

papierchromatographisch nur noch eine Komponente nachweisbar war, durch Lösen in Wasser und Fällung mit Äthanol (Endkonzentration 40%) gereinigt. Der reine Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst und über 100 cm³ Dowex-50 (H-Form) perkoliert. Die Lösung wurde am Vakuum auf wenige cm³ eingedampft, in viel Äthanol aufgenommen und erneut eingengt, wobei Trigalakturonsäure als weisses Pulver ausfiel. Nach Filtration und Auswaschen mit abs. Äther wurden 3,0 g reine Trigalakturonsäure erhalten. Zur Charakterisierung wurden an je 0,3 g die Carboxylgruppen und die Aldehydgruppen wie unter 4 bestimmt.

Herrn Dr. *J. Solms* danken wir für wertvolle Mitarbeit. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *A. Peisker*, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg, ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der *Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes* ermöglicht. Wir danken bestens für die Unterstützung.

Zusammenfassung.

Der Abbau von partiell neutralisierter Pektinsäure durch eine Pektinase aus Schimmelpilzen der Gattung *Aspergillus* wurde nach üblichen Methoden sowie papierchromatographisch verfolgt. Der Angriff des Enzyms auf die Fadenmolekel erfolgt statistisch.

Aus den partiell abgebauten Lösungen konnten Digalakturonsäure und Trigalakturonsäure rein isoliert werden.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

179. 4,6-Ditosyl-2-desoxy- α -methyl-D-allosid.

Desoxy-zucker, 28. Mitteilung¹⁾

von **H. R. Bolliger** und **M. Thürkaf**.

(10. V. 52.)

Vor kurzem¹⁾ wurde die Reduktion von 4,6-Ditosyl-2,3-anhydro- α -methyl-D-allosid (I)¹⁾²⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid beschrieben, die je nach den gewählten Bedingungen eine einfache Synthese von Digitoxose (IV) oder Cymarose (V) erlaubt. Dabei wurde beobachtet, dass die beiden Tosylgruppen in I verschieden³⁾ und verschieden schnell¹⁾ reagieren.

Wird die Reduktion von I mit Lithiumaluminiumhydrid unter sehr milden Bedingungen durchgeführt, so tritt erwartungsgemäss fast ausschliesslich reduktive Spaltung des Anhydrorings unter Bildung von 4,6-Ditosyl-2-desoxy- α -methyl-D-allosid (II) ein. Die Reak-

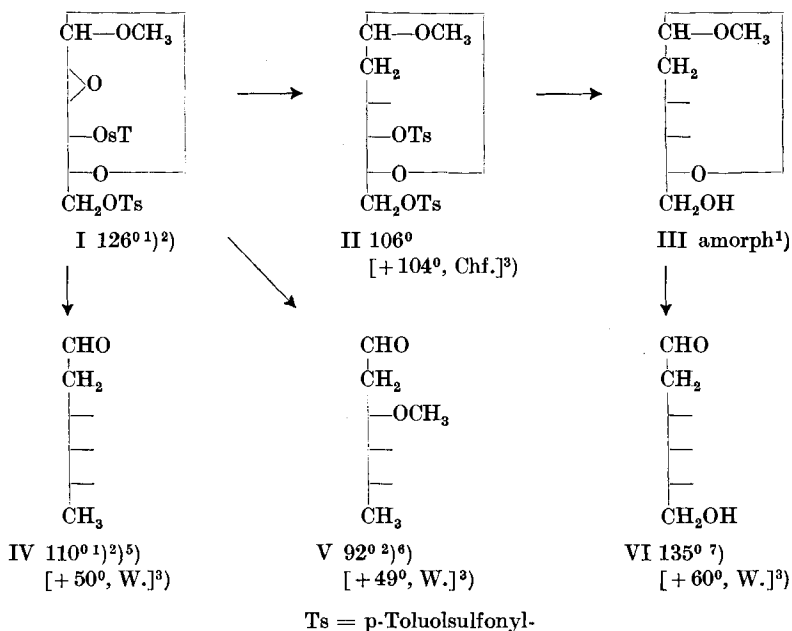
¹⁾ 27. Mitt.: *H. R. Bolliger & P. Ulrich*, *Helv.* **35**, 93 (1952).

²⁾ *M. Gut & D. A. Prins*, *Helv.* **30**, 1223 (1947).

³⁾ *H. Schmid & P. Karrer*, *Helv.* **32**, 1371 (1949).

tionsfähigkeit der 3 funktionellen Gruppen im Anhydroditosylat I scheint infolgedessen in der Reihenfolge Anhydroring > primäre Tosylgruppe > sekundäre Tosylgruppe abzunehmen und erlaubt so die wahlweise Bereitung von IV, V oder VI und deren Derivaten.

Das noch unbekanntes 4,6-Ditosyl-2-desoxy- α -methyl-D-allosid (II) haben wir in 2-Desoxy-D-allose (VI) übergeführt, die mit dem bereits früher beschriebenen Zucker¹⁾ in den Eigenschaften übereinstimmt.



4,6-Ditosyl-2-desoxy- α -methyl-D-allosid (II): 3 g 4,6-Ditosyl-2,3-anhydro- α -methyl-D-allosid (I)^{1) 2)} wurden in 30 cm³ abs. Tetrahydro-furan gelöst, mit 3,9 cm³ einer 3,5-proz. klaren ätherischen Lösung von LiAlH₄ (135 mg LiAlH₄) versetzt und 6 Std. bei 18° stehengelassen. Nach Abkühlen auf 0° wurden 5 cm³ Essigester, dann 50 cm³ Wasser und anschliessend 10-proz. *Seignette*-Salzlösung zugegeben, bis eine klare Lösung entstand, die sechsmal mit je 20 cm³ Chloroform extrahiert wurde. Die Chloroformlösungen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt; der zum Teil kristalline Rückstand (2,9 g) wurde an 90 g Al₂O₃ nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Benzol eluierte zuerst 1,3 g (43%) unveränderte Anhydroverbindung I,

¹⁾ M. Gut & D. A. Prins, *Helv.* **30**, 1223 (1947).

²⁾ 27. Mitt.: H. R. Bolliger & P. Ulrich, *Helv.* **35**, 93 (1952).

³⁾ Die eingeklammerten Zahlen geben die auf ganze Werte auf- oder abgerundeten spezifischen Drehungen für Na-Licht an. W. = Wasser; Chf. = Chloroform.

⁴⁾ H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **32**, 1371 (1949).

⁵⁾ B. Iselin & T. Reichstein, *Helv.* **27**, 1203 (1944).

⁶⁾ D. A. Prins, *Helv.* **29**, 378 (1946).

⁷⁾ Gut & Prins, *loc. cit.*, geben Smp. 135–136° und $[\alpha]_D = +57,9^\circ$ (H₂O) an.

Smp.¹⁾ und Misch-Smp. 122—123°. Benzol-Aceton (9:1 bis 4:1) lieferte 1,4 g (47%) 4,6-Ditosyl-2-desoxy- α -methyl-D-allosid (II), das aus Alkohol-Äther in Prismen vom Smp. 105—106° kristallisierte. Nochmalige Kristallisation lieferte den Smp. 106°.

$$[\alpha]_D^{18} = +103,6^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,35 \text{ in } \text{CHCl}_3)$$

$$13,52 \text{ mg zu } 0,9935 \text{ cm}^3; l = 1; \alpha_D^{18} = +1,41^\circ \pm 0,02^\circ$$

Zur Analyse wurde 12 Std. bei 0,08 Torr und 20° getrocknet.

$$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{S}_2 \quad (486,55) \quad \text{Ber. C } 51,84 \quad \text{H } 5,39\% \quad \text{Gef. C } 52,04 \quad \text{H } 5,35\%$$

2-Desoxy- α -methyl-D-allosid (III) aus II: 370 mg 4,6-Ditosyl-2-desoxy- α -methyl-D-allosid (II) wurden in 14 cm³ 90-proz. Methanol gelöst, mit 8 g 3-proz. Natriumamalgam versetzt und in einer CO₂-Atmosphäre 20 Std. bei 18° geschüttelt. Nach dem Dekantieren wurde im Vak. zur Trockne eingedampft, mit warmem Aceton ausgezogen, filtriert und wiederum eingengt. Das rohe, amorphe 2-Desoxy- α -methyl-D-allosid (III)²⁾ (130 mg, 95%), wurde ohne weitere Reinigung in 2-Desoxy-D-allose (VI) übergeführt.

2-Desoxy-D-allose (VI)²⁾: Eine Lösung von 130 mg rohem 2-Desoxy- α -methyl-allosid (III) in 5 cm³ 0,1-N. H₂SO₄ wurde 30 Min. auf 50—60° erhitzt, mit frisch gefälltem BaCO₃ neutralisiert, filtriert und im Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Aceton versetzt, nochmals filtriert und wiederum eingengt. Nach Aufnehmen in Alkohol und Versetzen mit wenig Aceton trat spontan Kristallisation ein. Nochmalige Kristallisation ergab 40 mg 2-Desoxy-D-allose (VI) vom Smp. 133—135°. Misch-Smp. mit der von *Gut & Prins*³⁾ bereiteten Desoxy-allose: 134—135°.

$$[\alpha]_D^{18} = +59,6^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 0,98 \text{ in Wasser})$$

$$9,82 \text{ mg zu } 0,9935 \text{ cm}^3; l = 1; \alpha_D^{18} = +0,59^\circ \pm 0,02^\circ$$

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der organisch-chemischen Anstalt (Leitung: *E. Thommen*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Bei der Reduktion von 4,6-Ditosyl-2,3-anhydro- α -methyl-D-allosid mit Lithiumaluminiumhydrid reagieren die 3 funktionellen Gruppen in der Reihenfolge Anhydroring > prim. Tosylgruppe > sek. Tosylgruppe. Je nach den gewählten Bedingungen lassen sich so Derivate der 2-Desoxy-D-allose, der Digitoxose oder der Cymarose bereiten.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.
(Vorsteher: Prof. *T. Reichstein*.)

¹⁾ Schmelzpunkte auf dem *Kofler*-Block bestimmt, Fehlergrenze etwa $\pm 2^\circ$.

²⁾ *M. Gut & D. A. Prins*, *Helv.* **30**, 1223 (1947).

³⁾ *Gut & Prins*, *loc. cit.*, geben Smp. 135—136° und $[\alpha]_D = +57,9^\circ$ (H₂O) an.