

Beim Fällen mit einer wäßr. Lösung von AuBr_3 und kurzen Trocknen wurde ein *Dihydrat* vom gleichen Schmp. erhalten, das aber das Kristallwasser bei 60° i. Hochvak. bereits wieder abgab (ber. für $2\text{H}_2\text{O}$ 5.65, gef. 5.50% Abnahme).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HAuBr}_4$ (600.8)	Ber. C 10.00	H 1.68	Au 32.79
	Gef. C 10.25, 10.31	H 1.95, 2.03	Au 32.38, 32.80

Für ein Hydrat berechnet sich C 9.70, H 1.94 und Au 31.85.

2. Aus 2-Methoxy-piperidin-hydrobromid: Die Lösung von 0.196 g (1 mMol) *IIIB* (Schmp. 108°) in 1 ccm wäßriger 1 n HBr wurde mit 5 ccm einer 10-proz. wäßrigen AuBr_3 -Lösung versetzt. Dabei schieden sich 0.506 g (84% d. Th.) feinkristallines rotbraunes Tetrabromoaurat vom Schmp. 205–207° (Zers.; Sintern ab 185°) aus. Nach dem Umkristallisieren der sich in heißer 0.1- und 1 n HBr, heißem Wasser und Eisessig zersetzen Substanz aus 15 ccm siedender 48-proz. HBr lag der Schmp. der dunkelbraunen, schräg abgeschnittenen Stäbchen konstant bei 207–209° (Zers.; Mischprobe).

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer Modell 21 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen (NaCl-Prisma). Es wurde Chloroform (p.a.) der Fa. Merck verwandt, das über eine Al_2O_3 -Säule¹³⁾ vom Alkohol befreit wurde.

¹³⁾ G. WOHLLEBEN, Angew. Chem. 68, 752 [1956].

BURCKHARDT HELFERICH und FRITZ ECKSTEIN

Glykosidsynthesen aus 1-Mesityl-aldosen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

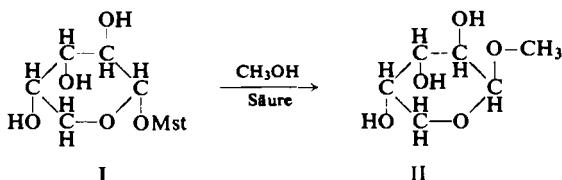
(Eingegangen am 14. Mai 1960)

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Treibs, Leipzig, zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird die Synthese von Methyl- β (*cis*)-L-arabopyranosid und von Methyl-ribopyranosiden beschrieben.

Die vor einiger Zeit aufgefundene Umsetzung von 1-[2,4,6-Trimethyl-benzoyl]- β -D-glucose in recht glatter Reaktion zu α -D-Glucosiden²⁾ ist im folgenden auf L-Arabinose und auf D-Ribose übertragen.

Die Darstellung der 1-Mesityl- α (*trans*)-L-arabopyranose (I) gelang ohne Schwierigkeiten durch Kondensation der β -Acetobrom-L-arabinose mit dem Silbersalz der



Mst = Mesityl- (= 2,4,6-Trimethyl-benzoyl-)

¹⁾ Nähere Angaben Dissertation. F. ECKSTEIN, Univ. Bonn 1960.

²⁾ B. HELFERICH und D. V. KASHELIKAR, Chem. Ber. 90, 2094 [1957].

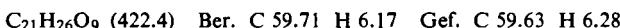
Mesitylencarbonsäure und durch vorsichtiges Entacetylieren der zunächst entstehenden 2.3.4-Triacetylverbindung. Wie bei der 1-Mesitoyl- β -D-glucopyranose²⁾ setzt sich auch I in Methanol bei Gegenwart von katalysierenden Säuren, p-Toluol- oder Methansulfinsäure, schon bei Raumtemperatur recht glatt und vollständig zu dem Methyl- β (*cis*)-L-arabopyranosid (II) um, also unter Waldenscher Umkehrung am C-Atom 1.

Für die β -Acetobrom-D-ribose³⁾ wurde eine neue und zuverlässigere Methode der Darstellung aus Tetraacetyl- β -D-ribopyranose⁴⁾ in Benzol mit Bromwasserstoff angewandt. Die Umsetzung mit dem Silbersalz der Mesitylencarbonsäure lieferte auch in diesem Fall glatt — ohne Waldensche Umkehrung⁵⁾ — nach vorsichtiger Entacetylierung die 1-Mesitoyl- β (*trans*)-D-ribopyranose. Ihre Umsetzung mit Methanol und Methansulfinsäure verläuft aber nicht so glatt wie bei den entsprechenden Derivaten der D-Glucose und der L-Arabinose. Es entsteht zwar auch in erheblicher Menge das Methyl- α (*cis*)-D-ribopyranosid, daneben aber auch die anomere β (*trans*)-Verbindung. Der Nachweis — und damit die Trennungsmöglichkeit — wurde chromatographisch erbracht.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sind wir für Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

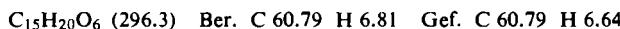
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Mesitoyl-2.3.4-triacetyl- α -L-arabopyranose: 20.34 g *Triacetyl- β -brom-L-arabopyranose*⁶⁾ (0.06 Mol) werden mit 18 g *Silbersalz der Mesitylen-carbonsäure-(2)* (0.066 Mol) in 200 ccm absol. Benzol 12 Stdn. in einer dunklen Flasche geschüttelt. Die dann bromfreie Lösung wird über Kieselgur abgesaugt und i. Vak. zur Trockne verdampft. Der bräunliche, sirupöse Rückstand wird durch Lösen in 60 ccm Äthanol, Klären der Lösung mit Kohle und Abkühlen kristallin erhalten. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 50 ccm Äthanol beträgt die Ausb. 18 g (71% d. Th.), Schmp. 129–130°. $[\alpha]_D^{23}$: +21.6° (in Chloroform, $c = 1.5$).



Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylglykoside.

1-Mesitoyl- α -L-arabopyranose (I): 4.2 g der *Triacetylverbindung* (0.01 Mol) werden in 40 ccm $n/100$ Natriummethylatlösung 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach den ersten Minuten geht die Substanz in Lösung. Nach Zugabe von 2 Tropfen Eisessig wird die Lösung i. Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 30 ccm Essigester ausgekocht. Die Lösung scheidet nach dem Abkühlen das freie 1-Mesitoylderivat in feinen Nadeln vom Schmp. 158–159° ab. Ausb. (mit Aufarbeiten der Mutterlauge) 1.84 g (62% d. Th.). $[\alpha]_D^{23}$: +20.7° (in Methanol, $c = 1.1$).



Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, heißem Essigester, heißem Wasser, so gut wie unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Aceton und Chloroform.

*Acetobrom- β -D-ribopyranose*³⁾: In eine Lösung von 3.20 g *Tetraacetyl- β -D-ribopyranose*⁴⁾ (0.01 Mol) in 25 ccm absol. Benzol wird unter Eiskühlung 1 Stde. lang trockenes HBr eingeleitet⁷⁾. Nach etwa 12stdg. Aufbewahren bei ca. 0° wird die Lösung unter sorgfältigem Aus-

³⁾ P. A. LEVENE und R. ST. TIPSON, J. biol. Chemistry **92**, 109 [1931]; H. ZINNER, Chem. Ber. **83**, 153 [1950].

⁴⁾ P. A. LEVENE und R. ST. TIPSON, I. c.³⁾; H. ZINNER, Chem. Ber. **86**, 819 [1953].

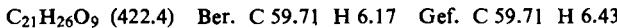
⁵⁾ P. A. LEVENE und H. SOBOTKA, J. biol. Chemistry **65**, 463 [1925].

⁶⁾ M. BARCZAI-MARTOS und F. KÖRÖSY, Nature [London] **165**, 369 [1950].

⁷⁾ A. GOTTSCHLICH, Dissertat. Univ. Bonn 1953.

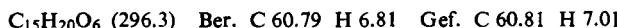
schluß von Wasser i. Vak. bei Raumtemperatur zur Trockne verdampft. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben, u. U. nach Zusatz einiger Tropfen Petroläther. Ausb. an Rohprodukt (Schmp. 89–90°³⁾) 2.75 g (78% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther ist die Substanz rein.

1-Mesitoyl-2,3,4-triacetyl-β-D-ribopyranose: Die Umsetzung der *Acetobrom-ribose* mit dem *Silbersalz der Mesitylen-carbonsäure-(2)* wird ebenso wie bei der Acetobromarabinose durchgeführt. Ausb. an der aus Äthanol umkrist. Substanz etwa 60% d. Th. Schmp. 121–123°. $[\alpha]_D^{23}$: –56.2° (in Chloroform, $c = 1.0$).



Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylglykoside.

1-Mesitoyl-β-D-ribopyranose: Zur Entacetylierung werden 4.2 g der *Triacetylverbindung* (0.01 Mol) in 40 ccm $n/100$ Natriummethylatlösung 1 Stde. lang bei Raumtemperatur geführt, dann wird zu der klaren Lösung die (durch Titration der Methylatlösung) berechnete Menge $n/100$ H_2SO_4 zugesetzt — es darf keinesfalls freie Schwefelsäure vorhanden sein — und i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 5 ccm absol. Alkohol aufgenommen, und es werden ca. 25 ccm Äther und dann Petroläther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Abkühlen kristallisiert die freie *1-Mesitoyl-β-D-ribose* in kleinen Nadelchen aus. Ausb. nach weiterem, portionsweisem Zufügen von Petroläther 1.93 g (65% d. Th.). Schmp. 113–118°. $[\alpha]_D^{23}$: –71.5° (in Methanol, $c = 1.0$).



Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, heißem Wasser, sehr schwer bis unlöslich in den meisten anderen organischen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

*Methyl-β-L-arabopyranosid*⁸⁾ (II): Eine Lösung von 0.50 g I und 0.250 g kristallwasserhaltiger *p-Toluolsulfonsäure* oder besser wasserfreier *Methansulfonsäure* in 25 ccm absol. Methanol wird bei Raumtemperatur aufbewahrt. Verlauf der Drehung:

nach 4 Min.	2 Stdn.	10 Min.	6 Stdn.	25 Min.	7 Stdn.	30 Min.	9 Stdn.	45 Min.
+0.49°		+1.74°		+2.37°		+2.43°		+2.44°

Damit ist die Drehung des reinen *Methyl-α-D-arabopyranosids* nahezu erreicht. In vier Tropfen der durch eine Säule von Amberlite MB 2 (15 × 450 mm) filtrierten und auf etwa 10 ccm eingedampften Lösung ließ sich papierchromatographisch^{*)} nur die β-Verbindung, nicht die α-Verbindung nachweisen. Durch Eindampfen zur Trockne und Kristallisieren aus 5 ccm absol. Methanol ließen sich 0.195 g (70% d. Th.) an reinem *Methyl-β-L-arabopyranosid* isolieren. Schmp. 168.5–169.5°. $[\alpha]_D^{23}$: +246° (in Wasser, $c = 1.0$)⁹⁾.

Methyl-α-D-ribopyranosid und Methyl-β-D-ribopyranosid: Eine Lösung von 1.00 g *1-Mesitoyl-β-D-ribopyranose* und 0.17 ccm wasserfreier *Methansulfonsäure* in 50 ccm absol. Methanol wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt, bis, nach 22 Stdn., die Enddrehung von $[\alpha]_D^{23}$: +0.78° erreicht war. Diese ist von dem für reines *Methyl-α-D-ribopyranosid* berechneten Wert¹⁰⁾ — +1.14° — erheblich entfernt. Filtrieren durch Amberlite MB 2 (15 × 450 mm-Säule) und Eindampfen zur Trockne ergab einen nicht kristallisierenden Sirup. Die papierchromatographische Untersuchung wie bei II ergab ein Gemisch von viel α- und weniger β-Verbindung. Das Gemisch war frei von Substanzen, die direkt Fehlingsche Lösung reduzieren.

^{*)} Papier: Machery & Nagel Nr. 261, Laufzeit 12 Stdn., Lösungsmittel: n-Butanol/Äther/Wasser (10:3:6), Entwickler NaJO_4 -Benzidin⁹⁾, aber die NaJO_4 -auf das 20fache, die Benzidin-Lösung auf das 10fache der dort⁹⁾ angegebenen Konzentration verdünnt.

⁸⁾ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2400 [1893].

⁹⁾ J. A. CIFONELLI und F. SMITH, Analytic. Chem. **26**, 1132 [1954].

¹⁰⁾ G. R. BARKER und D. C. C. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2151.