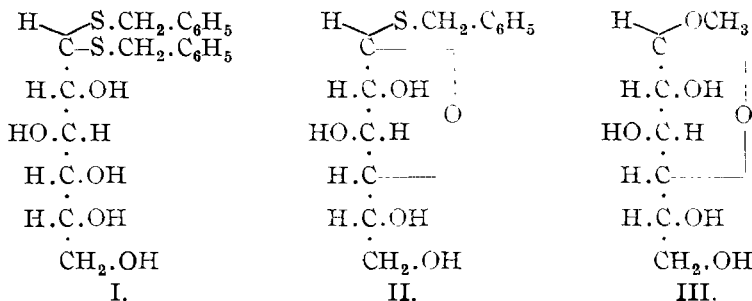


**474. Eugen Pacsu und Nada Ticharich: Über die Darstellung der Alkohol-Glykoside aus den Mercaptalen der Monosaccharide.**

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1929.)

Beim Erhitzen des *d*-Glucose-benzylmercaptals mit 2 Mol. Quecksilberchlorid in absol.-methylalkohol. Lösung werden, wie der eine von uns früher gezeigt hat<sup>1)</sup>, die Mercaptan-Reste abgespalten, und es entsteht in guter Ausbeute das  $\alpha$ -Methyl-*d*-glucosid:



Die Reaktion verläuft in zwei Stufen:  $\text{I} + \text{HgCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl} + \text{HCl} + \text{II}$ ;  $\text{II} + \text{HgCl}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl} + \text{HCl} + \text{III}$ .

In der ersten Phase des Abbaues gelangt nur 1 Mol. Quecksilberchlorid zur Wirkung, was sich in der Abspaltung von nur einem Mercaptan-Rest und Bildung des  $\alpha$ -Benzyl-thio-glucosids (II) äußert. In der zweiten Phase der Reaktion greift das zweite Molekül Quecksilberchlorid das entstandene Thio-glucosid an, und an Stelle des im letzteren vorhandenen Mercaptan-Restes tritt die von dem Lösungsmittel stammende  $-\text{OCH}_3$ -Gruppe glatt in das Zucker-Molekül ein. Das auf diese Weise gewonnene Methylglucosid zeigte die in der Literatur angegebenen Konstanten seiner  $\alpha$ -Form.

Es erschien uns der Gedanke sehr naheliegend, daß es sich hier nicht um einen Ausnahmefall, sondern um eine allgemeine Bildungsweise der Alkohol-Glykoside handelte. Um die Brauchbarkeit der Methode auch bei anderen einfachen Zuckern prüfen zu können, haben wir nunmehr Versuche angestellt, über deren Resultate hier kurz berichtet werden soll: Von den einfachen Aldehyd-Zuckern haben wir zu unseren Versuchen die *l*-Arabinose als Repräsentanten der Pentosen und die *l*-Rhamnose als Vertreter der Methyl-pentosen gewählt, während die *d*-Galaktose als ein neues Beispiel für die Klasse der Hexosen gedient hat. Die Keton-Zucker und die in Betracht kommenden Disaccharide konnten aber in den Kreis unserer Untersuchungen nicht mit einbezogen werden, da die Kondensation dieser Kohlenhydrate mit den Thio-alkoholen zurzeit noch ein ungelöstes Problem darstellt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir die Benzylmercaptale der angewendeten Zucker, weil die Darstellung von Mercaptalen mit dem hochsiedenden Benzylmercaptan (Sdp. 196°) bequemer ist, als die z. B. mit dem bereits bei 37° siedenden Äthylmercaptan. Das *l*-Arabinose-benzylmercaptal wurde in absol.-methylalkohol. Lösung abgebaut und lieferte

<sup>1)</sup> E. Pacsu, B. 58, 509 [1925].

hierbei in vorzüglicher Ausbeute das zuerst von E. Fischer<sup>2)</sup> dargestellte Methyl-*l*-arabinosid. Diese Verbindung wurde später auch von Purdie und Rose<sup>3)</sup> hergestellt und auf Grund ihrer starken Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D = +245.7^0$ ) als  $\alpha$ -Derivat beschrieben. Bei einem *l*-Zucker muß man aber die stärker linksdrehende (bzw. weniger rechtsdrehende) Modifikation als  $\alpha$ -Form bezeichnen<sup>4)</sup>, deshalb hat C. S. Hudson<sup>5)</sup>, der diese Substanz auf einem vereinfachten Weg gewann, sie als  $\beta$ -Methyl-*l*-arabinosid beschrieben.

Durch den ebenfalls in absol.-methylalkohol. Lösung bewerkstelligten Abbau des *l*-Rhamnose-benzylmercaptals wurde das  $\alpha$ -Methyl-*l*-rhamnosid als ein dicker Sirup gewonnen. Diese Substanz wurde seinerzeit von E. Fischer<sup>6)</sup> in krystallinischem Zustand dargestellt. Aus einer späteren Angabe<sup>7)</sup> geht aber hervor, daß es bei der Wiederholung des Fischerschen Versuches nicht mehr gelang, das zunächst in sirupöser Form erhaltene  $\alpha$ -Methyl-*l*-rhamnosid zu Krystallisation zu bringen. Da auch unser Präparat keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es zwecks Identifikation durch Acetylieren in sein bekanntes, schön krystallisierendes Triacetat übergeführt.

Das *d*-Galaktose-benzylmercaptal wurde mit Quecksilberchlorid sowohl in absol. Methyl- wie auch in Äthylalkohol abgebaut. Das in guter Ausbeute gewonnene krystallinische  $\alpha$ -Methyl- bzw.  $\alpha$ -Äthyl-*d*-galaktosid zeigte die in der Literatur angegebenen Konstanten. Der Abbau des *d*-Galaktose-benzylmercaptals in Allylalkohol-Lösung hat uns zu dem bisher unbekannten  $\alpha$ -Allyl-*d*-galaktosid geführt. Diese schön krystallisierende Verbindung besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das von E. Bourquelot<sup>8)</sup> aus *d*-Galaktose und Allylalkohol mit Hilfe von Emulsin auf enzymatischem Wege dargestellte  $\beta$ -Allyl-*d*-galaktosid. In der Drehung der beiden Substanzen besteht aber, wie zu erwarten, ein großer Unterschied. Das Bourquelotsche Präparat besitzt nämlich das  $[\alpha]_D = -11.15^0$ , während unsere Substanz die starke Rechtsdrehung von  $[\alpha]_D = +171.7^0$  aufweist.

Bei allen diesen Versuchen bildete sich immer eine Modifikation der Glykoside in überwiegender Menge, und zwar bei den rechtsdrehenden Zuckern die stärker nach rechts, bei der linksdrehenden *l*-Rhamnose die stärker nach links drehende ( $\alpha$ -<sup>9)</sup>) Form. Die andere Modifikation (die  $\beta$ -Form), welche sich in der Mutterlauge der ersteren befindet, entsteht nur in ganz untergeordneter Menge und konnte nur im Falle des Methyl-*d*-glucosids<sup>1)</sup> isoliert werden.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß man die einfachen  $\alpha$ -Alkyl-glykoside der Aldo-Monosen auch aus den Mercaptalen der letzteren gewinnen kann, und daß bei diesen Zuckern der eingangs erwähnten Reaktionsgleichung allgemeine Gültigkeit zukommt.

Für die materielle Förderung dieser Arbeit sei dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds bestens gedankt.

<sup>2)</sup> B. **28**, 1145 [1895].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **89**, 1204 [1906].

<sup>4)</sup> C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 66 [1909].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 265 [1925].

<sup>6)</sup> B. **28**, 1158 [1895].

<sup>7)</sup> E. Fischer, M. Bergmann u. A. Rabe, B. **53**, 2362 [1920].

<sup>8)</sup> Ann. Chim. [9] **7**, 153 [1917].

<sup>9)</sup> Bei dem stark rechtsdrehenden Methyl-*l*-arabinosid als  $\beta$ -Form bezeichnet; siehe <sup>4)</sup> u. <sup>5)</sup>.

**Beschreibung der Versuche.***l*-Arabinose- und *l*-Rhamnose-benzylmercaptal.

Zur Darstellung werden 10 g Zucker in der gleichen Menge bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit 15 g Benzylmercaptan 15 Min. auf der Maschine bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Während dieser Zeit verschwinden die beiden Schichten, und die Krystallisation des Mercaptals beginnt. Es wird nach 1 Stde. stark abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die geruch- und farblosen Krystalle des *l*-Arabinose- bzw. *l*-Rhamnose-benzylmercaptals zeigen den von W. T. Lawrence<sup>10)</sup> angegebenen Schmp. 144° bzw. 125°.

Die bisher unbekannte Drehung wurde in Pyridin-Lösung bestimmt.

*l*-Arabinose-benzylmercaptal:

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.40^0 \times 12.4166) / (1 \times 1.002 \times 0.2629) = -18.86^0 \text{ (in Pyridin).}$$

*l*-Rhamnose-benzylmercaptal:

$$[\alpha]_D^{20} = (+0.65^0 \times 12.07) / (1 \times 1.002 \times 0.2219) = +35.28^0 \text{ (in Pyridin).}$$

*d*-Galaktose-benzylmercaptal.

Es wird auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden Mercaptale erhalten. Hier ist es aber nicht notwendig, das Mercaptan im Überschuß anzuwenden, und man kann auf einmal größere Mengen, etwa 50 g *d*-Galaktose, aufarbeiten. Unser 2-mal aus heißem Alkohol umkrystallisiertes, schneeweißes Präparat schmilzt scharf bei 144°, während W. T. Lawrence<sup>10)</sup> für seine Substanz Schmp. 130° angibt.

Die in der Literatur nicht angegebene Drehung wurde in Pyridin-Lösung bestimmt.

$$[\alpha]_D^{20} = (-1.23^0 \times 13.62) / (1 \times 1.004 \times 0.6331) = -26.36^0 \text{ (in Pyridin).}$$

Abbau des *l*-Arabinose-, *l*-Rhamnose- und *d*-Galaktose-benzylmercaptals zu  $\beta$ -Methyl-*l*-arabinosid,  $\alpha$ -Methyl-*l*-rhamnosid und  $\alpha$ -Methyl-*d*-galaktosid.

Die Arbeitsweise ist bei jedem dieser Mercaptale die folgende: Die heiße, konz. Lösung des Mercaptals (1 Mol.) in Methylalkohol „Kahlbaum“ wird mit einer ebenfalls heißen methylalkohol. Lösung von überschüssigem Quecksilberchlorid (3 Mol.) in einer Portion versetzt und auf dem Wasserbade 5–10 Min. vorsichtig erwärmt. Die Lösung wird dann von dem ausgeschiedenen Quecksilbersalz,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$ , heiß filtriert, dann so lange abwechselnd erwärmt und filtriert, bis sie auch nach längerem Erwärmen vollkommen wasserklar bleibt. Dies wird in der Regel nach 1 Stde. erreicht. Nunmehr wird das überschüssige Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff entfernt und die infolge der HCl-Bildung während der Reaktion sauer gewordene Lösung mit Silbercarbonat neutralisiert. Das Filtrat wird zur Entfernung einer geringen Menge von gelöstem Silbersalz abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom kolloidalen Silbersulfid schwarzbraun gewordene Flüssigkeit in einer Porzellan-Schale nach Zugabe von etwas Tierkohle bis auf 20–30 cm eingengt. Die filtrierte, wasserklare, neutrale Lösung wird dann im Vakuum zu einem dicken Sirup eingedampft.

<sup>10)</sup> B. 29, 547 [1896].

Das auf diese Weise gewonnene sirupöse  $\beta$ -Methyl-*l*-arabinosid krystallisierte nach dem Erkalten seiner alkohol. Lösung in schönen, seideglänzenden Blättchen oder feinen Nadeln. Ausbeute 4.7 g oder 90 % d. Th. aus 13 g *l*-Arabinose-benzylmercapt. Schmp. 169—170°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.97^\circ \times 12.59) / (1 \times 1.002 \times 0.1516) = +246.1^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Nach E. Fischer<sup>2)</sup> schmilzt die Verbindung bei 169—170°, nach Purdie und Rose<sup>3)</sup> bei 166° und zeigt  $[\alpha]_D = +245.7^\circ$ , während C. S. Hudson<sup>4)</sup> Schmp. 169° und  $[\alpha]_D^{20} = +245.5^\circ$  angibt.

Auch das  $\alpha$ -Methyl-*d*-galaktosid konnte aus der alkohol. Lösung des zunächst entstandenen Rohsirups in krystallinischer Form erhalten werden. Aus 20.5 g Mercaptal wurden 8.5 g (80 % d. Th.) 1 Mol. Krystallwasser enthaltendes Glykosid gewonnen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol schmolzen die farblosen Nadeln bei 111°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.73^\circ \times 12.795) / (1 \times 1.001 \times 0.1965) = +177.6^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Nach E. Fischer und L. Beensch<sup>11)</sup> schmilzt das Krystallwasser enthaltende  $\alpha$ -Methyl-*d*-galaktosid gegen 110° und zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +163.4^\circ$ . Später fand E. Fischer<sup>2)</sup> denselben Schmelzpunkt, aber das  $[\alpha]_D^{20} = +178.8^\circ$ . E. Bourquelot<sup>12)</sup> gibt Schmp. 114° bis 116° und  $[\alpha]_D = +192.7^\circ$  für das wasser-freie, und  $[\alpha]_D = +176.3^\circ$  für das wasserhaltige Glykosid an.

Zur Acetylierung des sirupösen  $\alpha$ -Methyl-*l*-rhamnosids, welches keine Neigung zur Krystallisation zeigte, werden 3 g Rohsirup in einer Mischung von 18 ccm Essigsäure-anhydrid und 9 ccm Pyridin unter gelindem Erwärmen gelöst und die Lösung 1 Stde. bei 100° gehalten. Die gelbe Flüssigkeit wird dann in Eiswasser gegossen und die klare Lösung über Nacht bei 0° aufbewahrt. Die während dieser Zeit ausgeschiedenen, prachtvollen Krystalle, welche cm-lange farblose Nadeln bilden, werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator zuerst über festem Natriumhydroxyd, dann über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2.6 g. Schmp. 86—87°.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.77^\circ \times 19.82) / (1 \times 1.5965 \times 0.1778) = -53.7^\circ \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

Nach E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe<sup>7)</sup> schmilzt  $\alpha$ -Methyl-*l*-rhamnosid-triacetat bei 86—87° (korr.) und zeigt  $[\alpha]_D^{16} = -53.66^\circ$  (in Acetylen-tetrachlorid).

#### $\alpha$ -Äthyl-*d*-galaktosid.

Es wurde auf dieselbe Weise wie das  $\alpha$ -Methyl-*d*-galaktosid aus 20.5 g Mercaptal in absol. Alkohol gewonnen. Ausbeute 9.5 g, d. h. 91.2 % d. Th. Die farblosen Nadeln schmolzen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 139—140°.

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.93^\circ \times 13.53) / (1 \times 1.001 \times 0.212) = +186.8^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Nach E. Fischer und L. Beensch<sup>11)</sup>: Schmp. 135—136°;  $[\alpha]_D^{20} = +178.75^\circ$ . Nach E. Bourquelot<sup>12)</sup>: Schmp. 140—141° (korr.);  $[\alpha]_D = +185.52^\circ$ .

#### $\alpha$ -Allyl-*d*-galaktosid.

Zur Darstellung werden 10.3 g *d*-Galaktose-benzylmercaptal in 80 ccm heißem Allylalkohol gelöst und mit einer kalten Lösung von 13.55 g fein gepulvertem Quecksilberchlorid (2 Mol. entsprechend) in 100 ccm Allylalkohol versetzt. Nach 1-stdg. Erwärmen auf 70—80° wird

<sup>11)</sup> B. 27, 2478 [1894].

<sup>12)</sup> Ann. chim. [9] 7, 218 [1917].

das ausgeschiedene Quecksilbersalz,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot HgCl$ , abfiltriert und das Filtrat wie oben aufgearbeitet. Der nach dem Abdestillieren des Allylalkohols zurückbleibende Sirup enthält außer dem Glykosid noch unverändertes Mercaptal. Zur Entfernung des letzteren wird der Sirup mit Eiswasser extrahiert, das dabei unlöslich gebliebene Mercaptal abfiltriert und das Filtrat im Vakuum stark eingengt. Der Rückstand wird abermals mit Eiswasser behandelt, filtriert und die jetzt mercaptal-freie, wasserklare Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Beim Schütteln mit absol. Alkohol verwandelt sich der erhaltene farblose Sirup in eine krystallinische Masse. Ausbeute 2.8 g, d. h. 50% d. Th. Das  $\alpha$ -Allyl- $\beta$ -galaktosid krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Schmp. 138–142°.

0.1468 g Subst.: 0.2623 g  $CO_2$ , 0.1026 g  $H_2O$ .

$C_9H_{16}O_6$  (220.13). Ber. C 49.06, H 7.32. Gef. C 48.87, H 7.64.

$[\alpha]_D^{20} = (+1.35^\circ \times 14.97) / (1 \times 1.001 \times 0.1176) = +171.7^\circ$  (in Wasser).

#### 475. Adolf Sonn: Synthese des Betorcinol-carbonsäure-methylesters und neue Synthese der Rhizoninsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1929.)

Durch Erhitzen des in Flechten weit verbreiten Atranorins (I)<sup>2)</sup> mit Wasser oder Alkohol auf 150° entsteht als ein Spaltprodukt der  $\beta$ -Orcin-carbonsäure-methylester (II;  $R = CH_3$ ), (Atrarsäure von Paternò<sup>3)</sup>, Ceratophyllin und Physcianin von Hesse<sup>4)</sup>). In neuerer Zeit ist der Ester im Eichenmoosöl von Evernia prunastri Ach. aufgefunden worden<sup>5)</sup>.

Zur künstlichen Darstellung des  $\beta$ -Orcin-carbonsäure-methylesters sollte die vor kurzem beschriebene Methode zur Gewinnung von Resorcin-Abkömmlingen, die auf eine Dehydrierung der entsprechenden, um zwei Wasserstoffatome reicheren Dihydro-resorcin-Derivate hinausläuft, dienen<sup>6)</sup>. Dazu mußte versucht werden, den Dihydro-resorcin-carbonsäure-ester (III) durch Methylierung in den homologen Ester (IV) überzuführen. Nach Vorländer<sup>7)</sup> sollen die Dihydro-resorcin-Verbindungen bei der Alkylierung *O*-Äther bilden. Es zeigte sich aber, daß diese Angabe in dieser allgemeinen Form nicht zutrifft. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die Methylgruppe z. B. sehr glatt in Dihydro-resorcin-Verbindungen unter Verknüpfung mit dem in Stellung 4 stehenden C-Atom (vgl. IV) einführen. Den auf diese Weise gewonnenen Äthylester (IV;  $R = C_2H_5$ ) habe ich zunächst wie früher<sup>8)</sup> mit Hilfe von Brom dehydriert und den entstandenen brom-haltigen Ester katalytisch zum  $\beta$ -Orcin-carbonsäure-äthylester (II;  $R = C_2H_5$ ) reduziert. Es wurde dann

<sup>1)</sup> 7. Mitteilung über Flechtenstoffe.

<sup>2)</sup> Al. St. Pfau, Helv. chim. Acta **9**, 650 [1926].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **12**, 257 [1882]. <sup>4)</sup> A. **119**, 365 [1861], **284**, 189 [1895].

<sup>5)</sup> Walbaum u. Rosenthal, B. **57**, 770 [1924].

<sup>6)</sup> Sonn, B. **61**, 926, 2479 [1928].

<sup>7)</sup> A. **294**, 257 [1896].

<sup>8)</sup> a. a. O.