

### 53. Karl Freudenberg und Wilhelm Jacob: Einige Beobachtungen an Zuckern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

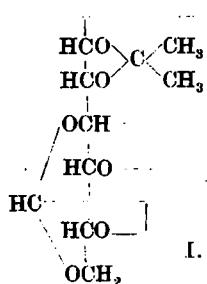
(Eingegangen am 18. Oktober 1945.)

Das früher an der 2.3.6-Trimethyl-glucose beschriebene Glucosidierungsverfahren mit Methanol, Orthoameisensäure-methylester und Chlorwasserstoff wurde auf andere Methylzucker und auf freie Hexosen ausgedehnt. Aus Monoaceton- oder Diacetonglucose entsteht unter diesen Bedingungen ein cyclisches Orthoformiat der Monoacetonglucose.

Vor einiger Zeit wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß die 2.3.6-Trimethyl-glucose in einem Gemisch von Methanol und Orthoameisensäure-methylester durch eine Spur von Chlorwasserstoff bei 20° vollständig glucosidiert wird. Und zwar entsteht, wie wir jetzt nachtragen können, hauptsächlich das Pyranosid. Das Dimethyl-acetal der Trimethyl-aldehydo-glucose bildet sich nicht. Um zu sehen, ob unter denselben Bedingungen auch Furanoside entstehen, wurde der Versuch auf die 3.5.6-Trimethyl-glucose ausgedehnt. Hierbei trat ebenfalls vollständige Glucosidierung ein.

Das gleiche ergab sich bei 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose, 3-Methyl-glucose, 2.3-Dimethyl-glucose, Glucose und Galaktose. In den 4 letztgenannten Fällen können Furanosid und Pyranosid gleichzeitig entstehen. Durch Messung der Hydrolysengeschwindigkeit mit verdünnter Säure ergab sich, daß im Falle der Glucose und Galaktose 85 bzw. 83% Pyranosid gebildet werden, und zwar, nach der Drehung zu urteilen, vorwiegend  $\beta$ -Pyranosid.

Aus Monoaceton- oder Diacetonglucose entsteht in Orthoameisensäure-methyl- oder -äthylester mit einer Spur Chlorwasserstoff bei 20° ein sehr schön krystallisierendes, sublimierbares cyclisches Orthoformiat der Monoacetonglucose (I).



Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Säuren, dagegen beständig gegen alkoholische Lauge. Am Modell zeigt sich, daß sie spannungsfrei ist. Merkwürdigerweise entsteht diese Verbindung auch in guter Ausbeute aus Monoacetonglucose mit dem gemischten Anhydrid der Amiensäure und Essigsäure.

Während Mannit und Sorbit mit dem gemischten Anhydrid uneinheitlich reagieren, bildet sich aus Erythrit leicht das schön krystallisierende Tetraformiat.  $\alpha$ -Methylglucosid bildet ein i. Vak. destillierbares Formiat.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Glucosidierung der methylierten Zucker wurde wie früher ausgeführt<sup>1)</sup>. 2.5 g Glucose wurden mit 10 ccm Orthoameisensäure-methylester und ebensoviel Methanol, das 0.05 g Chlorwasserstoff enthielt, bei 20° unter gelegentlichem Schütteln auf-

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. W. Jacob, B. 74, 162 [1941].

bewahrt. Nach 1 Stde. war Lösung eingetreten. Die Probe blieb 24 Stdn. bei 20° stehen. Der Chlorwasserstoff wurde mit Silbercarbonat, das Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung i. Vak. nach Zugabe von Wasser von Methanol befreit. Sie reduzierte Fehlingsche Lösung nicht;  $[\alpha]_D: +10.5^\circ$ . Zur Bestimmung des Gehalts an Furanosid wurde der Sirup in  $n/10$  HCl gelöst und bei 20° aufbewahrt. Die spez. Drehung stieg in 5 Tagen auf +15.9° an und blieb dann stehen. Die Substanz enthielt jetzt 15% freie Glucose.

3.5.6-Orthoformyl-1.2-monoaceton-glucose (I): 15 g Monoacetonglucose, 20 ccm Orthoameisensäureester, 10 ccm absol. Methanol und 0.1 g Chlorwasserstoff wurden zusammengegeben. Sofort trat Lösung ein, augenblicklich gefolgt von der reichlichen Krystallisation des cyclischen Formiats (14 g ohne den in der Mutterlauge gelösten Teil). Es wurde aus Benzol umkristallisiert; schöne Nadeln vom Schmp. 200—201°. In Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform löslich; leicht sublimierbar.

$C_{10}H_{14}O_6$  (230.2) Ber. C 52.13 H 6.13 Mol.-Gew. 230.2

Gef. C 51.67, 52.40 H 6.27, 6.32 Mol.-Gew. 219, 219 (in Campher).

Durch alkohol. Natronlauge wird die Verbindung auch bei 40° nicht verändert. Gegen geringe Mengen Chlorwasserstoff in Essigsäure oder Methanol ist sie auch in der Kälte sehr empfindlich. Pyridin-Essigsäureanhydrid lässt sie unverändert.

Die Verbindung I entsteht auch aus Diacetonglucose unter denselben Bedingungen wie aus Monoacetonglucose.

Ameisensäure-essigsäure-anhydrid: Zur Bereitung dient das Verfahren von A. Béhal<sup>2)</sup>. Nach der Zusammengabe von Essigsäureanhydrid (1 Mol.) mit wasserfreier Ameisensäure (zweckmäßig 1.2 Mol., mit Oxalsäure entwässert) bleibt die Mischung, deren Temperatur bei der Reaktion nicht über 50° steigen darf, etwa 8 Tage bei 4° stehen. Dann wird im Vak. fraktioniert; Sdp.<sub>20</sub> 32°.

Monoacetonglucose löst sich bei 40° in dem gemischten Anhydrid auf. Die Lösung bleibt 24 Stdn. bei 40° stehen und wird dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand krystallisiert aus Benzol. Die erhaltene Verbindung ist identisch mit I (Mischprobe). Schmp. 154°.

$C_8H_{10}O_8$  (234.2) Ber. C 41.03 H 4.30 Gef. C 41.21 H 4.52.

Die Verbrennung mit Chromsäure ergab 0.6% Essigsäure<sup>3)</sup>. Danach könnten 5% Triformyl-monoacetyl-erythrit beigemengt sein. Durch weiteres Umkristallisieren ändert sich der Schmelzpunkt jedoch nicht.

Das Tetraformat löst sich nicht in Wasser und Benzol, sehr schwer in Äther und Chloroform sowie in kalten Alkoholen.

<sup>2)</sup> Dtch. Reichs-Pat. 113165 vom 8. 6. 1899.

<sup>3)</sup> E. Wiesenberger, Mikro-Acetylbestimmung, im Druck (Mikrochemie).