

Diphenylbindungen gerechnet werden, wenn sie auch noch nicht als unmittelbar bewiesen angesehen werden können. Kondensationen in Para-Stellung zum Methoxyl sind – wenigstens im Salzsäure-Lignin – neuerdings von H. Richtzenhain in geringer Menge nachgewiesen worden⁶⁾.

Die Bildung der Ligninsulfonsäure ist sicher ein aus verschiedenen neben- und nacheinander verlaufenden Reaktionen bestehender Vorgang. Alkoholische Hydroxyle können durch SO_3H ersetzt werden, H_2SO_3 kann sich an vorhandene oder entstehende Doppelbindungen anlagern und schließlich können sauerstoffhaltige Ringe durch Einlagerung von H_2SO_3 geöffnet werden⁷⁾.

Die vorhergehende Abhandlung gibt Einblicke in den Zustand, in dem sich das Lignin im Holze befindet. Zumindest ein großer Teil ist von verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht und umfaßt wie DHP etwa 5 Einheiten (Mol.-Gew. 800–900).

92. Burckhardt Helferich und Karl-Friedrich Wedemeyer: Zur Darstellung von Glykosiden aus Acetobromhalogenosen*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Mai 1950.)

Die Kondensation von Acetobromhalogenosen mit Methanol kann durch eine Reihe von Salzen, die zur Komplexbildung neigen, erzielt werden. Besonders geeignet erwiesen sich Aryl-Quecksilbersalze, die im geeigneten Lösungsmittel ein Arbeiten in homogener Lösung ermöglichen. Die gleiche Kondensation wird erreicht durch Eialbumin, besonders wenn dies mit Quecksilberacetat gefällt ist oder Zinkacetat enthält.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde mitgeteilt, daß der Umsatz von Acetobromglucose mit Methanol und anderen Alkoholen zu β -*d*-Glucosiden unter dem Einfluß von Silber-, Zink-, Quecksilber- und anderen Salzen aller Wahrscheinlichkeit nach über Komplexverbindungen der Reaktionsteilnehmer verläuft²⁾. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von weiteren komplexbildenden Salzen gefunden, die die gleiche Reaktion hervorrufen. Es wurde stets nach dem gleichen Verfahren gearbeitet: Der Acetohalogenzucker wurde in Alkohol mit dem betreffenden Salz oder Oxyd geschüttelt und die Tetraacetyl-Verbindung des Alkyl- β -glykosids entweder unmittelbar durch Fällung mit Wasser aus dem u. U. eingedampften Filtrat oder nach der Reacetylierung mit Pyridin + Essigsäureanhydrid gewonnen. In keinem Fall wurde die α -Verbindung erhalten.

⁶⁾ Hauptversammlung d. Ges. Dtsch. Chemiker, 13. 7. 1950.

⁷⁾ Ich habe immer hervorgehoben, daß Ringöffnung nur eine dieser Reaktionen ist. Ich betone dies, weil mir gelegentlich unterstellt wird, daß ich die Ligninsulfonsäure allein durch Ringöffnung erklären wollte. *Freudenberg*.

* Einzelheiten s. a. K.-F. Wedemeyer, Dissertat. Bonn, 1950.

¹⁾ B. Helferich u. K.-F. Wedemeyer, A. 563, 139 [1949].

²⁾ Siehe die folgende Arbeit: K.-F. Wedemeyer u. W. Hans, B. 83, 541 [1950].

Es wirken so als „Katalysatoren“ der Glykosidbildung LiCl , NiCl_2 , FeCl_3 , CrCl_3 , BF_3 , Quecksilberbenzamid, Silberdiphenylphosphat, ja sogar TiO_2 , trotz seiner Unlöslichkeit. Die Quecksilbersalze von *d*- und *l*-Weinsäure liefern beide ebenfalls die β -Verbindung.

Um die Reaktion möglichst auch in homogener Lösung durchzuführen, wurden Aryl-quecksilberacetate ausprobiert. Es zeigte sich, daß Phenyl-quecksilberacetat und Naphthyl-quecksilberacetate in vielen Fällen sehr gute Kondensationsmittel zur Herstellung der Acetyl- β -glykoside aus den Acetohalogenosen auch in indifferentem Lösungsmittel wie Benzol und auch bei Verwendung von einem nur geringeren Überschuß des Alkohols sind. Im Versuchsteil sind einige Beispiele beschrieben. Schwierigkeit macht dabei manchmal die Entfernung der Quecksilbersalze, die von Fall zu Fall auszuarbeiten ist, trotzdem bei der Reaktion der Hauptteil des Quecksilbers als Aryl-quecksilberbromid ausfällt. Die Ausbeuten sind recht gut, bis zu 50 % und darüber. Auch in diesen Fällen wurden β -Verbindungen gewonnen. Das neue Verfahren wird zur Darstellung von β -Glykosiden in manchen Fällen von Vorteil sein:

Schließlich wurde noch die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß auch Eialbumin, der Lösung von Acetobromglucose in Methanol zugesetzt, beim Schütteln die Kondensation zum Methyl- β -*d*-glucosid ermöglicht, das durch Reacetylierung als Tetraacetyl-Verbindung in einer Ausbeute von immerhin 35 % isoliert werden konnte. Sehr viel glatter geht die Reaktion, wenn man eine Fällung von Eialbumin mit Quecksilberacetat als Kondensationskatalysator verwendet. Es werden nach der Reacetylierung 60 % d. Th. isoliert. Ohne Reacetylierung konnte die Kondensation in einer Ausbeute von 52 % d. Th. mit einem zinkhaltigen Eialbumin durchgeführt werden.

Beschreibung der Versuche.

I.) Kondensationen mit Aryl-quecksilberacetaten.

Tetraacetyl-äthyl- β -*d*-glucosid: 0.720 g Acetobromglucose (1 Mol.) wurden in einer Lösung von 0.590 g (1 Mol.) Phenyl-quecksilberacetat in 30 ccm (300 Mol.) absol. Äthanol gelöst. Nach etwa 5 Min. begann die Abscheidung von Phenyl-quecksilberbromid in groben Nadeln. Nach 16-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde die fast neutrale Lösung abgesaugt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand ergab nach 7-maligem Umkrystallisieren aus Methanol 0.320 g (48 % d. Th.) des Tetraacetyl-äthyl- β -*d*-glucosids vom Schmp. 107–108° und $[\alpha]_D^{20}$: $-0.636^\circ \times 3.1692/0.0843 \times 1 \times 1.471 = -16.2^\circ$ (in Chloroform).

Tetraacetyl-methyl- β -*d*-galaktosid: 0.409 g (1 Mol.) Phenyl-quecksilberacetat wurden in 25 ccm absol. Methanol (500 Mol.) gelöst und 0.500 g (1 Mol.) Acetobromgalaktose zugegeben. Schon nach 30 Sek. begann die Abscheidung von Phenyl-quecksilberbromid. Nach 21 Min. wurde der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand 6 mal aus Methanol umkrystallisiert. Ausb. 0.254 g (57 % d. Th.) vom Schmp. 97° und $[\alpha]_D^{20}$: $-0.456^\circ \times 1.4889/0.0433 \times 1 \times 1.469 = -28.7^\circ$ (in Chloroform).

Tetraacetyl-methyl- β -*d*-glucosid: Zu einer Lösung von 0.470 g Naphthyl-quecksilberacetat (Isomerenmisch³⁾, 1 Mol.) und 0.500 g Acetobromglucose (1 Mol.) in 15 ccm absol. Benzol wurden 1 ccm Methanol (20 Mol.) zugegeben. Nach 14 Stdn. war die Lösung gelb und trübe, nach weiteren 54 Stdn. hatte sich Naphthyl-quecksilberbromid krystallin abgeschieden. Nach dem Absaugen und Eindampfen des Filtrats

³⁾ O. Dimroth, B. 35, 2035 [1902].

i. Vak. hinterblieb ein teilweise kristalliner Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus Methanol 0.183 g Tetraacetyl-methyl- β -*d*-glucosid ergab, d.h. eine Ausbeute von 42% d. Theorie. Schmp. 100°, nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol $[\alpha]_D^{25}$: $-0.525^\circ \times 1.3842/0.0301 \times 1 \times 1.473 = -16.4^\circ$ (in Chloroform).

Tetraacetyl-benzyl- β -*d*-glucosid: 1.00 g Acetobromglucose (1 Mol.) und 0.912 g (1 Mol.) Naphthyl-quecksilberacetat (Isomerengemisch) wurden in 20 ccm (79 Mol.) absol. Benzylalkohol gelöst. Nach 17 Stdn. wurde von dem auskrystallisierten Naphthyl-quecksilberbromid abgesaugt, mit wenig Benzol nachgewaschen und das Filtrat mit Wasserdampf vom Benzol und Benzylalkohol befreit. Der ölige Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, i. Vak. eingedampft und der kristalline Rückstand aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.552 g (52% d. Th.) vom Schmp. 87° und $[\alpha]_D^{25}$: $-2.373^\circ \times 4.4163/0.1495 \times 1 \times 1.472 = -47.6^\circ$ (in Chloroform).

II.) Kondensation mit Eialbumin als Katalysator.

Tetraacetyl-methyl- β -*d*-glucosid: 1.00 g Acetobromglucose wurde in 10 ccm absol. Methanol gelöst und mit 0.737 g Eialbumin 20 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die stark saure Lösung wurde mit Natriumacetat abgestumpft, filtriert, das Methanol i. Vak. abdestilliert und das zurückgebliebene Öl in Pyridin + Essigsäureanhydrid (1 : 1, Überschuß) reacetyliert. Nach Zusatz von Wasser fiel das Tetraacetylglucosid aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol in einer Ausbeute von 0.309 g (35% d. Th.) anfiel. Schmp. 102°; $[\alpha]_D^{25}$: $-1.149^\circ \times 3.0757/0.1149 \times 1 \times 1.472 = -20.9^\circ$.

Die Kondensation ergibt eine bessere Ausbeute, wenn als „Katalysator“ ein mit Quecksilberacetat gefälltes Hühnereiweiß verwandt wird. Zu seiner Darstellung wurde eine filtrierte Lösung von Hühnereiweiß mit einer Lösung von Quecksilberacetat gefällt, die Fällung abzentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet (Diphosphorpentoxyd) und gepulvert. Die Aufarbeitung war die gleiche wie oben. Ausb. an reacetyliertem Produkt 60% d. Theorie.

Unmittelbar zum Tetraacetylglucosid (ohne Reacetylierung) führt die Kondensation mit zinkhaltigem Eiweiß: Eine wäßr. Lösung von Eialbumin wird mit Zinkacetat-Lösung versetzt, bis die zunächst auftretende Trübung wieder verschwunden ist. Dann wird mit wenig Alkohol gefällt, der Niederschlag abzentrifugiert, zweimal mit gewöhnl. Alkohol gewaschen, im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd getrocknet und fein gepulvert.

Etwa 1.0 g der Substanz werden mit 10 ccm absol. Methanol übergossen und nach Zugabe von 1.0 g Acetobromglucose 20 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. In diesem Fall reagiert die Lösung neutral. Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen i. Vak. einen kristallinen Rückstand, der durch Aufnehmen in Äther, Abfiltrieren von einem geringen unlöslichen Anteil, Verdampfen des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes 0.461 g = 52% d. Th. an Tetraacetyl-methyl- β -*d*-glucosid ergibt; Schmp. 104°.