denn bei der Umsetzung mit Benzaldehyd und Zinkchlorid liess sich daraus in guter Ausbeute das kryst. Benzalderivat (V) erhalten. Derselbe Stoff (V) konnte auch direkt aus (II) erhalten werden, wenn zur Entschwefelung nur das aus der vierfachen Menge Nickel-Aluminium-Legierung (auf 1 Teil (II) berechnet) bereitete Raney-Nickel verwendet wurde. Wie in einem von Machly und Reichstein⁴⁾

a) L. F. Wiggins, Soc. 1944, 522.

b) E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 26, 1 (1945).

c) T. Purdie, G. W. Neave, Soc. 97, 1519 (1910).

d) C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. 25, 1611 (1942).

1) T. Purdie, J. C. Irvine, Soc. 83, 1021 (1903).

2) In analogen Fällen wurde früher gelegentlich ein anderer Reaktionsverlauf beobachtet, vgl. ^{b)} 8).

3) R. Mazingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers, Am. Soc. 65, 1013 (1943).

beschriebenen analogen Fall wird unter diesen Bedingungen vorzugsweise unter Erhaltung der Benzalgruppe nur die Methylthiogruppe entfernt. Damit ist auch die Stellung des Benzalrestes in (V) gesichert. (V) lieferte bei der Methylierung mit CH_3J und Ag_2O^1 den kryst. 2-Methyläther (VI). Ebenso wurde auch das Methylthio-Derivat (IV) entschweifelt²), wobei der amorphe 2-Methyläther (X) entstand. Er lieferte bei der Benzalierung zur Hauptsache ein kryst. Produkt, das mit dem aus (V) bereiteten Präparat (VI) identisch war. Die Stellung des Benzalrestes in (VI) ist somit ebenfalls gesichert.

Die Hydrierung von (VI) mit *Raney*-Nickel unter Druck gab ein sirupöses Gemisch von viel (X) und wenig Hexahydrobenzal-Verbindung (VII), das durch Verteilung zwischen Wasser und Äther leicht getrennt werden konnte. Beide Stoffe krystallisierten bisher nicht. Der reine 3-Desoxy- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -methyläther-(2) (X) gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion³⁾⁴⁾ weder eine Blau- noch eine Grünfärbung. Die Hydrolyse von (X) mit 0,75-n. wässriger H_2SO_4 verlief relativ langsam und war erst nach dreistündigem Erhitzen auf 100° beendet⁵⁾. Bei der anschliessenden Aufarbeitung liess sich der 3-Desoxy-*d*-idose-monomethyläther-(2) (XI) in analysenreiner Form, aber nur als Sirup, gewinnen. Er zeigte eine spezifische Drehung von -1° in Wasser (Endwert). Der oxydative Abbau mit KMnO_4 nach *Shoppee* und *Reichstein*^{a)} gab *l*-Methoxy-bernsteinsäure, die als kryst. Diamid^{e)}) identifiziert wurde. Wäre der Methylthio-Rest bei der Umsetzung von (I) in 2-Stellung eingetreten, so hätte an Stelle von (XI) 2-Desoxy-*d*-galaktose-monomethyläther-(2) entstehen müssen, der beim Abbau mit KMnO_4 *d*-Methoxy-bernsteinsäure geliefert hätte⁶⁾.

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass die Aufspaltung des Äthylenoxydringes bei 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methylhexosiden- $\langle 1,5 \rangle$ mit NaSCH_3 genau gleich verläuft wie mit NaOCH_3 . Aus den bisherigen Resultaten lässt sich für die α -Hexapyranoside die folgende Regel ableiten:

In der *d*-Reihe tritt die SCH_3 - bzw. OCH_3 -Gruppe in 2-Stellung (XIV und XVI), wenn der Äthylenoxydring sich in der *Fischer*'schen Projektion rechts befindet (XIII und XV), und in 3-Stellung (XVIII und XX), wenn er links steht (XVII und XIX). Das Umgekehrte

1) *T. Purdie, J. C. Irvine, Soc. 83, 1021 (1903).*

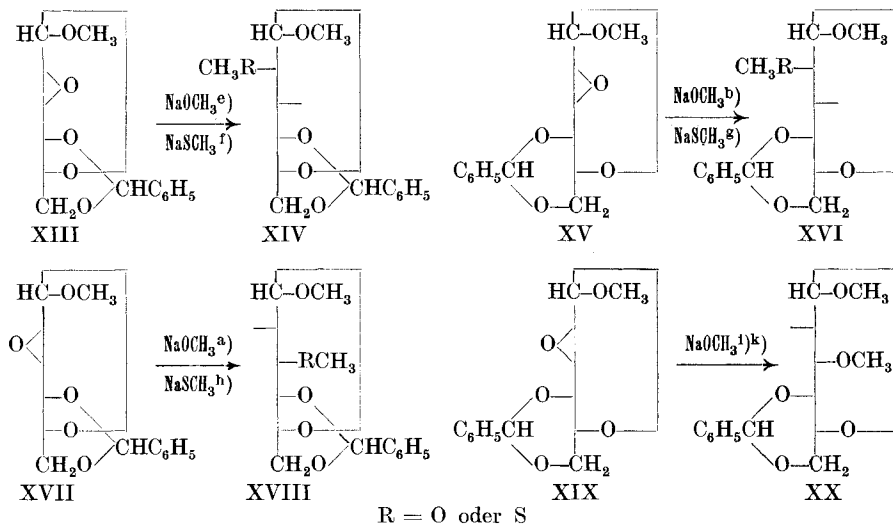
2) Die Reduktion wurde mit viel *Raney*-Nickel in Äther ausgeführt; sie verlief prinzipiell gleich wie in 80-proz. Alkohol.

3) *C. C. Keller, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 5, 277 (1895).*

4) *H. Kiliani, Ar. 234, 276 (1896); 251, 567 (1913).*

5) Ein 2-Desoxy-pyranosid wäre erheblich rascher spaltbar.

6) Da die Stellung des Benzalrestes in (VI) gesichert ist, kann sich die *l*-Methoxy-bernsteinsäure auch nicht aus dem unteren Teil der Hexosemolekel gebildet haben.



muss daher für die *l*-Reihe zutreffen, d. h. bei einem linksstehenden Äthylenoxydring wird der Substituent CH_3R - in 2-Stellung und bei einem rechtsstehenden Äthylenoxydring in 3-Stellung eintreten. Bei einem feststehenden Äthylenoxydring wird der Reaktionsverlauf daher einzig vom räumlichen Bau in 5-Stellung abhängen¹⁾!

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass dieselbe Regel auch für ein β -Methyl-hexosid-Derivat gilt. Ob sie auch für die anderen β -Methyl-hexoside zutrifft, kann nur durch weitere Versuche entschieden werden.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Die zur Drehung und Analyse bestimmten Präparate wurden 2 Stunden im Hochvakuum bei $60-80^\circ$ getrocknet. „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Analyse getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther (oder Chloroform), Waschen mit verd. HCl , Na_2CO_3 -Lösung, H_2O , Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

^{e)} G. J. Robertson, C. F. Griffith, Soc. 1935, 1193.

^{f)} R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, Helv. 29, 371 (1946).

^{g)} A. C. Maehly, T. Reichstein, Helv. 30, 496 (1947).

^{h)} H. R. Bolliger, D. A. Prins, Helv. 29, 1061 (1946).

ⁱ⁾ M. Gyr, T. Reichstein, Helv. 27, 226 (1944).

^{k)} Mit NaSCH_3 nicht durchgeführt.

¹⁾ Damit „erklärt“ sich teilweise ein bemerkenswerter Befund von Mukherjee u. Todd²⁾, wonach 2,3-Anhydro- α -methyl-*D*-ribofuranosid bei der Umsetzung mit NaSCH_3 zur Hauptsache nicht wie erwartet das 2-Methylthio-, sondern das 3-Methylthio-Derivat liefert, obwohl es ganz analog gebaut ist wie das obige 2,3-Anhydro-*D*-allosid-Derivat (XIII). Zum Unterschied von diesem ist aber die Konfiguration in 5-Stellung verschieden, da das Ribose-Derivat dort kein Asymmetriezentrum mehr besitzt.

²⁾ S. Mukherjee, A. R. Todd (im Druck). Wir danken Herrn Prof. A. R. Todd dafür, dass er uns das Manuskript zur Einsicht sandte.

3-Methylthio-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II).

0,75 g Na wurden in 15 cm³ Methanol gelöst, hierauf mit 2 g CH₃SH und anschliessend mit 2,0 g 2,3-Anhydro-4,6-benzal- β -methyl-*d*-talosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I)¹⁾ vom Smp. 249^o versetzt. Die Mischung wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei nach 10 Min. vollständige Lösung eintrat. Nach Zugabe von 5 cm³ Wasser wurde die Hauptmenge des Methanols im Vakuum entfernt. Die übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 2,42 g farblosen Sirup, der nach mehreren Monaten beim Anreiben mit Äther kristallisierte. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte 2,29 g dicke, rechteckige Platten vom Smp. 104—105^o. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = -59,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,995$ in CHCl₃).

10,040 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,59^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde eine Probe bei 0,001 mm und 100^o sublimiert und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert; der Smp. war unverändert.

3,700 mg Subst. gaben 7,807 mg CO₂ und 2,136 mg H₂O (E.T.H.)

5,907 mg Subst. gaben 3,848 cm³ 0,01-n. KOH (*Pregl*) (E.T.H.)

C ₁₅ H ₂₀ O ₅ S (312,37)	Ber. C 57,67	H 6,45	S 10,26%
	Gef. „ 57,58	„ 6,46	„ 10,44%

Die amorphen Mutterlaugen wurden mit der 30-fachen Menge Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol eluierten Fraktionen lieferten noch 21 mg (II) vom Smp. 104—105^o. Mit Benzol wurden 9 mg einer anderen Substanz abgelöst, die aus Äther-Petroläther in Prismen vom Smp. 143—144^o kristallisierte. Sie wurde nicht weiter untersucht.

3-Methylthio-2-carbäthoxy-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (III).

100 mg 3-Methylthio-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II) vom Smp. 104—105^o wurden in 1 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 0,1 cm³ (ca. 3 Mol) Chlorameisensäure-äthylester versetzt und 1 Std. bei 20^o stehen gelassen, wobei bereits nach 10 Min. eine Abscheidung von Pyridinhydrochlorid eintrat. Dann wurden 2 Tropfen Wasser zugegeben, noch 10 Min. stehen gelassen und mit Chloroform wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand (123 mg) gab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 90 mg farblose Nadeln vom Smp. 149^o. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = -3,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,081$ in CHCl₃).

10,950 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,04^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,804 mg Subst. gaben 7,972 mg CO₂ und 2,182 mg H₂O (E.T.H.)

3,976 mg Subst. verbr. 1,026 cm³ 0,02-n. KJO₃ (S-Best. nach *Bürger*) (E.T.H.)

C ₁₈ H ₂₄ O ₇ S (384,43)	Ber. C 56,23	H 6,29	S 8,34%
	Gef. „ 56,47	„ 6,41	„ 8,27%

3-Methylthio-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (IV).

200 mg 3-Methylthio-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II) vom Smp. 104—105^o wurden im Hochvakuum getrocknet und anschliessend nach *Purdie*²⁾ methyliert (6 cm³ CH₃J, 2 g Ag₂O in 2 Portionen zugegeben, 3 Std. gekocht). Das überschüssige CH₃J wurde abdestilliert und der Rückstand nach kurzem Trocknen mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Eindampfen der Chloroformlösung im Vakuum gab 170 mg Rohprodukt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Äther wurden 65 mg lange Prismen oder Nadeln erhalten, die bei 138—139^o schmolzen. Die Mutterlaugen (95 mg) wurden über 2,5 g Al₂O₃ chromatographiert und gaben noch 20 mg Krystalle (III) vom gleichen Smp. Zur Drehung und Analyse wurde eine Probe im Molekularkolben bei 0,001 mm und

¹⁾ Bereitet nach *Sorkin* und *Reichstein*^{b)}.

²⁾ *T. Purdie, J. C. Irvine, Soc. 83, 1021 (1903).*

135° destilliert und dann aus Äther umkrystallisiert; der Smp. blieb unverändert. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -27,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,006$ in CHCl_3).

25,20 mg Subst. zu 2,5050 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{20} = -0,28^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$

3,887 mg Subst. gaben 8,36 mg CO_2 und 2,34 mg H_2O (F.W.)

3,462 mg Subst. verbr. 1,078 cm^3 0,02-n. KJO_3 (S-Best. nach *Bürger*) (F.W.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$ (326,40) Ber. C 58,87 H 6,80 S 9,82%
Gef. ,, 58,70 ,, 6,74 ,, 9,98%

3-Desoxy-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (V).

Zu einem aus 15 g *Raney*-Legierung nach *Mozingo* und Mitarb.¹⁾ bei 30° bereiteten Nickel-Katalysator in 10 cm^3 Äthanol wurde die Lösung von 1,5 g 3-Methylthio-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II) in 75 cm^3 Äthanol gegeben. Dann wurden noch 15 cm^3 Wasser zugesetzt und 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde vom Nickel abfiltriert, dieses gut mit Äthanol gewaschen und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gedampft. Der zum Teil krystalline Rückstand wurde mit 10 cm^3 Wasser versetzt und dreimal mit je 5 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden noch zweimal mit je 3 cm^3 Wasser gewaschen. Die vereinigten, über Na_2SO_4 getrockneten CHCl_3 -Lösungen hinterliessen nach dem Eindampfen im Vakuum 650 mg Rückstand, aus dem nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Äther 480 mg reines (V) in Form farbloser Prismen erhalten wurden. Sie zeigten einen Doppelschmelzpunkt von 133—134^{0,2}) und 145—146°. Die vereinigten wässrigen Lösungen, die (IX) enthielten, wurden im Vakuum eingedampft und über P_2O_5 getrocknet. Der 360 mg schwere Rückstand wurde in 2 cm^3 reinstem, frisch destilliertem Benzaldehyd unter schwachem Erwärmen gelöst und die Lösung nach Zugabe von 1 g frisch geschmolzenem und fein gepulvertem ZnCl_2 24 Stunden bei 18° geschüttelt. Das homogene Reaktionsgemisch wurde mit 50 cm^3 kaltem Methanol verdünnt und bis zur völligen Fällung der Zinkionen mit 2-n. Sodalösung versetzt. Das pH soll dann 8—9 betragen. Der Brei wurde bis zur beginnenden Sedimentation kurz auf dem Wasserbad erwärmt, der Niederschlag abgenutscht und viermal mit Methanol ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf ca. 20 cm^3 eingengt. Dann wurde das gleiche Volumen Wasser zugegeben und wiederum eingengt. Diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt, wonach aller Benzaldehyd verjagt war, und schliesslich die Lösung zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde erschöpfend mit CHCl_3 ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Es resultierten 400 mg Sirup, aus dem sich durch Krystallisation aus Aceton-Äther nach Impfen 200 mg Benzalprodukt (V) in Form farbloser Prismen vom Smp. 145—146° gewinnen liessen; Mischprobe mit dem direkt aus der Hydrierung erhaltenen Präparat (siehe oben) ebenso. Die Mutterlaugen (300 mg) lieferten bei der Chromatographie noch 150 mg reines (V). Zur Analyse und Drehung wurde eine Probe nochmals aus sehr wenig Aceton und viel Äther umkrystallisiert, wobei der Smp. unverändert blieb. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -103,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,994$ in CHCl_3).

24,90 mg Subst. zu 2,5050 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{19} = -1,03^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,691 mg Subst. gaben 8,53 mg CO_2 und 2,21 mg H_2O (F.W.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (266,28) Ber. C 63,15 H 6,81%
Gef. ,, 63,07 ,, 6,70%

In einem weiteren Ansatz wurden 500 mg (II) mit dem aus nur 2 g Nickel-Aluminium-Legierung gewonnenen Nickel reduziert. Sie lieferten 392 mg = 92% Benzal-Derivat (V). Der wasserlösliche Anteil wurde in diesem Falle nicht weiter untersucht. Bei Verwendung der 30-fachen Menge *Raney*-Nickel wurde der Benzalrest vollkommen abgespalten und nur wasserlösliches Material (siehe unten) erhalten.

¹⁾ *R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers*, Am. Soc. **65**, 1013 (1943).

²⁾ Die tieferschmelzende Modifikation ging nach 5 Min. Erhitzen im Hochvakuum auf 130° in die höherschmelzende über. Später wurde die tieferschmelzende Modifikation nicht mehr beobachtet.

3-Desoxy-4,6-benzal- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (VI).

a) aus (V).

1 g 3-Desoxy-idosid-Derivat (V) wurde in 10 cm³ CH₃J gelöst und unter Zugabe von 8 g Ag₂O in 3 Portionen während 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Verdampfen des CH₃J wurde mit CHCl₃ ausgezogen, filtriert und im Vakuum eingedampft. Das erhaltene Krystallisat wurde mehrmals aus Aceton-Äther umkrystallisiert und schmolz dann bei 118—140°. Eine Probe wurde chromatographiert und lieferte wenig reinen Methyläther (VI) vom Smp. 145° (mit Benzol eluiert) neben viel Ausgangsmaterial (V) (mit Benzol-Äther eluiert). Unter den gleichen Bedingungen wurde die Hauptmenge des Rohproduktes noch 6-mal methyliert und hierauf chromatographiert, wobei 700 mg reiner Methyläther vom Smp. 145—146° und 70 mg Mutterlauge vom Smp. 119—143° erhalten wurden. Eine Mischprobe von (V) und (VI) schmolz bei 116—142°. Zur Drehung und Analyse wurde eine Probe im Molekularkolben bei 0,001 mm und 135° sublimiert und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Der Smp. blieb unverändert. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = -52,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,230$ in Chloroform).

30,80 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0,65^\circ \pm 0,02^\circ$

3,720 mg Subst. gaben 8,78 mg CO₂ und 2,40 mg H₂O (F.W.)

C₁₅H₂₀O₅ (280,31) Ber. C 64,27 H 7,19%

Gef. „ 64,41 „ 7,22%

b) aus (IV).

Zu einem aus 2,5 g *Raney*-Legierung nach *Mozingo* und Mitarb.¹⁾ bei 50° bereiteten Nickel-Katalysator in 30 cm³ Äther wurden 85 mg des 3-Methylthio-idosid-Derivates (IV) vom Smp. 138—139° gegeben und 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde vom Nickel abfiltriert, dieses gut mit Äthanol gewaschen und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gedampft. Der sirupöse Rückstand wurde zwischen Wasser und Chloroform verteilt. Der Chloroformauszug lieferte nach Eindampfen im Vakuum 100 mg Sirup, der nach Anreiben mit Äther krystallisierte und über 3,2 g Al₂O₃ chromatographiert insgesamt 30 mg Ausgangsmaterial (IV) vom Smp. 138° lieferte. Die wässrige Phase, die zur Hauptsache (X) enthielt, wog nach Eindampfen im Vakuum 120 mg. Sie wurde im Vakuum über P₂O₅ getrocknet, in 3 cm³ Benzaldehyd gelöst und 18 Stunden mit 1 g gepulvertem ZnCl₂ geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei (V) beschrieben. Das gelbliche Rohprodukt (50 mg) krystallisierte aus Äther nach Animpfen. Dreimaliges Umkrystallisieren gab 20 mg farblose Prismen vom Smp. 145°, die sich nach Drehung ($[\alpha]_D^{18} = -53,5^\circ \pm 2^\circ$) und Mischprobe mit dem aus (V) hergestellten Methyläther (VI) als identisch erwiesen.

3-Desoxy- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (X) und sein 4,6-Hexahydrobenzal-Derivat (VII).

650 mg des Methyläthers (VI) vom Smp. 144—145° wurden im Rotierautoklaven mit dem aus 1 g Nickel-Aluminium-Legierung bereiteten *Raney*-Nickel in 8 cm³ Methanol bei 85° und 100 Atm. H₂-Druck 16 Stunden hydriert. Filtration und Eindampfen des Filtrates im Vakuum lieferte einen Sirup, der zwischen 20 cm³ Chloroform und 10 cm³ Wasser verteilt wurde. Die wässrige Lösung gab nach dem Eindampfen im Vakuum 380 mg (X) als farblosen Sirup. Die Chloroform-Lösung hinterliess 30 mg Hexahydroverbindung (VII) ebenfalls als Sirup. Der Methyläther (X), der nicht krystallisiert werden konnte, zeigte nach Destillation im Molekularkolben bei 0,007 mm und 80° die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = -86,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 2,443$ in Methanol).

61,20 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -2,12^\circ \pm 0,02^\circ$

Die für 2-Desozyucker als spezifisch geltende *Keller-Kiliani*-Reaktion war negativ. Zur Analyse wurde 3 Tage im Hochvakuum über P₂O₅ bei 20° getrocknet.

3,709 mg Subst. gaben 6,76 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O (Schweinchen) (F.W.)

C₈H₁₆O₅ (192,21) Ber. C 49,99 H 8,39%

Gef. „ 49,74 „ 8,51%

¹⁾ *R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, K. Folkers, Am. Soc. 65, 1013 (1943).*

Das dünnflüssige, sirupöse Hexahydrobenzal-Derivat (VII) wurde im Molekular-
kolben bei 0,001 mm Druck und 130° Badtemperatur destilliert und zeigte die spez.
Drehung $[\alpha]_D^{15} = -61,8^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 1,198$ in Chloroform).

30,00 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -0,74^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$

Zur Analyse wurde nochmals destilliert.

3,530 mg Subst. gaben 8,10 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O (F.W.)

C ₁₅ H ₂₆ O ₅ (286,36)	Ber. C 62,91	H 9,15%
	Gef. ,, 62,62	,, 9,19%

3-Desoxy-*d*-idose-2-methyläther (XI).

340 mg 3-Desoxy- β -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -2-methyläther (X) wurden in 7,2 cm³
0,75-n. H₂SO₄ gelöst und unter ständiger Kontrolle der spez. Drehung auf 100° erhitzt.
Die spez. Drehung (ber. auf [X]) betrug am Anfang -51,5°, nach 10 Min. -35,6°, nach
20 Min. -22,4°, nach 60 Min. -7,0°, nach 120 Min. -1,5°, nach 180 Min. -1,0° und blieb
nach weiteren 15 Min. konstant. Nun wurde mit frisch gefälltem BaCO₃ neutralisiert,
filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde erschöpfend mit
Aceton extrahiert und die Lösung über wenig gewaschene Tierkohle filtriert und im Va-
kuum eingedampft. Es wurden 250 mg farbloser Sirup erhalten, der *Fehling'sche* Lösung
stark reduzierte und folgende Drehung zeigte: $[\alpha]_D^{19} = -1,2^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 1,721$ in H₂O),
5 Min. nach Bereiten der Lösung abgelesen, nach 3 Stunden unverändert.

Zur Analyse wurde 3 Tage im Hochvakuum bei 20° über P₂O₅ getrocknet.

3,481 mg Subst. gaben 6,03 mg CO₂ und 2,43 mg H₂O (Schweinchen) (F.W.)

C ₇ H ₁₄ O ₅ (178,18)	Ber. C 47,18	H 7,92%
	Gef. ,, 47,28	,, 7,81%

l(-)-Methoxy-bernsteinsäure (XII) aus (XI).

220 mg 3-Desoxy-*d*-idose-2-methyläther (XI) wurden in 3 cm³ Wasser gelöst und
unter Durchleiten von CO₂ inert 2 Stunden tropfenweise mit einer Lösung von 910 mg
KMnO₄ (= 7 Atome O) in 18 cm³ Wasser versetzt. Nach 14-stündigem Stehen im Dunkeln
war die Lösung entfärbt und wurde hierauf mit 2-n. K₂CO₃-Lösung bis zur eben alkalischen
Reaktion auf Phenolphthalein versetzt, dann 15 Minuten auf 40—50° erwärmt, filtriert
und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 1-proz. methanolischer HCl
mehrmals ausgezogen, die Lösung filtriert und wiederum eingedampft. Zum Rückstand
wurden 2 Tropfen methanolische Salzsäure, dann ätherische Diazomethanolösung bis zur
bleibenden Gelbfärbung gegeben. Die vom Niederschlag abgegossene Ätherlösung wurde
eingedampft und der Rückstand im Molekularkolben bei 15 mm Druck und bis 75° Bad-
temperatur destilliert, wobei 20 mg farbloses Destillat und 50 mg Rückstand erhalten
wurden. Das Destillat wurde mit 1 cm³ bei 0° mit NH₃ gesättigtem Methanol versetzt und
48 Stunden gut verschlossen stehen gelassen. Dann wurde eingedampft, der Rückstand
im Hochvakuum bis 175° Badtemperatur sublimiert und das Sublimat aus Methanol-
Äther umkrystallisiert. Erhalten wurden ca. 2 mg *l*(-)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid
vom Smp. 183—185°. Die Mischprobe mit einer aus Cymarose bereiteten Probe des
Diamids^e^d) schmolz ebenso, die mit *d*(+)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid^d) bei 175—
178°¹⁾. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = -55,5^{\circ} \pm 10^{\circ}$ ($c = 0,2343$ in Methanol).

2,365 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,13^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$

Zur Ausführung einer Analyse war zu wenig Material vorhanden.

Die Mikroanalysen wurden z. T. im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (E.T.H.), z. T. im mikroanalytischen
Laboratorium *F. Weiser*, Basel (F. W.) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ *T. Purdie, W. Marshall*, Soc. 59, 470 (1891) fanden für das *d,l*-Diamid Smp.
175° (unkorr.).