

BURCKHARDT HELFERICH und JOACHIM ZIRNER

1.3.6.2'.3'.4'.6'-Heptaacetyl- α -D-cellulose

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

Eine brauchbare Synthese der 1.3.6.2'.3'.4'.6'-Heptaacetyl- α -D-cellulose mit freiem 2-OH wird beschrieben. Die Struktur wird durch Mesylierung gesichert.

Im Anschluß an die Synthese von Tetraacetyl-glucose, Tetraacetyl-galaktose¹⁾ und Triacetyl-xylose²⁾, jede mit freiem 2-OH, wurde nun auch die dort angegebene Reaktion auf die Octaacetyl- α -cellulose übertragen. Es konnte auch hier in einer Ausbeute von 28% eine kristalline Heptaacetyl-cellulose isoliert werden. Ihre Drehung, $[\alpha]_D^2$: +36.1° in Chloroform, $c = 2$, spricht für das Vorliegen einer α -Verbindung. In Chloroform oder wäßrigem Aceton bleibt die Drehung über 24 Stdn. konstant. Wird aber der Chloroformlösung eine Spur Triäthylamin zugesetzt, so sinkt die Drehung in ca. 40 Min. auf den dann konstanten Wert $[\alpha]_D$: +23.4° ab. Dies ist die Gleichgewichtsdrehung des Gemisches, das bei der Mutarotation von α - und von β -Heptaacetyl-cellulose mit freiem 1-OH in Chloroform beschrieben ist³⁾. Der Schmp. liegt bei 210–211°, gemessen unter dem Mikroskop auf einer sorgfältig gereinigten Quarzplatte. Auf gewöhnlichem Glas wird dagegen ein Schmp. von 185 bis 190° beobachtet. Dies zeigt erneut, wie wichtig es ist, gewöhnliches Glas zu vermeiden bei Schmelzpunktsbestimmungen von Acetyl-(Acyl-)Zuckern, bei denen Anomerisierung oder Acylwanderung möglich ist⁴⁾. Die Mesylierung der neuen Heptaacetyl-cellulose (bei Raumtemperatur in absolutem Pyridin mit Mesylchlorid) ergab in über 60-proz. Ausbeute eine kristallisierte Mesyl-heptaacetyl-cellulose. Es muß daher in der Heptaacetyl-cellulose eines der alkoholischen Hydroxyle frei sein, da das Lactolhydroxyl an C-1 in Pyridin mit Mesylchlorid durch Chlor ersetzt worden wäre⁵⁾. Auch im Rohprodukt der Mesylierung war kein Chlor nachzuweisen. In Analogie zu den bisherigen Versuchen^{1, 2)} wird angenommen, daß demnach unsere Substanz eine 1.3.6.2'.3'.4'.6'-Heptaacetyl- α -D-cellulose ist.

Die Mutarotation in Chloroform nach Zusatz einer Spur Triäthylamin ist als Acylwanderung von 1 nach 2 und Entstehung des Anomerengemisches der Heptaacetyl-cellulosen (α und β) mit freiem 1-(Lactol-)Hydroxyl zwanglos zu deuten⁶⁾.

Dieser Befund steht in einem gewissen Widerspruch zu den Befunden anderer Autoren⁷⁾. Nach ihnen wird eine Heptaacetyl-cellulose vom Schmp. 178–180° und der Drehung $[\alpha]_D$: +67.6° als Heptaacetyl- α -cellulose mit freiem 2-OH angesprochen.

¹⁾ B. HELFERICH und J. ZIRNER, Chem. Ber. 95, 2604 [1962].

²⁾ B. HELFERICH und W. OST, Chem. Ber. 95, 2616 [1962].

³⁾ C. S. HUDSON und R. SAYRE, J. Amer. chem. Soc. 38, 1867 [1916].

⁴⁾ A. GEORG, Helv. chim. Acta 15, 924 [1932].

⁵⁾ B. HELFERICH und A. GNÜCHTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 712 [1938].

⁶⁾ N. J. ANTIA, J. Amer. chem. Soc. 80, 6138 [1958].

⁷⁾ W. M. CORBETT, J. KIDD und A. M. LIDDLE, J. chem. Soc. [London] 1960, 616.

Doch ist die von den Autoren durchgeführte Äthylierung mit JC_2H_5 und Ag_2O (ein-stündiges Kochen in Dioxan) nicht beweisend, zumal dabei, ebenso wie bei der Äthylierung anderer Heptaacetyl-cellobiosen, nur Heptaacetyl-äthyl- β -cellobiosid isoliert werden konnte.

Vielleicht ist die von den gleichen Autoren beschriebene Heptaacetyl-cellobiose vom Schmp. $217-218^\circ$ und der Drehung $[\alpha]_D: +35.0^\circ$, die sie als α -Verbindung mit freiem 1-(Lactol-)Hydroxyl ansprechen, mit unserer Heptaacetyl-cellobiose identisch. Nur geben die Autoren eine Mutarotation in Chloroform an, die wir nur bei Zusatz einer Spur Triäthylamin beobachten konnten.

Die Übertragung der Reaktion auf Octaacetyl-maltose und -lactose hat unter den gleichen Bedingungen nicht zu den gleichen Resultaten geführt.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3.6.2'.3'.4'.6'-Heptaacetyl- α -D-cellobiose: 50 g α -Octaacetyl-cellobiose werden in 200 ccm Eisessig und 250 ccm mit HBr bei 0° gesättigtem Eisessig (ca. 35% HBr) unter Schütteln bei Raumtemperatur in einem Dreihalskolben gelöst (ca. 20 Min.). Nach etwa 2 stdg. Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur wird unter kräftigem Rühren eine 30° warme Lösung von 200 g krist. wasserhaltigem Natriumacetat in 200 ccm Wasser in einem Guß zugegeben. Die Temperatur steigt auf etwa 45° , und es fällt ein weißer Niederschlag aus, vermutlich Acetobromcellobiose. Unter weiterem kräftigem Rühren werden dann weitere 200 g krist. wasserhaltiges Natriumacetat zugegeben, bis sich nach etwa 15 Min. der Niederschlag aufgelöst hat. Dabei und bei dem weiteren 1 stdg. Aufbewahren der Lösung wird durch Erwärmen die Temperatur auf $45-50^\circ$ gehalten. Dann wird die fast farblose Lösung in einen 2.5-l-Scheidetrichter, der etwa zu $3/4$ mit Eis gefüllt ist, eingegossen; die Zucker-Acetate werden mit Chloroform, zweimal mit 200 ccm und einmal mit 100 ccm, ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der Auszüge, zweimal mit je 100 ccm Eiwasser, zweimal mit je 100 ccm bei 10° gesättigter NaHCO_3 -Lösung und nochmals mit 100 ccm Eiwasser, Eindampfen i. Vak. (Badtemperatur nicht über 50°) und Aufnehmen des sirupösen Rückstandes mit 100 ccm absolut. Äther kristallisiert ein Acetat-Gemisch im Lauf einiger Std. aus, beim Aufbewahren der Mutterlauge bei -15° ein weiterer Anteil. Gesamtausb. an Rohprodukt (bromfrei, $[\alpha]_D: +16$ bis $+18^\circ$, in Chlf.) ca. 42 g (90% d. Th.), Schmp.: Sintern ab 170° .

Durch zweimaliges Umkristallisieren, Lösen in Chloroform (70 ccm auf 10 g Sbst.), Zugabe von ca. 70 ccm absolut. Äther unter Rühren und Abkühlen auf 0° , erhält man 13 g (28% d. Th.) in feinen verfilzten Nadelchen von dann konstantem Schmp. und konstanter Drehung: Schmp. auf Glas $185-190^\circ$; auf Quarz, der mit konz. Salzsäure und dann Aceton gereinigt war, 210 bis 211° nach geringem Sintern; auf der Koflerbank 208° .

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{18}$ (636.6) Ber. C 49.06 H 5.70 Gef. C 49.33 H 5.63

$[\alpha]_D^{25}: +36.1^\circ$ (in Chlf., $c = 2$); $[\alpha]_D^{25}: +39.8^\circ$ (in Aceton/Wasser (9 + 1 Vol.), $c = 2$). In beiden Fällen wurde keine Mutarotation beobachtet. Dagegen tritt Mutarotation (Acylwanderung?) ein, wenn eine Spur Triäthylamin zur Lösung in Chloroform zugesetzt wird:

t	2	6	15	40 Min. nach Auflösung
α_D	+0.48°	+0.39°	+0.35°	+0.34° konstant
$[\alpha]_D$	+33.1°	+26.8°	+24.1°	+23.4° konstant
$c = 1.5$				

1.3.6.2'.3'.4'.6'-Heptaacetyl-2-mesyl- α -D-celllobiose: Zu einer bei -10 bis -15° frisch hergestellten Mischung von 40 ccm absol. Pyridin und 4.7 ccm (= 6.9 g, 0.06 Mol) *Mesylchlorid* werden im Lauf von etwa 10 Min. unter kräftigem Rühren und Eis/Kochsalzkühlung 6.4 g (0.01 Mol) *Heptaacetyl-celllobiose* portionsweise zugegeben. Nach etwa 12stdg. Aufbewahren bei -12° werden die dann ausgeschiedenen Kriställchen abgesaugt und mit Wasser, dann mit Äther gewaschen. Ausb. 4.1 g (57% d. Th.) Mesylverbindung. Die Verbindung ist chlorfrei und reduziert Fehlingsche Lösung nur zögernd nach einigen Minuten im siedenden Wasserbad. Aus der Mutterlauge kann noch eine zweite, nicht ganz so reine, kleine Portion gewonnen werden. Gesamtausb. 65%. Durch Lösen in Chloroform (15—20 ccm pro g Sbst.), langsames Zugeben des gleichen Volumens absol. Äthers und Aufbewahren bei Raumtemperatur erhält man die reine Verbindung. Schmp. (auf Glas oder Quarz) 174 — 175° , nach kurzem Sintern, unter Zersetzung und Verfärbung. $[\alpha]_D^{20}$: +58.8° (in Chlf., c = 1). Die Drehung bleibt auch bei Zusatz von Triäthylamin unverändert.

$C_{27}H_{38}O_{20}S$ (714.7) Ber. C 45.38 H 5.36 S 4.49 Gef. C 45.90 H 5.41 S 4.69