

357. Burckhardt Helferich und August Schneidmüller: Umlagerung eines β -Glucosides in ein α -Glucosid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 21. Juli 1927.)

Ebenso wie das α -Methyl-*d*-glucosid kann auch das β -Methyl-*d*-glucosid in einen [Triphenyl-methyl]-äther übergeführt werden¹⁾, der besonders leicht als schön krystallisierende Acetylverbindung (I) zu fassen ist. Daß auch in ihm die [Triphenyl-methyl]-gruppe am 6-Hydroxyl eingetreten ist, ließ sich, ebenso wie beim α -Derivat²⁾ durch Schmelzen mit 2 Mol. Phosphorpentabromid beweisen. Es entsteht in einer Ausbeute von immerhin 23% d. Th. die bekannte Aceto-dibromglucose. Weiter konnte im Anschluß an die bei der α -Verbindung gemachte Erfahrung³⁾ durch Schmelzen mit Phosphorpentachlorid das β -Methyl-*d*-glucosid-6-chlorhydrintriacetat (II) gewonnen und in das freie β -Methyl-*d*-glucosid-6-chlorhydrin (III) übergeführt werden. Die Konstitution dieser Substanz wurde durch Verseifung mit Salzsäure zum *d*-Glucose-6-chlorhydrin (Osazon)⁴⁾ und zur Anhydro-glucose von E. Fischer und Zach⁵⁾ sicher bestätigt. Bemerkenswert ist, daß das β -Methyl-*d*-glucosid-6-chlorhydrin, ebenso wie die allermeisten am 6-Kohlenstoffatom veränderten β -Methyl-*d*-glucoside, gegen Emulsin indifferent ist: Es wird durch das Ferment nicht gespalten.

Als durch Schmelzen mit nur 1 Mol. Phosphorpentabromid das Triacetyl-[triphenyl-methyl]- β -methyl-*d*-glucosid in das 6-Bromhydrin übergeführt werden sollte (analog der beim α -Derivat ausgeführten Reaktion³⁾) trat jedoch ein unerwartetes Ergebnis ein: Statt des über die Aceto-dibromglucose leicht zugänglichen und gut bekannten β -Methyl-*d*-glucosid-6-bromhydrins⁶⁾ ließ sich neben Zersetzungsprodukten nur das α -Methyl-*d*-glucosid-6-bromhydrin fassen. Freilich betrug die Ausbeute nur 12% d. Th. Aber ein Zweifel daran, daß es sich um eine Umlagerung am 1-Kohlenstoffatom handelt, ist kaum möglich. Jedenfalls ist das Ausgangsmaterial sehr sorgfältig — z. B. auch durch seine Indifferenz gegenüber der α -Glucosidase der Hefe — auf Freisein von α -Methyl-*d*-glucosid geprüft. Weiter ergab jede der mehrfachen Wiederholungen das gleiche Resultat.

Schon früher ist von Irvine⁷⁾ am Tetramethyl-methylglucosid Umlagerung beobachtet worden. Aber die Bedingungen damals — langstündiges Erhitzen auf über 100° — sind erheblich roher als die unseren, und außerdem ist eine Isolierung des umgelagerten Produktes nicht durchgeführt worden. Bei dem Mangel an brauchbaren Methoden zur Darstellung von α -Glucosiden kann eine solche Umlagerung von β zu α vielleicht auch von präparativem Vorteil sein.

Für den Mechanismus der Umlagerung ist noch Folgendes zu bemerken: Versuche, durch Schmelzen eines Tetraacetyl-methyl-*d*-glucosides mit Phosphorpentabromid — in allerdings vorläufigen Versuchen — Umlagerung

1) A. **440**, 8 [1924].

2) A. **447**, 21 [1926].

3) B. **59**, 81 [1926].

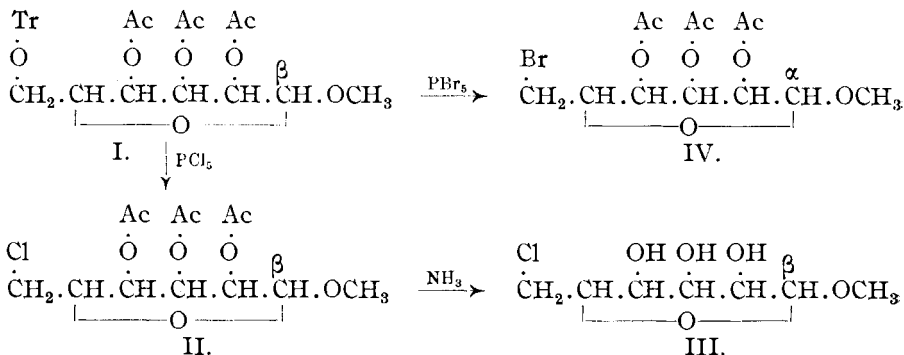
4) Helferich und Brederick, B. **60**, 1995 [1927].

5) B. **45**, 459 [1912].

6) B. **35**, 833 [1902].

7) Journ. chem. Soc. London **87**, 901 [1905].

zu erreichen, ist bisher nicht gelungen. Es scheint so, als ob die gleichzeitige Reaktion am 6-Kohlenstoffatom in unserem Fall — Ersatz der [Triphenylmethyl]-äther-Gruppe durch Brom — eine wesentlich erleichternde Rolle bei der Umlagerung spielt. Im übrigen möchten wir theoretische Spekulationen zurückstellen, bis die Umlagerung auch in anderen Fällen geglückt und näher studiert ist.



Tr = Triphenyl-methyl, Ac = Acetyl.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung dieser Arbeit durch Apparate und Mittel zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

6-[Triphenyl-methyl]-triacetyl- β -methyl-*d*-glucosid (I).

10 g β -Methyl-*d*-glucosid werden mit 14 g (1 Mol.) Triphenylmethylchlorid in 80 ccm absol. Pyridin 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen 37 ccm (9 Mol.) Essigsäure-anhydrid zugegeben und die Mischung etwa 18 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann gibt man Wasser bis zur bleibenden Trübung zu. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz in dichten Drusen aus. Sie wird nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus 2 Tln. Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die Ausbeute an so gereinigtem Material beträgt 19 g, d. i. 65% d. Th.

Die Substanz schmilzt bei 126° (korr.) zum zähen Sirup. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin, etwas schwerer in Äther, in Alkohol und Methanol, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

0.1132 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₃₂H₃₄O₉ (562.27). Ber. C 68.29, H 6.09. Gef. C 68.18, H 6.12.

Die Drehung wurde in Pyridin-Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22} = +2.3^\circ \times 1.7372 / 0.1256 \times 0.993 \times 1 = +32.0^\circ.$$

Triacetyl- β -methyl-*d*-glucosid-6-chlorhydrin (II).

20 g 6-[Triphenyl-methyl]-triacetyl- β -methylglucosid werden in einem Claisen-Kolben unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit mit 8 g gepulvertem Phosphorpentachlorid gut vermischt und einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Bei einer Badtemperatur von etwa 40° wird das entstandene Phosphoroxychlorid

unter vermindertem Druck so weit als möglich abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, diese Lösung mit Wasser, Kaliumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und nach dem kurzen Trocknen mit Natriumsulfat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 2 Tln. Eisessig gelöst, unter Eiskühlung 3,5 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Eisessig in Bromwasserstoff zugegeben und das Filtrat von dem dabei ausfallenden Triphenyl-methylbromid mit Chloroform aufgenommen. Diese Lösung wird nacheinander mit Wasser, Kaliumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat geklärt und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der zurückbleibende, meist schon teilweise krystalline Sirup wird aus heißem Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 3,5 g, d. i. 29% d. Th.

0.1282 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.0566 g AgCl. C₁₃H₁₈O₈Cl (338.61). Ber. C 46.20, H 5.7, Cl 10.5. Gef. C 46.08, H 5.6, Cl 10.8.

Die Substanz schmilzt bei 141° (korr.). Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin, Essigester, Alkohol, Äther, so gut wie unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = -0.75^{\circ} \times 3.2245 / 0.2486 \times 0.99 \times 1 = -9.8^{\circ}.$$

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse mit Eisessig und Salzsäure.

β -Methyl-*d*-glucosid-6-chlorhydrin (III).

4 g der Triacetylverbindung werden in 25 ccm Methanol gelöst, diese Lösung bei 0° mit Ammoniak-Gas gesättigt und nach 5-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird aus Essigester umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.9 g, d. i. 36% d. Th.

0.1104 g Sbst.: 0.1593 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1138 g Sbst.: 0.0770 g AgCl. C₇H₁₃O₅Cl (212.59). Ber. C 39.52, H 6.16, Cl 16.68. Gef. C 39.35, H 6.10, Cl 16.74.

Die Drehung wurde in Wasser bestimmt:

$$[\alpha]_D^{17} = -1.16^{\circ} \times 4.1535 / 0.1003 \times 1.007 \times 1 = -48.7^{\circ}.$$

Die Substanz schmilzt bei 156–157° (korr.). Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwerer in Essigester und Benzol, so gut wie unlöslich in Petroläther und Ligroin. Die Acetylierung der Substanz mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid führt zu dem Ausgangsmaterial, dem Triacetat (Schmp. 141°), zurück. Die Verseifung mit 10-proz. reiner Salzsäure durch 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad ergibt einen Sirup, der trotz sehr geringer Neigung zur Krystallisation durch Überführung in das Osazon als in der Hauptsache aus *d*-Glucose-6-chlorhydrin bestehend gekennzeichnet wurde⁸⁾. Durch 1-stdg. Kochen des β -Methyl-*d*-glucosid-6-chlorhydrins mit Barytlösung (20 g kryst. Ba(OH)₂ in 80 ccm Wasser) und dann folgendes Verseifen des zunächst entstandenen Anhydro-methylglucosids mit 5-proz. Salzsäure entsteht die bekannte Anhydro-glucose⁹⁾, die durch Schmelzpunkt und Drehung identifiziert wurde.

Triacetyl- α -methyl-*d*-glucosid-6-bromhydrin (IV) aus 6-[Triphenyl-methyl]-triacetyl- β -methyl-*d*-glucosid.

15 g (1 Mol.) Triacetyl-6-[triphenyl-methyl]- β -methyl-*d*-glucosid werden mit 11.5 g Phosphorpentabromid auf dem Wasserbade unter

⁸⁾ Helferich und Bredereck, B. 60, 1995 [1927].

⁹⁾ B. 45, 459 [1912].

Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit 5—10 Min. lang zusammengeschmolzen, die Schmelze mit 120 ccm Äther ausgezogen und von dem Hauptteil des entstandenen Triphenyl-methylbromids (identifiziert durch Schmp.) abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser, Kaliumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne verdampft und der Rückstand in 150 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst. Nach 20-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der nur schwach Fehlingsche Lösung reduzierende Sirup mit Essigester ausgezogen. Der nach dem Verdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand (1.7 g) wird mit 12 ccm absol. Pyridin und 15 ccm Essigsäure-anhydrid etwa 15 Stdn. aufbewahrt (Zimmer-Temperatur) und die so reacctylierte Verbindung durch Versetzen mit Wasser bis zur eben beginnenden bleibenden Trübung krystallin ausgefällt. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 1.2 g oder 12% d. Th.

Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem auf die früher angegebene Weise hergestellten Triacetyl- α -methyl- d -glucosid-6-bromhydrin¹⁰⁾ — 115—117.5° — charakterisieren die Substanz. Beim Mischen mit der β -Verbindung¹¹⁾ tritt erhebliche Depression ein (98—105°).

Die Drehung wurde in Pyridin bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = + 11.03^{\circ} \times 3.1267 / 0.2623 \times 1.003 \times 1 = + 131.1^{\circ} 12)$$

358. Leonid Andrussow:

Über die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse in strömenden Gasen und die Ammoniak-Oxydation (V.).

(Eingegangen am 30. Mai 1927.)

In Abhandlung III¹⁾ wurde von mir die Frage betreffs der räumlichen Konzentrations-Verteilung der reagierenden Substanzen und des Endprodukts beim Durchströmen einer Katalysatorschicht aufgerollt. Abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Interesse, ist die Ermittlung der Breite der Reaktionszone für die Durchführung vieler technischen Prozesse von Wichtigkeit. So muß bei der katalytischen Verbrennung von Ammoniak eine allzu dicke Katalysatorschicht als überflüssiger toter Ballast angesehen werden; bei hohen Temperaturen ist dieselbe sogar schädlich, da hier durch den thermischen Zerfall der nitrosen Gase Verluste an gebundenem Stickstoff entstehen. Andererseits muß eine gewisse Mindestdicke der Katalysatorschicht beibehalten bleiben. Diese variiert weitgehend je nach der Beschaffenheit und Wirksamkeit des Katalysators, der Betriebs-Temperatur und der Geschwindigkeit (v) der Gasströmung von einem kleinen Bruchteil eines Millimeters (z. B. bei enger Platin-Capillare oder feinmaschigem Platin-Netz und $v < 500$ cm/sek, siehe Abhandlung III) bis einige Zentimeter und mehr (z. B.: extrem große Strömungsgeschwindig-

¹⁰⁾ B. 59, 82 [1926]. ¹¹⁾ B. 35, 833 [1902].

¹²⁾ Eine von Hrn. Bredereck an der Originalsubstanz (s. Anm. 10) mit einem gegen damals besseren Apparat ausgeführte Drehungs-Bestimmung ergab:

$$[\alpha]_D^{21} = + 9.01^{\circ} \times 2.0775 / 0.1438 \times 1.002 \times 1 = + 129.9^{\circ}$$

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 166 [1927]; ferner: I.: Ztschr. angew. Chem. 39, 321 [1926]; II.: B. 59, 458 [1926] und IV.: B. 60, 536 [1927].