

Oxyphenyl-Verbindung (V; R = *p*-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-). Farblose prismatische Nadelchen, leicht löslich in Chloroform, praktisch unlöslich in Methanol. Liebermannsche Phenolreaktion kräftig rotbraun.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (352.4) Ber. C 85.20 H 5.72 Gef. C 84.84 H 5.79

Methylierung der Oxyphenyl-Verbindung V (R = *p*-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) und oxydativer Abbau: 0.8 g der vorstehenden Oxyphenyl-Verbindung wurden in 10 ccm Pyridin gelöst, 10 ccm 35-proz. Kalilauge und dann 60 ccm Wasser zugegeben. In die so erhaltene homogene Lösung tropfte man unter mechanischem Rühren innerhalb von 45 Min. 5 ccm Dimethylsulfat, wobei die Temperatur nicht über 32° stieg. Der als flockiger Niederschlag ausfallende Methyläther (V; R = *p*-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) wurde durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol gereinigt. Farblose Nadeln, die bei etwa 140–145° schmolzen.

0.2 g des Produktes wurden in 10 ccm Aceton gelöst. Unter häufigem Schütteln trug man so viel gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen ein, daß der vorübergehend auftretende Benzaldehyd-Geruch verschwunden war und eine schwach violette Färbung für mehrere Stunden bestehen blieb. Die Aufarbeitung ergab als einzigen benzol-löslichen Neutralstoff unmittelbar reines *p*-Methoxy-benzophenon; Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 61–62°.

Hydrierung des 3.5-Dibenzal-cyclopenten-(1)-ons-(4) (II): Ein Gemisch von 0.55 g (nach der Hydrierung gewogenem) methanol-feuchtem, frisch dargestelltem Raney-Nickel, 0.5 g chromatographisch gereinigtem Trienon II und 20 ccm reinem Cyclohexen wurde unter Rückfluß gekocht. Nach etwa 3 Stdn. war die gelbe Farbe des Trienons verschwunden. Man kochte noch 30 Min., filtrierte vom Katalysator, entfernte das Cyclohexen i. Vak. und brachte das zurückbleibende farblose Öl durch kurzes Stehenlassen im Eisschrank zur vollständigen Kristallisation. Der Erstarrungspunkt des so erhaltenen schon praktisch reinen 1.3-Dibenzyl-cyclopentanons-(2) lag bei 30°; Schmp. der reinen Verbindung<sup>9)</sup> 37°.

Im Parallelversuch wurde auf die gleiche Weise 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (I) hydriert und ebenfalls Dibenzyl-cyclopentanon von gleichem Reinheitsgrad erhalten. Beide Produkte wurden (getrennt) in das von R. Cornubert beschriebene Tetrahydropyryon-Derivat<sup>9)</sup> mit dem den Literaturangaben entsprechenden Schmp. und Misch-Schmp. 202–203° übergeführt.

## 9. Hellmut Bredereck und Günther Höschele: Hochvakuum-Destillation acetylierter Zucker

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. Juni 1952)

Es wird das Verhalten von voll- und partiell-acetylierten Zuckern sowie von acetylierten Zucker-Derivaten bei der Destillation im Hochvakuum beschrieben. Hierauf basiert eine präparative Trennung von Mono- und Disacchariden durch fraktionierte Destillation ihrer Acetate.

Während Methyläther von Zuckern schon lange als destillierbare Produkte bekannt sind, liegen nur wenige Angaben über Hochvakuum-Destillationen von Zuckeracetaten vor. Der Grund ist wohl in der Tatsache zu suchen, daß Acetylzucker sich gegenüber Methyläthern meist durch gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Die Angaben einzelner Autoren<sup>1,2)</sup> hierüber erstrecken

<sup>9)</sup> R. Cornubert, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **190**, 440–42 [1930].

<sup>1)</sup> Z. B. F. Micheel u. F. Suckfüll, Liebigs Ann. Chem. **502**, 85 [1933]; A. Nowakowski u. Z. Mroczkowski, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **218**, 357, 461 [1944].

<sup>2)</sup> C. D. Hurd, R. W. Liggett u. K. M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2656 [1941].

sich nur auf wenige Verbindungen, deren Reindarstellung auf dem Wege einer Hochvakuum-Destillation erfolgte. Hurd<sup>2)</sup> fand, daß außer Zuckeracetaten auch Zuckerpropionate im Hochvakuum sich vorteilhaft destillieren lassen, und arbeitete auf dieser Basis ein Verfahren zur analytischen Trennung von Zuckergemischen durch fraktionierte Destillation aus.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, auf möglichst breiter Grundlage Aussagen über das Verhalten von Acetylzuckern bei der Destillation im Hochvakuum bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Torr. zu machen. Wir untersuchten a) vollacetylierte Zucker, b) partiell acetylierte Zucker und c) acetylierte Zucker-Derivate.

#### a) Vollacetylierte Zucker

Die Tafel 1 bringt eine Zusammenstellung der von uns destillierten Zuckeracetate mit Angabe der ungefähren Siedepunkte.

Tafel 1. Zuckeracetate

Verbindung	ungefährer Sdp.	Torr
3.4.6-Triacetyl-1.2-anhydro- <i>d</i> -glucose (Briglsches Anhydrid) .....	85°	$10^{-3}$
2.3.4-Triacetyl-1.6-anhydro- $\beta$ - <i>d</i> -glucose (Triacetyl-laevoglucosan) .....	80–85°	$5 \cdot 10^{-4}$
Tetraacetyl- $\beta$ - <i>d</i> -ribofuranose .....	105°	$10^{-3}$
Tetraacetyl- $\alpha$ -methylglucosid .....	110°	$10^{-3}$
Tetraacetyl- $\beta$ -methylfructopyranosid .....	110°	$5 \cdot 10^{-4}$
$\alpha$ -Pentaacetyl-glucose .....	115°	$3 \cdot 10^{-4}$
$\beta$ -Pentaacetyl-glucose .....	115–120°	$5 \cdot 10^{-4}$
$\beta$ -Pentaacetyl-fructopyranose .....	115°	$5 \cdot 10^{-4}$
Pentaacetyl-ketofructose .....	125°	$6 \cdot 10^{-4}$
Oktaacetyl-saccharose .....	180–185°	$10^{-4}$
$\beta$ -Oktaacetyl-maltose .....	200–205°	$10^{-4}$
$\alpha$ -Oktaacetyl-cellobiose .....	sublimiert b. Badtemp.	
	240°	$10^{-4}$
$\beta$ -Oktaacetyl-lactose .....	200°	$5 \cdot 10^{-4}$
Raffinose-hendekaacetat .....	215–220°	$3 \cdot 10^{-4}$
$\alpha$ -Pentabenzoyl-glucose .....	235°	$10^{-4}$

Alle in der Tafel 1 aufgeführten Zuckeracetate ließen sich ohne Zersetzung destillieren, so daß ganz allgemein angenommen werden kann, daß alle vollacetylierten Zucker – einschließlich der Trisaccharid-hendekaacetate – sich bei  $10^{-3}$  Torr destillieren lassen. Auf Grund ihres Siedepunktes ist es möglich, eine Entscheidung zu treffen, ob ein Anhydrozucker-, ein Mono-, Di- oder Trisaccharid-acetat vorliegt. Dabei gilt folgende Faustregel:

Anhydrozucker-triacetate .....	sieden	< $100^{\circ}/10^{-3}$ Torr
Monose-pentaacetate .....	„	bei $\sim 120^{\circ}/10^{-3}$ Torr
Disaccharid-oktaacetate .....	„	bei $\sim 180$ – $200^{\circ}/10^{-3}$ Torr
Trisaccharid-hendekaacetate .....	„	> $215^{\circ}/10^{-3}$ Torr

Die beträchtlichen Siedepunktsunterschiede zwischen Mono- und Disaccharid-acetaten ermöglichen eine präparative Trennung durch fraktionierte Destillation.

Anomere Zucker zeigen keine Unterschiede in ihrer Destillierbarkeit, ebenso nicht isomere Monosaccharid-acetate. Im Gegensatz zu den Befunden von Hurd<sup>3)</sup> bei der Destillation von Zuckerpropionaten konnten wir bei den Acetaten der Glucose und Fructose keinen Unterschied im Verhalten bei der Destillation beobachten. Der Siedepunkt der Fructose-acetate ist praktisch unabhängig davon, ob Keto- oder Pyranose-Struktur vorliegt. Lediglich bei Disaccharid-oktaacetaten treten deutliche Unterschiede der Destillierbarkeit auf, die auf die verschiedene Konstitution zurückzuführen sind.

Auch Benzoyl-Derivate von Monosacchariden können einer Vakuum-Destillation unterworfen werden.  $\alpha$ -Pentabenzoyl-glucose ging bei der Destillation zwar stark gebräunt bei 235° über, konnte aber ohne Schwierigkeiten nach Behandeln mit Aktivkohle in reiner Form isoliert werden.

### b) Partiell acetylierte Zucker

In der Tafel 2 sind die von uns untersuchten partiell acetylierten Zucker zusammengestellt. Hier war von vornherein mit chemischen Veränderungen durch die thermische Behandlung zu rechnen.

Tafel 2. Partiell acetylierte Zucker

Verbindung	Sdp.	Torr	Drehung <sup>4)</sup>	
			vor der Destillation	nach
2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ - <i>d</i> -glucose . . . .	130°	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 16.1°	+ 76.0°
2.3.4.6-Tetraacetyl- $\alpha$ - <i>d</i> -glucose . . . .	125°	$10^{-3}$	+ 136.0°	+ 82.1°
2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ - <i>d</i> -galaktose . . .	130°	$7 \cdot 10^{-4}$	+ 22.4°	+ 65.5°
1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -fructopyranose	125–130°	$5 \cdot 10^{-4}$	— 83.4°	— 85.7°
1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose . .	115°	$10^{-4}$	— 33.3°	— 37.5°
1.3.4.5-Tetraacetyl- $\alpha$ - <i>l</i> -sorboxyranose	120°	$10^{-4}$	— 17.7°	— 8.3°
2.3.4.6-Tetramethyl- $\beta$ - <i>d</i> -glucose . . .	55–60°	$10^{-4}$	+ 83.5°	+ 86.1°
1.2.3.4-Tetraacetyl- $\beta$ - <i>d</i> -glucose . . . .	120°	$10^{-4}$	+ 7.1°	+ 10.1°
1.2.3.6-Tetraacetyl- $\beta$ - <i>d</i> -glucose . . . .	125°	$8 \cdot 10^{-4}$	— 28.8°	— 32.7°
2.3.4-Triacetyl- $\alpha$ - <i>d</i> -methylglucosid .	110°	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 146.0°	+ 144.7°

In keinem Fall wurde durch die thermische Behandlung eine intermolekulare Wasserabspaltung hervorgerufen.

Bei sterisch einheitlichen Tetraacetaten mit freier Oxy-Gruppe am reduzierenden C-Atom erfolgt in der Regel bei der Destillation eine Anomerisation. Diese Erscheinung wurde an der 2.3.4.6-Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucose näher untersucht:

Die angegebene Drehung  $[\alpha]_D$ : + 76.0° (bei der  $\alpha$ -Verbindung + 82.1°) nach der Destillation ist als Gleichgewichts-Drehwert anzusehen, der sich auch nach nochmaliger Destillation nicht verändert. Diese Anomerisation scheint ohne katalytischen Einfluß von Spuren Alkali stattzufinden<sup>5)</sup>; es genügt schon einfaches Erhitzen auf 150° in einem Quarzgefäß, um in wenigen

<sup>3)</sup> Ch. D. Hurd u. R. W. Ligett, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2659 [1941].

<sup>4)</sup> Alle Angaben über opt. Drehung in dieser Arbeit beziehen sich auf Lösungen in Chloroform. <sup>5)</sup> A. Georg, Helv. chim. Acta **15**, 924 [1932].

Minuten eine Umlagerung bis zum Gleichgewicht hervorzurufen. Im Gegensatz zu dem Acetyl-Derivat läßt sich 2.3.4.6-Tetramethyl- $\alpha$ -*D*-glucose ohne sterische Umlagerung am Laktol-hydroxyl destillieren.

Das einzige sterisch einheitliche Tetraacetat mit freier reduzierender Hydroxylgruppe, das sich unverändert destillieren läßt, ist die 1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -*D*-fructopyranose. Diese Verbindung zeigt auch keine Mutarotation in wäßriger oder alkoholischer Lösung<sup>6)</sup>, was durch eine ganz nach der  $\beta$ -Konfiguration verschobene Gleichgewichtslage erklärt wird.

Auch 1.3.4.6-Tetraacetyl-fructofuranose, die als ein sirupöses Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form bekannt ist, kann vorteilhaft durch Destillation rein isoliert werden.

Acetylzucker mit freier 6- bzw. 4-Stellung können in Jenaer Glas destilliert werden, ohne daß Acetylwanderung auftritt. Auch bei Verwendung von Kölbchen mit eingeschmolzenem Platinnetz<sup>7)</sup> konnte keinerlei Neigung zur Umlagerung beobachtet werden, obwohl nach Helferich<sup>8)</sup> auch Platin die Acetylwanderung katalysiert.

### c) Acetylierte Zucker-Derivate

Die Tafel 3 gibt die Siedepunkte einiger acetylierter Zucker-Derivate wieder.

Tafel 3. Acetylierte Zucker-Derivate

Verbindung	Sdp.	Torr	Drehung	
			vor der Destillation	nach der Destillation
$\beta$ -Acetofluorglucose .....	110°	$8 \cdot 10^{-4}$	+ 22.6°	+ 25.4°
$\alpha$ -Acetochlorglucose .....	105—110°	10 <sup>-4</sup>	+ 166.0°	+ 165.3°
$\beta$ -Acetochlorglucose .....	115°	$5 \cdot 10^{-4}$	— 21.8°	— 2.1°
$\alpha$ -Acetobromglucose .....	125—130°	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 196.8°	+ 197.5°
$\alpha$ -Acetodjodglucose .....	Zers.			
1-Chlor-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ - <i>D</i> -glucose	Zers.			
$\alpha$ -Acetodibromglucose .....	sublimiert bei			
	160—180°	10 <sup>-4</sup>	+ 187.3°	+ 189.0°
$\beta$ -Acetochlorfructopyranose .....	100°	10 <sup>-4</sup>	— 156.5°	— 154.0°
Acetochlorfructofuranose <sup>9)</sup> .....	115—120°	$8 \cdot 10^{-4}$	+ 20.3°	+ 23.8°
6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ - <i>D</i> -glucose ..	180°	$8 \cdot 10^{-4}$	+ 42.9°	+ 42.7°
6-Trityl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -methyl- glucosid .....	170°	10 <sup>-4</sup>	+ 134.0°	+ 136.2°
Monotrityl-tetraacetyl-fructose ..	175°	$5 \cdot 10^{-4}$	+ 40.2°	+ 39.6°
Ditrityl-triacetyl-fructose <sup>10)</sup> .....	240°	10 <sup>-3</sup>	+ 102°	+ 113.1°

Von den in der Tafel 3 aufgeführten Zucker-Derivaten überraschen vor allem die Halogenosen durch ihre thermische Stabilität. Alle aufgeführten Halogenosen ließen sich mit Ausnahme der  $\alpha$ -Acetodjodglucose ohne jegliche Zersetzungserscheinungen destillieren. Die destillierten Produkte erwiesen sich nach der Kristallisation auffallend stabil und konnten monatelang im

<sup>6)</sup> E. St. Steele, J. chem. Soc. [London] 1918, 257.

<sup>7)</sup> Siehe Abbild. unter „Beschreibung der Versuche“.

<sup>8)</sup> B. Helferich u. W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 455, 173 [1927].

<sup>9)</sup> Versuch von Dipl.-Chem. K. Ruck. <sup>10)</sup> H. Zinner, Dissertat. Jena, 1945.

Exsiccator unverändert aufbewahrt werden.  $\beta$ -Acetochlorglucose, von der bekannt ist, daß sie sich sehr leicht in die  $\alpha$ -Form umlagert<sup>11)</sup>, anomerisiert sich bei der Destillation analog den Tetraacetaten mit freiem, glykosidischem Hydroxyl.

Halogenosen mit freier 6-Stellung wie die 1-Chlor-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -D-glucose sind thermisch instabil und können nicht destilliert werden. Dagegen lassen sich 1.6-Dihalogenosen ohne Schwierigkeiten im Hochvakuum sublimieren.

Besonders auffallend ist die Stabilität einer destillierten  $\beta$ -Acetochlorfructopyranose, die monatelang im Exsiccator haltbar ist, während sie von D. H. Brauns<sup>12)</sup> als instabil und auch im Exsiccator als nur kurze Zeit haltbar beschrieben wird. Dieselbe Erfahrung machten wir auch mit der instabilen Acetochlorfructofuranose. Wahrscheinlich werden die Halogenosen durch Destillation von jeglichen Säurespuren befreit, die der eigentliche Grund ihrer Instabilität sind.

Ebenfalls zur Destillation eignen sich acetylierte Trityläther. Durch die Trityl-Gruppe verschiebt sich der Siedepunkt des Monosaccharids in den Bereich der Disaccharid-oktaacetate. Dies kann unter Umständen für Trennungen durch fraktionierte Destillation von Bedeutung sein.

Während die Monotrityl-tetraacetyl-fructose ohne Schwierigkeiten destilliert werden kann, findet nach Einführung einer zweiten Trityl-Gruppe in das Fructose-Molekül eine geringfügige Zersetzung bei der Destillation statt. Jedoch erwies sich das Destillat nach dem Umkristallisieren als ein sehr reines Produkt.

Versuche, durch Pyrolyse von acetylierten Polysacchariden wie z. B. Triacetyl-cellulose definierte Bruchstücke zu erhalten, verliefen negativ.

Die Destillierbarkeit acetylierter Zucker-Derivate beschränkt sich keineswegs auf die in der Tafel 3 zusammengestellten Verbindungen. Vertreter einiger weiterer Verbindungsklassen, die sich zur Destillation eignen, sind in der Tafel 4 aufgeführt.

Tafel 4. Weitere acetylierte Zucker-Derivate

Verbindung	Sdp.	Torr.
Pentaacetyl-glucose-mercaptopal .....	125—130°	10 <sup>-3</sup>
Hexaacetyl-ketofructose-oxim <sup>13)</sup> .....	135°	10 <sup>-3</sup>
2.3.4-triacetyl-6-tosyl- $\alpha$ -methylglucosid .....	168°	6 · 10 <sup>-3</sup>
1.2.3.4-tetraacetyl-6-tosyl- $\beta$ -D-glucose .....	Zers.	

#### Trennung von Mono- und Disacchariden durch Destillation ihrer Acetate

Auf Grund der beträchtlichen Siedepunkts-Unterschiede von acetylierten Mono- und Disacchariden untersuchten wir die Möglichkeiten einer Trennung im Hochvakuum. Dieses Problem interessierte uns in erster Linie im Hinblick auf seine Wichtigkeit für Synthesen nichtreduzierender Disaccharide.

Die bisher gebräuchlichen Verfahren zur Abtrennung des nichtkondensierten Ausgangsproduktes von dem Disaccharid-Anteil basieren meist auf der Wasserlöslichkeit der Tetraacetyl-Zucker<sup>14)</sup>. Jedoch konnte nicht immer eine einwandfreie Trennung erreicht werden; insbesondere verblieb im Verlauf der Kondensation entstandenes Monose-pentaacetat stets bei der Disaccharid-Fraktion<sup>15)</sup>.

<sup>11)</sup> H. H. Schlubach u. R. Gilbert, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2292 [1930].

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. **42**, 1846 [1920]. <sup>13)</sup> Unveröffentlichte Arbeiten.

<sup>14)</sup> I. C. Irvine, I. W. Oldham u. A. F. Skinner, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1279 [1929].

<sup>15)</sup> R. Gilbert, Dissertat. Hamburg, 1931.

In vielen Fällen wurde das Reaktionsgemisch methyliert, um eine Trennung durch fraktionierte Destillation vornehmen zu können<sup>16)</sup>. Jedoch sind die Oktamethyläther meist wenig definierte Stoffe und es ist nicht möglich, daraus das freie Disaccharid darzustellen.

F. Klages und R. Niemann<sup>17)</sup> haben ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Eliminierung des Monosaccharid-Anteils über das Osazon erfolgt. Die Anwendung dieser Methode ist naturgemäß auf trehaloseartige Disaccharide beschränkt.

Neuere Trennungsmethoden beruhen auf chromatographischer Adsorption<sup>18)</sup>. Über unsere eigenen Versuche hierüber berichten wir später.

Hurd hat zwei Verfahren zur analytischen Trennung von Zucker-Gemischen ausgearbeitet, die auf fraktionierter Vakuum-Destillation beruhen.

Bei der älteren Methode<sup>19)</sup> wurde das Zucker-Gemisch einem mehrstufigem Methylierungsprozeß unterworfen, um zu einheitlichen Methyläthern zu gelangen. Trotzdem hatten diesem Verfahren verschiedene Mängel an, die dann durch die Verwendung von Zuckerpropionaten<sup>2)</sup> als destillierbaren Verbindungen beseitigt werden konnten. Hurd gab den Propionaten gegenüber den Zuckeracetaten den Vorzug wegen ihrer geringeren Zähigkeit und den damit verbundenen günstigeren Fraktionier-Möglichkeiten. Aber bei der Bedeutung der acetylierten Zucker für die Kohlenhydrat-Chemie und insbesondere für die Disaccharid-Synthese wird eine präparative Trennung auf der Basis der Zuckeracetate den Vorzug genießen. Wir trugen dieser Eigenschaft der Zuckeracetate durch eine spezielle Destillations-Apparatur Rechnung.

Tafel 5. Trennung von  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose, Oktaacetyl-saccharose und Hendekaacetyl-raffinose

Eingesetzte Mengen			opt. Drehung			Ausbeute an krist. Produkt		
$\beta$ -Pentaacetylglucose	Oktaacetyl-saccharose	Hendekaacetyl-raffinose	Mono-	Di-	Tri-	Mono-saccharid	Disaccharid	Trisaccharid
$[\alpha]_D^{20} + 4^\circ$ Schmp. 134°	$[\alpha]_D^{21} + 60.2^\circ$ Schmp. 84°	$[\alpha]_D^{21} + 105.8^\circ$ Schmp. 101°	saccharid-Fraktion					
2.0 g	2.0 g	—	$[\alpha]_D^{23} + 5.1^\circ$	$[\alpha]_D^{21} + 57.8^\circ$	—	2 g = 100% Schmp. 133°	1.6 g = 80% Schmp. 84°	—
3.0 g	1.0 g	—	$[\alpha]_D^{25} + 4.7^\circ$	$[\alpha]_D^{25} + 60.6^\circ$	—	2.95 g = 98% Schmp. 133–134°	0.7 g = 70% Schmp. 84°	—
—	2.0 g	1 g	—	$[\alpha]_D^{21} + 63.0^\circ$	$[\alpha]_D^{25} + 107^\circ$	—	1.5 g = 75% Schmp. 85°	0.8 g = 80% Schmp. 100°
2.0 g	1.0 g	1 g	$[\alpha]_D^{21} + 3.9^\circ$	$[\alpha]_D^{25} + 61.7^\circ$	$[\alpha]_D^{24} + 101^\circ$	1.9 g = 95% Schmp. 133°	0.75 g = 75% Schmp. 84°	0.8 g = 80% Schmp. 99°

Wir wählten als Modells substanz Oktaacetyl-saccharose, als Monose  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose, die sich durch Drehung und Schmelzpunkt deutlich vom Rohrzucker-acetat unterscheidet. Die Identifizierung der einzelnen Fraktionen erfolgte durch die opt. Drehung der Destillate ohne vorherige Kristallisation; die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die in kristalliner Form isolierten Mengen (Tafel 5).

<sup>16)</sup> Z. B. H. H. Schlubach u. K. Maurer, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1179 [1925]; G. Zemplén u. Z. Bruckner, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1854 [1931].

<sup>17)</sup> Liebigs Ann. Chem. 529, 185 [1937].

<sup>18)</sup> McNeely, W. W. Binkley u. M. L. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. 68, 2169 [1946]; V. E. Gilbert, P. Smith u. M. Stacey, J. chem. Soc. [London] 1946, 623; W. Georges, R. S. Bower u. M. L. Wolfrom, J. Amer. chem. Soc. 68, 2169 [1946]; V. E. Sharp u. M. Stacey, J. chem. Soc. [London] 1951, 285.

<sup>19)</sup> C. D. Hurd u. S. M. Cantor, J. Amer. chem. Soc. 63, 2677 [1933].

In der Tafel 5 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Es kann in einem Destillationsgang eine genaue Trennung erzielt werden; Oktaacetylsaccharose läßt sich ohne Schwierigkeiten mit 70–80 % Ausbeute in kristalliner Form isolieren. Etwas schwieriger gestalten sich die Trennungen in Gegenwart von Raffinose-hendekaacetat<sup>20)</sup>, da die Siedepunkte von Di- und Trisaccharid-acetaten näher beisammenliegen. Der Vorteil dieser Trennungsmethode liegt darin, daß das Reaktionsgemisch, so wie es bei der Synthese anfällt, einer fraktionierten Destillation unterworfen werden kann und daß das Verfahren unabhängig ist von den besonderen Eigenschaften der jeweiligen Zucker. Gegenüber den chromatographischen Trennungsmethoden, mit Hilfe derer mit derselben Genauigkeit Trennungen von Mono- und Disacchariden durchgeführt werden können, hat das Destillationsverfahren verschiedene Vorzüge, wie einfachere Arbeitsweise und Identifizierung der einzelnen Fraktionen, sowie die Möglichkeit der Trennung in wesentlich größerem Maßstab.

Für geschickte Mithilfe danken wir Hrn. stud. chem. Morlock. Weiterhin danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Stuttgart für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

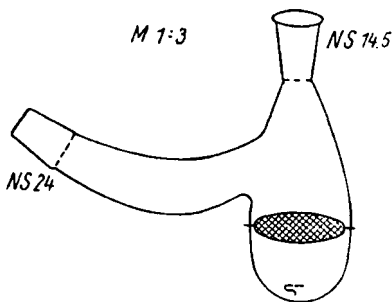
Unsere Apparatur unterschied sich von der sonst üblichen Anordnung durch einen Hochvakuumhahn mit großer Bohrung, mit Hilfe dessen es möglich war, die Apparatur nach der Pumpenseite abzuschließen und im Kölbchen das Vakuum aufzuheben.

Die Verbindung zwischen Apparatur und Destillationskölbchen wurde durch ein Stück elastischen Tombackschlauchs bewerkstelligt.

Wegen der großen Zähigkeit der Zuckeracetate konnte die Destillation nicht in den üblichen Kölbchen mit Wechselvorlage vorgenommen werden. Wir benutzten daher Säbelkölbchen, die eine sehr günstige Form für Destillationen i. Hochvak. aufweisen (Abbild.). Der seitliche Ansatz hat einen Durchmesser von 20 mm und kann 3–4 g Destillat aufnehmen. Für Destillationen in größerem Maßstabe verwendeten wir ebenfalls Säbelkölbchen, die an der tiefsten Stelle des Destillierrohres einen NS 14.5 Schliffkern zur Aufnahme eines Vorlagekölbchens hatten.

Zwecks Isolierung der einzelnen Fraktionen wird über den Zwischenhahn das Vakuum in dem Kölbchen aufgehoben. Das Destillat kann nun ohne Schwierigkeiten durch mechanisches Entfernen mit einem Spatel, durch Herausschmelzen oder Herauslösen isoliert werden. Gegen Siedeverzug wurde am Boden des Destillationskölbchens ein Stück Platindraht eingeschmolzen. Sehr gut bewährte sich gegen Spritzen und Stoßen während der Destillation ein Platinnetz, dem außerdem eine fraktionierende Wirkung zukommt<sup>21)</sup>.

Da die beiden Einsmelzdrähte des Netzes in die Heizbadflüssigkeit tauchen, wird das Netz direkt von außen erhitzt und an seiner Oberfläche findet eine zweite Destillation statt.



Abbild. Destillierkölbchen. NS 14. 5 und NS 24 = Normbezeichnung der Schliffe

<sup>20)</sup> Nach A. Georg, *Helv. chim. Acta* 16, 130 [1933], entstehen unter den Bedingungen der Pictetschen Versuche zur Synthese des Rohrzuckers auch Trisaccharid-acetate.

<sup>21)</sup> Die Verwendung eines Platinnetzes geht auf eine Anregung von Hrn. Dr. G. Haggeloch zurück.

Die Beheizung des Destillationskölbchens erfolgte über ein Metallbad (Wismutlot), das ein einwandfreies Arbeiten im Temperaturbereich von 80–350° ermöglichte.

Sehr wichtig für eine ordnungsgemäße Destillation ist das vorherige sorgfältige Entgasen des zu destillierenden Produkts. Dies wird teilweise erreicht durch Erhitzen auf dem Wasserbad i. Vak. der Wasserstrahlpumpe. Sodann wird die Entgasung i. Hochvak. fortgesetzt und zuletzt das Kölbchen vorsichtig in das geschmolzene Metallbad (80°) getaucht, so daß die Einschmelzstellen des Platinnetzes sich unter der Metallbadoberfläche befinden. Nachdem das unregelmäßige Stoßen nachgelassen hat, wird die Temperatur langsam bis zum Destillationsbeginn gesteigert.

#### Trennung von Mono- und Disacchariden in Gegenwart von Trisacchariden durch Destillation der Acetate

Beispiel: 2 g  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose, 1 g Oktaacetyl-saccharose, 1 g Raffinoschendekaacetat.

Das Zuckergemisch wurde in einem Destillationskölbchen mit eingeschmolzenem Platinnetz bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr destilliert.

Die Badtemperatur wurde innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 170–175° gesteigert. Es muß darauf geachtet werden, daß die im oberen Teil des Kölbchens kondensierten Zuckeracetate laufend mit flüchtender Flamme heruntergeschmolzen werden. Nachdem die Temperatur 30 Min. auf 175° gehalten wurde und der obere Teil des Kölbchens völlig frei von kondensierten Anteilen war, wurde die Destillation unterbrochen und die Monosaccharid-Fraktion isoliert.  $[\alpha]_D^{25}$ : +3.9°; Ausb. an krist.  $\beta$ -Pentaacetyl-glucose (Schmp. 133°): 1.9 g (95% d.Th.).

Pentaacetate kristallisieren meist sofort nach der Kondensation aus der Gasphase und konnten quantitativ durch mechanisches Entfernen mit einem Spatel isoliert werden.

Der Kolbenrückstand wurde erneut destilliert. Dabei wurde die Temperatur diesmal auf 220–225° gesteigert und gleichfalls 30 Min. konstant gehalten; die übrige Aufarbeitung erfolgte, wie oben bereits ausgeführt wurde.

Die erhaltene Disaccharid-Fraktion zeigte die opt. Drehung  $[\alpha]_D^{25}$ : +61.7°. Ausb. an krist. Oktaacetyl-saccharose nach dem Umkristallisieren aus Äthanol (Schmp. 84°): 0.75 g (75% d.Th.).

$C_{28}H_{38}O_{19}$  (678.6) Ber. C 49.63 H 5.65  $CH_3CO$  50.8 Gef. C 49.47 H 5.8  $CH_3CO$  50.7  
Zuletzt destillierte bei einer Badtemperatur von 260° die Trisaccharid-Fraktion über.  $[\alpha]_D^{25}$ : +101.2°; Ausb. an Raffinose-hendekaacetat nach dem Umkristallisieren aus verd. Äthanol (Schmp. 99°): 0.8 g (80% d.Th.).

### 10. Rudolf Tschesche und Kurt Sellhorn: Über pflanzliche Herzgifte, XXI. Mitteil.\*): Die herzwirksamen Verbindungen von *Bowiea volubilis* Harvey und *Bowiea kilimandscharica* Mildbread

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chem. Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 21. Juni 1952)

Aus *Bowiea volubilis* Harvey (große, grüne Sorte) wurde ein neues Glykosid, das Bovosid D,  $C_{31}H_{44}O_{10}$ , isoliert, das Thevetose als Zuckerkomponente enthält. Ferner wurden 2 nicht bekannte Aglykone, das Bovogenin E mit der möglichen Formel  $C_{24}H_{34}O_9$  (+2  $CH_3CO$  ?) und das Kilimandscharogenin A,  $C_{24}H_{34}O_9$ , erhalten. Das letztgenannte Aglykon konnte auch aus *Bowiea kilimandscharica* Mildbread gewonnen werden, neben einer weiteren vermutlich zuckerfreien Verbindung, die als Kilimandscharogenin B ( $C_{24}H_{34}O_9$  + 2  $CH_3CO$  ?) bezeichnet wurde.

#### *Bowiea volubilis* Harvey

Im Jahre 1950 hat A. Katz<sup>1)</sup> über die herzwirksamen Glykoside von *Bowiea volubilis* Harvey berichtet, von denen er 3 isolieren konnte, die er mit Bovo-

\*) XX. Mitteil.: R. Tschesche, G. Grimmer u. F. Neuwald, Chem. Ber. 85, 1103 [1952].

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 33, 1420 [1950].