

3, 2'-Dinitro-4-(4-méthyl-3-nitro-styryl)-4'-(4-formyl-2-nitro-styryl)-stilbène (IV).

Le «tétramère» correspondant à cette formule est, selon toute vraisemblance, contenu dans la troisième fraction du mélange brut primitif, insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial. Cette fraction fond, à l'état brut, vers 270—290°.

On en dissout 1 gr. dans 25 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène à l'ébullition, filtre, refroidit et soumet le précipité encore une fois au même traitement. On dissout finalement le produit à chaud dans beaucoup de nitrobenzène (500 cm<sup>3</sup> pour 0,5 gr. de substance), refroidit, filtre et fait passer la solution à travers une colonne de 10 gr. d'oxyde d'aluminium. La zone inférieure, de couleur plus claire, fournit par lavage avec 500 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène et distillation dans le vide de la majeure partie du dissolvant un produit qui semble homogène et fond assez bien à 312—315° (bloc de cuivre).

Le composé, de couleur jaune foncé, ne paraît pas être cristallin; il est extrêmement peu soluble dans la plupart des dissolvants usuels; il se dissout assez bien, à chaud, dans l'o-dichloro-benzène, mieux encore dans le nitrobenzène. On n'obtient le p. de f. de 312—315° que si l'on introduit l'échantillon dans le bloc de cuivre préalablement chauffé à 305—310°; chauffé lentement, le produit semble se modifier dès 300°; il prend une couleur de plus en plus foncée et alors ne fond même plus à 450°.

Il est très probable que le composé représente le «tétramère» de formule (IV). Mais, comme il a été souligné plus haut, les résultats d'analyse ne sont pas probants. 3,775; 3,695 mgr. subst. ont donné 8,740; 8,545 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,230; 1,210 mgr. H<sub>2</sub>O 4,630 mgr. subst. ont donné 0,368 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 730,5 mm)

C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub> (606,53)	Calculé C 63,36	H 3,66	N 9,24%
	Trouvé ,, 63,18; 63,10	,, 3,64; 3,66	,, 8,81%

Institut de Chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

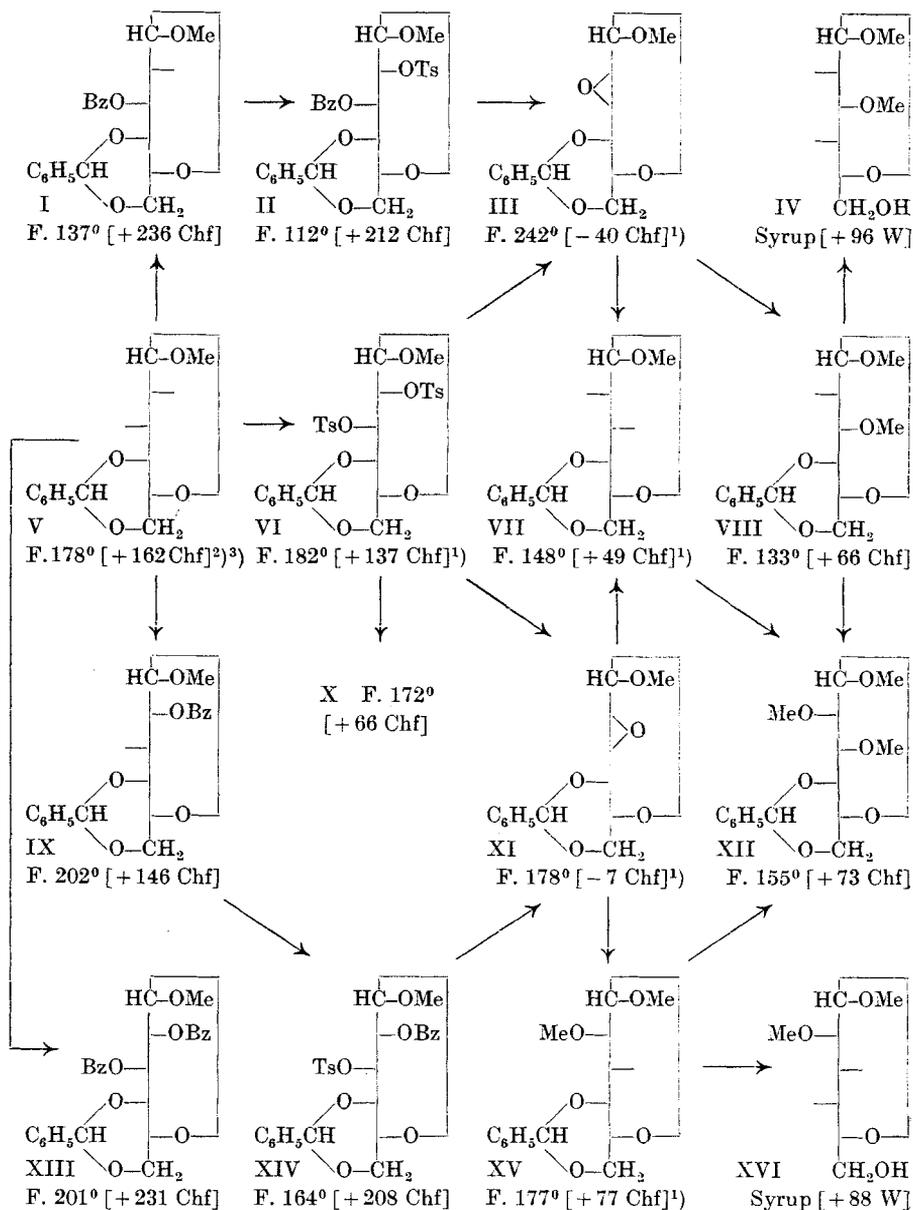
26.  $\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(2) und -(3)

von M. Gyr und T. Reichstein.

(14. XI. 44.)

Vor kurzem wurde über eine bequeme Methode zur Bereitung von Derivaten der *d*-Idose berichtet<sup>1)</sup>. Im folgenden beschreiben wir die Herstellung der 2 isomeren  $\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther (IV) und (XVI). Als Ausgangsmaterial dienten 2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-talosid-(1,5) (III)<sup>1)</sup> und 2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-gulosid-(1,5) (XI)<sup>1)</sup>. Letzteres entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen des Ditosylats (VI) mit Natriummethylat, wobei nebenher die Bildung kleiner Mengen (V) und (XV) beobachtet wurde<sup>1)</sup>. Bei der Wiederholung dieser Operation erhielten wir als weitere Nebenprodukte etwas (III) und einen Stoff (X), dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde. Die Gewinnung von (III), das bisher schwer zugänglich war, liess sich auf folgendem Wege verbessern. Benzoylierung von 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (V) mit 1,2 Mol Benzoylchlorid in Pyridin lieferte ein Gemisch, aus dem sich neben unverändertem Ausgangsmaterial (V) und dem

<sup>1)</sup> E. Sorokin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).



Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO—; Me = CH<sub>3</sub>—; Ts = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>—. Die Zahlen in eckigen Klammern geben den auf ganze Grade auf- oder abgerundeten Wert der spez. Drehung in folgenden Lösungsmitteln an: Chf = Chloroform, W = Wasser.

<sup>1)</sup> E. Sorkin, T. Reichstein, *Helv.* **28**, 1 (1945).

<sup>2)</sup> W. A. von Ekenstein, J. J. Blanksma, *R.* **25**, 153 (1906).

<sup>3)</sup> G. J. Robertson, *R. A. Lamb, Soc.* **1934**, 1321.

Dibenzoat (XIII) die zwei isomeren Monobenzoate (I) und (IX) isolieren liessen. Das 3-Monobenzoat (I) entsteht dabei als Hauptprodukt, (IX) nur in kleiner Menge. Da sich alle diese Stoffe durch alkalische Verseifung leicht wieder in (V) verwandeln lassen, können die unerwünschten Nebenprodukte dieser Behandlung unterworfen und das zurückgewonnene (V) einer erneuten Benzoylierung zugeführt werden, wodurch sich die Ausbeute an (I) noch steigern lässt. (I) liefert bei der Tosylierung das 2-Tosyl-3-benzoyl-Derivat (II); in gleicher Weise wird (IX) in das 2-Benzoyl-3-tosyl-Derivat (XIV) übergeführt, das sich einfacher durch Benzoylierung des 3-Tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosids-(1,5)<sup>1)</sup> gewinnen lässt. (XIV) gibt beim Kochen mit Natriummethylat das Anhydro-gulosid (XI), während aus (II) in gleicher Weise das Anhydro-taloseid (III) erhalten wird, womit eine immer noch mühsame, aber präparativ brauchbare Methode zu seiner Gewinnung erschlossen ist. (XI) wird, wie bereits berichtet<sup>1)</sup>, durch längeres Kochen mit Natriummethylat in Methanol in einen Stoff übergeführt, von dem vermutet wurde, dass es sich um 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(2) (XV) handelt, was sich als richtig herausstellte (vgl. weiter unten). (III) liefert bei gleicher Behandlung einen isomeren Stoff, der sich als 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(3) (VIII) erwies. Der Beweis, dass (VIII) und (XV) Derivate der *d*-Idose darstellen, wurde durch Methylierung erbracht: beide liefern dabei denselben Dimethyläther (XII), der auch durch Methylierung von 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5) (VII)<sup>1)</sup>, dessen Konstitution gesichert ist, erhalten wird. Hydrierung von (VIII) und (XV) mit *Raney*-Nickel in Methanol unter Druck gab freien  $\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(3) (IV) bzw.  $\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(2) (XVI). Die Stellung der Methylgruppe wurde durch Titration mit NaJO<sub>4</sub> bewiesen. Unter den von *Jackson* und *Hudson*<sup>2)</sup> angegebenen Bedingungen verbrauchte (XVI) 1,1 Mol ( $\pm 10\%$ ) NaJO<sub>4</sub>, während (IV) kein Perjodat verbrauchte. (XVI) enthält somit in Übereinstimmung mit der gegebenen Formulierung 2 benachbarte freie HO-Gruppen, während in (IV) diese Gruppierung nicht enthalten ist. Die 2 Anhydride (III) und (XI) verhalten sich bei der Methanolyse somit genau gleich wie das 2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-mannosid<sup>4)</sup> und -allosid<sup>4)</sup>, d. h., es wird dasjenige C-Atom mit Methoxyl besetzt, an dem Isomerisierung eintritt.

### Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die zur Analyse und Bestimmung der spez. Drehung dienenden Substanzproben 2 Stunden im Hochvakuum bei 60—70° getrocknet.)

<sup>1)</sup> *E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).*      <sup>2)</sup> *E. L. Jackson, C. S. Hudson, Am. Soc. 61, 1530 (1939).*      <sup>3)</sup> *E. L. Jackson, C. S. Hudson, Am. Soc. 62, 958 (1940).*

<sup>4)</sup> *G. J. Robertson, C. F. Griffith, Soc. 1935, 1193.*

Isolierung weiterer Nebenprodukte beim Kochen von (VI) mit Natrium-methylat.

5,9 g 2,3-Ditosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5)<sup>1)</sup> (VI) vom Smp. 180 bis 181° wurden mit 31 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol und 18,5 cm<sup>3</sup> 2,7-n. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung in Methanol eine Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei Braunfärbung eintrat. Beim Neutralisieren der erkalteten Lösung mit 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schieden sich Nadeln ab, die abgenutscht und abwechselnd mehrmals mit Wasser und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 0,7 g. Umkrystallisieren aus Methanol und Chloroform-Äther gab Anhydro-talosit (III)<sup>1)</sup> vom Smp. 240—242° (Mischprobe). Die vereinigten Mutterlaugen wurden im Scheidetrichter getrennt und der wässrige Teil zunächst mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzol-Äther-Auszüge lieferten nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen 1,6 g Rückstand, aus dem sich durch Krystallisation 0,91 g 2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-gulosid-(1,5) (XI)<sup>1)</sup> gewinnen liessen. (Mutterlaugen zur Chromatographie). Aus der verbleibenden wässrigen Schicht konnte durch Ausschütteln mit Chloroform etwas 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (V) gewonnen werden.

2,7 g benzollösliche Mutterlaugen und unscharf schmelzende Krystallfraktionen aus mehreren Ansätzen wurden in Benzol-Petroläther gelöst und über 75 g alkalifreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch getrennt. Die mit Benzol-Petroläther (3:1) eluierbaren Anteile lieferten noch 270 mg reines (XI). Mit reinem Benzol sowie Benzol-Äther (9:1) wurden verschiedene Gemische erhalten. Die mit Benzol-Äther (4:1) und (1:1) abgelösten Fraktionen (1,2 g) lieferten beim Umkrystallisieren aus Benzol-Äther den unbekanntes Stoff (X) in farblosen Plättchen vom Smp. 172—174° und  $[\alpha]_D^{19} = +66,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$  ( $c = 0,707$  in Chloroform).

7,083 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +0,47^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,708 mg Subst. gaben 7,601 mg CO<sub>2</sub> und 1,944 mg H<sub>2</sub>O

2,589 mg Subst. verbr. 2,804 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (298,28) Ber. C 56,37 H 6,09 -OCH<sub>3</sub> 10,40%  
 Gef. „ 55,94 „ 5,87 „ 11,20%

Der Stoff scheint somit mehr Sauerstoff zu enthalten als zu erwarten war. Er gab Schmelzpunktsniedrigungen bei den Mischproben mit (VI), dem 2- und 3-Monotosylat von (V) sowie mit (XV). Eine weitere Untersuchung erfolgte bisher nicht.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand
1	Petroläther-Benzol 1:1 . . . . .	Öl
2	Petroläther-Benzol 1:3 . . . . .	—
3—6	Petroläther-Benzol 1:9 . . . . .	} 70 mg Dibenzolat (XIII)
7	abs. Benzol . . . . .	
8	abs. Benzol . . . . .	Gemisch
9—11	abs. Benzol . . . . .	} 165 mg 2-Monobenzoat (IX)
12—13	Benzol-Äther (199:1) . . . . .	
14	Benzol-Äther (98:2) . . . . .	Gemisch
15—16	Benzol-Äther (98:2) . . . . .	130 mg 3-Monobenzoat (I)
17—19	Benzol-Äther (1:1) . . . . .	} 730 mg 3-Monobenzoat (I)
20	abs. Äther . . . . .	
21—22	Chloroform . . . . .	30 mg Gemisch
23—24	Chloroform-Methanol (3:1) . . . . .	240 mg (V)

<sup>1)</sup> E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).

Benzoylierung von (V).

Zur Lösung von 1,35 g 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (V) in 2,4 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin wurden bei 0° unter Schütteln langsam 0,855 g (= 1,2 Mol) Benzoylchlorid in 6,2 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chloroform zugetropft. Die Mischung wurde unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss 2 Tage bei 18° stehen gelassen und dann 1 Stunde auf 60° erwärmt. Nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> Chloroform wurde mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,87 g) wurde über 56 g aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert; zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 200 cm<sup>3</sup> der in der vorstehenden Tabelle genannten Lösungsmittel.

4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5)-dibenzoat-(2,3) (XIII).

Umkrystallisieren der Fraktionen 3—7 aus Aceton-Äther und Aceton-Methanol gab Prismen vom Smp. 201—203° und  $[\alpha]_D^{19} = +231,3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,469$  in Chloroform).

14,385 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +3,32^\circ \pm 0,02^\circ$

3,818 mg Subst. gaben 9,575 mg CO<sub>2</sub> und 1,854 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (490,49) Ber. C 68,56 H 5,34%  
Gef. „ 68,44 „ 5,43%

4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5)-monobenzoat-(2) (IX).

Die Fraktionen 9—13 gaben beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther farblose Stäbchen vom Smp. 202—204° und  $[\alpha]_D^{18} = +145,8^\circ \pm 1,7^\circ$  ( $c = 1,159$  in Chloroform).

11,615 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +1,69^\circ \pm 0,02^\circ$

3,876 mg Subst. gaben 9,270 mg CO<sub>2</sub> und 2,002 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (386,39) Ber. C 65,27 H 5,74%  
Gef. „ 65,27 „ 5,78%

4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5)-monobenzoat-(3) (I).

a) Die Fraktionen 15—20 gaben aus Äther-Petroläther Nadeln vom Smp 137—139° und  $[\alpha]_D^{19} = +235,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,988$  in Chloroform).

9,904 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +2,33^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde im Vakuum geschmolzen.

3,704 mg Subst. gaben 8,841 mg CO<sub>2</sub> und 1,948 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (386,39) Ber. C 65,27 H 5,74%  
Gef. „ 65,14 „ 5,89%

b) Ohne Chromatographie. Analoge Benzoylierung von 7,6 g (V) lieferte 10,6 g rohes Benzoylierungsgemisch. Aufnahmen in Methanol gab 3,6 g rohes Dibenzoat (XIII), das durch Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol gereinigt wurde. Die im Vakuum eingedampften Mutterlaugen wurden mit wenig warmem Chloroform verflüssigt und dieses rasch im Vakuum bei 50° entfernt. Der verbleibende Schaum wurde in absolutem Äther gelöst, mit Petroläther versetzt, mit (I) geimpft und die Abscheidung durch starkes Schütteln und allmählichen weiteren Zusatz von viel Petroläther möglichst vervollständigt. Nach einstündigem Stehen bei 0° wurde abgenutscht und mit viel Petroläther gewaschen. Die Rohkrystalle hinterliessen beim Aufnehmen in Methanol noch 0,3 g Dibenzoat. Aus der Mutterlauge schieden sich nach Zusatz von Wasser und Einengen im Vakuum Nadeln aus, die nochmals aus Methanol-Wasser umgefällt wurden. Die im Vakuum getrockneten Krystalle gaben aus absolutem Äther 0,3 g 2-Benzoat (IX), während sich aus der Mutterlauge durch Zusatz von Petroläther 2,77 g reines und 0,58 g etwas tiefer schmelzendes 3-Benzoat (I) gewinnen liessen. Die wässrigen Mutterlaugen lieferten beim Eindampfen noch 0,79 g Rückstand, der hauptsächlich aus (V) bestand.

2-Benzoyl-3-tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (XIV).

a) Aus IX. 0,29 g 2-Benzoyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (IX) vom Smp. 200—202° wurden in 1 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst, mit der Lösung von 0,66 g reinem Tosylchlorid<sup>1)</sup> (= 5 Mol) in 2 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chloroform versetzt und 5 Tage bei 50° stehen gelassen, hierauf mit Chloroform verdünnt, mit verdünnter HCl, Soda-lösung und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,405 g) gab aus Aceton-Methanol mit wenig Wasser 0,39 g doppelt zugespitzte Prismen vom Smp. 164—165° und  $[\alpha]_D^{16} = +208,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,614$  in Chloroform).

16,172 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = +3,360^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

b) Aus 3-Tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5). 0,1 g 3-Tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid vom Smp. 176—177° wurden in 1,5 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst, unter Kühlung mit 0,15 g reinem Benzoylchlorid (5 Mol) versetzt und 2 Tage bei 18° unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss stehen gelassen. Das in üblicher Weise erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus Äther-Petroläther, dann aus Aceton-Wasser umgefällt und im Vakuum getrocknet. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther gab Prismen vom Smp. 164—165° und  $[\alpha]_D^{14} = +208,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,567$  in Chloroform).

15,701 mg Subst. zu 1,0020 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{14} = +3,26^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,644 mg Subst. gaben 8,189 mg CO<sub>2</sub> und 1,675 mg H<sub>2</sub>O

4,731 mg Subst. verbr. 1,384 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub> S (540,56)	Ber. C 62,21	H 5,22	S 5,92%
	Gef. „ 61,33	„ 5,14	„ 4,69% <sup>2)</sup>

Die Mischprobe mit dem nach a) bereiteten Präparat gab keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

3-Benzoyl-2-tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (II).

1,23 g 3-Benzoyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (I) vom Smp. 131—135° in 4 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin wurden mit 2,8 g Tosylchlorid in 8 cm<sup>3</sup> absolutem Chloroform wie oben umgesetzt. Das Rohprodukt (1,79 g) gab aus Methanol mit wenig Wasser 1,32 g Krystalle vom Smp. 110—112°. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther lieferte Stäbchen vom Smp. 112—114° und  $[\alpha]_D^{18} = +212,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,638$  in Chloroform).

16,412 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +3,48^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,880 mg Subst. gaben 8,830 mg CO<sub>2</sub> und 1,847 mg H<sub>2</sub>O

1,561 mg Subst. verbr. 0,582 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub> S (540,56)	Ber. C 62,21	H 5,22	S 5,93%
	Gef. „ 62,11	„ 5,32	„ 5,98%

2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-gulosid-(1,5) (XI) aus (XIV).

0,1 g 2-Benzoyl-3-tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1,5) (XIV) vom Smp. 162—164° wurden mit 3 cm<sup>3</sup> methanolischer n. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung gab nach Umkrystallisieren aus Methanol-Äther 27 mg (XI) vom Smp. 175—176° (Mischprobe<sup>3)</sup>).

<sup>1)</sup> In ätherischer Lösung mit Soda neutral gewaschen und aus absolutem Benzol umkrystallisiert.

<sup>2)</sup> Möglicherweise enthält die Substanz schwer zu entfernendes Krystalllösungsmittel. Eine grössere Serie von p-Toluolsulfonaten hat in letzter Zeit ca. 1% zu tiefe C-Werte gegeben, es ist auch die Abspaltung von schwer verbrennlichem Methan möglich.

<sup>3)</sup> E. Sorokin, T. Reichstein, Helv. **28**, 1 (1945).

2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-talosid-(1,5) (III) aus (II).

2,08 g 3-Benzoyl-2-tosyl-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-1,5 (II) vom Smp. 110—112° wurden mit 60 cm<sup>3</sup> methanolischer n. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung 20 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung ergab 0,75 g Anhydroprodukt (III) vom Smp. 235—240°, das nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther bei 240—242° schmolz<sup>1)</sup>; Mischprobe ebenso.

4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(3) (VIII).

1,52 g 2,3-Anhydro-4,6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-talosid-(1,5) (III) vom Smp. 240—242° wurden mit 30 cm<sup>3</sup> 2,5-n. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung in Methanol 18 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei die Krystalle nach 2 Stunden gelöst waren. Dann wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, mit CO<sub>2</sub> neutralisiert, der Alkohol im Vakuum entfernt und 3 mal mit je 80 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten CHCl<sub>3</sub>-Lösungen hinterliessen beim Eindampfen 1,65 g Rohprodukt. Umkrystallisieren aus Methanol-Äther gab 1,40 g rechteckig begrenzte Prismen. Nach der Sublimation im Molekularkolben bei 0,05 mm und 110° Badtemperatur zeigten die Krystalle einen Smp. von 133—134°;  $[\alpha]_D^{18} = +66,2^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$  ( $c = 1,814$  in Chloroform).

45,7 ± 0,2 mg Subst. zu 2,5198 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +1,20^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde im Vakuum geschmolzen.

3,640 mg Subst. gaben 8,081 mg CO<sub>2</sub> und 2,256 mg H<sub>2</sub>O

3,238 mg Subst. verbr. 6,483 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck)

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (296,31) Ber. C 60,80 H 6,80 -OCH<sub>3</sub> 20,94%

Gef. „ 60,66 „ 6,94 „ 20,70%

4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-dimethyläther-(2,3) (XII).

a) Aus (VII). 160 mg 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5) (VII) vom Smp. 147 bis 148° wurden mit 2 cm<sup>3</sup> Methyljodid und 0,5 g Ag<sub>2</sub>O (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet) 7 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde das Methyljodid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgekocht. Die mit wenig Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Ätherlösung gab beim Einengen 167 mg farblose Nadeln vom Smp. 155—156°, die im Molekularkolben bei 0,05 mm und 110° Badtemperatur sublimiert wurden.  $[\alpha]_D^{24} = +72,6^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$  ( $c = 1,598$  in Chloroform).

16,014 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{24} = +1,16^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,786 mg Subst. gaben 8,566 mg CO<sub>2</sub> und 2,404 mg H<sub>2</sub>O

2,959 mg Subst. verbr. 8,462 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck)

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (310,34) Ber. C 61,92 H 7,15 -OCH<sub>3</sub> 30,00%

Gef. „ 61,73 „ 7,10 „ 29,57%

b) Aus (XV). 23 mg 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(2) (XV) vom Smp. 176° gaben in gleicher Weise 21 mg Krystallnadeln vom Smp. 155—156°. Mischprobe mit dem Analysenpräparat ebenso.

c) Aus (VIII). 24 mg 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(3) (VIII) vom Smp. 133° gaben wie oben 20 mg Nadeln vom Smp. 154—156°; Mischprobe ebenso.

$\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(2) (XVI).

0,66 g im Molekularkolben sublimierter 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(2) (XV) vom Smp. 176—177° wurden im Glaseinsatz eines Rotierauto-

<sup>1)</sup> E. Sorkin, T. Reichstein, Helv. 28, 1 (1945).

klaven mit dem aus 0,5 g Ni-Al-Legierung<sup>1)</sup> bereiteten *Raney-Nickel*<sup>2)</sup> in ca. 3 cm<sup>3</sup> Methanol 36 Stunden bei 90° und 100 Atm. Anfangsdruck hydriert. Nach Filtration (über eine Spur gewaschener Kohle) wurde eingedampft, der Rückstand in 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen hinterliessen 156 mg Rückstand, aus dem 65 mg (XV) isoliert werden konnten. Die wässrige Lösung wurde nach Entfernung des gelösten Chloroforms im Vakuum über eine Spur Kohle filtriert, im Vakuum eingedampft und im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Ausbeute 0,34 g (= 73%) farbloser Syrup.  $[\alpha]_D^{12} = +87,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,175$  in Wasser).

11,776 mg Subst. zu 1,002 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{12} = +1,03^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,592 mg Subst. gaben 6,058 mg CO<sub>2</sub> und 2,537 mg H<sub>2</sub>O

3,628 mg Subst. verbr. 10,552 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Zeisel-Vieböck*)

23,5 ± 0,2 mg Subst. verbr. 2,48 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NaJO<sub>4</sub>-Titration)<sup>3)</sup>

C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (208,21)	Ber. C 46,15	H 7,75	-OCH <sub>3</sub> 29,82%	NaJO <sub>4</sub> 1 Mol
	Gef. „ 46,03	„ 7,90	„ 30,08%	„ 1,1 Mol

$\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(3) (IV).

0,94 g im Hochvakuum sublimierter 4,6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1,5)-monomethyläther-(3) (VIII) vom Smp. 133—134° wurden wie oben hydriert und ebenso aufgearbeitet. Dabei resultierten 0,442 g (= 67%) (IV) als farbloser Syrup.  $[\alpha]_D^{19} = +96,35^\circ \pm 0,3^\circ$  ( $c = 10,19$  in Wasser).

256,8 ± 0,2 mg Subst. zu 2,5197 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +9,82^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 48 Stunden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,862 mg Subst. gaben 6,530 mg CO<sub>2</sub> und 2,702 mg H<sub>2</sub>O

2,007 mg Subst. verbr. 5,803 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Zeisel-Vieböck*)

24,0 mg Subst. verbr. 0,11 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NaJO<sub>4</sub>-Titration)

C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (208,21)	Ber. C 46,15	H 7,75	-OCH <sub>3</sub> 29,82%	NaJO <sub>4</sub> 0 Mol
	Gef. „ 46,14	„ 7,83	„ 29,90%	„ 0,04 Mol

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (E.T.H.), (Leitung *H. Gubser*), durchgeführt, S-Bestimmungen nach *Bürger*<sup>4)</sup>.

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel.

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn *M. Raney*, Chattanooga, U.S.A., für dieses Material.

<sup>2)</sup> Am. Pat. 1 628 190.

<sup>3)</sup> Zur NaJO<sub>4</sub>-Titration wurden 23,5 mg Substanz in 4,40 cm<sup>3</sup> ca. 0,1-m. NaJO<sub>4</sub>-Stammlösung (2,14% Natrium-metaperjodat in Wasser) versetzt. Nach 3-tägigem Stehen bei 20° wurden ca. 1 g KJ und ca. 4 cm<sup>3</sup> 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zurücktitriert. Verbrauch 32,48 cm<sup>3</sup>. Die oben genannten 2,48 cm<sup>3</sup> sind die Differenz gegenüber dem Verbrauch von 4,40 cm<sup>3</sup> Stammlösung allein (34,96 cm<sup>3</sup>).

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