

BURCKHARDT HELFERICH und MANFRED FELDHOFF¹⁾

Zur Glucosidsynthese aus 1-Acyl-glucosen²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 30. Juli 1960)

Die Darstellung einiger acylierter und methylierter 1-Acyl- α -D-glucosen wird beschrieben. Ihre Umsetzung in Methanol und Methansulfonsäure zu Methylglucosiden wird untersucht und dabei auch die Rolle der Anomerisierung und der Umglicosidifizierung berücksichtigt.

In einer vorangegangenen Arbeit²⁾ beschrieben wir die Glucosidbildung aus acylierten 1-Acyl- β -D-glucosen. Wir konnten dort zeigen, daß unter den Bedingungen der Reaktion (Methansulfonsäure in Methanol) die Acetylreste an den Kohlenstoffatomen 2, 3, 4 und 6 abgespalten werden. Abgesehen von dem langsameren Verlauf der Reaktion (was eine stärkere Anomerisierung zur Folge hat), bedingt die nacheinander erfolgende Abspaltung der Acetylreste noch weitere Komplikationen, welche die Ausbeute an α -Glucosid gegenüber der Verwendung von freier 1-Acyl-glucose³⁾ beeinträchtigen. Auch die Benzoylierung der 2-, 3-, 4- und 6-ständigen Hydroxylgruppen brachte keine volle Klarheit über die Frage, ob einzelne freie Hydroxyle in der 1-Mesitoyl- β -D-glucopyranose für die Umsetzung zum α -Glucosid notwendig sind.

Die vorliegende Arbeit bringt eine wesentliche Ergänzung zu dieser Frage, vor allem durch Verwendung von 1-Acyl-glucopyranosen, die an den Hydroxylen in Stellung 2, 3, 4 und 6 ganz oder teilweise durch Methyl veräthert sind (Methylglucosen).

Im Versuchsteil wird die Darstellung folgender 1-Acyl-glucose-Derivate beschrieben: 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetyl- α -D-glucose⁴⁾ (nach einer etwas verbesserten Methode); 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetramethyl- β -D-glucose; 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetramethyl- α -D-glucose und 1-Mesitoyl-2,3,4-trimethyl-6-acetyl- β -D-glucose.

Da bei dem Verlauf der Reaktion von acylierten (und methylierten) 1-Acyl-glucosen zu Glucosiden die Anomerisierung der zunächst entstehenden Glucoside eine mehr oder weniger große Rolle spielt, wurde diese Anomerisierung am Beispiel des α - und des β -Methyl-D-glucopyranosids unter den Reaktionsbedingungen der geplanten Glucosidsynthese näher untersucht⁵⁾. Das Methyl- β -D-glucopyranosid geht bei 50° in Methanol mit Methansulfonsäure im Verlauf von 168 Stdn. in ein Gemisch von etwa 70% α - und etwa 30% β -D-Glucopyranosid über. Das fast gleiche Verhältnis stellt sich beim Einsatz von Methyl- α -D-glucopyranosid nach 119 Stdn. ein. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist stark von der Temperatur (und naturgemäß auch von der Menge des Katalysators) abhängig. Die Anomerisierung spielt bei der Glucosidbildung meist eine umso größere Rolle, je schneller die Reaktion verläuft.

1) Näheres siehe Dissertation. M. FELDHOFF, Univ. Bonn 1960.

2) B. HELFERICH, W. PIEL und F. ECKSTEIN, Chem. Ber. 94, 491 [1961], vorstehend.

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

4) E. FISCHER und M. BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 846 [1919].

5) P. A. LEVENE, A. L. RAYMOND und R. T. DILLON, J. biol. Chemistry 95, 699 [1932].

Auch die Anomerisierung des 2.3.4.6-Tetraacetyl-methyl- α -D-glucosids in Methanol mit Methansulfinsäure führt unter Abspaltung der Acetylreste zu dem gleichen Verhältnis zwischen α - und β -Verbindung. Die Behandlung von 2.3.4.6-Tetramethyl-methyl- β -D-glucosid ergibt in Methanol mit Methansulfinsäure ein Verhältnis von etwa 80% Methyl- α - und von etwa 20% Methyl- β -tetramethyl-D-glucosid.

Bei der Umsetzung von Allyl- α -D-glucopyranosid^{3,6)} in Methanol mit Methansulfinsäure entstehen — in einem Verhältnis von wiederum etwa 70% zu 30% — α - und β -Methyl-D-glucopyranosid (nach 155 Std.). Das gleiche Resultat erreicht man bei Einsatz des Allyl- β -D-glucopyranosids, allerdings erst nach einer sehr viel längeren Zeit (720 Std.).

In einem indifferenten Lösungsmittel (Dioxan) bleiben sowohl das α - wie das β -Methyl-D-glucopyranosid nach Zusatz von Methansulfinsäure auch bei 50° unverändert.

Beides spricht dafür, daß die Anomerisierung keine intramolekulare Umlagerung ist, sondern daß dabei ein Zwischenprodukt — etwa das Glucosyl-Kation anzunehmen ist.

Wir haben uns durch glatte Titration in der Kälte davon überzeugt, daß die Methansulfinsäure unter den Reaktionsbedingungen der Glucosidsynthese — auch bei 50° — in Methanol nicht verestert wird, also als saurer Katalysator erhalten bleibt. Andererseits bleibt auch der Methansulfinsäure-methylester in Methanol nach Zusatz von Methansulfinsäure unter den Versuchsbedingungen praktisch unverändert. Er wird bei der Titration erst durch Kochen verseift.

Die Glucosidbildung aus 1-Acyl-2.3.4.6-tetraacetyl-D-glucosen führt bei genügend langer Einwirkung von Methanol/Methansulfinsäure und bei genügend hoher Temperatur (30 und 50°) unter Abspaltung der Acetylgruppen stets zu demselben Gemisch von rund 30% Methyl- β -D-glucosid und 70% der α -Verbindung. Primär erfolgt dabei Waldensche Umkehr am C-Atom 1. Denn bei Verwendung von 1-Acetyl-tetraacetyl- β -glucosen läßt sich das α -Glucosid in reichlicher Menge isolieren. Dabei ist es einerlei, ob als 1-Acyl die Mesitoyl-, die Benzoyl- oder die Acetylgruppe im Ausgangsmaterial vorliegt. Die Drehung der Lösung von 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- α -D-glucose in Methanol mit Methansulfinsäure dagegen durchläuft ein Minimum, bei dem bis über 90% des β -Glucosids vorliegen. Es lassen sich fast 50% davon rein isolieren. Der weitere Verlauf der Drehung führt dann zu demselben Anomerengleichgewicht (70% α - und 30% β -Verbindung) wie bei Einsatz der 1-Acyl-tetraacetyl- β -Verbindungen.

Der Vorteil der Verwendung der freien 1-Mesitoyl- β -D-glucose zur Gewinnung von α -D-Glucosiden liegt darin, daß die Reaktion (unter Umständen auch schon bei Raumtemperatur) schneller geht als bei den Tetraacetyl-derivaten und daher die Anomerisierung, die höhere Temperatur erfordert, eine wesentlich geringere Rolle spielt. Außerdem wird die Mesitoylsäure als solche abgespalten, da sie von Methanol mit Methansulfinsäure nicht verestert wird, ist also meist leichter aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen als die Methylester, die aus 1-Acetyl- oder 1-Benzoyl-Verbindungen entstehen.

⁶⁾ C. B. PURVES und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1170 [1937]; W. W. PIGMAN, ebenda **73**, 4994 [1951].

1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- β -D-glucose ergab in Methanol mit Methansulfinsäure (bei 50°) zunächst Tetramethyl-methyl- α -D-glucosid. Die Drehung durchläuft hier ein Maximum; arbeitet man bei diesem auf, so ist fast nur die α -Verbindung nachzuweisen.

Daß überhaupt ein Austausch der 1-Benzoylgruppe gegen die Methylgruppe (unter Waldenscher Umkehr) erfolgt, war unerwartet, denn die 1-Acyl-2.3.4.6-tetraacetyl-Verbindung reagiert mit Methanol und Methansulfinsäure überhaupt nicht²⁾. Es liegt dies wohl an der sehr viel größeren Raumerfüllung der Benzoyl- gegenüber der Methylgruppe. Jedenfalls aber zeigt dieser Versuch eindeutig, daß die Überführung von 1-Acyl-D-glucosen in die anomeren Glucoside keines der freien Hydroxyle in Stellung 2, 3, 4 oder 6 unbedingt benötigt.

Ist das 6-Hydroxyl acetyliert wie in der 1-Mesitoyl-2.3.4-trimethyl-6-acetyl- β -D-glucose, so entsteht in Methanol und Methansulfinsäure unter Abspaltung des 6-Acetys ein Gemisch von 2.3.4-Trimethyl-methyl- α -D-glucosid und der β -Verbindung.

Die Drehung der 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- α -D-glucose verändert sich in Methanol mit Methansulfinsäure bei 50° im Verlauf von 175 Std. nicht, steht also im Gegensatz zu der β -Verbindung!

Zusammenfassend ergeben sich aus den bisherigen Arbeiten, vor allem dieser und der letzten²⁾, für die Umsetzung von 1-Acyl-D-glucosen sowie ihren Acyl- und Methyl-derivaten folgende Befunde:

Die in Methanol (wie überhaupt in Alkoholen) mit Methansulfinsäure als Katalysator stattfindende Umwandlung in Glucoside erfolgt primär unter Waldenscher Umkehr am C-Atom 1.

Eine sterisch gehinderte Säure, wie z. B. Mesitoysäure, ist nicht nötig. Jedoch bietet die Verwendung von 1-Acyl-glucosen mit freien 2-, 3-, 4- und 6-ständigen Hydroxylgruppen (soweit sie sich herstellen lassen) den Vorteil, daß die Umsetzung schon bei Raumtemperatur genügend schnell erfolgt und daher die Anomerisierung keine oder nur eine kleine Rolle spielt.

Freie Hydroxylgruppen an den C-Atomen 2, 3, 4 oder 6 sind, soweit die Reaktion überhaupt erfolgt, nicht unbedingt erforderlich. Doch geht die Reaktion (in der Regel) schneller, wenn einzelne oder alle dieser Hydroxylgruppen unbesetzt sind. Acetylreste an diesen Hydroxylgruppen werden während der Reaktion abgespalten, Benzoylreste bleiben erhalten.

Eine Anomerisierung während oder nach der Reaktion tritt um so mehr in Erscheinung, je höher die Temperatur ist.

Die Reaktion bleibt praktisch auch bei 50° aus, wenn die Hydroxylgruppen in Stellung 2, 3 und 6 oder 2, 3 und 4 oder 2, 3, 4 und 6 benzoyliert sind²⁾, ebenso bei der 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- α -D-glucose. Bei der 1-Mesitoyl-2.3-dibenzoyl- β -D-glucose tritt die Glucosidbildung zwar ein, aber — soweit es sich um das isolierbare Produkt handelt — ohne Waldensche Umkehr. Die Benzoylgruppen in Stellung 2 (und 3?) hindern wohl wegen ihrer großen Raumerfüllung.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und vor allem dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung von *1-Acyl-D-glucose-Derivaten*

*1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- α -D-glucose*⁴⁾: 8 g *1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucose*⁷⁾ werden, mit 2 g frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ innig vermischt, im geschlossenen Gefäß 18 Stdn. auf 100° erhitzt. Die entstandene dunkle Schmelze wird mit 50 ccm heißem Alkohol ausgelaugt, die mit Kohle geklärte Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und im Kühlschrank der Kristallisation überlassen. Die Mutterlauge wird erneut mit Wasser bis zur Trübung versetzt, es werden wiederum die entstandenen Kristalle abgesaugt und dies mit der Mutterlauge nochmals wiederholt. Die drei Niederschläge (5 g) werden nach dem Trocknen über $CaCl_2$ gemeinsam bei -10 bis -15° mit der 5fachen Gewichtsmenge absoluten Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Sirup kristallisiert im Lauf einiger Stunden. Ausb. 3.4 g eines Rohproduktes, das nach der Drehung schon etwa 90% der α -Verbindung enthält. Es wird mit der 8fachen Gewichtsmenge Tetrachlorkohlenstoff bei 0° ausgelaugt. Der ungelöste Rückstand wird aus Essigester durch Versetzen mit Petroläther (30-50°) umkristallisiert und, wenn nötig, das Umkristallisieren nochmals wiederholt. Ausb. 1.8 g. Schmp. 58°, $[\alpha]_D^{20}$: +112.8° (in Chlf., c = 0.7). Aus der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung können durch Eindampfen und Umkristallisieren weitere 0.5 g gewonnen werden. Gesamtausb. 2.3 g (28.8% d. Th.).

1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- β -D-glucose: Eine Lösung von 10 g *1-Brom-2.3.4.6-tetramethyl- α -D-glucose*⁸⁾ in 40 ccm Chloroform/Acetonitril (1:1) wird durch 2stdg. Schütteln mit 7.2 g *Silberbenzoat* umgesetzt, die ungelösten Silbersalze werden abfiltriert und mit Chloroform nachgewaschen; die vereinigten Filtrate werden i. Vak. zur Trockne eingedampft. Beim Aufnehmen mit Chloroform bleibt der Rest der Silbersalze zurück. Das Filtrat wird nach Klären mit Kohle i. Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 147-158°/0.1-0.2 Torr destilliert (7.8 g Destillat) und aus wenig Petroläther (Sdp. 30-50°) oder aus Alkohol/Wasser kristallisiert erhalten. Ausb. 3.0 g (26% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: -27.55° (in Chlf., c = 0.9). Schmp. 71.5-73.5°.

$C_{17}H_{24}O_7$ (340.4) Ber. C 59.99 H 7.11 O 32.91 Gef. C 60.21 H 7.15 O 33.00

Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Äther, Aceton, Essigester und Chloroform, mäßig in Alkohol und heißem Petroläther, unlöslich in Wasser.

1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- α -D-glucose: 1 g *1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucose* wird in 20 ccm absolutem Chloroform mit 0.7 g wasserfreiem $SnCl_4$ 5 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit rückfließend gekocht. Die abgekühlte dunkle Lösung wird zweimal mit Eiswasser, einmal mit verd. Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit $CaCl_2$ und Kohle 2 Stdn. geschüttelt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt ein schwach gelblicher Sirup. Ausb. 0.52 g (52% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: +123.3° (in Chlf., c = 0.6). Benzoyl ber. 30.88, gef. 29.52 (durch Kochen mit $n/10$ NaOH und Zurücktitrieren der durch die abgespaltene Benzoesäure nicht verbrauchten NaOH).

1-Brom-2.3.4.6-trimethyl-6-acetyl- α -D-glucose: Der Mischung von 15 ccm *Acetanhydrid* mit 2 Tropfen $HClO_4$ setzt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Rühren 8 g 2.3.4-*Trimethyl-D-glucose*⁹⁾ zu, erwärmt das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf 30°, kühlt ab und läßt bei 10-15° ein Gemisch von 15.5 g PBr_3 mit 12 ccm Eisessig langsam eintropfen. Nach 2stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird mit 40 ccm Chloroform vermischt, die

⁷⁾ G. ZEMPLÉN und E. D. LASZLO, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 923 [1915].

⁸⁾ H. BREDERECK und E. HAMBSCH, Chem. Ber. **87**, 42 [1954].

⁹⁾ J. C. IRVINE und J. W. H. OLDHAM, J. chem. Soc. [London] **119**, 1755 [1921].

Chloroformlösung möglichst kalt abgelassen, je 2 mal mit Eiswasser und mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgCO_3 geschüttelt und dann i. Vak. zur Trockne eingedampft. Ausb. an amorpher Substanz 8.3 g. $[\alpha]_D^{20}$: +195.5° (in Chlf., $c = 2.6$). Die Substanz muß gleich weiterverarbeitet werden.

1-Mesitoyl-2,3,4-trimethyl-6-acetyl-β-D-glucose: 8 g der frisch hergestellten *Bromtrimethyl-acetylglucose* in 50 ccm Acetonitril/Chloroform (1:1) werden mit 7.3 g *Silbermesitoat* durch 1 stdg. Schütteln umgesetzt. Eindampfen des Filtrats (einschließlich der Chloroform-Waschflüssigkeit), Aufnehmen des Rückstandes mit Chloroform, Klären der Lösung mit Kohle und erneutes Eindampfen i. Vak. liefert einen fast farblosen Sirup, der, in 20 ccm heißen Methanol gelöst, beim Abkühlen auf 0° wieder sirupös ausfällt und bei 100° i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 3.0 g (29.9% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: +27.9° (in Chlf., $c = 0.9$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (410.4) Ber. C 61.45 H 7.37 O 31.19 Gef. C 61.62 H 7.39 O 31.04

B. Anomerisierung von *Methyl-D-glucopyranosiden*⁶⁾

1.0 g *Methyl-β-D-glucosid*, gelöst in 100 ccm absol. Methanol, wurde nach Zusatz von 0.9 g wasserfreier Methansulfonsäure bei 50.0° aufbewahrt. Die Reaktion wurde polarimetrisch im 1-dm-Rohr verfolgt.

Zeit (Std.)	0	5	47	123	168
α_D^{20}	-0.34°	-0.20°	+0.60°	+0.99°	+1.08° (Enddrehung)

Die Drehung blieb dann über weitere 24 Std. unverändert. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert.

Aus der Lösung ließen sich durch Anionenaustauscher, Eindampfen und Kristallisieren aus Alkohol sowie Umkristallisieren aus Alkohol/Äther 0.4 g reines *Methyl-α-D-glucosid* isolieren, aus der Mutterlauge durch Kristallisation aus Alkohol/Petroläther 0.1 g *Methyl-β-D-glucosid*. Aus der Enddrehung errechnet sich im ursprünglichen Reaktionsgemisch ein Gehalt von etwa 70% der α -Verbindung und etwa 30% der β -Verbindung.

Bei einem gleichen Versuch bei 30.0° war die nach 3912 Std. erreichte Enddrehung +1.18°, also nur wenig von der Enddrehung bei 50° verschieden.

Setzt man statt der β -Verbindung das *Methyl-α-D-glucosid* bei 50° ein, so ist der Drehungsverlauf der folgende:

Zeit (Std.)	0	41	96	119
α_D^{20}	+1.69°	+1.41°	+1.16°	+1.15°

Auch aus dieser (Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden) Lösung ließen sich α - und β -Methyl-glucosid kristallin isolieren. Aus der Enddrehung berechnet sich ein (innerhalb der Fehlertoleranz) gleiches Verhältnis von α - zu β -Glucosid (73.8 zu 26.2%).

C. Umglucosidierung⁶⁾

Eine Lösung von 0.5 g *Allyl-α-D-glucosid*³⁾ in 50 ccm absol. *Methanol* wurde nach Zusatz von 0.3 g wasserfreier Methansulfonsäure bei 50° aufbewahrt. Drehungsverlauf:

Zeit (Std.)	0	20.5	71	96	155
α_D^{20}	+1.48°	+1.34°	+1.12°	+1.00°	+0.95° (Enddrehung)

Für reines *Methyl-α-D-glucosid* wäre die Enddrehung +1.47°. Beim Aufarbeiten läßt sich *Methyl-α-D-glucosid* isolieren. Aus der Enddrehung errechnen sich 70% des α - und 30% des β -Methyl-glucosids.

Zu der gleichen Enddrehung und damit zu dem gleichen Verhältnis von α - und β -Methyl-D-glucosid führt der Einsatz des Allyl- β -D-glucosids.

Ebenso führt der Einsatz von Methyl- α -D-glucosid in Äthanol unter sonst gleichen Bedingungen (allerdings erst nach 720 Std.) zu einem Verhältnis von 77.8% Äthyl- α -D-glucosid zu 22.2% Äthyl- β -D-glucosid. Beide Glucoside konnten als Tetraacetylverbindungen (α - in 18% d. Th. und β -Glucosid in 6.5% d. Th.) isoliert werden. Ein fast gleiches Resultat wurde in 406 Std. mit Methyl- β -D-glucosid in Äthanol erzielt.

D. Glucosidbildung aus 1-Acyl-tetraacetyl-D-glucosen

1. Aus 1-Mesitoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucose: Eine Lösung von 3.25 g 1-Mesitoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucose¹⁰⁾ in 250 ccm absol. Methanol wurde nach Zusatz von 0.8 g wasserfreier Methansulfonsäure bei 50.0° aufbewahrt. Drehungsverlauf:

Zeit (Std.)	0	1.75	3.75	22	27.5	47
α_D^{20}	+0.07°	+0.13°	+0.25°	+0.54°	+0.55°	+0.58°

Es ließen sich Methyl- α -D-glucosid und eine kleine Menge der β -Verbindung isolieren. Aus der Enddrehung errechnen sich 73% der α - und 27% der β -Verbindung. Die Reaktionen bei 30.0° und bei Raumtemperatur ergaben sehr angenähert das gleiche Endresultat, ebenso der Einsatz der 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucose und der 1-Acetyl-2.3.4.6-tetraacetyl- β -D-glucose (β -Pentaacetylglucosid).

2. Aus 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- α -D-glucose: Eine Lösung von 0.9 g 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetraacetyl- α -D-glucose in 90 ccm absol. Methanol wurde nach Zusatz von 0.45 g wasserfreier Methansulfonsäure bei 50° aufbewahrt. Drehungsverlauf:

Zeit (Std.)	0	1	2	19.5	22	92	141
α_D^{20}	+1.18°	+1.14°	+1.00°	-0.02°	+0.01°	+0.36°	+0.46°

Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich nach Erreichen der Enddrehung Methyl- α -D-glucosid und eine kleine Menge des β -Glucosids (als Tetraacetat) isolieren. Aus der Enddrehung errechnet sich auch hier ein Gehalt von rund 70% der α - und 30% der β -Verbindung.

In einem gleichen Ansatz wurde das Reaktionsgemisch bei der niedrigsten Drehung, -0.01°, aufgearbeitet. Es konnten fast 50% d. Th. β -Glucosid und eine kleine Menge (6% d. Th.) α -Verbindung isoliert werden. Aus der Drehung -0.01° errechnet sich ein Gehalt von 84% des β -Glucosids und 16% des α -Glucosids. Daß schon bei der niedrigsten Drehung die Glucosidbildung beendet war, konnte durch das Ausbleiben der Reduktion Fehlingscher Lösung bewiesen werden. Der gleiche Versuch bei 30° ergab sogar einen Gehalt von über 92% an β -Glucosid, errechnet aus der niedrigsten Drehung -0.08° (erreicht nach 49.75 Std.).

Das gleiche Resultat wird bei Raumtemperatur nach 76 Std. erreicht.

Das gleiche Resultat ergibt sich bei Verwendung der 1-Acetyl-2.3.4.6-tetraacetyl- α -D-glucose (Pentaacetyl- α -D-glucose).

E. Glucosidsynthesen aus 1-Acyl-polymethyl-D-glucosen

1. Aus 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- β -D-glucose: Eine Lösung von 0.385 g 1-Benzoyl-2.3.4.6-tetramethyl- β -D-glucose in 50 ccm absol. Methanol wurde nach Zusatz von 0.5 g wasserfreier Methansulfonsäure bei 50.0° aufbewahrt. Die Reduktion wurde polarimetrisch im 1-dm-Rohr verfolgt:

Zeit (Std.)	0	2	4.75	6	7	24	144	336
α_D^{20}	-0.32°	+0.26°	+0.65°	+0.81°	+0.87°	+0.87°	+0.83°	+0.77°

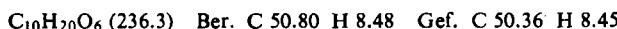
¹⁰⁾ F. MICHEEL und G. BAUM, Chem. Ber. 88, 2020 [1955].

Der Rückgang der Drehung nach 24 Stdn. ist durch die Anomerisierung zu erklären. 30 ccm der Lösung wurden nach 24 Stdn. (höchster Drehwert) mit Wasser verdünnt, mit 2 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, zur Verseifung des entstandenen Benzoesäure-methyl-esters 1 Stde. auf etwa 95° erhitzt, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und 4 mal mit je 20 ccm Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen mit Drierit i. Vak. zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende Sirup reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. $[\alpha]_D^{20}: +154^\circ$ (in Methanol, $c = 0.9$). Danach ist Tetramethyl-methyl- α -D-glucosid entstanden.

2. Aus *1-Mesitoyl-2.3.4-trimethyl-6-acetyl- β -D-glucose*: Eine Lösung von 0.1803 g *1-Mesitoyl-2.3.4-trimethyl-6-acetyl- β -D-glucose* in 30 ccm absol. *Methanol* wurde nach Zusatz von 0.15 g Methansulfinsäure (wasserfrei) bei 50.0° aufbewahrt. Die Reaktion wurde polarimetrisch im 1-dm-Rohr verfolgt:

Zeit (Stdn.)	0	1	2	3	5	7.5	
α_D^{20}	+0.17°	+0.19°	+0.34°	+0.39°	+0.44°	+0.45°	(konstant über weitere 400 Stdн.)

Titration mit $n/10$ NaOH ergab die vollständige Abspaltung der Mesitoysäure. Nach Zugebung überschüss. Natriumcarbonatlösung wurde 4 mal mit je 20 ccm Chloroform extrahiert und die Chloroformlösung nach dem Trocknen mit Drierit i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der zurückbleibende Sirup reduzierte Fehlingsche Lösung nicht und hatte die Zusammensetzung eines Trimethyl-methyl-D-glucosids:



Die Drehung $[\alpha]_D^{20}: +131.3^\circ$ (in Methanol, $c = 0.6$) liegt unter dem in der Literatur¹¹⁾ angegebenen Wert $[\alpha]_D: +160.3^\circ$. Neben dem α -Glucosid ist also auch β -Glucosid entstanden.

¹¹⁾ W. N. HAWORTH, J. chem. Soc. [London] 107, 13 [1915].

BURCKHARDT HELFERICH und VOLKER BÖLLERT¹⁾

Über 1.4-Sultone von Hydroxy-n-hexansulfonsäuren

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 7. September 1960)

Die Darstellung zweier n-Hexan-1.4-sultone und einige ihrer Eigenschaften werden beschrieben.

Sultone, innere Ester von Hydroxysulfonsäuren, lassen sich aus den freien Säuren durch thermische Abspaltung von Wasser gewinnen, wenn die beiden funktionellen Gruppen in 1.4-Stellung zueinander stehen²⁾. Dementsprechend lassen sich sowohl die 4-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(1) (I) wie auch die isomere 1-Hydroxy-hexan-sulfonsäure-(4) (III) durch Erhitzen in die entsprechenden Sultone überführen.

¹⁾ Einzelheiten siehe auch Dissertat. V. BÖLLERT, Univ. Bonn.

²⁾ H. J. HELBERGER, G. MANECKE und H. M. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 562, 30 [1949].