

Bei der Ausführung obiger Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe der HHrn. Zoltán Bruckner und Árpád Gerecs, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

150. Géza Zemplén: Einwirkung von Aluminiummetall und Quecksilbersalzen auf Aceto-halogen-zucker, I.: Synthese von α -Biosiden.

(Aus d. Organ-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.)

(Eingegangen am 4. März 1929.)

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ beschrieb ich die Einwirkung des sublimierten Eisenchlorids auf α -Oktaacetyl-cellobiose bzw. β -Oktaacetyl-maltose in alkohol-haltigem Chloroform, wobei Heptaacetyl- α -äthyl-cellobiosid bzw. Heptaacetyl- α -äthyl-maltosid entstehen. Auf diesem Wege lassen sich aber die Bioside der Phenol-Reihe nicht gewinnen. Bei Versuchen, über Reduktionen mit Aluminium-amalgam in wasser-freien Medien stellte sich nun heraus, daß beim Erwärmen von Aceto-brom-cellobiose in Benzol-Lösung mit Aluminium-Gries und trockenem Quecksilberacetat in kurzer Zeit das Brom abgespalten wird und aus dem Reaktionsgemisch in guter Ausbeute Heptaacetyl-cellobiose zu isolieren ist. Wenn man denselben Versuch in absol. Alkohol ausführt, so gewinnt man Heptaacetyl- β -äthyl-cellobiosid. Löst man aber in dem Benzol Phenol auf und erwärmt das Reaktionsgemisch von Aceto-brom-cellobiose, Aluminium-Gries und Quecksilberacetat kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht Heptaacetyl- α -phenyl-cellobiosid. Die Substanz ist auf diesem Wege in solcher Reinheit zu erhalten, daß bei ihrem nachträglichen Erwärmen mit Titan-tetrachlorid kein weiteres Steigen des Drehungsvermögens mehr eintritt. Daß die Cellobiose dabei keiner Umwandlung oder Umlagerung anheimgefallen ist, läßt sich leicht dadurch beweisen, daß die Verbindung, mit Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, mit Leichtigkeit unter Bildung von Aceto-brom-cellobiose gespalten wird. Ganz ähnlich läßt sich Heptaacetyl- α -cyclohexyl-cellobiosid darstellen.

Durch Kombination der jetzt beschriebenen mit der Eisenchlorid-Methode sind demnach die α -Bioside der Alkohole, sowie der Phenole zugänglich geworden.

Über die Ausdehnung dieser Methode auf das ganze Gebiet der Kohlenhydrate, sowie über die Beeinflussung ihrer Ergebnisse durch Variierung des Metalls bzw. des Quecksilbersalzes sind Untersuchungen im Gang.

Beschreibung der Versuche.

Heptaacetyl- β -äthyl-cellobiosid.

5 g Aceto-brom-cellobiose werden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, 3,5 g Aluminium-Gries und 1,2 g Quecksilberacetat zugesetzt,

¹⁾ Géza Zemplén, B. 62, 985 (1929).

5 Min. am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten kristallisiert die Verbindung aus. Nach dem Umlösen aus 40 ccm heißem Alkohol gewinnt man 4.2 g (88.4% d. Th.) eines Präparates vom Schmp. 180°. Ein zweites Umlösen aus heißem Alkohol läßt den Schmelzpunkt auf 186° steigen.

Reduktionsvermögen: 0.2026 g Sbst.: 1.68 ccm n_{10} -KMnO₄ = 2.57% vom Redukt.-Vermögen der Glykose.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{18} = -\frac{17.8562 \times 0.80^0}{1.5028 \times 0.5252} = -19.44^0 \text{ (in Chloroform).}$$

P. Karrer, C. Nägeli und L. Lang²⁾ geben einen Schmelzpunkt von 184° und das $[\alpha]_D = -24.76^0$, in Chloroform, an. Ihr Präparat war ebenfalls nicht reduktionsfrei.

Heptaacetyl- α -phenyl-cellobiosid.

10 g Aceto-brom-cellobiose werden in 120 ccm trockenem Benzol gelöst, 4 g Phenol, 6.5 g Aluminium-Gries und 2.3 g Quecksilberacetat zugesetzt und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther versetzt, 4-mal mit je 100 ccm Wasser ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Dabei hat sich folgende, haarscharf einzuhaltende Ausführungsform bewährt: Man dampft zunächst bei einer Bad-Temperatur von 45° zu einem dicken Öl ein, erhöht dann die Temperatur des Bades auf 60° und beläßt die Substanz noch 2—2 $\frac{1}{2}$ Stdn. in dem Apparat. Der Rückstand wird in 120—130 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erscheinen lange, farblose, seidenglänzende Nadeln. Nach nochmaligem Umlösen gewinnt man 3.3 g Substanz oder 32.4% der Theorie.

Das so gewonnene Heptaacetyl- α -phenyl-cellobiosid bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die nach 4-maligem Umkrystallisieren in der Capillare bei 217° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwerlöslich in kaltem Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Äther, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse reduziert die Substanz gar nicht. Nach 2-stdg. Kochen mit 5-proz. Salzsäure verbrauchten 0.0992 g Sbst. 15.04 ccm n_{10} -KMnO₄, entsprechend 50.5% vom Reduktionsvermögen der Glykose. Berechnetes Reduktionsvermögen = 50.65%.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{17} = +\frac{17.6080 \times 3.59^0}{1.4791 \times 0.5270} = +81.10^0 \text{ (in Chloroform).}$$

3.970 mg Sbst.: 7.930 mg CO₂, 2.09 mg H₂O.

Heptaacetyl-phenyl-cellobiosid, C₃₂H₄₀O₁₈ (712.32). Ber. C 53.91, H 5.66.

Gef. „ 54.48, „ 5.89.

Einwirkung von Titan-tetrachlorid: 1.5 g Substanz werden in 10 ccm Chloroform gelöst und nach Zusatz von 0.7 ccm Titan-tetrachlorid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man gießt in Eiswasser, wäscht nach dem Verdünnen mit Chloroform säure-frei, trocknet die Chloroform-Lösung mit Chlorcalcium, filtriert, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck

²⁾ P. Karrer, C. Nägeli und L. Lang, *Helv. chim. Acta* **3**, 573 (1920).

ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Die erhaltene Substanz zeigt folgendes Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{17} = + \frac{18.9070 \times 3.21^0}{1.4799 \times 0.5030} = +81.53^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Spaltung mit Bromwasserstoff in Eisessig: 2 g Heptaacetylphenyl-cellobiosid werden in 3 ccm Chloroform gelöst, 6 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugesetzt, 6 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, dann in Eiswasser gegossen, Chloroform zugesetzt, die Chloroform-Schicht säure-frei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt, dann mit Äther zur Krystallisation gebracht. Man gewinnt so 0.75 g Aceto-brom-cellobiose vom Schmp. unt. Zers. gegen 178°.

0.2482 g Sbst.: 3.48 ccm n_{10} -AgNO₃ = 11.21% Br, ber. 11.43% Br.

$$[\alpha]_D^{18} = + \frac{17.3846 \times 3.55^0}{1.5028 \times 0.4464} = +92.0^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Nachweis des Phenols: 1 g Heptaacetylphenyl-cellobiosid wird in 20 ccm Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge verseift, mit Wasser verdünnt, unter vermindertem Druck der Alkohol verjagt und mit 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung gibt auf Zusatz von Bromwasser Tribromphenol.

Heptaacetyl- α -cyclohexyl-cellobiosid.

10 g Aceto-brom-cellobiose und 3 g Cyclohexanol werden in 120 ccm absol. Benzol gelöst, 6.5 g Aluminium-Gries, sowie 2.3 g Quecksilberacetat zugesetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther versetzt, 4-mal mit je 100 ccm Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und bei 50–55° das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der Rückstand wird in 40 ccm heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten fallen 6.5 g (63% d. Th.) farblose, seidenglänzende Nadeln aus. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt bei 203.5° konstant. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind ähnlich wie bei der Phenol-Verbindung.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse reduziert die Substanz nicht. Nach 2½-stdg. Kochen mit 5-proz. Salzsäure verbrauchten 0.1220 g Sbst. 17.42 ccm n_{10} -KMnO₄ = 48.2% von dem der Glykose. Berechnetes Reduktionsvermögen = 50.14%.

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{17.6866 \times 2.78^0}{1.4919 \times 0.5196} = +63.4^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Einwirkung von Titanatetrachlorid: 5 g Substanz werden, wie oben bei der Phenol-Verbindung, mit Titanatetrachlorid behandelt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Nach 2-maligem Umkrystallisieren erhält man ein Präparat mit folgendem Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{17.2666 \times 2.57^0}{1.4960 \times 0.4722} = +62.8^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Spaltung mit Bromwasserstoff in Eisessig: Hierzu wurden 5 g Substanz verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde wie bei der Phenol-Verbindung aufgearbeitet und die Aceto-brom-cellobiose 2-mal aus

Chloroform + Äther umkrystallisiert. Erhalten 0.7 g mit folgenden Eigenschaften: Schmp. unt. Zers. gegen 176°.

0.2562 g Sbst.: 3.54 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. 11.04% Br.

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{17.6776 \times 2.73^0}{1.5014 \times 0.3586} = + 89.7^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Hrn. Chemiker-Ingenieur Árpád Gerecs spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen wärmsten Dank aus.

Die Untersuchung wurde mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

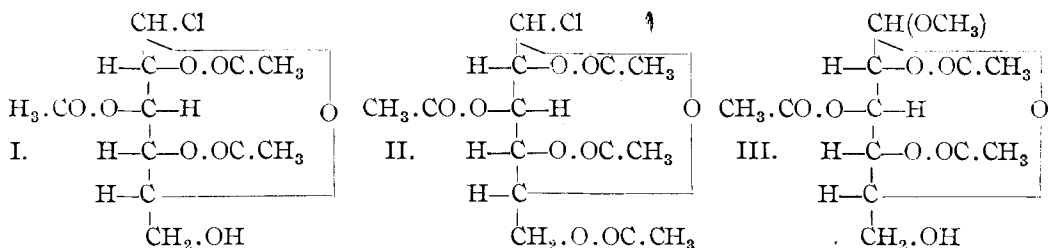
151. Géza Zemplén und Zoltán Csürös: Aufspaltung des Laevoglykosans mit Titantrichlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 2. März 1929.)

Es ist bekannt¹⁾, daß Triacetyl-laevoglykosan mit Hilfe von Bromwasserstoff und Eisessig in eine Aceto-brom-glykose umwandelbar ist, die bei der Einwirkung von Methylalkohol und Silbercarbonat Tetraacetyl- β -methyl-glykosid liefert. Dieselbe Reaktion wurde unlängst auf Tribenzoyl-laevoglykosan übertragen²⁾ und bei der Behandlung des brom-haltigen Reaktionsproduktes mit Methylalkohol und Silbercarbonat das 6-Acetyl-2.3.4-tribenzoyl- β -methyl-glykosid gewonnen. Aus letzterer Verbindung nur den Acetylrest in 6-Stellung abzuspalten, hat Karl Josephson³⁾ versucht; es gelang ihm aber nicht, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Die nachfolgend beschriebene Methode erlaubt es, mit Leichtigkeit Glykose-Derivate mit freiem Hydroxyl in 6-Stellung zu gewinnen: Erwärmt man Triacetyl-laevoglykosan in Chloroform-Lösung mit einem Überschuß von Titantrichlorid, so gewinnt man α -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose (I). Bei dieser Reaktion tritt keine nachweisbare Komplikation auf, denn die Verbindung gibt bei der Behandlung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid glatt α -Aceto-chlor-glykose (II).



Bei der Einwirkung von Methylalkohol und Silbercarbonat entsteht aus der α -1-Chlor-2.3.4-triacetyl-glykose das β -1-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykosid, welches nach Formel III aufgebaut ist.

¹⁾ H. Ohle und K. Spencker, B. 59, 1836 [1926].

²⁾ Max Bergmann und F. K. V. Koch, B. 62, 311 [1929].

³⁾ Karl Josephson, B. 62, 317 [1929].