

ALMUTH KLEMER

mitbearbeitet von GISELA DROLSHAGEN und HEINZ LUKOWSKI

Notiz zur Synthese der 2-Benzyl-glucose

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

(Eingegangen am 4. August 1962)

Zur vorübergehenden Blockierung bestimmter Hydroxylgruppen der Zucker eignen sich in vielen Fällen besonders gut deren Benzyläther. Sie sind durch eine relativ hohe chemische Resistenz ausgezeichnet. Andererseits aber lässt sich diese Schutzgruppe durch Hydrierung auf sehr milde Weise wieder entfernen.

Ausgangsprodukt ist das 3.4.6-Triacetyl-piperidin-N- β -D-glucosid, gewonnen durch Umsetzung von β -Pentaacetyl-D-glucosid mit Piperidin¹⁾. Die Einführung des Benzylrestes an C-2 gelingt in ca. 80-proz. Ausbeute mit Benzylbromid und Silberoxyd in absolutem Benzol. Anschließend wird die Verseifung der Acetylgruppen nach ZEMPLÉN vorgenommen. Sehr bequem lässt sich die Hydrolyse des resultierenden labilen 2-Benzyl-piperidin-N- β -D-glucosids durchführen. Schon kurzzeitiges Erwärmen der wäßrigen Lösung des N-Glucosids mit dem Kationen-Austauscher IR 120, der gleichzeitig das freiwerdende Piperidin bindet, führt nach dem Eindampfen direkt zur reinen, kristallinen 2-Benzyl-D-glucose.

Die analog verlaufende Synthese der 2-Methyl-D-glucose¹⁾ durch Hydrolyse des 2-Methyl-piperidin-N- β -D-glucosids lässt sich mit Hilfe des Kationen-Austauschers verbessern.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Benzyl-3.4.6-triacetyl-piperidin-N- β -D-glucosid (D.)^{*)}: In einer braunen Schliff-Flasche werden 30 g reines, getrocknetes 3.4.6-Triacetyl-piperidin-N- β -D-glucosid in 135 ccm absolutem Benzol gelöst, 75 g Silberoxyd²⁾ und 51 ccm Benzylbromid hinzugefügt und geschüttelt. Die dabei auftretende Reaktionswärme führt man durch kurzzeitiges Einstellen der Flasche in kaltes Wasser ab und schüttelt das Gemisch nach dem Abklingen der Wärmetönung (ca. 1/2 Stde.) 4 Tage auf der Maschine. Die Silbersalze werden abgesaugt, mit Chloroform gewaschen, die vereinigten Lösungen eingedampft und der zurückbleibende Sirup mit 100 ccm warmem absolutem Methanol versetzt. Das im Eisschrank auskristallisierende Rohprodukt wird mit ca. 150 ccm 50° heißem absolutem Methanol übergossen und bei höchstens 60° Badtemp. in Lösung gebracht. Man engt i. Vak. auf ca. 100 ccm ein und lässt bei 0° kristallisieren. Ausb. 28 g (80% d. Th.) analysenreines Produkt. Schmp. 100°; $[\alpha]_D^{22}$: +41.5° (absolut. CH₃OH, c = 0.9).

$C_{24}H_{33}NO_8$ (463.5) Ber. C 62.19 H 7.18 Gef. C 62.16 H 6.90

2-Benzyl-D-glucose (D.): 10 g 2-Benzyl-3.4.6-triacetyl-piperidin-N- β -D-glucosid werden mit 40 ccm absolutem Methanol und 15 ccm n/10 Na-Methylat unter zeitweiligem Umschütteln in

^{*)} D. = Drolshagen; L. = Lukowski.

¹⁾ J. E. HODGE und C. E. RIST, J. Amer. chem. Soc. 74, 1498 [1952].

²⁾ B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. 450, 225 [1926].

Lösung gebracht. Nach 10 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird bei 40° Badtemp. eingedampft, der Rückstand in 75 ccm Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren in 700 ccm 70° heißes Wasser gebracht. Nach Zugabe von 170 ccm Kationen-Austauscher IR 120 hält man die Suspension unter häufigem Umrühren ca. 1/2 Stde. auf 70°, überführt sie sodann in eine Austauschersäule und wäscht nach dem Abtropfen der Lösung mit ca. 1 l 70° heißem Wasser nach. Die Lösung wird i. Vak. bei 40—50° bis auf ca. 10 ccm eingedampft (beginnende Kristallisation). Nach dem Abkühlen im Eisschrank wird die reine 2-Benzyl-D-glucose abgesaugt und mit wenig kaltem Äthanol gewaschen. Die vereinigten Lösungen dampft man i. Vak. zur Trockne und kristallisiert den Rückstand aus siedendem Äthanol um. Gesamtausb. ca. 4 g (70% d. Th.) chromatographisch reine 2-Benzyl-D-glucose. Schmp. 176—177°. $[\alpha]_D^{23}$: +56° (nach 15 Min.) → +47° (nach 24 Stdn. konst.; absolut. CH_3OH , $c = 1$).



2-Methyl-D-glucose (L.): 25 g 2-Methyl-piperidin-N- β -D-glucosid¹⁾ werden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst, mit 170 ccm Kationen-Austauscher IR 120 versetzt und ca. 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Man filtriert vom Austauscher ab und arbeitet, wie zuvor beschrieben, auf. Die nach dem Eindampfen der wäßr. Lösung resultierende 2-Methyl-D-glucose wird aus 60 ccm heißem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 15 g (80% d. Th.), statt 61% d. Th.¹⁾. Schmp. 157—159°. $[\alpha]_D^{23}$: +23.0° (nach 10 Min.) → +66.0° (nach 7 Stdn. konst.; Wasser, $c = 1$).