

Galaktosan- α <1.5> β <1.6> : 1 g β -1-Fluor-D-galaktose wird in 5 ccm Wasser mit 25 ccm einer bei 20° gesätt. Barytlösung versetzt. Das schnell ausfallende Bariumfluorid wird nach 2 Stdn. abgesaugt, Kohlendioxyd eingeleitet, vom Bariumcarbonat abzentrifugiert und letzteres gut ausgewaschen. Der nach dem Abdampfen des Wassers verbleibende Rückstand wird aus wenig Methanol oder aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.72 g (81% d.Th.); Schmp. und Misch-Schmp. 220–221°.

$[\alpha]_D^{20} : -21.8^\circ$ (Wasser, $c = 1$)

β -1-Fluor-heptaacetyl-cellulobiose (R.): 30 g Acetobrom-cellulobiose werden, wie oben beschrieben, mit 15 g Silberfluorid in Acetonitril umgesetzt. Die rohe β -1-Fluor-heptaacetyl-cellulobiose wird aus ca. 1000 ccm absol. Äthanol umkristallisiert¹²⁾. Ausb. 19.2 g (70% d.Th.); Schmp. 173°.

$[\alpha]_D^{20} : -4^\circ$ (Chloroform, $c = 1$)

$C_{26}H_{38}O_{17}F$ (638.5) Ber. C 48.90 H 5.49 F 2.98 Gef. C 48.79 H 5.70 F 3.1

β -1-Fluor-cellulobiose (R.): 2 g Acetofluor-cellulobiose werden, wie oben beschrieben, mit Natriummethylatlösung umgeestert. Ausb. 1.2 g (95% d.Th.).

$C_{12}H_{24}O_{10}F$ (344.3) Ber. C 41.60 H 6.17 F 5.2 Gef. C 41.82 H 6.10 F 5.0

$[\alpha]_D^{20} : +7^\circ$ (Methanol, $c = 1$)

Cellulobiosan (4- β -Glucosido-lävoglucosan) (R.): 500 mg β -1-Fluor-cellulobiose werden in 2 ccm Wasser gelöst und schnell 10 ccm gesättigte Barytlösung unter Umschütteln zugegeben. Sofort beginnt die Abscheidung von Bariumfluorid. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt, die Barium-Ionen werden durch Kohlendioxyd ausgefällt, das Bariumcarbonat abzentrifugiert, gewaschen und die Lösung einschl. der Waschwässer i. Vak. zur Trockne gedampft. Das Cellulobiosan wird aus Methanol mit Äther umgefällt. Ausb. 4.17 mg (73% d.Th.).

$[\alpha]_D^{20} : -73^\circ$ (Wasser, $c = 1$)

$C_{12}H_{26}O_{10}$ (324.3) Ber. C 44.44 H 6.22 Gef. C 44.31 H 6.64

Aus dem Cellulobiosan kann durch Acetylieren mit Acetanhydrid/Pyridin in üblicher Art das Hexaacetat erhalten werden; Schmp. 144°.

$[\alpha]_D^{20} : -46^\circ$ (Chloroform, $c = 1$)

74. Fritz Micheel und Götz Baum: Darstellung von Zuckeranhydriden mit Hilfe von alkalischen Austauschern

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 10. Januar 1955)

Zuckeranhydride lassen sich aus β -1-Fluor-, β -1-Azido- oder β -1-Phenoxy-zuckern durch Behandeln mit stark basischen Austauschern gewinnen. Aus den Fluor- und Azido-Derivaten werden die Anhydride (hier das Lävoglucosan) unmittelbar in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten.

Die Gewinnung von Zuckeranhydriden aus den 1-Fluor-¹⁾ oder den 1-Azido-Verbindungen^{1b)} mit Hilfe von starkem Alkali (am besten Baryt) in wäßriger Lösung legte es nahe, die Anhydrisierung aus den gleichen Zuckerderivaten mit stark basischen Austauschern zu versuchen. Als geeignet erwies sich

¹¹⁾ Durch Titration der bei der Hydrolyse entstehenden Flusssäure nach B. Helferich, K. Bäuerlein u. F. Wiegand, Liebigs Ann. Chem. 447, 27 [1926].

¹²⁾ Besser aus Chloroform mit etwas Äther.

¹⁾ a) F. Micheel u. A. Klemer, Chem. Ber. 85, 187 [1952]; b) F. Micheel u. Mitarbeiter, ebenda 88, 475 [1955], vorstehend.

Amberlit IRA 400. Es empfiehlt sich, vor der Verwendung dessen Kapazität zu bestimmen. Das Anhydrisierungsverfahren bewährte sich ausgezeichnet bei der β -1-Fluor- und β -1-Azido- α -glucose. Aus ersterer erhält man mit dem Austauscher in der Kälte in hoher Ausbeute (72 % d. Th.) Lävoglucosan. Arbeitet man in der Hitze, so tritt lediglich hydrolytische Abspaltung des Fluors und tiefergehende Zersetzung ein. Es ist jedoch zweckmäßig, nach der Durchführung der Anhydrisierung in der Kälte einige Zeit auf dem Dampfbade zu erhitzen, um die Hydrolysenprodukte der Fluorglucose in DL-Milchsäure überzuführen, die vom Austauscher gebunden wird. Das gebildete Lävoglucosan ist unter diesen Bedingungen beständig. Es ist bemerkenswert und Gegenstand weiterer Untersuchung, daß die α -1-Fluor- α -glucose, die nach dem Barytverfahren¹⁾ ebenfalls Lävoglucosan bildet, mit dem Austauscherverfahren bisher nicht dazu gebracht werden konnte.

Die β -1-Azido- α -glucose muß zur Lävoglucosanbildung mit dem Austauscher erhitzt werden. Man erhält das Anhydrid dann in noch höherer Ausbeute als nach dem Barytverfahren (über 80 % d. Th.). Da man die Lösungen der Zuckeranhydride nach dem Austauscherverfahren frei von anorganischen Ionen erhält, und nicht anhydrisierter Zucker bis zur DL-Milchsäure bzw. anderen Säuren abgebaut wird, die vom Austauscher festgehalten werden, so führt das neue Verfahren in recht einfacher Weise zu reinen Anhydriden.

Wir haben das Lävoglucosan auch aus β -Phenyl- α -glucosid²⁾ mit Austauscher herzustellen versucht. Es zeigt sich jedoch, daß dieser Weg bisher nur zu sehr schlechten Ausbeuten führt.

Für die Durchführung der Arbeit standen z.Tl. Mittel des Fonds der Chemie zur Verfügung, dem wir dafür zu Dank verpflichtet sind.

Beschreibung der Versuche

Vorbehandlung des Austauschers Amberlit IRA 400: Der Austauscher (Korngröße ca. 1 mm) wird mit dem doppelten Volumen 2*n*NaOH über Nacht stehengelassen; dann wird abgegossen, mehrmals mit Wasser, zuletzt auf einer Glasfritte gewaschen, bis das Wasser neutral abläuft. Zur Bestimmung der Kapazität werden 2 g des so behandelten Austauschers 5 Min. mit 25 ccm Natriumsulfatlösung gerührt; dann wird vom Austauscher abfiltriert und nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen verbrauchen bei der Titration 18–20 ccm *n*/₁₀ Säure.

Lävoglucosan aus β -1-Azido- α -glucose: 1.32 g krist. β -1-Azido- α -glucose^{1b)} werden in 100 ccm Wasser gelöst, ebenso werden 30 g Amberlit IRA 400 (Korngröße ca. 1 mm) mit Wasser aufgeschlämmt. Beide Flüssigkeiten werden auf dem Dampfbade erhitzt, dann zusammengegeben und weiterhin 20 Min. unter Rühren erhitzt. Nunmehr wird durch eine Glasfritte abgesaugt und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert sofort. Ausb. 0.87 g (83 % d. Th.). Umkristallisiert aus Äthanol: Schmp. u. Misch-Schmp. 180°.

Lävoglucosan aus β -1-Fluor- α -glucose: 0.58 g β -1-Fluor- α -glucose werden mit 50 g Austauscher in 50 ccm Wasser gegeben und unter Umrühren 5 Min. bei Zimmertemperatur gehalten. Dann wird innerhalb von 10 Min. auf 90° gebracht. Es wird

²⁾ E. M. Montgomery, N. K. Richtmyer u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 65, 3 [1943].

heiß abgesaugt und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert vollständig; er wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 180°; Ausb. 72% d. Theorie.

$[\alpha]_D^{20} : -66.0^\circ$ (Wasser, $c = 1.8$)

Lävoglucosan aus β -Phenyl- α -glucosid: 100 g Austauscher in 200 ccm Wasser werden auf dem Dampfbade auf 95° erhitzt, 2 g β -Phenyl- α -glucosid (in wenig Wasser angeschlämmt) eingetragen und weiterhin 6 Stdn. erhitzt. Nach dem Absaugen und Eindampfen der Lösung wird ein Sirup erhalten. Dieser wird mit Pyridin-Acetanhydrid wie üblich acetyliert. Aus dem Acetylierungsprodukte werden beim Umlösen aus Alkohol 0.25 g Lävoglucosan-triacetat (8% d.Th.) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 110°.

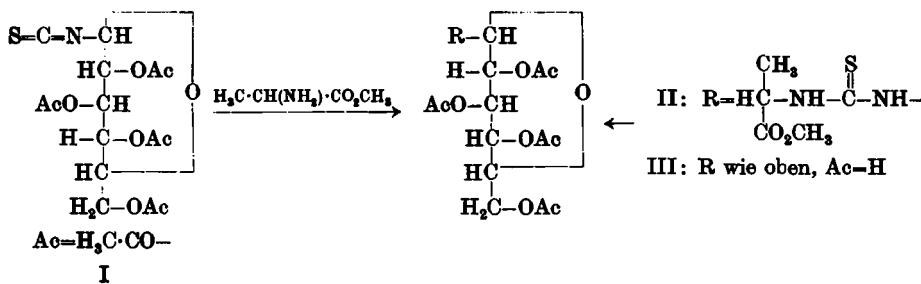
$[\alpha]_D^{20} : -45.7^\circ$ (Äthanol, $c = 0.75$)

75. Fritz Micheel und Wilhelm Brunkhorst¹⁾: Synthese von Glucosylverbindungen substituierter Thioharnstoff- und Guanidinderivate

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]
(Eingegangen am 10. Januar 1955)

Aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose-1-isothiocyanat werden mit Aminosäure-estern oder den freien Säuren Thioureido-Derivate gewonnen. Durch Verseifen der Acetylgruppen erhält man die entsprechenden Derivate der freien Glucose. Es werden so Glucose-derivate des D,L-Alanins, L-Tyrosins, der L-Glutaminsäure, *p*-Aminobenzoësäure und *p*-Amino-salicylsäure dargestellt. Aus diesen Thioureido-Verbindungen können *S*-Alkyläther der *iso*-Form gewonnen werden. Diese konnten aber nicht mit Aminen zu Guanidinderivaten umgesetzt werden. Stellt man aus ihnen jedoch durch Entschwefeln Carbo-diimide her, so reagieren diese mit Aminogruppen von Aminosäuren oder Aminen unter Bildung von Guanidinderivaten.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde die Umsetzung von Tetraacetyl-D-glucose-1-cyanat mit Proteinen beschrieben, die zu Glucose-ureido-Derivaten führt. Wir berichten im folgenden über die Synthese von Thioharnstoff- und Guanidinderivaten, die aus 2.3.4.6-Tetraacetyl- β -D-glucose-1-isothiocyanat (I) mit den Estern verschiedener aliphatischer und aromatischer Aminosäuren erhalten werden (II). Aus diesen werden durch Verseifung der Acetylgruppen die betreffenden Glucosyl-thioureido-Verbindungen (III) gewonnen.



¹⁾ Dissertation. W. Brunkhorst, Münster 1954.

²⁾ F. Micheel u. K. Schmidt, Makromolekulare Chem. 3, 210 [1949].