

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BIOSYNTHESE DER CYCLITE—XV.<sup>1</sup>

### ZUR BILDUNG VON L-(+)-QUERCIT IN QUERCUS-ARTEN

H. KINDEL, R. SCHOLDA und O. HOFFMANN-OSTENHOF

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen 28 Juni 1966)

**Zusammenfassung**—In Blättern und Rinde von *Quercus robur* und *Q. cerris* wurden folgende Cyclite nachgewiesen: L-(+)-Quercit, L-Viburnit, meso-Inositol, Scyllit und L-Leucanthemit. Bei Versuchen über den Einbau markierter möglicher Vorstufen von L-(+)-Quercit in dieses Cyclohexanpentol in Blättern der genannten Pflanzenarten wurde festgestellt, dass einzig die Aktivität von D-Glucose in L-(+)-Quercit eingebaut wird, während sämtliche als mögliche Vorläufer angenommenen Cyclite, so auch meso-Inositol und L-Viburnit, nicht in L-(+)-Quercit überführt werden. D-Glucose-6-<sup>3</sup>H wird in den Blättern, wie mit Hilfe eines selektiven Abbauwegs gefunden wurde, in L-(+)-Quercit-2-<sup>3</sup>H überführt.

**Abstract**—The occurrence of the following cyclitols could be established in the leaves and the bark of *Quercus robur* and *Q. cerris*: L-(+)-quercitol, L-viburnitol, myo-inositol, scyllitol and L-leucanthemitol. Experiments on the incorporation of labelled possible precursors into L-(+)-quercitol showed that only D-glucose was incorporated, whereas all the presumable cyclitol precursors examined, as e.g. myo-inositol and L-viburnitol, were not transformed. It was shown by selective degradation that glucose-6-<sup>3</sup>H is transformed to L-(+)-quercitol-2-<sup>3</sup>H in the leaves.

IN DER vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe<sup>1</sup> berichteten wir über Versuche, den Mechanismus der Bildung von L-Viburnit (II, Abb. 1), eines Cyclohexanpentols, in *Chrysanthemum leucanthemum* aufzuklären. Es konnte gezeigt werden, daß kein anderer in der Pflanze vorkommender Cyclit eine Vorstufe des L-Viburnits darstellt; von zahlreichen möglichen Vorstufen, die in markierter Form eingesetzt wurden, konnte einzig bei D-Glucose ein messbarer Einbau der Aktivität beobachtet werden. Bei Anwendung selektiver markierter D-Glucose-Präparationen gelang es mit Hilfe eines für diesen Zweck entwickelten Abbauwegs, die Aktivität in einzelnen Kohlenstoffatomen zu lokalisieren; die erhaltenen Ergebnisse lassen sich am ehesten mit der Vorstellung vereinbaren, daß D-Glucose nach verschiedenen Epimerisierungen ohne vorhergehende Fragmentierung in L-Viburnit eingebaut wird.

Der vorliegende Bericht soll sich nun mit der Biosynthese des in der Natur sehr häufig aufgefundenen L-(+)-Quercits (I), eines mit L-Viburnit isomeren Cyclohexanpentols, in *Quercus*-Arten beschäftigen. L-(+)-Quercit kommt in der Gattung *Quercus* oft in sehr hohen Konzentrationen vor, was wohl auch die Ursache dafür sein sollte, daß diese Substanz bereits 1849 beschrieben wurde.<sup>2</sup> Außer bei *Quercus*-Arten findet sich L-(+)-Quercit vor allem in den Familien Fagaceae, Palmae und Menispermaceae als wesentlicher Inhaltsstoff.<sup>3</sup> Über die Bildung von L-(+)-Quercit in den Pflanzen ist allerdings bisher noch nichts bekannt.

<sup>1</sup> XIV. Mitteilung: H. KINDEL und O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Phytochem.* 6, 77 (1967).

<sup>2</sup> H. BRACONNOT, *Ann. Chim. Phys.* 27, 392 (1849).

<sup>3</sup> H. KINDEL und O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 24, 149 (1966).

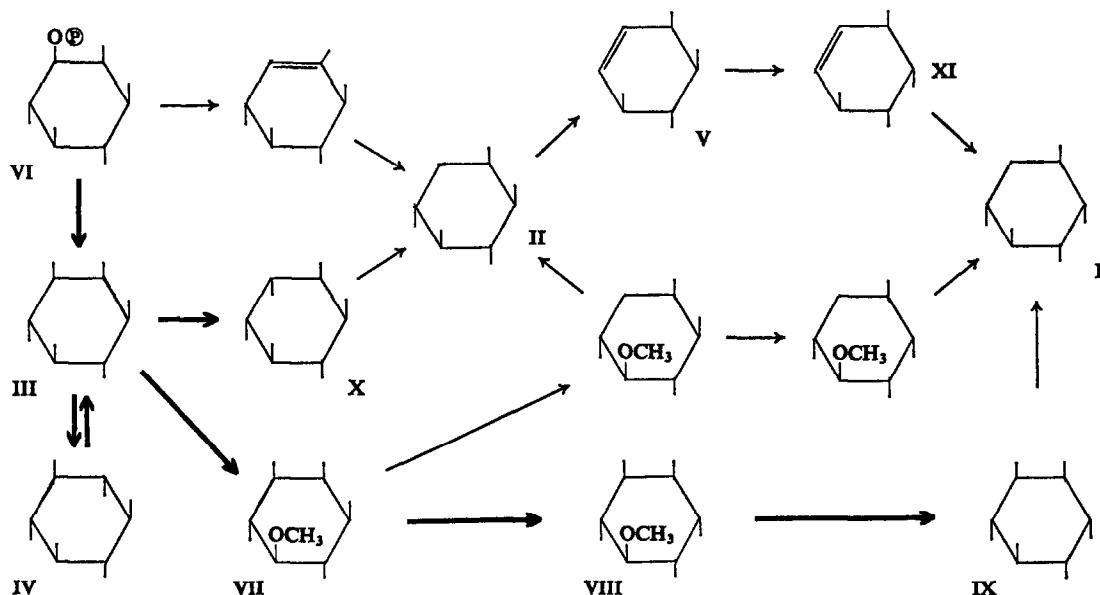


ABB. 1. VORSTELLBARE ÜBERGÄNGE VON VERSCHIEDENEN NATÜRLICH VORKOMMENDEN CYCLITEN IN L-(+)-QUERCIT.

Die in höheren Pflanzen bereits nachgewiesenen Übergänge zwischen einzelnen Cycliten sind mit dicken Pfeilen bezeichnet.

## ERGEBNISSE

### 1. Vorkommen von Cycliten in Quercus robur und Q. cerris

Da es für die weiteren Untersuchungen und auch besonders zur Berücksichtigung von möglichen Übergängen zwischen den einzelnen Cycliten wünschenswert erschien, über die Zusammensetzung der Cyclitfraktion in den untersuchten Pflanzen Kenntnis zu erhalten, wurden sowohl Blätter als auch Rinde beider Arten in dieser Hinsicht untersucht. Es ergab sich eine weitgehende Übereinstimmung beider *Quercus*-Arten, aber auffallende quantitative Differenzen in der Zusammensetzung der Cyclitfraktion zwischen Blättern und Rinde.

In den Blättern finden sich L-(+)-Quercit (I), L-Viburnit (II), meso-Inositol (III), Scyllit (IV) und L-Leucanthemit (V) im ungefähren Verhältnis 10:1:1:2:0,3; in der Rinde ist meso-Inositol in weitaus höherer Konzentration vorhanden. Das dem oben angegebenen entsprechende Verhältnis ist in der Rinde 1:1:10:0,5:0,5.

Zur Reinigung von L-(+)-Quercit wurde u.a. die Überführung in das Penta-*O*-(*p*-nitrobenzoyl)-derivat mit anschließender Chromatographie des Esters auf einer Kieselgel-Säule herangezogen. Das Vorkommen von L-Viburnit (II) konnte nach chromatographischer Abtrennung und Hochvakuumsublimation durch Vergleich des Massenspektrums und des Schmelzpunkts sowie durch Elementaranalyse sichergestellt werden.

### 2. Applikation und Einbau verschiedener möglicher Vorstufen

Versuche über die Photoassimilation von Blättern der genannten Arten in  $^{14}\text{CO}_2$ -Atmosphäre ergaben zunächst den Befund, daß L-(+)-Quercit (I) und meso-Inositol (III) mit etwa gleicher Geschwindigkeit gebildet werden.

In Tabelle 1 sind die Einbauversuche mit verschiedenen möglichen Vorläufern von L-(+)-Quercit zusammengestellt. Wir finden hier eine Situation vor uns, die völlig derjenigen bei unseren analogen Versuchen über die Biosynthese von L-Viburnit<sup>1</sup> entspricht. Keiner der vorgegebenen Cyclite wird in einem meßbaren Ausmaß in L-(+)-Quercit eingebaut. Hingegen konnte eine Überführung der Aktivität aus markierter D-Glucose in L-(+)-Quercit mit einer radiochemischen Ausbeute von 0,7% festgestellt werden.

TABELLE 1. VERSUCHE ÜBER DEN EINBAU VERSCHIEDENER MÖGLICHER VORSTUFEN IN L-(+)-QUERCIT IN BLÄTTERN VON *Quercus robur*

Vorstufe	Menge mg	Aktivität $\mu\text{C}$	Menge (g) an Pflanzenmaterial	Einwirkungszeit in Tagen	Einbau in D-Quercit in Prozenten
meso-Inositol- $^{14}\text{C}$ (III)	0,5	1,5	20	6	<0,05
	2	8	2	6	<0,05
	10	8	20	15	$\leq 0,05$
D-Glucose- $^{14}\text{C}$	20	17	20	5	0,75
	20	17	20	18	0,95
	40	17	20	3	0,57
D-Glucose-6- $^3\text{H}$	5	450	5	3	0,30
L-Viburnit- $^{14}\text{C}$ (II)	8	3,5	5	8	<0,15
	8	3,5	5	2	<0,20
Sequoityl- $^{14}\text{C}$ (VII)	2	0,8	10	8	<0,10
D-Inositol- $^{14}\text{C}$ (IX)	1,5	0,5	10	8	<0,20
D-Pinit- $^{14}\text{C}$ (VIII)	2	1,2	10	8	<0,05
meso-Inosose-3- $^{14}\text{C}$	4	1,1	10	8	<0,20
L-Inositol- $^{14}\text{C}$ (X)	10	1,0	20	15	<0,10
L-Leucanthemol- $^{14}\text{C}$ (V)	10	1,0	20	8	<0,10

### 3. Selektiver Abbau von aus D-Glucose-6- $^3\text{H}$ entstandenem L-(+)-Quercit

Um genaueren Aufschluß über die Bildung von L-(+)-Quercit aus D-Glucose zu erhalten, wurde D-Glucose-6- $^3\text{H}$  in Blätter von *Quercus cerris* infundiert, der daraus nach 3 tägigem Stoffwechsel entstandene L-(+)-Quercit isoliert und einem für diesen Zweck entwickelten Abbau zur Lokalisation der Aktivität unterzogen (Abb. 2).

Der chromatographisch und durch Hochvakuumsublimation gereinigte L-(+)-Quercit wurde über die Triacetylisopropylidenverbindung in 3,4-O-Isopropyliden-L-(+)-quercit (XII) überführt. Mit Hilfe von Perjodat wurde der Ring oxydativ geöffnet; nach Reduktion und saurer Hydrolyse wurde 2-Desoxy-D-glucit (XIII) erhalten. Diese Verbindung wurde chromatographisch gereinigt, mit inaktivem Material verdünnt und dann mit Perjodat oxydiert. Der dabei aus C-6 des Desoxy-D-glucits (XIII) entstandene Formaldehyd wurde als Dimedonederivat gefällt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Beim Abbau des aus D-Glucose-6- $^3\text{H}$  entstandenen L-(+)-Quercits hatte das Dimedonederivat des Formaldehyds die Aktivität von 13.400 dpm/mMol, d.h. 92% der spezifischen Aktivität des 3,4-O-Isopropyliden-L-(+)-quercits (14.600 dpm/mMol). Das bedeutet, daß die Aktivität von D-Glucose-6- $^3\text{H}$  fast komplett am C-2 des L-(+)-Quercits wiedergefunden wird (Abb. 3).

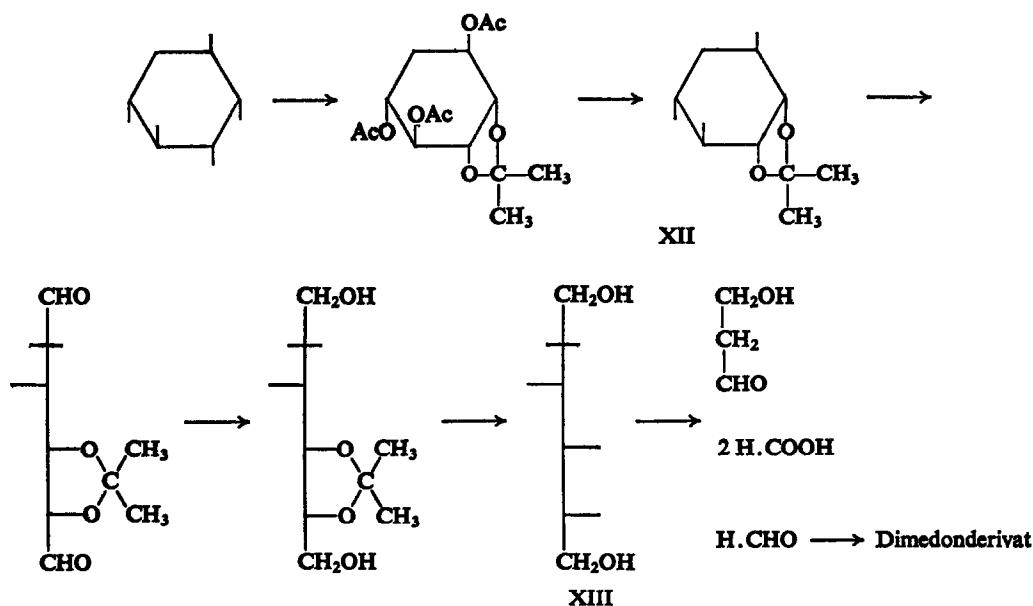
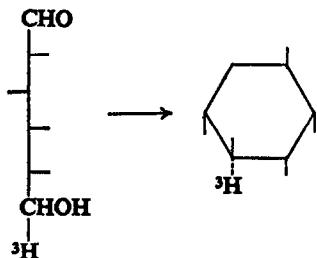


ABB. 2. SELEKTIVER ABBAU VON L-(+)-QUERCIT.

ABB. 3. ÜBERGANG VON D-GLUCOSE-6-<sup>3</sup>H IN L-(+)-QUERCIT-2-<sup>3</sup>H.

## DISKUSSION

Wie bereits in der Einleitung berichtet, lagen bisher über die Biosynthese des L-(+)-Quercits weder experimentelle Befunde noch theoretische Überlegungen vor. In den untersuchten Pflanzen finden sich neben L-(+)-Quercit einige andere Cyclite, die als Vorstufen für diesen in Frage kommen, da ihre Überführung in L-(+)-Quercit mit Hilfe weniger, biologisch durchaus vorstellbarer und teilweise bekannter Reaktionen möglich wäre. Eine Zusammensetzung einiger theoretisch denbarer Reaktionswege zum L-(+)-Quercit wird in Abb. 1 gegeben.

Die Vorläuferfunktion des meso-Inosits (III) für alle anderen Cyclohexanhexole und ihre Methyläther, die in letzter Zeit wahrscheinlich gemacht werden konnte (vgl. Kindl *et al.*<sup>4</sup>), lässt diese Substanz auch als Zwischenprodukt bei der Biosynthese von L-(+)-Quercit möglich erscheinen. Die vom meso-Inositol (III) und seinem Vorläufer in der Biosynthese, dem meso-Inositol-1-phosphat (VI), zum L-Viburnit (II) und weiter zum L-(+)-Quercit (I) verlaufenden Reaktionswege wurden allerdings schon in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> durch die

<sup>4</sup> H. KINDL, R. SCHOLDA und O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Angew. Chem.* **78**, 196 (1966).

Feststellung weitgehend ausgeschlossen, daß markierter meso-Inosit (III) und L-Inosit (X) nicht in L-Viburnit (II) eingebaut werden. Andere denkbare in Abb. 3 dargestellte Wege der Überführung von meso-Inosit in L-(+)-Quercit sollten über D-Inosit (IX) verlaufen; dieser Cyclit steht dem L-(+)-Quercit auch durch eine weitgehende Übereinstimmung der Konfiguration sehr nahe. Die biosynthetische Umwandlung von meso-Inosit in D-Inosit (IX) ist bekannt; als Zwischenprodukte fungieren Sequoyit (VII) und D-Pinit (VIII).<sup>5</sup> Von Sequoyit (VII) wäre auch ein anderer Reaktionsweg zum L-(+)-Quercit vorstellbar. Unsere Ergebnisse (Tabelle 1) machen aber eine Vorläuferfunktion aller genannten Cyclite sehr unwahrscheinlich; die Aktivität von markiertem meso-Inosit (III), Sequoyit (VII), D-Pinit (VIII) und D-Inosit (IX) wird nicht in einem meßbaren Ausmaß in L-(+)-Quercit (I) eingebaut. Damit scheidet auch Scyllit (IV) als möglicher Vorläufer aus; seine Überführung in L-(+)-Quercit wäre wohl nur über meso-Inosit als Zwischenprodukt vorstellbar. Gegen eine Vorläuferrolle des Scyllits spricht außerdem die weiter unten ausführlicher diskutierte Beobachtung, daß ein selektiv markiertes Präparat von D-Glucose in selektiv markierten L-(+)-Quercit überführt wird; im Falle einer Vorläuferfunktion von Scyllit wäre den Symmetrieverhältnissen dieser Verbindung entsprechend eine komplette Verteilung der Aktivität auf alle C-Atome zu erwarten.

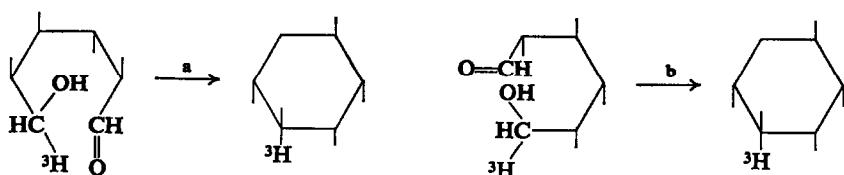
Vom L-Viburnit (II) zum L-(+)-Quercit (I) sind zwei Reaktionswege denkbar, von denen der eine in Analogie zur bekannten Epimerisierung von Sequoyit zu D-Pinit verlaufen könnte, während für den anderen der ebenfalls in der Pflanze nachgewiesene L-Leucanthemit (V) und Condurit (XI) als Zwischenprodukte zu postulieren wären. Der Befund, daß weder die Aktivität von L-Viburnit (II) noch diejenige von L-Leucanthemit (V) in L-(+)-Quercit eingebaut werden, schließt aber auch diese Möglichkeiten aus.

Die Tatsache, daß von allen eingesetzten möglichen Vorläufern einzig D-Glucose in L-(+)-Quercit eingebaut wird und somit im Biosyntheseweg dem L-(+)-Quercit näher steht als irgend ein eingesetzter Cyclit, findet ihre Parallelen in unseren Befunden über die Biosynthese des L-Viburnits in *Chrysanthemum leucanthemum*.<sup>1</sup> Auch dort wurde von allen verwendeten markierten möglichen Vorläufern einzig aktive D-Glucose in den Cyclit überführt.

Um einen Aufschluß über die Art der Reaktionen, welche von D-Glucose zu L-(+)-Quercit führen, zu erhalten, wurde vorerst D-Glucose-6-<sup>3</sup>H eingesetzt, die allerdings—möglicherweise bedingt durch die Art der Überführungsreaktion oder aber auch durch kinetische Isotopeneffekte—nicht in gleich hohem Maße in L-(+)-Quercit eingebaut wurde wie D-Glucose-u-<sup>14</sup>C. Das Ergebnis des selektiven Abbaus des so entstandenen L-(+)-Quercits, die weitgehende Lokalisierung der Aktivität am C-2 des L-(+)-Quercits, läßt noch keine abschließenden Aussagen über den Mechanismus zu. Wenn aber, was noch exakt zu beweisen sein wird, D-Glucose-6-<sup>3</sup>H nach verschiedenen Epimerisierungsschritten als Einheit in L-(+)-Quercit übergeht, so können wir zwei Möglichkeiten eines solchen Übergangs formulieren (Abb. 4).

Unsere parallelen Untersuchungen über die Bildung von L-Viburnit<sup>1</sup> und auch verschiedene Vorversuche machen zurzeit den Ringschluß a wahrscheinlicher als den Ringschluß b. Es können aber bisher noch nicht andere Möglichkeiten, wie z.B. eine Fragmentierung des Kohlenstoffskeletts von D-Glucose oder auch intramolekulare Hydridverschiebungen, welche das <sup>3</sup>H am C-6 von D-Glucose betreffen könnten, ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen sind im Gange.

<sup>5</sup> R. SCHOLDA, G. BILLEK und O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Monatsh. Chem.* **95**, 1311 (1964).

ABB. 4. DIE ZWEI MÖGLICHEN BILDUNGSWÄGE VON L-(+)-QUERCIT-2-<sup>3</sup>H AUS D-GLUCOSE-6-<sup>3</sup>H.*Diskussion der Massenspektren von L-Viburnit und L-(+)-Quercit*

Die Massenspektren (Elektronenstoß-Ionenquelle, 70 eV) der beiden Cyclohexanpentole stimmen weitgehend miteinander überein. Es finden sich intensive m/e-Spitzen wie bei verschiedenen Monosacchariden und Methylglucosiden<sup>6</sup> bei den Massenzahlen 73, 60 und 43. Dazu kommt eine Spitze von Massenzahl 128 (8% relative Intensität gegenüber der Spitze bei Massenzahl 73). Auf Grund analoger Spektren nicht geschützter Monosaccharide können die in Abb. 5 dargestellten Zerfallreaktionen angenommen werden.

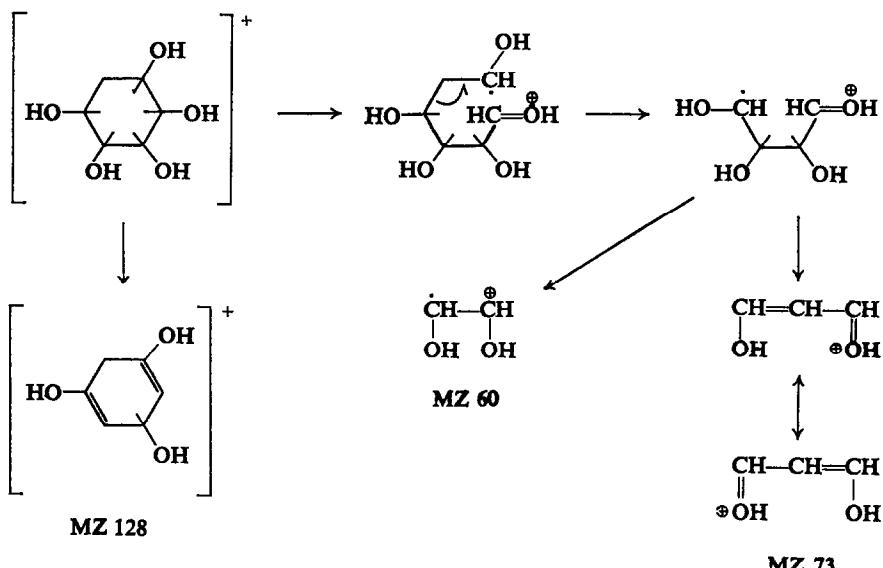


ABB. 5. BILDUNG VON ZERFALLSPRODUKTEN AUS CYCLOHEXANPENTOLEN BEI DER MASSENSPEKTROMETRIE.

**EXPERIMENTELLER TEIL**

1. *Herstellung der radioaktiven Vorstufen.* Uniform markierter meso-Inosit, Sequoyit, D-Pinit, D-Inosit, L-Inosit, meso-Inosose-3, L-Viburnit und L-Leucanthemit wurden durch Photoassimilation in <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> in den Blättern dazu geeigneter Pflanzen nach bereits veröffentlichten Verfahren<sup>5, 7, 8</sup> hergestellt.

2. *Applikation der radioaktiven Vorstufen.* Die markierten Verbindungen wurden in etwa 0,1%iger wäßriger Lösung in die abgeschnittenen Blätter infundieren gelassen. Nach Aufnahme der vorgegebenen Lösung wurden die Blätter für die Dauer der restlichen Stoff-

<sup>6</sup> K. HEYNS und H. SCHARMANN, *Liebigs Ann.* **667**, 183 (1963).

<sup>7</sup> R. SCHOLDA, G. BILLEK und O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Monatsh. Chem.* **95**, 1305 (1964).

<sup>8</sup> H. KINDL und O. HOFFMANN-OSTENHOF, *Phytochem.* **5**, 1091 (1966).

wechselzeit in Leitungswasser belassen und während dieser Zeit ständig mit zwei Leuchtstoffröhren belichtet.

3. *Bestimmung der Radioaktivität.* Die Messung der Radioaktivität der  $^{14}\text{C}$  und  $^3\text{H}$ -Verbindungen erfolgte nach bereits beschriebenen Methoden.<sup>5, 8</sup> Zur Bestimmung der Aktivität des 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-(+)-quercits wurden 1–5 mg dieser Verbindung in 2 ml Essigester gelöst und anschließend mit 15 ml Toluolszintillator versetzt. In ähnlicher Weise wurde Methylendimedon in 4 ml Methanol gelöst und 15 ml Toluolszintillator zugegeben. Die Ausbeutebestimmung erfolgte mit Hilfe eines internen Standards.

4. *Isolierung von L-(+)-Quercit nach Applikation radioaktiver Vorstufen.* Die zerkleinerten Blätter wurden zweimal mit 80 %igem Aceton und zweimal mit 0,05 N HCl heiß extrahiert. Anschließend wurde auf etwa 20 ml eingeengt und nach Zusatz von Celite zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde eingedampft und der so erhaltene Sirup durch wiederholtes Aufnehmen in Wasser und Eindampfen von der größten Menge von HCl befreit. Dann entionisierte man sorgfältig mit Hilfe von Kationen- und Anionenaustauschern und trennte das so gewonnene Cyclitgemisch mit Hilfe papierchromatographischer Methoden.<sup>8</sup> Die dem L-(+)-Quercit entsprechende Zone wurde eluiert und mit inaktivem L-(+)-Quercit verdünnt. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurde der Cyclit durch Hochvakuumsublimation gereinigt.

5. *Gewinnung und Auf trennung der Cyclitfraktion in größeren Mengen aus Blättern von Quercus robur und Q. cerris.* 2 kg Blätter wurden nach dem Entfetten in einem großen Extraktor (Soxhlet) mehrere Tage mit Wasser extrahiert. Dann wurde der Extrakt auf 1,5 l eingeengt und bei pH 7,5 eine Fällung mit Bleiacetat vorgenommen. Das Filtrat wurde entionisiert und nach Zusatz von geringen Mengen Phosphat bei pH 6,5 mit Hefe bei 30° inkubiert. Man zentrifugierte nach einigen Tagen ab, entionisierte abermals und engte auf ein kleines Volumen ein. Dabei fiel L-(+)-Quercit aus, der zweimal in Wasser umkristallisiert wurde. Die vereinigten Mutterlaugen wurden eingeengt und das Cyclitgemisch auf einer Cellulosesäule aufgetrennt.<sup>8</sup>

6. *Herstellung des Penta-*O*-(*p*-nitrobenzoyl)-*L*-(+)-quercits.* Hierzu werden 6,5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 1,0 g L-(+)-Quercit in 30 ml Pyridin 4 hr am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Pyridins nahm man den Rückstand in Chloroform auf und schüttelte mehrmals mit verdünnter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aus. Die Lösung des Esters in Chloroform wurde mit Tierkohle behandelt, getrocknet und eingeengt. Durch Umkristallisieren in Essigester wurde der Penta-*O*-(*p*-nitrobenzoyl)-*L*-(+)-quercit erhalten. F = 228°.  $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 5,7$ . Diese Verbindung lässt sich sublimieren und eignet sich infolge der Lage ihres Absorptionsmaximums besonders gut für Säulentrennungen in Verbindung mit einer automatischen U.V.-Meßeinheit bei 254 m $\mu$ .

7. *Selektiver Abbau des L-(+)-Quercits.* Die Herstellung von 3,4-*O*-Isopropyliden-*L*-(+)-quercit wurde weitgehend nach den Angaben von Angyal und McDonald durchgeführt.<sup>9</sup> 200 mg sublimierter L-(+)-Quercit wurden mit 2 g frisch geschmolzenem ZnCl<sub>2</sub>, 1 ml Eisessig und 10 ml Aceton p.a. versetzt und 4 hr unter magnetischer Rührung am Rückflußkühler erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch gut abgekühlt und unter dauernder intensiver Kühlung langsam zu 4 ml Pyridin gegossen. Man rührte die Mischung dann noch 15 min, saugte ab und wusch mit wenig Aceton nach. Nach Entfernung des Acetons im Vakuum wurde die verbleibende Lösung mit einer Mischung von 0,5 ml Pyridin und 1,5 ml Essigsäureanhydrid versetzt und darauf 24 hr bei Zimmer-temperatur stehen gelassen. Dann wurde filtriert, das Filter mit wenig Chloroform nachgewaschen und die Mischung bei 40° und 10 Torr eingeengt.

<sup>9</sup> S. J. ANGYAL und G. C. McDONALD, *J. Chem. Soc.* 686 (1952).

Den Rückstand nahm man in Chloroform auf und schüttelte dann einmal mit Eiswasser und zweimal längere Zeit mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung aus. Nach Behandlung der Lösung mit wenig Tierkohle und mit festem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde filtriert und eingeengt. Man löste den Rückstand in 1 ml Methanol und erhitzte 5 min mit 0,5 ml 0,1 M Natriummethylat in Methanol am Rückflußkühler. Darauf wurde eingeengt und nach Zusatz von Tierkohle in Essigester aufgenommen. Das Filtrat wurde mit inaktivem 3,4-*O*-Isopropyliden-L-(+)-quercit verdünnt und in Essigester umkristallisiert.

Für den weiteren Abbau dieser Verbindung wurden 200 mg davon in 7 ml Wasser gelöst und mit 209 mg  $\text{NaJO}_4$  2 hr bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurden unter weiterem Röhren langsam 300 mg  $\text{NaBH}_4$  hinzugegeben. Nach 30 min setzte man langsam 10 ml 20%ige HCl hinzu und erwärmt 30 min auf 80°. Die Lösung wurde eingeengt, entionisiert und mit Methanol von der Borsäure befreit. Der so erhaltene 2-Desoxy-D-glucit wurde papierchromatographisch gereinigt<sup>8</sup> und nach Elution vom Papier mit 300 mg  $\text{NaJO}_4$  unter Röhren behandelt (Gesamtvolumen etwa 10 ml). Anschließend wurde die Lösung dreimal mit je 3 ml Äther ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Lösung wurde nach Zusatz von 200 mg Dimedon unter leichter Erwärmung das Dimedonderivat des Formaldehyds ausgefällt, das durch zweimaliges Umkristallisieren in Methanol-Wasser unter Kontrolle der spezifischen Aktivität gereinigt wurde.

*Danksagungen*—Für die Bestimmung der Massenspektren danken wir Herrn Prof. Dr. G. Spiteller (Göttingen). Die vorliegende Untersuchung wurde durch einen Förderungsbeitrag der Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft, Wien, in großzügiger Weise unterstützt, wofür wir unseren Dank aussprechen.