

61. 2-Desoxy-*d*-gulose-3-methyläther¹⁾.Desoxyzucker 14. Mitteilung²⁾

von A. C. Maehly und T. Reichstein.

(17. I. 47.)

Vor kurzem wurde gezeigt, dass man durch Umsetzung geeigneter Abkömmlinge der 2,3-Anhydro-*d*-allose mit NaSCH₃ zu Derivaten der 2-Methylthio-*d*-altrose gelangen kann, aus denen sich durch reduktive Entschwefelung nach *Mozingo* und Mitarb.³⁾ 2-Desoxyzucker gewinnen liessen⁴⁾ 5). In dieser Arbeit wurde zunächst versucht, ob man nicht auch direkt aus dem 2-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VI)^{e)} f) durch Umsetzung mit NaSCH₃ zum 2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther oder zum entsprechenden 2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-talosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther gelangen kann, aus denen sich leicht Derivate des 2-Desoxy-*d*-galaktose-3-methyläthers hätten bereiten lassen.

Die Gewinnung von (VI) geschah auf einem neuen Weg. 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I)^{a)} b) c) wurde partiell carbäthoxyliert. Die analoge Reaktion ist in der β -Reihe bereits durchgeführt worden und lieferte vorwiegend das 3-Mono-carbäthoxy-Derivat f). In der α -Reihe verläuft sie etwas weniger einheitlich, doch liess sich unter Zuhilfenahme der chromatographischen Trennung neben dem Dicarbäthoxy-Derivat (II) das 3-Mono-carbäthoxy-Derivat (III) rein fassen. (II) sowie Mischfraktionen von nicht genau ermittelter Zusammensetzung konnten leicht wieder zu (I) verseift werden, das erneut zum Umsatz gelangte.

Aus dem so in ca. 60% Ausbeute erhaltenen (III) liess sich durch Tosylierung leicht das 2-Tosyl-3-carbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IV) gewinnen, das bei der Verseifung mit K₂CO₃ in wässrigem Methanol das bekannte 2-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (V)^{e)} f) lieferte. Methylierung mit CH₃J und Ag₂O gab in bekannter Weise (VI)^{e)} f). Beim Erhitzen von (VI) mit methanolischer Natrium-methylmercaptid-Lösung auf 80° trat keine Umsetzung ein. Wurde das Gemisch im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, so liessen sich 70% 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VII)^{f)} gewinnen. Statt der gewünschten Umsetzung war also

¹⁾ Auszug aus der Diss. A. C. Maehly, die demnächst erscheint.

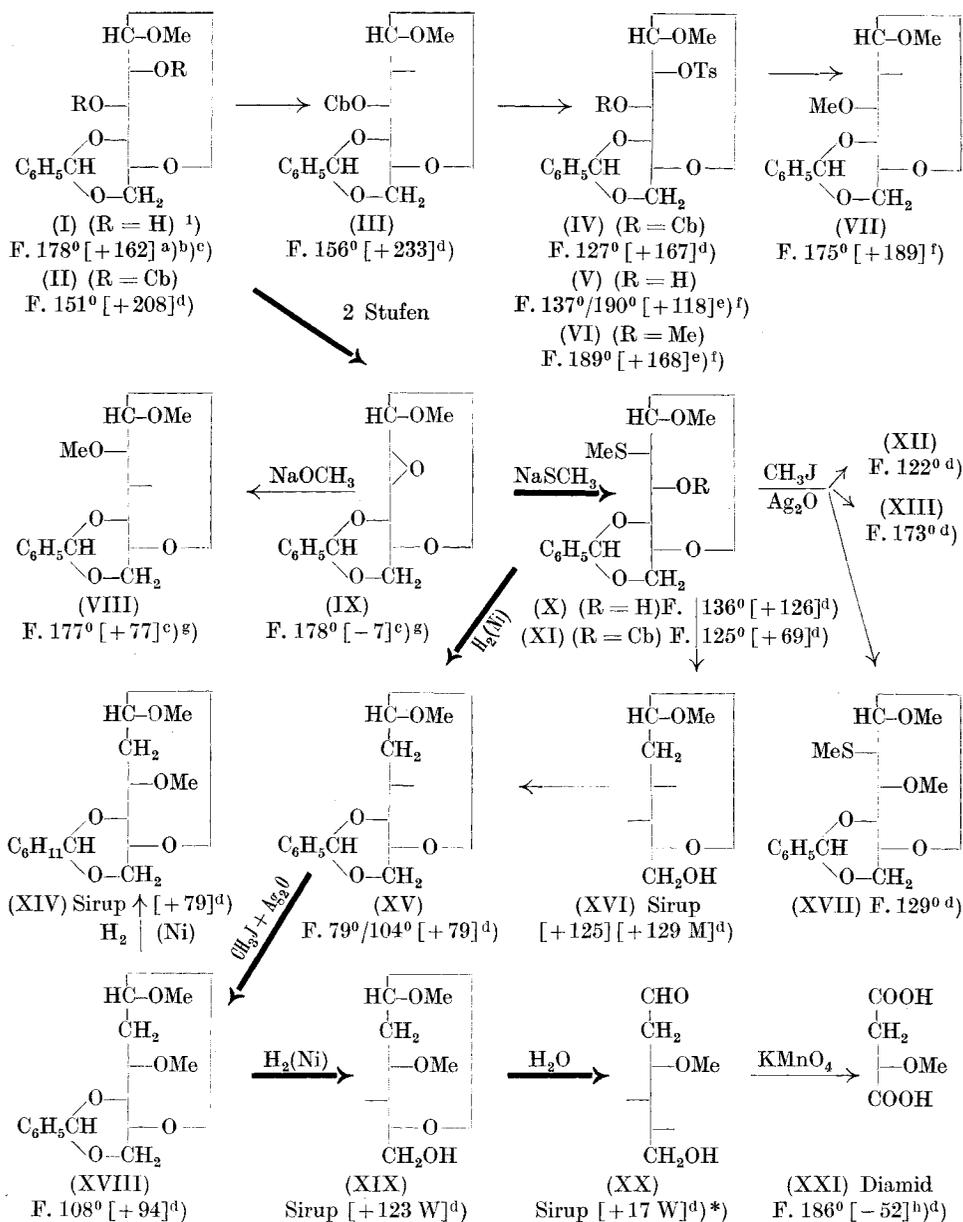
²⁾ 13. Mitteilung M. Gut, T. Reichstein, Helv. **29**, 1555 (1946).

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

⁴⁾ R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, Exper. **1**, 336 (1945).

⁵⁾ R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, Helv. **29**, 371 (1946).

⁶⁾ Die mit den Buchstaben a)–h) bezeichneten Fussnoten siehe auf der Formelseite.



Abkürzungen: Me = CH₃-; Cb = C₂H₅·O·CO-; Ts = p-CH₃·C₆H₄·SO₂-.
 Der präparative Weg ist durch fette Pfeile markiert. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: ohne Bezeichnung = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser.

¹⁾ Fussnoten a)–h) siehe S. 498.

*) Auf das Anhydrid berechnet.

lediglich Methanolyse eingetreten. Um eine solche zu vermeiden, wurde die Umsetzung mit Zinkmethylmercaptid in abs. Pyridin versucht¹⁾. Nach 3-stündigem Kochen, sowie nach mehrstündigem Erhitzen auf 155° blieb aber das Ausgangsmaterial (VI) unverändert. Beim Erhitzen mit Zn(SCH₃)₂ in Kollidin auf 260° trat völlige Zersetzung ein. Diese Versuche wurden daher abgebrochen und lediglich noch festgestellt, dass sich (VII) durch Erhitzen von (VI) mit NaOCH₃ in Methanol auf 100° in 88% Ausbeute gewinnen lässt.

Da auf dem oben skizzierten Wege kein 2-Desoxyzucker zu erhalten war, wurde wieder auf die Umsetzung von 2,3-Anhydro-Derivaten mit NaSCH₃ und reduktive Entschwefelung zurückgegriffen. Zu diesem Zweck wurde (I) in bekannter Weise in 2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- \langle 1,5 \rangle (IX)^{c)} übergeführt. Von diesem Stoff ist bekannt, dass er beim Erhitzen mit NaOCH₃ in 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-idosid- \langle 1,5 \rangle -2-methyläther (VIII)^{e)} übergeht. Es bestand daher Aussicht, dass er mit NaSCH₃ vorwiegend das 2-Methylthio-*d*-idose-Derivat (X) und nicht ein 3-Methylthio-*d*-galaktose-Derivat liefern würde²⁾. Dies erwies sich als richtig. Schon nach kurzem Kochen von (IX) mit NaSCH₃ in Methanol entstand in fast theoretischer Ausbeute ein kryst. Stoff, dem nach den weiteren Umsetzungen die Formel (X) zukommt, wobei die räumliche Stellung der CH₃S-Gruppe nicht bewiesen, sondern nur nach Analogien formuliert ist. Er wurde noch durch sein kryst. Carbäthoxy-Derivat (XI) charakterisiert.

Beim Methylieren von (X) mit CH₃J und Ag₂O entstand ein Stoffgemisch, aus dem sich der gewünschte Methyläther (XVII) durch Chromatographie in schlechter Ausbeute gewinnen liess. In sehr geringer Menge wurden noch zwei kryst. Nebenprodukte (XII) und (XIII) isoliert, aber nicht weiter untersucht. Ein analog wie (X) gebautes 2-Methylthio-altrose-Derivat hat sich früher normal methylieren lassen³⁾, während beim entsprechenden 3-Methylthio-altrose-Derivat ebenfalls ein anomaler Verlauf beobachtet wurde⁴⁾, wobei

^{a)} *W. A. van Ekenstein, J. J. Blanksma, R. 25, 135 (1906).*

^{b)} *G. J. Robertson, R. A. Lamb, Soc. 1934, 1321.*

^{c)} *E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).*

^{d)} Vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit.

^{e)} *L. F. Wiggins, Soc. 1944, 522.*

^{f)} *F. Reber, T. Reichstein, Helv. 28, 1164 (1945).*

^{g)} *M. Gyr, T. Reichstein, Helv. 28, 226 (1945).*

^{h)} *C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. 25, 1611 (1942).*

¹⁾ Tosylate primärer Alkohole, sowie primäre Alkyljodide liefern unter diesen Bedingungen in guter Ausbeute Methylthioäther.

²⁾ Bei der Öffnung des Äthylenoxyd-Ringes wird die Konfiguration des C-Atoms, an dem der Sauerstoff haften bleibt, nicht geändert, während an demjenigen, an das der Schwefel tritt, wahrscheinlich Konfigurationswechsel stattfindet.

³⁾ *R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, Helv. 29, 371 (1946).*

⁴⁾ *H. R. Bolliger, D. A. Prins, Helv. 29, 1061 (1946).*

unter anderem Anhydridbildung eintrat. Da Thioäther mit CH_3J Sulfoniumjodide bilden können, ist die Entstehung unerwünschter Stoffe bei der Methylierung verständlich. Für die Gewinnung des gewünschten (XVIII) wurde daher (X) nach *Mozingo* (l. c.) entschweifelt. Wir machten dabei die Beobachtung, dass sich (X) direkt, also ohne Verlust des Benzalrestes in (XV) überführen lässt, wenn man (X) nur mit der 4-fachen Menge *Raney*-Nickel-Legierung reduziert. Bei Anwendung der bisher üblichen ca. 30-fachen Menge Nickel-Legierung wurde 2-Desoxy- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XVI) erhalten, aus dem sich durch Umsetzung mit Benzaldehyd dieselbe 4,6-Benzal-Verbindung (XV) gewinnen liess¹⁾. Da die auf beiden Wegen gewonnenen Präparate identisch waren, ist die Stellung des Benzalrestes gesichert. (XV) gab bei der Methylierung glatt den Methyläther (XVIII). Bei der Druckhydrierung mit *Raney*-Nickel lieferte dieser ein Gemisch von (XIX) und der Hexahydrobenzal-Verbindung (XIV), die beide nicht krystallisierten, sich aber durch Verteilung zwischen Wasser und Äther gut trennen liessen. Der so analysenrein erhaltene 2-Desoxy- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIX) gab eine olivgrüne *Keller-Kiliani*-Reaktion²⁾ und liess sich durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erwärmen mit 0,1-n. H_2SO_4 auf 70° vollständig hydrolysieren, was für 2-Desoxyglykoside charakteristisch ist. Der bei der Hydrolyse erhaltene freie Zucker (XX) scheint sich genau wie der früher beschriebene 2-Desoxy-*d*-allose-3-methyläther³⁾ leicht zu anhydrieren, denn der im Vakuum über P_2O_5 bei 18° getrocknete Sirup gab Analysenwerte, die auf die Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ stimmten. Die Anhydrid-Bindung muss aber sehr locker sein, denn das Präparat reduzierte *Fehling*'sche Lösung beträchtlich. Zur Sicherstellung der Konstitution wurde der Abbau mit KMnO_4 nach *Shoppee* und *Reichstein*^{b)} durchgeführt. Es liess sich *l*(-)-Methoxy-bernsteinsäure (XXI) als kryst. Diamid isolieren. Wäre die Umsetzung von (IX) mit NaSCH_3 in umgekehrter Weise erfolgt, so hätten Derivate der 3-Desoxy-*d*-gulose und beim Abbau *d*(+)-Methoxy-bernsteinsäure entstehen müssen.

Wir danken Herrn Dr. *H. Reich* für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Sofern nichts anderes angegeben, wurden die Substanzproben zur Analyse und Drehung 1—2 Std. im Hochvakuum bei 60—80° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Waschen mit verdünnter HCl , Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum.

¹⁾ In Spuren wurde auf beiden Wegen noch ein kryst. isomeres Nebenprodukt vom Smp. 194° erhalten, das nicht weiter untersucht wurde. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass der verwendete (IX) Spuren des isomeren 2,3-Anhydro-talosid-Derivats enthalten hat. Dieses würde auf dem benützten Wege wahrscheinlich ein 3-Desoxy-talosid-Derivat geben.

²⁾ Vgl. analoge Färbungen beim 2-Desoxy- α -methyl-*d*-allosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther³⁾, beim 2-Desoxy-*d*-allose-3-methyläther³⁾ und beim 2-Desoxy-*d*-glucose-3-methyläther⁴⁾.

³⁾ *R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein*, Helv. **29**, 371 (1946).

⁴⁾ *H. R. Bolliger, D. A. Prins*, Helv. **29**, 1121 (1946).

2,3-Dicarbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II).

250 mg 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I)^{a)}b)c), Smp. 171°, wurden in 0,38 cm³ Pyridin und 1,25 cm³ alkoholfreiem Chloroform gelöst und innert 5 Minuten tropfenweise mit der Lösung von 380 mg (= 4 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in 2,5 cm³ alkoholfreiem Chloroform versetzt. Dann wurde wenig Eis zugegeben und 10 Minuten geschüttelt. Die wässrige Phase wurde noch mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und mit der ursprünglichen Chloroformlösung vereinigt. Die übliche Aufarbeitung gab 360 mg farbloses Öl, das auf Zusatz von Äthanol kristallisierte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Äther wurden 300 mg (= 80%) Prismen vom Smp. 146—148° erhalten. Erneutes Umkrystallisieren aus Aceton-Äther und Benzol-Petroläther erhöhte den Smp. auf 150—151°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +208,4 \pm 2^\circ$ ($c = 1,291$ in Chloroform).

32,336 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +2,69 \pm 0,02^\circ$

3,723 mg Subst. gaben 7,683 mg CO₂ und 2,074 mg H₂O (E.T.H.)

C ₂₀ H ₂₆ O ₁₀ (426,41)	Ber. C 56,33	H 6,15%
	Gef. „ 56,32	„ 6,24%

3-Carbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (III).

10 g 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I), Smp. 168—172°, wurden in 10 cm³ Pyridin und 40 cm³ alkoholfreiem Chloroform gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und unter Rühren die Lösung von 5 g (= 1,3 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in 40 cm³ alkoholfreiem Chloroform innert 10 Min. zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch und gab 10,5 g farbloses Öl. Es wurde in Benzol gelöst und auf eine Säule von 60 g Al₂O₃ (= ca. 6-fache Menge) gegeben. Zur Elution dienten je 200 cm³ Lösungsmittel. Je 8 mit Benzol und Benzol-Äther 1:1 eluierte Fraktionen lieferten 9,3 g Krystalle, die ein Gemisch von (II) und (III) darstellten. Mit Äther wurde nur wenig Öl eluiert, dagegen mit Äther-Methanol 1,2 g (= ca. 12%) Ausgangsmaterial (I). Aus dem obigen Gemisch liessen sich durch Umkrystallisieren aus Methanol 1,27 g (II) vom Smp. 151—154° abtrennen. Die eingedampften Mutterlaugen wurden aus Chloroform-Äther umkrystallisiert und gaben 6,54 g (= 59% auf umgesetztes Material berechnet) (III) vom Smp. 153—156°. Erneutes Umkrystallisieren aus Aceton-Äther und Benzol-Petroläther gab farblose Nadeln vom Smp. 154—156°. Die Mischprobe mit (II) schmolz bei 120—130°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{17} = +233,5 \pm 2^\circ$ ($c = 1,174$ in Chloroform).

29,399 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +2,74 \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,666 mg Subst. gaben 7,719 mg CO₂ und 2,091 mg H₂O (E.T.H.)

C ₁₇ H ₂₂ O ₈ (354,35)	Ber. C 57,62	H 6,26%
	Gef. „ 57,46	„ 6,38%

2-Tosyl-3-carbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IV).

4,5 g 3-Carbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (III), Smp. 152—155°, wurden in 15 cm³ alkoholfreiem Chloroform gelöst, mit 6 g (= 3 Mol) Tosylehlorid und 9 cm³ Pyridin versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss 72 Std. bei 38° stehen gelassen. Nach Zusatz von 8 cm³ Wasser wurde 2 Std. geschüttelt, dann die wässrige Schicht mit Chloroform ausgezogen und diese Lösungen mit der ursprünglichen Chloroformlösung vereinigt. Die übliche Aufarbeitung gab 6,85 g Öl. Aus abs. Äthanol wurden 5,91 g (= 92%) Nadeln vom Smp. 126—127° erhalten. Die Mutterlaugen lieferten noch 170 mg weniger reines Material. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +166,5 \pm 2^\circ$ ($c = 1,051$ in Chloroform).

10,564 mg Subst. zu 1,0052 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +1,75 \pm 0,02^\circ$

3,780 mg Subst. gaben 7,820 mg CO₂ und 1,889 mg H₂O (E.T.H.)

2,646 mg Subst. verbr. 1,072 cm³ 0,01-n. KOH (Pregl) (E.T.H.)

C₂₄H₂₈O₁₀S (508,53) Ber. C 56,68 H 5,55 S 6,30%
 Gef. ,, 56,46 ,, 5,58 ,, 6,49%

2-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- \langle 1,5 \rangle (V)^f.

4 g 2-Tosyl-3-carbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- \langle 1,5 \rangle (IV), Smp. 126—127°, wurden in 120 cm³ Methanol heiss gelöst, auf 18° abgekühlt und mit einer Lösung von 2,48 g K₂CO₃ in 24 cm³ Wasser und 40 cm³ Methanol versetzt. Das Gemisch wurde 20 Std. bei 18° stehen gelassen, wobei sich reichlich Krystalle abschieden, die abgenutscht und mit Methanol-Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen wogen sie 2,6 g und schmolzen bei 185—188°. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 20° zum dünnen Sirup eingedampft und mit Chloroform ausgezogen. Die übliche Aufarbeitung und Umkrystallisieren aus Benzol gab 660 mg (V) vom Smp. 185—186°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 140 mg gewonnen, sodass die Ausbeute 3,26 g (= 95%) betrug. Die Mischprobe mit authentischem Material^f) gab keine Schmelzpunktniedrigung.

2-Tosyl-4,6-benzyl- α -methyl-*d*-galaktosid- \langle 1,5 \rangle -3-methyläther (VI)^f.

Diese Substanz wurde nach den Angaben von *Reber* und *Reichstein*^f) beritet. Es erwies sich als günstig, das Ag₂O portionsweise zuzugeben. Aus 2 g (V) wurden 1,95 g (= 90%) (VI) vom Smp. 185—188° erhalten. Sie erwiesen sich mit authentischem Material^f) als identisch, während die Mischprobe mit (V) eine deutliche Schmelzpunktniedrigung zeigte.

Versuche, die TsO-Gruppe in (VI) durch -SCH₃ zu ersetzen.

a) mit NaSCH₃-Lösung.

22,5 g Natrium wurden in 450 cm³ Methanol gelöst und bei 0° mit 60 g gekühltem Methylmercaptan versetzt. 100 mg 2-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- \langle 1,5 \rangle -3-methyläther (VI), Smp. 185—188°, wurden mit 0,7 cm³ der obigen NaSCH₃-Lösung (entspr. 5 Mol) 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Die im Vakuum eingedampfte Lösung wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Chloroform ausgezogen. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach Umkrystallisieren aus Methanol-Äther nur unverändertes Ausgangsmaterial (VI).

In einem weiteren Versuch wurden 100 mg (VI) mit 2,8 cm³ obiger NaSCH₃-Lösung (entspr. 20 Mol) 5 Std. im Einschussrohr auf 100° erhitzt. Die wie oben durchgeführte Aufarbeitung gab 57 mg Abdampfrückstand. Aus Chloroform-Äther krystallisierten 47 mg (= 70%) verfilzte Nadeln vom Smp. 171—172°, die sich als schwefelfrei erwiesen. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (VI) schmolz bei 150—182°. Die Substanz erwies sich nach Mischprobe als identisch mit 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- \langle 1,5 \rangle -3-methyläther (VII)^f).

b) mit Zn(SCH₃)₂ in Pyridin.

2,6 g Zinkacetat-dihydrat wurden in 7 cm³ Wasser und 7 cm³ Methanol gelöst und mit der Lösung von 1 g Methylmercaptan in 20 cm³ Methanol versetzt, worauf das Zinkmethylmercaptid sofort ausfiel. Es wurde abgenutscht, mit Wasser, Methanol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 1,74 g. — 100 mg 2-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- \langle 1,5 \rangle -3-methyläther (VI) und 105 mg (= 3 Mol) Zinkmethylmercaptid wurden in 2 cm³ Pyridin gelöst und unter Wasserausschluss 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernung des Pyridins im Vakuum wurde 2-n. Natronlauge zugegeben und mit Chloroform ausgezogen. Die mit Wasser gewaschenen und getrockneten Chloroformlösungen lieferten nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther 49 mg Nadelbüschel vom Smp. 185—186°, die sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen. Vierstündiges Erhitzen von 100 mg (VI) mit 105 mg Zn(SCH₃)₂ in 3 cm³ Pyridin im Einschussrohr auf 155° führte zum gleichen negativen Ergebnis. Es wurden 86 mg Ausgangsmaterial (VI) zurückerhalten.

4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VII)^f).

300 mg 2-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VI), Smp. 185—188°, wurden mit 8,4 cm³ 2-n. Natriummethylat-Lösung in Methanol (ca. 15 Mol NaOCH₃) im Einschussrohr 5 Std. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung stark eingengt, Wasser zugesetzt und das Methanol im Vakuum vollständig vertrieben. Die Suspension wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Lösungen mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der krystalline Rückstand (192 mg) wurde aus Aceton-Äther umkrystallisiert und gab 171 mg (= 88%) Nadelchen vom Smp. 172—173°, die mit authentischem (VII)^f keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

3-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ ^c).

18 g 4,6-Benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I), Smp. 171°, wurden unter den früher beschriebenen Bedingungen^f) tosyliert. Das Rohprodukt wog 27,54 g und wurde aus Methanol und Aceton-Äther umkrystallisiert, wodurch zunächst 8,75 g Ditosylat vom Smp. 177—179°, dann 1,38 g 2-Tosylat vom Smp. 178—184° und schliesslich 3,29 g 3-Tosylat vom Smp. 171—173° erhalten werden konnten. Die Mutterlauge (10,5 g) wurden über 285 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten je 900 cm³ Lösungsmittel. Mit Benzol und Benzol-Äther 99:1 liessen sich 1,05 g Ditosylat, mit weiteren Benzol-Äther-Gemischen und Äther 7,24 g eines Gemisches der beiden Monotosylate und mit Äther-Methanol 4:1 und Methanol 1,66 g Ausgangsmaterial (I) eluieren. Das Gemisch der Mono-tosylate konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton-Äther weitgehend getrennt werden. Die gesamte Ausbeute betrug, auf umgesetztes Material berechnet, 27% Ditosylat, 14% 2-Tosylat (Smp. 180—184°) und 22% 3-Tosylat (Smp. 173—176°).

2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IX)^c)^g).

4 g 3-Tosyl-4,6-benzal- α -methyl-*d*-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$, Smp. 172—175°, wurden in 50 cm³ Methanol warm gelöst und mit der Lösung von 3,47 g (= 3 Mol) K₂CO₃ in 35 cm³ Wasser und 115 cm³ Methanol 15 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte. Dann wurde im Vakuum eingengt, mit Wasser versetzt, das Methanol vollständig entfernt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen gab 2,0 g Rohprodukt. Durch Umkrystallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther 1,68 g (= 64%) feine Nadeln vom Smp. 174—175°, die sich mit authentischem Material^c) als identisch erwiesen. Weiteres 2,3-Anhydro-gulosid (IX) wurde aus dem obigen Ditosylat nach der Vorschrift von *Sorkin* und *Reichstein*^e) gewonnen. Das dabei als Nebenprodukt entstehende 2,3-Anhydro-talosid^g) kann leicht von (IX) getrennt werden, da es in Äther schwerer löslich ist als dieses.

2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X).

2,1 g 2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IX), Smp. 172—175°, wurden mit 15 cm³ einer aus 22,5 g Natrium, 450 cm³ Methanol und 60 g Methylmercaptan bereiteten NaSCH₃-Lösung 1½ Std. unter Rückfluss gekocht (Feuchtigkeitsausschluss). Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei. Es wurde im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt, 15 cm³ Wasser zugegeben und das Methanol vollständig abgedampft. Die Suspension wurde mit 450 cm³ Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (2,42 g) gab aus Aceton-Äther-Petroläther farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 135—136°. Die wässrigen Lösungen lieferten durch Ausschütteln mit Chloroform noch 21 mg (X). Die gesamte Ausbeute betrug 2,40 g (= 97%). Durch weiteres Umkrystallisieren liess sich der Schmelzpunkt nicht mehr erhöhen. Bei einem grösseren Ansatz wurde später jedoch ein Smp. von 141—143° gefunden. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18,5} = +26,4^{\circ} \pm 1^{\circ}$ (c = 1,136 in Chloroform).

28,452 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18,5} = +0,30^{\circ} \pm 0,01^{\circ}$

3,722 mg Subst. gaben 7,845 mg CO₂ und 2,172 mg H₂O (E.T.H.)
 5,510 mg Subst. verbr. 3,456 cm³ 0,01-n. KOH (*Pregl*) (E.T.H.)
 C₁₅H₂₀O₅S (312,37) Ber. C 57,67 H 6,45 S 10,26%
 Gef. „ 57,52 „ 6,53 „ 10,05%

2-Methylthio-3-carbäthoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid-⟨1,5⟩ (XI).

200 mg 2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid-⟨1,5⟩ (X), Smp. 135—136°, wurden in 0,3 cm³ Pyridin und 1 cm³ alkoholfreiem Chloroform gelöst. Dann wurde die Lösung von 208 mg (= 3 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in 1,4 cm³ alkoholfreiem Chloroform unter Umschütteln innert 5 Min. zugetropft und 1 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz von Eis wurde 10 Min. geschüttelt, mehr Chloroform zugeben und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt (244 mg) wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert und gab 229 mg (= 94%) grosse farblose Prismen vom Smp. 124—125°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{17} = +69,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,129$ in Chloroform).

28,275 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,78^\circ \pm 0,02^\circ$
 3,777; 3,770 mg Subst. gaben 7,869; 7,700 mg CO₂ und 2,190; 2,063 mg H₂O (E.T.H.)
 4,398 mg Subst. verbr. 1,131 cm³ 0,02-n. KJO₃ (S-Best. nach *Bürger*¹⁾ (E.T.H.)
 C₁₃H₂₄O₇S (384,43) Ber. C 56,23 H 6,29 S 8,34%
 Gef. „ 56,86; 55,74 „ 6,49; 6,12 „ 8,24%

2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (XVII).

200 mg 2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid-⟨1,5⟩ (X), Smp. 135—136°, wurden 1 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet und mit 0,4 g über P₂O₅ im Vakuum getrocknetem Ag₂O und 10 g CH₃J 5 Std. unter Rückfluss gekocht (Feuchtigkeitsausschluss). Nach der 2. und 4. Stunde wurden noch je 0,4 g Ag₂O zugegeben. Das CH₃J wurde vollständig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Die Auszüge lieferten 204 mg Rohprodukt, das über 7 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen dienten je 10 cm³ der in der folgenden Tabelle genannten Lösungsmittel.

Fraktion Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand
1—3	Petroläther-Benzol 9 : 1	—
4—6	„ „ 9 : 1	25 mg Nadeln, Smp. 107—120°
7—9	„ „ 9 : 1	14 mg Gemische
10—12	„ „ 4 : 1	} 36 mg Nadeln, Smp. 163—170°
13—14	„ „ 1 : 1	
15—16	„ „ 1 : 1	18 mg Gemische
17—18	Benzol	} 75 mg feine Nadelchen, Smp. 110—130°
19	Benzol-Äther 9 : 1	
20—23	„ „ 1 : 1	
24—30	Äther und Methanol	31 mg ölige Gemische

Die Fraktionen 4—6 gaben nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther 12 mg farblose Nadeln vom Smp. 120—122° (XII). Die Substanz erwies sich als S-frei. Zur Analyse wurde sie unmittelbar vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,688 mg Subst. gaben 8,848 mg CO₂ und 2,211 mg H₂O (E.T.H.)
 2,705 mg Subst. verbr. 5,507 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (E.T.H.)
 C₁₆H₂₀O₅ (292,32) Ber. C 65,73 H 6,90 —OCH₃ 21,23%
 Gef. „ 65,47 „ 6,71 „ 21,05%

¹⁾ K. Bürger, Z. angew. Ch. 54, 479 (1941); 55, 245 (1942).

Über die Konstitution dieser Substanz lässt sich nichts aussagen. Aus den Fraktionen 10—14 konnten durch Umkrystallisieren aus Aceton-Äther einige mg kurze, farblose Stäbchen vom Smp. 172—173° (XIII) gewonnen werden. Bei der Mischprobe mit 2,3-Anhydro-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IX) (Smp. 176—178°) zeigten sie eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung. Auf eine Analyse musste wegen Materialmangel verzichtet werden.

Die Fraktionen 17—23 wurden nochmals chromatographisch gereinigt, bei 0,05 mm und 100° Badtemperatur im Molekularkolben sublimiert und aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Es wurden 9 mg feine, lange Nadeln vom Smp. 126—129° (XVII) erhalten.

3,674 mg Subst. gaben 7,931 mg CO₂ und 2,234 mg H₂O (E.T.H.)

3,074 mg Subst. verbr. 0,933 cm³ 0,02-n. KJO₃ (S-Best. nach *Bürger*¹⁾) (E.T.H.)

C₁₆H₂₂O₅S (326,40) Ber. C 58,87 H 6,79 S 9,82%
Gef. „ 58,77 „ 6,81 „ 9,73%

2-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV) aus (X).

5 g gepulverte Ni-Al-Legierung²⁾ (= 1,2 g pro Millimol der zu hydrierenden Substanz) wurden portionsweise unter mechanischem Rühren innert 1 Std. in 700 cm³ 3,5-proz. NaOH eingetragen, sodass die Temperatur 35° nicht überstieg. Anschliessend wurde 1 Std. auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Nickel gründlich mit Wasser gewaschen, in 1/2 Liter Äthanol aufgeschlemmt und dieses bis auf 15 cm³ abgegossen. 1,3 g 2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X), Smp. 135—136°, wurden in 50 cm³ Äthanol gelöst, zum Katalysator gegeben und nach Zusatz von 12 cm³ Wasser 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde vom Katalysator abgesaugt, dieser gründlich mit Äthanol gewaschen und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gedampft. Nach Aufnehmen in Aceton und Filtration wurde erneut eingedampft. Der Rückstand wurde zwischen Chloroform und Wasser verteilt und die Chloroformlösungen getrocknet und eingedampft. Sie lieferten 1,07 g (= 93%) leicht gelblichen Sirup, der über 30 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen dienten je 100 cm³ Lösungsmittel. Die mit Petroläther-Benzol, Benzol und Benzol-Äther 19:1 eluierten Fraktionen lieferten nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 650 mg (= 57%) 2-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV) vom Smp. 77—79°. Sie wurden bei 90° im Hochvakuum sublimiert und nochmals aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle stellten farblose, dünne Stäbchen vom Smp. 78—79° dar. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20.5} = +79,0^\circ \pm 1^\circ$ (c = 1,190 in Chloroform).

29,870 mg Subst. zu 2,5112 cm³; *l* = 1 dm; $\alpha_D^{20.5} = +0,94^\circ \pm 0,01^\circ$

3,714 mg Subst. gaben 8,580 mg CO₂ und 2,286 mg H₂O (E.T.H.)

C₁₄H₁₈O₅ (266,28) Ber. C 63,15 H 6,81%
Gef. „ 63,04 „ 6,88%

Die mit Benzol-Äther 1:1 eluierten Fraktionen wurden aus Aceton-Äther-Petroläther umkrystallisiert und lieferten farblose Nadeln vom Smp. 190—191°. Nach erneutem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 194—195°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +121,4^\circ \pm 1^\circ$ (c = 1,186 in Chloroform).

12,030 mg Subst. zu 1,0141 cm³; *l* = 1 dm; $\alpha_D^{20} = +1,44^\circ \pm 0,01^\circ$

3,726 mg Subst. gaben 8,558 mg CO₂ und 2,252 mg H₂O (E.T.H.)

2,443 mg Subst. verbr. 2,731 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (E.T.H.)

C₁₄H₁₈O₅ (266,28) Ber. C 63,15 H 6,81 —OCH₃ 11,65%
Gef. „ 62,68 „ 6,76 „ 11,56%

Die Substanz ist also mit (XV) isomer. Möglicherweise handelt es sich um ein 3-Desoxy-talosit-Derivat.

¹⁾ *K. Bürger*, Z. angew. Ch. **54**, 479 (1941); **55**, 245 (1942).

²⁾ Diese Nickel-Legierung wurde uns von der *Ciba A.G.*, Basel, zur Verfügung gestellt, wofür hier bestens gedankt sei.

Die bei der Aufarbeitung erhaltene wässrige Lösung wurde im Vakuum eingedampft und lieferte 55 mg (= 7%) eines farblosen Sirups, der zur Hauptsache aus (XVI) bestanden haben dürfte.

Bei einem späteren Ansatz wurde das Reaktionsprodukt zwischen Wasser und Äther verteilt, die Ätherlösung wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert (Molekularkolben). Die bis 90° übergehende Fraktion wurde aus Äther-Petroläther umkrystallisiert und gab grosse Prismen vom Smp. 103—104°. Bei der Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat vom Smp. 77—79° wandelte sich dieses in die höherschmelzende Form um, sodass die ganze Menge bei 103—104° schmolz. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +77,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,139$ in Chloroform).

28,528 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,88^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Es handelt sich also um eine zweite Modifikation von (XV).

2-Desoxy- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XVI).

1,0 g 2-Methylthio-4,6-benzal- α -methyl-*d*-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X), Smp. 134—135°, wurden in 40 cm³ Äthanol gelöst und zu einer Aufschlemmung von aus 30 g (= 10 g pro Millimol der zu hydrierenden Substanz) Ni-Al-Legierung bereiteten Raney-Nickel (siehe oben) in 20 cm³ Äthanol gegeben. Nach Zusatz von 14 cm³ Wasser wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch. Die chloroformlöslichen Anteile wogen 35 mg (= 4%) und stellten ein gelbliches Öl dar, das zur Hauptsache aus (XV) bestanden haben dürfte. Die wasserlöslichen Anteile gaben nach zweitägigem Trocknen im Vakuumexsikkator 550 mg (= 96%) 2-Desoxy- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XVI) als hygroskopischen Sirup. Er wurde im Hochvakuum destilliert und die zwischen 60 und 70° übergehenden Anteile zur Drehung und Analyse verwendet. Zur Drehung wurde 3 Tage im Vakuumexsikkator über CaCl₂ und 1 Std. im Hochvakuum bei 40° getrocknet. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +129,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,430$ in Methanol); $[\alpha]_D^{18} = +124,8^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,103$ in Chloroform).

35,921 mg Subst. zu 2,5112 cm³ (Methanol); $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +1,85^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

27,711 mg Subst. zu 2,5112 cm³ (Chloroform); $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +1,38^{\circ} \pm 0,04^{\circ}$

Zur Analyse wurde 3 Tage über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

4,180 mg Subst. gaben 7,173 mg CO₂ und 2,993 mg H₂O (E.T.H.)

C ₇ H ₁₄ O ₅ (178,18)	Ber. C 47,18	H 7,92%
	Gef. „ 46,83	„ 8,01%

Bei der Benzalierung, die in Anlehnung an eine frühere Vorschrift¹⁾ durchgeführt wurde, konnten aus 520 mg (XVI) 733 mg rohes Benzal-Derivat (XV) erhalten werden, das durch Chromatographie über 20 g Al₂O₃ gereinigt wurde. Es wurden so 348 mg (= 45%) reines (XV) vom Smp. 76—78° gewonnen, das bei der Mischprobe mit dem direkt aus (X) bereiteten Präparat keine Schmelzpunktniedrigung gab. Als Nebenprodukt wurde wieder eine kleine Menge Nadelchen vom Smp. 191—192° erhalten, die mit dem oben analysierten Nebenprodukt vom gleichen Smp. identisch waren.

2-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVIII).

500 mg 2-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XV), Smp. 78—79°, wurden 3 Tage im Vakuum über P₂O₅ getrocknet und mit 1 g trockenem Ag₂O und 10 g CH₃J 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der 2. und 4. Stunde wurde noch je 1 g Ag₂O zugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei (XVII). Aus dem kryst. Rohprodukt (530 mg) liessen sich durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 428 mg (= 83%) (XVIII) vom Smp. 105—108° gewinnen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus

¹⁾ H. R. Bolliger, D. A. Prins, Helv. 29, 1061 (1946).

Äther-Petroläther stellte es Büschel feiner Nadeln vom Smp. 107—108° dar. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +93,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,090$ in Chloroform).

27,294 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +1,02^\circ \pm 0,02^\circ$
 3,640 mg Subst. gaben 8,566 mg CO₂ und 2,363 mg H₂O (E.T.H.)
 2,425 mg Subst. verbr. 5,223 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (E.T.H.)
 C₁₅H₂₀O₅ (280,31) Ber. C 64,27 H 7,19 —OCH₃ 22,14%
 Gef. „ 64,23 „ 7,27 „ 22,26%

2-Desoxy- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIX) und sein Hexahydrobenzal-Derivat (XIV) aus (XVIII).

660 mg 2-Desoxy- α ,4,6-benzal- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XVIII), Smp. 105—108°, wurden in 5 cm³ Methanol gelöst und mit dem aus 1 g Ni-Al-Legierung frisch bereiteten *Raney*-Nickel bei 100 Atm. H₂-Druck 13 Std. auf 60—70° erwärmt. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge gaben nach dem Trocknen und Eindampfen 184 mg (= 27%) Sirup (XIV). Eine Probe wurde zur Drehung und Analyse im Hochvakuum bei 70° sublimiert und 1 Std. bei 40° getrocknet. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +79,4^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,165$ in Chloroform).

58,0 \pm 0,2 mg Subst. zu 4,980 cm³; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{18} = +1,85^\circ \pm 0,02^\circ$
 3,999 mg Subst. gaben 9,17 mg CO₂ und 3,29 mg H₂O (F.W.)
 C₁₅H₂₆O₅ (286,36) Ber. C 62,91 H 9,15%
 Gef. „ 62,72 „ 9,23%

Die wasserlöslichen Anteile wurden im Vakuum eingedampft und gaben 318 mg Rohprodukt, das im Hochvakuum bei 60° destilliert wurde. Es wurden so 306 mg (= 68%) eines farblosen Sirups (XIX) erhalten. Zur Drehung und Analyse wurde er erneut im Hochvakuum destilliert und 1 Std. bei 20° getrocknet. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{19} = +122,5^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 1,142$ in Wasser).

28,619 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +1,40^\circ \pm 0,04^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Tage über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

4,448 mg Subst. gaben 8,16 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O (F.W.)
 3,146 mg Subst. gaben 7,752 mg AgJ (*Zeisel*) (F. W.)
 C₈H₁₆O₅ (192,21) Ber. C 49,99 H 8,39 —OCH₃ 32,29%
 Gef. „ 50,06 „ 8,55 „ 32,57%

2-Desoxy-*d*-gulose-3-methyläther (XX).

438 mg 2-Desoxy- α -methyl-*d*-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIX) wurden in 4 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ gelöst und 45 Min. auf 70° erwärmt. Dann wurde mit frisch gefälltem BaCO₃ neutralisiert und über frisch gefälltes, gründlich mit Wasser gewaschenes BaCO₃ abgesaugt. Das Filtrat und die Waschwässer wurden im Vakuum bei 35° auf 3 cm³ eingengt. Zur Drehung wurde eine Probe über P₂O₅ eingedunstet, dann 3 Tage getrocknet und 1 Std. im Hochvakuum bei 60° nachgetrocknet. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +17,1^\circ \pm 3^\circ$ (nach ca. 1 Std.; $c = 0,700$ in Wasser, auf das Anhydrid berechnet, s. u.).

17,539 mg Subst. zu 2,5050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,12^\circ \pm 0,02^\circ$

Die zur Drehung verwendete Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Aceton aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut eingedampft und der zurückbleibende Sirup 1 Std. im Hochvakuum bei 20° getrocknet. Vor der Verbrennung wurde noch 3 Tage über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

4,472 mg Subst. gaben 8,60 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O (F.W.)
 C₇H₁₂O₄ (160,17) Ber. C 52,49 H 7,55%
 Gef. „ 52,48 „ 7,63%

Der Analyse nach handelt es sich um ein Anhydrid des 2-Desoxy-*d*-gulose-3-methyläthers (XX), das wahrscheinlich erst beim Trocknen unter Verlust von 1 Mol H₂O entstanden ist. Vgl. die entsprechende Beobachtung beim 2-Desoxy-*d*-allose-3-methyläther¹).

l(-)-Methoxy-bernsteinsäure (XXI) aus (XX).

Die Hauptmenge des oben erhaltenen (XX) (ca. 380 mg) in 3 cm³ Wasser wurde unter Durchleiten von CO₂ tropfenweise innert 2 Std. mit der Lösung von 1,55 g KMnO₄ in 30 cm³ Wasser versetzt und 16 Std. im Dunkeln stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte genau nach der Vorschrift von *Shopee* und *Reichstein*^h). Die Fraktionierung des entstandenen Estergemisches bei 12 mm lieferte

44 mg vom Sdp. 30—70°
11 mg vom Sdp. 70—90°
und 10 mg Rückstand

Die beiden Destillate wurden getrennt mit je der 10-fachen Menge einer bei 0° gesättigten Lösung von trockenem NH₃ in Methanol versetzt und 48 Std. gut verschlossen stehen gelassen. Hierauf wurde eingedampft und bei 0,005 mm und 100—160° Badtemperatur im Molekularkolben sublimiert. Aus der höhersiedenden Fraktion konnte keine kryst. Substanz gewonnen werden. Die tiefersiedende Fraktion gab 14 mg Sublimat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Äther 6 mg Diamid von (XXI) vom Smp. 183—185° lieferte. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -51,7^{\circ} \pm 6^{\circ}$ ($c = 0,483$ in Methanol).

4,858 mg Subst. zu 1,0052 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{19} = -0,25^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$

Shopee und *Reichstein*^h) fanden für *l*(-)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -57,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,979$ in Methanol), *Jeanloz*, *Prins* und *Reichstein*¹) $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -55,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,986$ in Methanol).

Nach erneuter Sublimation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Methanol-Äther wurden feine Prismen vom Smp. 185—186° erhalten. Die Mischprobe mit aus Cymarose bereitetem Diamid vom Smp. 183—185°^h) schmolz bei 183—186°, diejenige mit *d*(+)-Methoxy-bernsteinsäure-diamid (Smp. 184—185°^h) bei 180—182°.

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

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

62. Zur Kenntnis lokalanästhetisch wirksamer Pyridin-4-carbonsäure-Derivate

von J. Büchi, P. Labhart und L. Ragaz.

(18. 1. 47.)

Verbindungen, welche die Erregbarkeit und Leitfähigkeit der peripheren Nerven ohne Beeinflussung der Funktion anderer Körperzellen reversibel aufzuheben vermögen, sind in sehr vielen chemischen Körperklassen gefunden worden. Wir verdanken *Miescher*²) und dann *Moore*³) systematische Übersichten der Lokalanästhetika, die erken-

¹) *R. Jeanloz*, *D. A. Prins*, *T. Reichstein*, *Helv.* **29**, 371 (1946).

²) *Miescher*, *Helv.* **15**, 172 (1932).

³) *Moore*, *J. Am. Pharm. Ass.* **33**, 193 (1944).