

## Zusammenfassung.

Aus Octen-(4)-dion-(2,7) und Phenyl-acetylen-magnesiumjodid wurde 1,10-Diphenyl-3,8-dimethyl-deca-diin-(1,9)-en-(5)-diol-(3,8) (III) dargestellt und dieses in 1,10-Diphenyl-3,8-dimethyl-deca-diin-(1,9)-trien-(3,5,7) (IV) sowie in 1,10-Diphenyl-3,8-dimethyl-decapentaen (V) übergeführt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 65. Synthese des 2-Desoxy-D-xylo-hexamethylose-3-methyläthers und seine Identifizierung mit Sarmantose.

Desoxyzucker, 25. Mitteilung<sup>1)2)3)</sup>

von H. Hauenstein und T. Reichstein.

(4. II. 50.)

Von den theoretisch möglichen 4 Paaren raumisomerer 2-Desoxy-hexamethylose-3-methyläther ist bisher von 3 Paaren mindestens je ein Vertreter synthetisiert worden<sup>4)5)6)7)</sup>. So konnten die drei natürlichen Zucker Cymarose<sup>4)</sup>, Oleandrose<sup>7)</sup> und Diginose<sup>6)</sup> synthetisch bereitet werden, wodurch auch die Konfiguration der zwei letztgenannten aufgeklärt wurde. Lediglich von der Xylo-Konfiguration war noch kein Vertreter bekannt. Es bestand daher die Möglichkeit, dass der vierte in der Natur aufgefundene, mit Cymarose isomere Zucker, die Sarmantose<sup>c) a)</sup>, die L- oder D-Form dieser Konfiguration darstellt. Wegen der bisher schweren Zugänglichkeit von Sarmantose ist dieser Zucker allerdings bisher noch nicht abgebaut worden, so dass es unsicher war, ob er sich wirklich von Cymarose und den zwei anderen oben genannten Vertretern dieser Gruppe nur durch Raumisomerie oder durch Stellungsisomerie unterscheidet. Wir suchten die Frage durch Synthese zu entscheiden und wählten die D-Form X, weil für ihre Bereitung bereits ein geeignetes Ausgangsmaterial I bekannt war<sup>a)</sup>, für das in Analogie zu einem von *Prins*<sup>8)</sup> angegebenen Verfahren kürzlich eine verbesserte Herstellungsvorschrift<sup>b)</sup> beschrieben wurde. Das so immer noch sehr mühsam zu gewinnende Material

1) 24. Mitt. H. R. Bolliger & D. A. Prins, Helv. **32**, 370 (1949).

2) Auszug aus Dissertation H. Hauenstein, die demnächst erscheint.

3) Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

4) Synthese der D-Cymarose, D. A. Prins, Helv. **29**, 378 (1946).

5) Synthese der D-Oleandrose, E. Vischer & T. Reichstein, Helv. **27**, 1332 (1944).

6) Synthese der D-Diginose, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **31**, 1630 (1948).

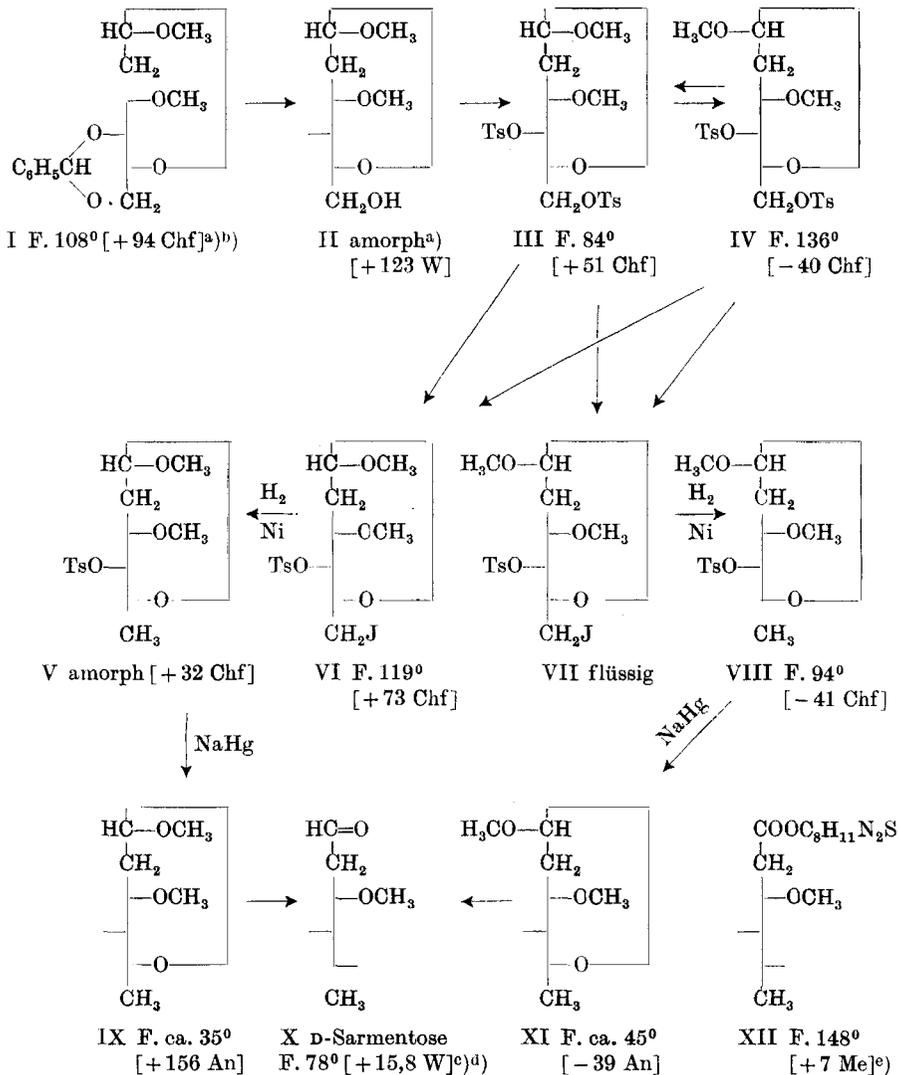
7) Synthese der L-Oleandrose, F. Blindenbacher & T. Reichstein, Helv. **31**, 2061 (1948).

8) D. A. Prins, Am. Soc. **70**, 3955 (1948).

wurde analog wie bei der Cymarose-Synthese (loc. cit.) weiter behandelt, wobei aber die Zwischenstufen teilweise kristallisiert erhalten werden konnten. Dies erlaubte eine genauere Verfolgung der Reaktion, wodurch eine unvorhergesehene  $\alpha$ ,  $\beta$ -Umlagerung nachgewiesen werden konnte.

Die reduktive Entfernung der Benzalgruppe in I durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel unter Druck ist bereits früher<sup>a)</sup> beschrieben worden. Der so erhaltene amorphe Methyläther II lieferte bei der Umsetzung mit überschüssigem Tosylchlorid in Pyridin das kristallisierte Ditosylat III. In diesem sollte nun durch Erwärmen mit NaJ in Aceton die primäre Tosyloxygruppe durch Jod ersetzt werden. Wir stellten fest, dass diese Reaktion beim Erwärmen auf 80° äusserst langsam verläuft, hingegen gelang es, bei 98° nach 12 Stunden etwa 73% zum Umsatz zu bringen. Das Reaktionsprodukt bestand aber aus einem komplizierten Gemisch. Alle Versuche, die Reaktion so zu leiten, um das erwartete Jodid VI in guter Ausbeute zu erhalten, schlugen fehl. Es zeigte sich dann, dass nach etwa 8stündigem Erhitzen auf 92–94° aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neben viel unverändertem Ditosylat III etwa 10% reines Jodid VI in kristallisierter Form abgetrennt werden können. Daneben wurde etwas öliges jodhaltiges Material und ein weiterer kristallisierter Stoff erhalten, der sich mit III als isomer erwies. Nach der stark negativen Drehung dürfte es sich um die  $\beta$ -Form IV handeln. Bei etwas längerem Erwärmen oder bei Anwendung einer Temperatur von 98° entstanden diese Nebenprodukte in grösserer Menge. Weiter zeigte sich, dass Erwärmen des reinen  $\beta$ -Ditosylats IV mit NaJ zu einem ganz ähnlichen Gemisch führt, wobei durch Chromatographie neben jodhaltigem Öl wieder die 3 kristallisierten Stoffe III, IV und VI isoliert werden konnten. Es scheint sich somit um eine reversible  $\alpha$ ,  $\beta$ -Umlagerung zu handeln, und es wurde dabei vermutet, dass es sich bei dem jodhaltigen Öl um das  $\beta$ -Jodid VII handelt. Diese Vermutung wird durch die mit dem Öl weiter durchgeführten Umsetzungen bestätigt. — Für präparative Zwecke wurde daher das ganze verfügbare Material jeweils bei 98° umgesetzt und die nach Chromatographie erhaltenen Ditosylate III und IV einer erneuten Umsetzung mit NaJ unterworfen, bis genügend der zwei isomeren Jodide VI und VII zur Verfügung standen. Beide Jodide wurden dann mit *Raney*-Nickel hydrierend entjodet. Das kristallisierte  $\alpha$ -Jodid VI lieferte dabei in quantitativer Ausbeute das amorphe  $\alpha$ -Mono-tosylat V, während das aus dem flüssigen (daher nicht ganz reinen)  $\beta$ -Jodid VII erhaltene  $\beta$ -Mono-tosylat VIII leicht kristallisierte und daher ebenfalls völlig rein erhalten werden konnte. Die so gewonnenen reinen Monotosylate V und VIII wurden in üblicher Weise<sup>1)</sup> mit NaHg

<sup>1)</sup> K. Freudenberg & F. Brauns, B. 55, 3238 (1922); P. A. Levene & J. Compton, Am. Soc. 57, 2306 (1935).



Ts = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>-; Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: An = Aceton; Chf = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser.

<sup>a)</sup> A. C. Maehly & T. Reichstein, *Helv.* **30**, 496 (1947).

<sup>b)</sup> H. Hauenstein & T. Reichstein, *Helv.* **32**, 21 (1949) (verbesserte Vorschrift für unmethyliertes Produkt).

<sup>c)</sup> W. A. Jacobs & M. Heidelberger, *J. Biol. Chem.* **81**, 765 (1929).

<sup>d)</sup> W. A. Jacobs & N. M. Bigelow, *J. Biol. Chem.* **96**, 355 (1932), fanden den Smp. 78–79°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15,8^\circ$  (in Wasser).

<sup>e)</sup> C. W. Shoppee & T. Reichstein, *Helv.* **25**, 1611 (1942).

reduktiv detosyliert, wobei  $\alpha$ -Methyl-D-sarmentosid-〈1,5〉 (IX) und  $\beta$ -Methyl-D-sarmentosid-〈1,5〉 (XI) erhalten wurden. Beide Glykoside kristallisierten bei tiefer Temperatur. Von einer Reinigung dieser hygroskopischen Stoffe durch Umkristallisieren musste aber wegen Materialmangel abgesehen werden, so dass die Schmelzpunkte nur so angegeben werden, wie sie für die rohen Präparate gefunden wurden. In Aceton zeigten die 2 Isomeren die folgenden Drehungen:

$$\alpha\text{-Isomeres IX } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +156,0^{\circ} \pm 1^{\circ}; \quad [M]_{\text{D}}^{20} = +27'489^{\circ} \pm 176^{\circ}$$

$$\beta\text{-Isomeres XI } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = -39,4^{\circ} \pm 1,5^{\circ}; \quad [M]_{\text{D}}^{20} = -6'943^{\circ} \pm 264^{\circ}$$

Die Differenz der  $[M]_{\text{D}}^{20}$ -Werte beträgt somit  $34432^{\circ} \pm 440^{\circ}$ . Dies steht in guter Übereinstimmung mit der analogen Differenz bei anderen Pyranosiden. So wurde in Wasser gefunden für:

$$\alpha\text{- und } \beta\text{-Methyl-D-glucopyranosid} \quad 36'930^{\circ 1) 2) 3)}$$

$$\alpha\text{- und } \beta\text{-Methyl-L-arabopyranosid} \quad 37'420^{\circ 3)}$$

$$\alpha\text{- und } \beta\text{-Methyl-2-desoxy-D-glucopyranosid} \quad 33'160^{\circ 4) 5)}$$

Die Abwesenheit der HO-Gruppe in 2 Stellung hat auf diese Differenz somit keinen grossen Einfluss<sup>6)</sup>.

Saure Hydrolyse von IX und XI lieferte den freien, analysenreinen Zucker. Das aus IX erhaltene Präparat zeigte innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Drehung wie das aus XI gewonnene, und diese war wiederum gleich, wie sie von *Jacobs & Bigelow*<sup>1)</sup> für natürliche Sarmentose gefunden worden war. Den genannten Autoren gelang es, natürliche Sarmentose nach mehrjährigem Stehen im Exsikkator zu kristallisieren. Unser synthetischer, im Hochvakuum destillierter Zucker blieb zunächst analog aufbewahrt einige Wochen amorph. Inzwischen gelang es auch im hiesigen Laboratorium, natürliche Sarmentose zu kristallisieren. Beim Animpfen des synthetischen Sirups mit einer Spur dieser Kristalle trat rasche und vollständige Kristallisation ein. Das synthetische Material zeigte nach Umkristallisieren aus wenig trockenem Äther Smp. 75–77<sup>o</sup> und war auch nach Mischprobe mit dem Naturprodukt vom Smp. 77–79<sup>o</sup> identisch. Ferner haben wir eine Probe des synthetischen Zuckers mit Brom oxydiert und die entstehende Säure ins kristallisierte S-Benzyl-thiuroniumsalz übergeführt. Das Derivat erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischprobe, Drehung und Analyse als identisch mit dem analogen, aus natürlicher Sarmentose bereiteten Derivat<sup>e)</sup>. Die Identität kann somit als gesichert gelten und

1) *E. Fischer*, B. **26**, 2400 (1893).

2) *A. van Ekenstein*, R. **13**, 184 (1894).

3) *C. S. Hudson*, Am. Soc. **47**, 268 (1925).

4) *E. Fischer*, *M. Bergmann & H. Schotte*, B. **53**, 509, bes. 543 (1920).

5) *M. Bergmann*, *H. Schotte & W. Lechinski*, B. **55**, 158, bes. 169 (1922).

6) *R. E. Deriaz*, *W. G. Overend*, *M. Stacey & L. F. Wiggins*, Soc. **1949**, 2836, beschrieben ganz kürzlich die 2 kryst. Methyl-2-desoxy-L-ribopyranoside. Der  $\Delta$ - $[M]_{\text{D}}$ -Wert (Wasser) betrug 36'360<sup>o</sup>.

natürliche Samentose besitzt somit Formel X, wie dies bereits einmal vermutungsweise zum Ausdruck gebracht worden war<sup>1)</sup>.

Die beobachteten  $\alpha$ ,  $\beta$ -Umlagerungen beim Erwärmen mit NaJ dürften auch in analogen früheren Fällen teilweise eingetreten sein. Es ist daher wahrscheinlich, dass der früher als  $\alpha$ -Methyl-D-diginosid beschriebene Stoff<sup>1)</sup> in Wirklichkeit ein Gemisch des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren gewesen ist. Reiner dürfte das  $\alpha$ -Methyl-D-cymarosid<sup>2)</sup> auf Grund seiner Kristallisierbarkeit gewesen sein. Auf das Endergebnis der damaligen Arbeiten hat diese Unsicherheit jedoch keinen direkten Einfluss.

Wir danken Herrn P. D. Dr. K. Meyer für seine Hilfe bei der Korrektur.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze ca.  $\pm 2^\circ$ .

#### $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4,6-ditosylat (III).

0,730 g  $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther<sup>3)</sup> (Sirup) wurden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0<sup>o</sup> portionsweise mit 2,05 g (= 2,75 Mol.) frisch gereinigtem Tosylchlorid<sup>3)</sup> versetzt und 28 Stunden bei 20<sup>o</sup> stehen gelassen. Die gelbliche Lösung war hierauf stark mit Kristallen von Pyridinhydrochlorid durchsetzt. Es wurde unter Kühlung und Schütteln mit 5,7 cm<sup>3</sup> (= 1,5 Mol.) 2-n. Sodalösung versetzt und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden bei 20<sup>o</sup> stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30<sup>o</sup> Badtemperatur eingedampft, der Rückstand mit 7 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge wurden bei 20<sup>o</sup> eingedampft und der Rückstand 2 Stunden im Hochvakuum bei 20<sup>o</sup> von Pyridinresten befreit. Der verbleibende blassgelbliche Sirup (1,87 g) gab aus Äther-Petroläther 1,5 g farblose, glasklare Blöcke oder Stäbchen, Smp. 84—85<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D^{20} = +50,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,412$  in Chloroform).

14,077 mg Subst. zu 0,9971 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = +0,71^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Stunden im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20<sup>o</sup> getrocknet.

3,970 mg Subst. gaben 7,714 mg CO<sub>2</sub> und 2,084 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

6,950 mg Subst. verbr. 2,729 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub><sup>4)</sup> (OAB)

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 52,78 H 5,64 S 12,81%

(500,57) Gef. ,, 53,02 ,, 5,88 ,, 12,59%

Aus der Mutterlauge (0,37 g) liessen sich nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch 0,19 g reine Kristalle gewinnen.

#### Umsetzung des $\alpha$ -Ditosylats III mit NaJ.

78 mg  $\alpha$ -Ditosylat III vom Smp. 84—85<sup>o</sup> wurden mit 80 mg NaJ (= ca. 3,5 Mol.) in 0,8 cm<sup>3</sup> trockenem Aceton im evakuierten Einschlussrohr 8 Stunden auf 97<sup>o</sup> erhitzt. Die Abscheidung farbloser Kristallblättchen (Na-tosylat) begann nach 3 Stunden. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgenutzt, mit Aceton und Äther gewaschen und im Va-

<sup>1)</sup> Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 31, 1630 (1948).

<sup>2)</sup> D. A. Prins, Helv. 29, 398 (1946).

<sup>3)</sup> Technisches p-Toluolsulfochlorid in viel Äther gelöst, mit Sodalösung bei 0<sup>o</sup> geschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft, aus abs. Benzol umkristallisiert, im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet.

<sup>4)</sup> S-Bestimmung nach W. Zimmermann, Mikroch. 33, 122 (1948).

kuum getrocknet. Ausbeute 14,5 mg (= 48%). Die hellbraunen Filtrate wurden im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit der Lösung von 90 mg  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in 4 cm<sup>3</sup> Wasser und 1 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 63 mg blässgelblichen Sirup. Aus Äther-Petroläther liessen sich 23 mg rohes  $\beta$ -Ditosylat IV in farblosen Nadeln vom Smp. 120–132° gewinnen. Die Mutterlauge (40 mg) wurde an 1,2 g alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup> chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 4 cm<sup>3</sup> der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gewicht	Smp. roh
1	Petroläther-Benzol (8:1)	5 mg	Öl
2	Petroläther-Benzol (8:1)	11 mg	ca. 90–118°
3–5	Petroläther-Benzol (4:1)		
6–7	Petroläther-Benzol (2:1)		
8–9	Petroläther-Benzol (1:1)		
10–13	Benzol	15 mg	110–138°
14	Benzol	9 mg	82–85°
15–17	Benzol-Äther (1:1)		

Fraktion 1 lieferte 5 mg rohes  $\beta$ -Jodid VII als farbloses Öl.

Die Fraktionen 2–9 (11 mg) gaben aus einer Spur Äther mit Petroläther zusammen 8 mg  $\alpha$ -Jodid VI vom Smp. 118–120°. Die Mutterlauge (3 mg) wurden mit dem  $\beta$ -Jodid vereinigt.

Die Fraktionen 10–13 (15 mg) gaben aus Äther-Petroläther noch 5 mg  $\beta$ -Ditosylat vom Smp. 134–136°. Die Mutterlauge wurden mit analogen Fraktionen aus anderen Versuchen vereinigt und nochmals chromatographiert.

Die Fraktionen 14–17 (9 mg) gaben aus Äther-Petroläther noch 6 mg reines  $\alpha$ -Ditosylat III vom Smp. 83–85°.

Ganz analog wurden weitere Mengen Ditosylat umgesetzt, wobei Temperatur und Erhitzungsdauer verändert wurden. Über das Resultat orientiert folgende Tabelle.

Versuchsnummer	Eingesetztes Ditosylat III	Erhitzungsart	Abgeschiedenes Na-Tosylat
1	1,200 g	6 Std. 85°	100 mg = 21%
2	0,350 g	12 Std. 90–92°	41,5 mg = 30,5%
3	0,262 g	12 Std. 95–97°	41,5 mg = 39%
4	0,880 g	12 Std. 98°	250 mg = 73%

Bei Versuch 1 wurden 930 mg (= 77%)  $\alpha$ -Ditosylat zurückerhalten, daneben liessen sich etwa 60 mg sehr reines  $\alpha$ -Jodid VI gewinnen, aber nur 20 mg  $\beta$ -Ditosylat und relativ wenig  $\beta$ -Jodid. — Bei Versuch 2 wurden 27 mg  $\beta$ -Jodid, etwa ebenso viel  $\alpha$ -Jodid, ca. 140 mg rohes  $\beta$ -Ditosylat und etwa 140 mg  $\alpha$ -Ditosylat erhalten. Bei Versuch 3 waren die relativen Ausbeuten ähnlich wie bei dem oben detailliert angegebenen Versuch. Bei Versuch 4 liess sich nur  $\beta$ -Ditosylat gut fassen, sowie eine kleine Menge  $\alpha$ -Ditosylat; die relativ geringe Menge an  $\alpha$ -Jodid schmolz bereits bei 110–118°.

<sup>1)</sup> Bereitet nach J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292, Fussnote 2 (1944), bei 190° reaktiviert.

Präparativ schien es daher günstiger, eine nur ca. 30—50-proz. Umsetzung zu erzielen und das regenerierte  $\alpha$ -Ditosylat und  $\beta$ -Ditosylat (oder ein Gemisch der beiden) erneut umzusetzen. — Auf diese Weise wurden die benötigten Mengen an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jodid gewonnen.

6-Jod-2-desoxy- $\beta$ -methyl-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4-tosylat (VII).

Das wie oben beschrieben chromatographisch gereinigte Produkt stellte ein farbloses Öl dar, in dem sich leicht Jod und Schwefel nachweisen liessen. Es konnte bisher nicht kristallisiert werden. In Petroläther war es löslich, in Wasser unlöslich.

6-Jod-2-desoxy- $\alpha$ -methyl-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4-tosylat (VI).

Das chromatographisch gereinigte Produkt wurde aus Äther durch sehr starkes Einengen und Zusatz von Pentan bei 0° in farblosen Nadeln erhalten. Smp. 119—120°;  $[\alpha]_D^{17} = +72,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,388$  in Chloroform).

13,881 mg Subst. zu 0,9993 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{17} = +1,00^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Stunden im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° getrocknet.

5,324 mg Subst. verbr. 1,142 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub> (OAB)

5,031 mg Subst. verbr. 3,320 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (OAB)

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>SJ (456,30) Ber. S 7,02 J 27,82% Gef. S 6,88 J 27,92%

$\beta$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4,6-ditosylat (IV).

Aus Aceton-Äther-Petroläther oder aus viel Äther durch Einengen farblose Nadeln, Smp. 136—138°;  $[\alpha]_D^{20} = -40,5^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 2,0258$  in Chloroform).

20,270 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = -0,82^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Stunden im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° getrocknet. Die Substanz war jodfrei.

4,269 mg Subst. gaben 8,299 mg CO<sub>2</sub> und 2,255 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

3,146 mg Subst. verbr. 1,313 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub> (OAB)

3,226 mg Subst. verbr. 4,013 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub> Ber. C 52,78 H 5,64 S 12,81 — OCH<sub>3</sub> 12,40%

(500,57) Gef. ,, 53,05 ,, 5,91 ,, 13,06 ,, 12,87%

Der Stoff ist in Äther viel schwerer löslich als das  $\alpha$ -Ditosylat III.

Umsetzung des  $\beta$ -Ditosylats IV mit NaJ.

430 mg  $\beta$ -Ditosylat IV vom Smp. 136—138° wurden mit 430 mg NaJ in 4,3 cm<sup>3</sup> trockenem Aceton im evakuierten Einschlussrohr 10 Stunden auf 95—97° erhitzt. Das abgeschiedene Na-Tosylat wog 48 mg (= 24%). Aufarbeitung wie oben gab 420 mg Rohprodukt. Daraus liessen sich durch direkte Kristallisation 80 mg  $\beta$ -Ditosylat IV regenerieren. Die Mutterlauge (343 mg) gab nach Chromatographie wieder  $\beta$ -Jodid VII,  $\alpha$ -Jodid VI,  $\beta$ -Ditosylat IV und wenig  $\alpha$ -Ditosylat III.

$\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4-tosylat (V).

135 mg  $\alpha$ -Jodid VI vom Smp. 119—120° wurden in die Suspension von frisch bereitetem Raney-Nickel (aus 0,5 g Ni-Al-Legierung) in 12 cm<sup>3</sup> reinstem Methanol eingebracht und unter Zutropfen von 1 cm<sup>3</sup> 1,2-n. methanolischer Natronlauge (= 4 Mol.) bei gewöhnlichem Druck hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 25 Minuten beendet. Hierauf wurde mit CO<sub>2</sub> neutralisiert, filtriert und mit Methanol und Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat wurde im Vakuum bei 20° vollständig vom Methanol befreit und die verbleibende Suspension mit Äther ausgeschüttelt. (Die wässrige Phase diente zur Bestimmung des abgespaltenen Jods.) Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Ätherlösungen hinterliessen beim Eindampfen 94 mg (= 97%)  $\alpha$ -Monotosylat V als farbloses Öl;  $[\alpha]_D^{20} = +31,7^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 2,225$  in Chloroform).

22,270 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = +0,705^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Die wässrige Phase wurde bei 0° mit verdünnter HNO<sub>3</sub> angesäuert und mit überschüssigem AgNO<sub>3</sub> versetzt. Das ausgefallene AgJ wurde abgenutscht, mit verdünnter HNO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 67 mg = 98%.

$\beta$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4-tosylat (VIII).

247 mg chromatographisch gereinigtes, öliges  $\beta$ -Jodid VII wurden in 22 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, zur Vorreinigung durch eine Schicht Raney-Nickel filtriert und das Filtrat wie oben hydrierend entjodet. Die Wasserstoffaufnahme war erst nach 2 Stunden beendet, was die schlechtere Ausbeute bewirkt haben dürfte. Aufarbeitung wie oben gab aus der wässrigen Phase 128 mg = 100% AgJ. Die ätherische Phase lieferte 150 mg (= 84%) Rückstand. Aus Äther-Petroläther 95 mg farblose feine, Nadeln; Smp. 94–95°;  $[\alpha]_D^{24} = -40,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,372$  in Chloroform).

13,730 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{24} = -0,56^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 4 Stunden im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° getrocknet.

3,442 mg Subst. gaben 6,825 mg CO<sub>2</sub> und 2,230 mg H<sub>2</sub>O (ETH)

2,858 mg Subst. verbr. 0,854 cm<sup>3</sup> 0,02-n. KJO<sub>3</sub> (ETH)

2,425 mg Subst. verbr. 4,690 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck) (ETH)

C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> S	Ber. C 54,53	H 6,71	S 9,69	- OCH <sub>3</sub> 18,78%
(330,39)	Gef. „ 54,11	„ 7,25	„ 9,58	„ 20,00%

Die Mutterlauge der Kristalle dürfte noch  $\alpha$ -Derivat V enthalten haben, da das flüssige Jodid VII sicherlich noch etwas  $\alpha$ -Jodid VI enthalten hatte.

$\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther ( $\alpha$ -Methyl-D-sarmentosid) (IX).

66 mg  $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4-tosylat (V) (Sirup) wurden in 3 cm<sup>3</sup> 90-proz. Methanol gelöst, mit 2 g frisch vorbereitetem 2,5-proz. Natriumamalgam versetzt und 14 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde das Hg abgetrennt, die wässrige Phase mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt, mit CO<sub>2</sub> neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 1 cm<sup>3</sup> Aceton gut verrieben, mit 5 cm<sup>3</sup> absolutem Äther vermischt und die klare Lösung nach kurzem Stehen abgossen. Der Rückstand wurde nochmals analog mit Aceton-Äther extrahiert. Die vereinigten filtrierten Extrakte wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Molekularkolben bei 0,2 mm und 50–60° Badtemperatur destilliert. Das farblose Destillat (31 mg = 86%) erstarrte nach 16stündigem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0°. Die Kristalle zeigten Smp. ca. 33–36° und  $[\alpha]_D^{20} = +156,0^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 2,334$  in Aceton).

23,355 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = +3,64^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 2 Tage über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ohne Vakuum bei 20° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

2,518 mg Subst. gaben 5,030 mg CO<sub>2</sub> und 2,059 mg H<sub>2</sub>O (ETH)

C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	(176,21)	Ber. C 54,53	H 9,15%	Gef. C 54,51	H 9,15%
-----------------------------------------------	----------	--------------	---------	--------------	---------

Die Substanz gab eine intensive, blaue Keller-Kiliani-Reaktion. Sie war leicht löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln, sogar Petroläther löste merklich.

$\beta$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther  
( $\beta$ -Methyl-D-sarmentosid) (XI).

85 mg  $\beta$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexamethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4-tosylat (VIII) vom Smp. 94—95° wurden in 4 cm<sup>3</sup> 90-proz. Methanol mit 4 g 2,5-proz. Na-amalgam 14 Stunden geschüttelt und wie oben aufgearbeitet. Nach Destillation im Hochvakuum wurden 42 mg (= 92%) farbloser Sirup erhalten, der ebenfalls bei 0° kristallisierte. Die Kristalle schmolzen roh bei 35—45° (nach kurzem Abpressen auf Ton bei 40—45°) und zeigten  $[\alpha]_D^{20} = -39,4^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$  ( $c = 1,698$  in Aceton).

16,990 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = -0,69^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 24 Stunden ohne Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,480 mg Subst. gaben 6,94 mg CO<sub>2</sub> und 2,86 mg H<sub>2</sub>O (*S. W.*)

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (176,21) Ber. C 54,53 H 9,15% Gef. C 54,42 H 9,20%

Auch dieser Stoff gab eine intensiv blaue *Keller-Kiliani*-Reaktion; die Löslichkeiten waren sehr ähnlich wie beim  $\alpha$ -Derivat IX.

2-Desoxy-D-xylo-hexamethylose-3-methyläther (D-Sarmentose) (X).

a) Aus  $\alpha$ -Methyl-D-sarmentosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IX).

55 mg  $\alpha$ -Methyl-D-sarmentosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IX) vom Smp. 33—36° wurden mit 1,75 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Stunde auf 60° erwärmt, wobei sich die Lösung trübte und kleine Öltröpfchen abschied. Es wurde bei 60° mit frisch gefälltem reinem BaCO<sub>3</sub> neutralisiert, durch ein mit BaCO<sub>3</sub> gedichtetes Filter genutscht und mehrmals mit sehr wenig Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zur Reinigung mit etwas Äther ausgeschüttelt, mit einer Spur reinem BaCO<sub>3</sub> versetzt und im Vakuum bei 25° zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde in 1 cm<sup>3</sup> Aceton aufgenommen, mit 2 cm<sup>3</sup> trockenem Äther verdünnt und die filtrierte Lösung im Molekularkolben eingedampft und im Hochvakuum bei 0,1 mm und 70—100° Badtemperatur destilliert. Das farblose Destillat (39 mg = 77%) stellte einen zähen Honig dar, der spontan während 6 Wochen nicht kristallisierte. Er zeigte  $[\alpha]_D^{23} = +16,6^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 2,014$  in Wasser).

20,153 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{23} = +0,335^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 2 Tage ohne Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 20° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

2,998 mg Subst. gaben 5,694 mg CO<sub>2</sub> und 2,359 mg H<sub>2</sub>O (ETH)

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (162,18) Ber. C 51,84 H 8,70% Gef. C 51,83 H 8,77%

*Jacobs & Bigelow*<sup>1)</sup> fanden für kristallisierte Sarmentose aus Sarmentocymarin Smp. 78—79° und  $[\alpha]_D^{20} = +15,8^{\circ}$  nach 24 Stunden, bzw.  $+12^{\circ}$  nach 20 Minuten (in Wasser). Nachdem im hiesigen Laboratorium natürliche Sarmentose aus Sarverosid und aus Sarmentocymarin kristallisiert erhalten werden konnte<sup>1)</sup>, wurde der synthetische sirupöse Zucker angeimpft. Er kristallisierte nach wenigen Stunden vollkommen. Zur Reinigung wurde frisch im Hochvakuum destilliert und das Destillat unter völligem Wasserausschluss aus wenig absolutem Äther umkristallisiert. Rhombisch begrenzte Plättchen, Smp. 75—77°. Die Mischprobe mit natürlicher Sarmentose schmolz ebenso<sup>2)</sup>.

1) Die Kristallisation gelang bei einem frisch im Hochvakuum destillierten Präparat unter völligem Wasserausschluss aus wenig absolutem Äther. Die natürliche Sarmentose (farblose, rhombisch begrenzte Plättchen) zeigte frisch krist. Smp. 74—76°, nach Stehen über CaCl<sub>2</sub> Smp. 77—79°;  $[\alpha]_D^{15} = +4,5^{\circ} \pm 1^{\circ}$  (nach 4 Minuten),  $+12,7^{\circ} \pm 1^{\circ}$  (nach 15 Minuten) und  $+14,1^{\circ} \pm 1^{\circ}$  (nach 3, 24, 48 und 72 Std.) ( $c = 2,2008$  in Wasser).

2) Dieser Versuch wurde von Herrn *J. v. Euv* ausgeführt.

b) Aus  $\beta$ -Methyl-D-sarmentosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XI)<sup>1</sup>.

69 mg  $\beta$ -Methyl-D-sarmentosid- $\langle 1,5 \rangle$  (XI) vom Smp. 35–45° wurden genau wie oben hydrolytisch gespalten und gaben 56 mg (= 88%) destillierten Zucker als farblosen, zähen Honig;  $[\alpha]_D^{21} = +15,4^\circ \pm 1,5^\circ$  ( $c = 1,8497$  in Wasser).

18,551 mg Subst. zu 1,003 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = +0,285^\circ \pm 0,02^\circ$

S-Benzyl-thiuroniumsalz der D-Sarmentonsäure<sup>1</sup> (XII)<sup>e</sup>.

44 mg synthetische Sarmentose (aus Versuch b) wurden wie früher beschrieben<sup>e</sup>)<sup>2</sup>) mit Bromwasser oxydiert und lieferten 36 mg destilliertes Lacton (0,05 mm, 80–115° Badtemperatur) und daraus 56 mg aus Methanol mit Aceton gefälltes und mit Aceton gewaschenes Ba-Salz<sup>2</sup>). Dieses wurde mit 49 mg S-Benzyl-thiuroniumsalz umgesetzt. Das Rohprodukt (64 mg) gab aus wenig Methanol mit Aceton 45 mg farblose, längliche, glänzende Blättchen, Smp. 148–149°;  $[\alpha]_D^{21} = +7,3^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 2,0512$  in Methanol).

20,525 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = +0,15^\circ \pm 0,02^\circ$

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

3,722 mg Subst. gaben 7,118 mg CO<sub>2</sub> und 2,354 mg H<sub>2</sub>O (ETH)

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (344,43) Ber. C 52,30 H 7,02% Gef. C 52,19 H 7,08%

Das authentische Vergleichsprodukt<sup>e</sup>) aus natürlicher Sarmentose sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), Mikrolabor der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Leitung *W. Manser*) (ETH) sowie bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (*S. W.*).

### Zusammenfassung.

Die Synthese des 2-Desoxy-D-xylo-hexamethylöse-3-methyläthers wird beschrieben. Der Zucker erwies sich als identisch mit natürlicher Sarmentose, wodurch ihre Konstitution und Konfiguration abgeklärt wurde.

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Methyl-2-desoxy-D-xylo-hexosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-4,6-ditosylat mit NaJ in Aceton wurde ausser dem Austausch der primären Tosylgruppe gegen Jod eine teilweise Umlagerung sowohl des Ausgangsmaterials wie des entstehenden Jodids in die  $\beta$ -Formen festgestellt. Diese erwies sich als reversibel. Sie dürfte bei analogen Umsetzungen isomerer 2-Desoxy-derivate auch aufgetreten sein, ist aber bisher der Beobachtung entgangen.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

<sup>1</sup>) Dieser Versuch wurde von Herrn *J. v. Euw* ausgeführt.

<sup>2</sup>) Methode vgl. *E. Vischer & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1332 (1944).