

1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzoyl-glucose.

2 g Tribenzoyl-laevoglucosan wurden zunächst mit Bromwasserstoff-Eisessig gespalten, wie im letzten Abschnitt beschrieben, dann das Produkt in Chloroform-Lösung mit Eiswasser gewaschen, verdampft und in Eisessig mit 2 g Silberacetat geschüttelt. Nach Filtration, Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen wurde der Rückstand, der noch beträchtliche Mengen bromhaltiger Nebenprodukte enthielt, mit Zink und Essigsäure behandelt und so bromfrei in dünnen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 172—173° (korrig.) erhalten.

0.1185 g Sbst. (bei 78° und 0.5 mm über P_2O_5 getr.): 0.2797 g CO_2 , 0.0519 g H_2O .

$C_{31}H_{28}O_{11}$ (576.22). Ber. C 64.55, H 4.90. Gef. C 64.37, H 4.90.

$[\alpha]_D^{20} = +1.95^\circ \times 4.6734 / 1 \times 1.5800 \times 0.2330 = +24.75^\circ$ (in Acetylentetrachlorid).

Diacetyl-tribenzoyl-glucose löst sich leicht in Essigester, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in warmem Methyl- und Äthylalkohol.

39. Karl Josephson: Zur Konstitution des Laevoglucosans.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung in Dresden.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1928.)

Die zuerst von A. Pictet¹⁾ gegebene Formulierung des Laevoglucosans als ein Glucose-anhydrid- $\langle 1.6 \rangle^2)$ wurde durch Untersuchungen von J. C. Irvine und J. W. H. Oldham³⁾, sowie von P. Karrer und A. P. Smirnoff⁴⁾ gestützt. Irvine und Oldham hatten durch Methylierung des Laevoglucosans mit Methyljodid und Silberoxyd in der Hitze ein Trimethyl-laevoglucosan erhalten, welches bei der Hydrolyse eine Trimethyl-glucose ergab, die durch Oxydation mit Salpetersäure in Trimethyl-zuckersäure-lacton übergeführt werden konnte und deshalb als 2.3.5-Trimethyl-glucose betrachtet wurde. Karrer und Smirnoff haben andererseits in der Umwandlung des Triacetyl-laevoglucosans in Aceto-dibrom-glucose unter der Einwirkung von Phosphorpentabromid in der Hitze (oder unter mehrtägiger Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff) einen Beweis für die Richtigkeit der von Pictet gegebenen Formulierung des Laevoglucosans erblickt.

¹⁾ Helv. chim. Acta 3, 640 [1920].

²⁾ Wie M. Bergmann, B. 58, 2647, u. zw. 2650 [1925], hervorgehoben hat, erscheint für alle Zucker-anhydride, die aus einem Saccharid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Beteiligung der Carbonyl- bzw. Lactolgruppe abzuleiten sind, die Endung „osan“ (zusammengezogen aus Ose-Anhydrid) die zweckmäßigste, während die Bezeichnung Anhydro-Zucker bei solchen Zucker-Derivaten zur Anwendung kommen sollte, welche die Carbonyl- bzw. Lactolgruppe noch unversehrt enthalten. Für das sog. Laevoglucosan, welches nach den vorliegenden Ergebnissen eine 1.5- und eine 1.6-Sauerstoff-Brücke enthält, ergibt sich also die Bezeichnung Glucosan- $\langle 1.5 \rangle \langle 1.6 \rangle$ (oder Glucose-anhydrid- $\langle 1.5 \rangle \langle 1.6 \rangle$).

³⁾ Journ. chem. Soc. London 119, 1744 [1920].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 5, 124 [1921].

Indessen muß in Erwägung gezogen werden, ob nicht bei diesen langdauernden oder unter Erwärmung des Reaktionsgemisches ausgeführten Reaktionen eine Verschiebung einer Sauerstoff-Brücke und eines Methylrestes bzw. eines Acetylrestes hätte stattfinden können und dementsprechend die Schlußfolgerungen hinsichtlich der Konstitution des Laevoglucosans selbst vielleicht nicht einwandfrei und eindeutig seien.

Anläßlich gewisser Untersuchungen über einige, aus Laevoglucosan dargestellte, neue Acylverbindungen der Glucose, über welche in der folgenden Mitteilung berichtet werden soll, erschien es mir wünschenswert, die Konstitution des Laevoglucosans und der daraus zuerst von M. Bergmann und Koch⁵⁾ gewonnenen Monoacetyl-tribenzoyl-monomethyl-glucose in möglichst einwandfreier und von den oben referierten Untersuchungen unabhängiger Weise festzustellen.

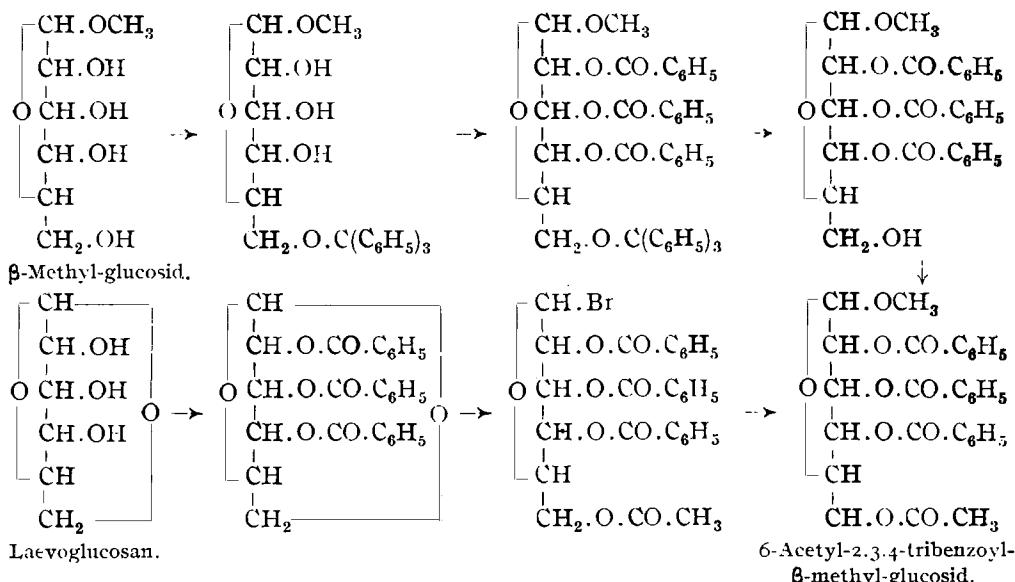
Der neue Konstitutions-Beweis, welcher eine Bestätigung der früheren Formulierung des Laevoglucosans mit einer 1.6-Sauerstoff-Brücke darstellt, gründet sich auf die Anwendung der von B. Helferich in letzterer Zeit so erfolgreich bearbeiteten Triphenylmethyl-Verbindungen der Zucker. Für den vorliegenden Konstitutions-Beweis habe ich also ein Monoacetyl-tribenzoyl- β -methyl-glucosid teils nach der von M. Bergmann und Koch beschriebenen Methode mit Laevoglucosan als Ausgangsmaterial, teils in der unten beschriebenen Weise über das 6-Triphenylmethyl- β -methyl-glucosid dargestellt und die Identität dieser in verschiedener Weise erhaltenen Verbindungen erwiesen.

Die Darstellung des Monoacetyl-tribenzoyl- β -methyl-glucosids auf dem Wege der „Tritylierung“ begann mit der Einführung des Tritylrestes in β -Methyl-glucosid und Benzoylierung des so gewonnenen 6-Trityl- β -methyl-glucosids. Aus dem 6-Trityl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid wurde dann durch Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig und Chloroform während weniger Sekunden bei 0° der Tritylrest abgespalten und schließlich durch Behandlung des nach der HBr-Einwirkung erhaltenen 2.3.4-Tribenzoyl- β -methyl-glucosids mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin-Lösung ein Acetylrest in 6-Stellung eingeführt. Der erhaltene Körper, welcher identisch mit der aus Laevoglucosan erhaltenen Verbindung war, stellt also mit großer Wahrscheinlichkeit das 6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid dar, da die Gefahr einer Acylwanderung unter den angewandten milden Reaktionsbedingungen sehr gering sein dürfte.

Vorausgesetzt, daß auch bei der Darstellung des 6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosids aus Laevoglucosan kein unbekannter Platzwechsel von Gruppen stattgefunden hat, kann man also schließen, daß das Laevoglucosan selbst (außer der im β -Methyl-glucosid wahrscheinlich vorhandenen 1.5-Sauerstoff-Brücke, eine 1.6-Sauerstoff-Brücke enthält und mithin als Glucosan-1.5(1.6) zu bezeichnen ist.

In Formeln gestaltet sich also der vorliegende Konstitutions-Beweis folgendermaßen:

⁵⁾ Voranstehende Mitteilung.



Beschreibung der Versuche.

6-Trityl- β -methyl-glucosid.

Die Einführung des Tritylrestes in das β -Methyl-glucosid geschah in der von Helferich⁶⁾ beschriebenen Weise. Den Schmelzpunkt der aus Methylalkohol umkristallisierten Verbindung fand ich, in Übereinstimmung mit den Angaben Helferichs, bei etwa 105–110°; als aber die einmal geschmolzen und dann wieder erstarrte Substanz nochmals geschmolzen wurde, ergab sich ein Schmelzpunkt von etwa 148° (korrig.). Auch beim Trityl- α -methyl-glucosid hat Helferich ähnlich schwankende Schmelzpunkte beobachtet.

6-Trityl-2,3,4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid.

1 Tl. 6-Trityl- β -methyl-glucosid wurde in 10 Tln. trocknem Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 1.4 Tln. Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Aufbewahren der Reaktionsmischung über Nacht bei Zimmer-Temperatur wurde zunächst mit wenig Eiswasser versetzt und dann nach Verlauf einer Viertelstunde die Wasser-Menge allmählich vermehrt. Hierbei schied sich das Reaktionsprodukt in bald fest werdender Form ab. Die durch Ummkristallisieren aus Methylalkohol gereinigte Substanz schmolz bei 99–101° und enthielt der Analyse nach hartnäckig festgehaltenen Alkohol.

3.785 mg Sbst. (bei 56° und 13 mm Druck getrocknet): 10.27 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .
 $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{O}_9 + \text{CH}_3\text{OH}$ (780.35). Ber. C 73.81, H 5.68. Gef. C 74.00, H 5.94.

Für die weitere Verarbeitung war die Substanz genügend rein.

⁶⁾ A. 440, 1 [1924].

Abspaltung des Tritylrestes aus dem 6-Trityl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid.

0.84 g 6-Trityl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid wurden in 2 ccm trocknem Chloroform + 2 ccm Eisessig gelöst. Nachdem die Lösung auf 0° abgekühlt war, wurden 0.4 ccm bei 0° gesättigter Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung hinzugesetzt. Dabei begann sofort die Abscheidung von Tritylbromid. Nach einigen Sekunden wurde das Tritylbromid auf einem gehärteten Filter abgesaugt und das Filtrat mit 25 ccm Eiswasser versetzt. Nach Ausschütteln mit 30 ccm Chloroform wurde 2-mal mit Eiswasser gewaschen. Die abgehobene Chloroform-Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und dann im Vakuum eingedampft.

Um die Gefahr einer Acylwanderung am so gewonnenen 2.3.4-Tribenzoyl- β -methyl-glucosid zu vermindern, wurde auf die Isolierung desselben in krystallisierter Form verzichtet; der nach Abdunsten des Chloroforms zurückbleibende Sirup wurde also sofort der Acetylierung unterworfen.

6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid.

Die nach Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende, dickflüssige Substanz wurde in 2 ccm trocknem Pyridin aufgenommen und mit 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach Aufbewahren der Reaktionsmischung über Nacht wurde zunächst wenig Eiswasser hinzugesetzt, um den Überschuss an Essigsäure-anhydrid zu zersetzen, und nach Verlauf einer halben Stunde allmählich mehr Eiswasser hinzugefügt, wobei die Substanz sofort in krystallischer Form ausgeschieden wurde. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz das 6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glucosid bei 150° (korr.). Der Misch-Schmelzpunkt mit einem aus Laevoglucosan gewonnenen, bei 148–149° (korr.) schmelzenden Präparat wurde zu 149° (korr.) bestimmt.

Optische Drehung (Lichtquelle: gelbes, filtriertes Hg-Licht).

1. Präparat aus β -Methyl-glucosid: 0.0319 g Sbst., in Chloroform zu 2.00 ccm gelöst, ergaben, im 1-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = -0.11^\circ$.

$$[\alpha]_{\text{Hg-10}}^{20} = -0.11^\circ \times 2.00 / 0.0319 = -6.9^\circ.$$

2. Präparat aus Laevoglucosan: 0.1271 g Sbst., in Chloroform zu 5.00 ccm gelöst, ergaben, im 1-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = -0.17^\circ$.

$$[\alpha]_{\text{Hg-10}}^{20} = -0.17^\circ \times 5.00 / 0.1271 = -6.7^\circ.$$

3. Präparat aus Laevoglucosan: 0.0988 g Sbst., in Chloroform zu 2.00 ccm gelöst, ergaben, im 1-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = -0.32^\circ$.

$$[\alpha]_{\text{Hg-10}}^{20} = -0.32^\circ \times 2.00 / 0.0988 = -6.5^\circ.$$

4. Präparat aus Laevoglucosan: 0.1456 g Sbst., in Chloroform zu 5.00 ccm gelöst, ergaben, im 1-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = -0.20^\circ$.

$$[\alpha]_{\text{Hg-10}}^{20} = -0.20^\circ \times 5.00 / 0.1456 = -6.9^\circ.$$

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Leder-Forschung in Dresden, Hrn. Prof. M. Bergmann, für sein wohlwollendes Interesse und Entgegenkommen meinen wärnsten und bleibenden Dank auszusprechen.