

FRITZ MICHEEL und HEINZ KÖCHLING

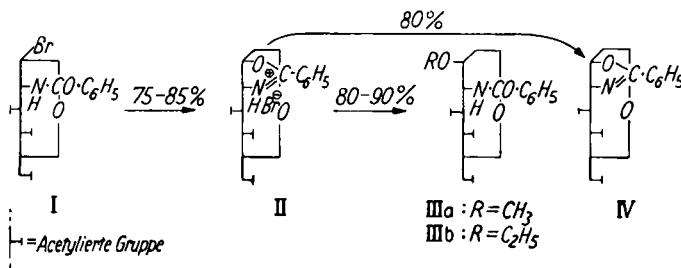
Über die Reaktionen des α -Glucosamins, VI)DIE BILDUNG VON GLYKOSIDEN DES α -GLUCOSAMINS
AUS EINEM OXAZOLIN-DERIVAT

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

(Eingegangen am 23. April 1957)

Für das Oxazolinderivat¹⁾ II wird ein verbessertes Darstellungsverfahren angegeben. II läßt sich mit Alkoholen leicht in hoher Ausbeute in die β -Glykoside III überführen. Mit Pyridin erhält man die freie Oxazolinbase IV.

In der I. Mitteilung²⁾ wurde die Bildung von Glykosiden aus der vermeintlichen Acetobromverbindung des α -Glucosamins³⁾ auf die intermediäre Bildung eines Oxazolinderivates zurückgeführt. Ein solches Oxazolinderivat (II) wurde inzwischen in reiner krist. Form aus dem unbeständigen 1-Brom-3,4,6-triacetyl-*N*-benzoyl- α -glucosamin (I) dargestellt¹⁾. Seine Gewinnung ließ sich wesentlich verbessern (Ausb. 75%–85% d. Th.). Das mit Eisessig-Bromwasserstoff erhaltene Rohprodukt wird nicht, wie früher angegeben, durch Ausschütteln seiner Chloroformlösung mit wäbr. Hydrogencarbonatlösung von den Säuren befreit, sondern man dampft Eisessig und Bromwasserstoff i. Vak. über Kaliumhydroxyd ab. Hierdurch wird die durch Wasser und Säure katalysierte Umlagerung des Oxazolinderivates in das α -1-Benzoyl-3,4,6-triacetyl- α -glucosamin-hydrobromid weitgehend ausgeschaltet. Man erhält aus dem so erhaltenen Rohprodukt beim Verreiben mit Äther unmittelbar ein kristallines Oxazolinderivat. Es setzt sich, wie erwartet wurde, in hoher Ausbeute mit Alkoholen zu den betreffenden β -Glykosiden III um.



Die Leichtigkeit und die hohen Ausbeuten, mit denen sich das Oxazolinderivat und daraus mit Alkoholen fast momentan die Glykoside bilden, läßt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Glykosidbildung aus der primär auftretenden Acetobromverbindung im schwach sauren Milieu im wesentlichen auf diesem Wege erfolgt.

1) IV. Mitteil.: F. MICHEEL, F.-P. VAN DE KAMP und H. PETERSEN, Chem. Ber. 90, 521 [1957].

2) F. MICHEEL, F.-P. VAN DE KAMP und H. WULFF, Chem. Ber. 88, 2011 [1955].

3) R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR, Chem. Ber. 86, 1331 [1953]; 87, 384 [1954]; A. BERTHO und E. KOZIOLLEK, Chem. Ber. 87, 934 [1954].

Inwieweit dies aus den Acetochlorverbindungen bei Gegenwart von Silbercarbonat geschieht³⁾, kann noch nicht gesagt werden, weil es bisher nicht gelang, aus diesen ein Oxazolinderivat herzustellen⁴⁾. Löst man II in Pyridin und entfernt das gebildete Pyridin-hydrobromid mit Petroläther, so gewinnt man das freie Oxazolin IV ebenfalls in kristalliner Form. Mit HBr in Eisessig wird das Hydrobromid II zurück erhalten.

Wir sind der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für das IR-Spektralphotometer Perkin-Elmer 21 zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Phenyl-4,5-(3,4,6-triacetyl-D-glucopyrano)-Δ²-oxazolin-hydrobromid (II) (wesentlich verbesserte Vorschrift): 5 g völlig trockenes *N-Benzoyl-1,3,4,6-tetraacetyl-D-glucosamin* werden mit 20 ccm Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) versetzt und 1 Stde. unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur belassen. Dann wird die erhaltene Lösung i. Vak. über Kaliumhydroxyd vom Bromwasserstoff und der Hauptmenge der Essigsäure befreit. Der noch Essigsäure enthaltende Sirup wird mit Äther verrieben und allmählich insgesamt 250 ccm absol. Äther zugegeben. Das Kristallisat wird abgesaugt, mit Äther gut ausgewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 75–85% d. Th.; Schmp. 110° (Zers.). $[\alpha]_D^{24} = +37.3^\circ$ (Pyridin-Wasser 1:1, $c = 1.1$). Analysen wie früher¹⁾ beschrieben.

β-Methyl-N-benzoyl-3,4,6-triacetyl-D-glucosaminid (IIIa): 500 mg II werden in 10 ccm kaltem *Methanol* gelöst. Der *pH*-Wert der Lösung fällt in wenigen Augenblicken von 6.8 auf 3.5, und IIIa kristallisiert aus. Dies wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. ca. 80% d. Th. an reiner Substanz. Schmp. 222°. $[\alpha]_D^{24} = +29.6^\circ$ (Chlf., $c = 1.05$). Der Stoff ist identisch mit einem auf anderem Wege erhaltenen¹⁾.

β-Äthyl-N-benzoyl-3,4,6-triacetyl-D-glucosaminid (IIIb): 500 mg II werden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst und dabei gelinde angewärmt. Der *pH*-Wert geht dabei von 6.8 auf 3.5 zurück; beim Abkühlen kristallisiert IIIb aus. Umkristallisiert wird aus absol. Äthanol; Ausb. 80–90% d. Th.; Schmp. 223°. $[\alpha]_D^{28} = +20.0^\circ$ (Chlf., $c = 0.98$).

$C_{21}H_{27}O_9N$ (437.4) Ber. C 57.66 H 6.22 N 3.20 Gef. C 57.35 H 6.22 N 3.39

Die Infrarotspektren von IIIa und IIIb zeigen nur ganz geringfügige Unterschiede (CH_3 - und C_2H_5 -). Sie sind identisch mit dem früher für das Methylderivat¹⁾ ermittelten.

2-Phenyl-4,5-, 3,4,6-triacetyl-D-glucopyrano-Δ²-oxazolin (IV): 1 g II wird in 10 ccm absol. Pyridin gelöst und 10 ccm niedrigsiedender Petroläther zugegeben. Das auskristallisierende Pyridin-hydrobromid wird abgesaugt. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne gedampft, der Rückstand in Äther gelöst und die Lösung nochmals i. Vak. eingedampft. Nunmehr kristallisiert der Rückstand beim Verreiben mit Petroläther. Er wird aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 700 mg (85% d. Th.). Schmp. 56°. $[\alpha]_D^{23} = +44.7^\circ$ (Pyridin-Wasser 1:1). Die molekulare Drehung $[M]_D^{23} = +17500$ ist gleich der des Hydrobromids $[M]_D^{24} = +17500$.

$C_{19}H_{21}O_8N$ (391.4) Ber. C 58.31 H 5.41 N 3.58 Gef. C 57.75 H 5.45 N 3.54

Löst man die Base in Eisessig-Bromwasserstoff und dampft i. Vak. ab, so erhält man das Salz II zurück.

⁴⁾ *Anm. b. d. Korr.*: Auch das freie Oxazolin (IV) lässt sich mit Alkoholen in guter Ausbeute in die Glykoside überführen.