

ausscheiden. Unter Luftfeuchtigkeits-Ausschluß saugt man ab, wäscht mit Petroläther und trocknet das Oxoniumsalz VI im Vakuum bei 100°. Schmp. 153—155°.

Zur Analyse wird die Substanz in ein Wägegöläschen gebracht, das man unter mit Äther überschichtetem Wasser öffnet.

0.3632 g Subst.: 15.00 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_{30}H_{42}OCl_2$ . Bef. Cl 51.1. Gef. Cl 14.7.

Mit Überchlorsäure bildet das Halbacetal ein orangefarbenes Perchlorat, das gegen Feuchtigkeit nicht so unbeständig ist wie das Chlorid. Versuche, mit Pyridin oder in siedendem Xylol das oxonium-artig gebundene Molekül Chlorwasserstoff aus VI herauszunehmen, mißlingen. Der oxonium-artig gebundene Chlorwasserstoff läßt sich zwar auf diese Weise z. B. als Pyridin-Hydrochlorid nachweisen, aber man gewinnt keinen einbeitlichen Rückstand, der das Carboniumchlorid des Halbacetals enthalten muß.

### 390. Burckhardt Helferich und Hellmut Bredereck: Zucker-Synthesen, X. Mitteil.<sup>1)</sup>: Darstellung des 2.3.6-Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucosids und seine Verwendung zur Synthese eines Cellobiose-Derivates.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

In einer früheren Arbeit war an dem 2.3.4-Triacetyl- $\beta$ -methylglucosid (I) eine Acylwanderung beschrieben, die entsprechend den damaligen Annahmen<sup>2)</sup> sich inzwischen<sup>3)</sup> als eine Wanderung des 4-Acetylnach 6 hat sicherstellen lassen. Die Isolierung dieses 2.3.6-Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucosids (II) aus dem bei der Acylwanderung stets entstehenden Gemisch war seiner Zeit nur durch sehr verlustreiches Umkrystallisieren möglich gewesen. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die in sehr viel besserer Ausbeute und sehr glatt die Abtrennung des 2.3.6-Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucosids ermöglicht:

Läßt man auf das Gemisch der beiden Acetate, so wie es aus der teilweisen Acylwanderung des einen entsteht, einen Überschuß von Tritylchlorid in Pyridin einwirken, so wird nur die Substanz mit freiem primärem 6-Hydroxyl, d. h. also das Ausgangsmaterial, trityliert und damit in Wasser unlöslich (Trityl-triacetyl- $\beta$ -methylglucosid<sup>4)</sup>), das Umlagerungsprodukt, das 2.3.6-Triacetyl- $\beta$ -methylglucosid (II), läßt sich auf Grund seiner, wenn auch nur geringen, Wasser-Löslichkeit von der Tritylverbindung des Ausgangsmaterials und des Tritanols und überschüssigem Tritylchlorid ohne Schwierigkeiten trennen und dann rein und in brauchbarer Ausbeute isolieren.

Damit ist dieses Glucose-Derivat mit freiem 4-Hydroxyl so zugänglich geworden, daß Kupplungsversuche zu Disaccharid-Derivaten versucht werden können. Von vornherein war bei der Trägheit des sekundären 4-Hydroxyls

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: B. 64, 109 [1931]; VIII. Mitteil.: A. 465, 166 [1928].

<sup>2)</sup> Helferich, Bredereck, Schneidmüller, A. 458, 111.

<sup>3)</sup> Helferich, A. Müller, B. 63, 2142 [1930].

<sup>4)</sup> Helferich, Schneidmüller, B. 60, 2002 [1927].



Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) sind wir für Unterstützung zu ergebentem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.3.6-Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid (II).

4.5 g 2.3.4-Triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid werden in 45 ccm einer Mischung von 2.5 ccm  $n_{10}$ -Kalilauge und 100 ccm gewöhnl. Alkohol gelöst. Nach 2-stdg. Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird das Alkali durch Zusatz von 1.2 ccm 1/*n*. wäßriger Essigsäure neutralisiert, die Lösung unter vermindertem Druck bei 30° eingedampft, der zurückbleibende Sirup in 25 ccm Pyridin gelöst, mit 4 g Tritylchlorid versetzt und diese Lösung 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Durch Eingießen in 300 ccm Wasser, Absaugen des dabei entstehenden flockigen Niederschlages (Trityl-Verbindungen), 3-maliges Ausschütteln des klaren Filtrates mit je 100 ccm Chloroform, Trocknen der vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat, Verdampfen unter vermindertem Druck bei 30°, erhält man einen pyridin-haltigen Sirup, der, in absol. Äther gelöst, beim Versetzen mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung die Substanz krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute beträgt 1.8 g, der Schmp. 108–110°. Durch Lösen in wenig Chloroform und Ausfällen mit absol. Äther und Petroläther wird die Substanz völlig rein erhalten. Ausbeute 1.6 g, Schmp. 112–115°. Misch-Schmp. mit der früher dargestellten Substanz<sup>2)</sup> 112–114°. Weiter ergab die Behandlung mit Toluol-sulfchlorid ein 2.3.6-Triacetyl-4-toluolsulfonyl- $\beta$ -methyl-glucosid, das nach Schmp. und Misch-Schmp. mit der früher dargestellten Substanz<sup>2)</sup> identisch war.

#### Bildung von Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid.

Ein Gemenge von 1 g Aceto-bromglucose, 1.6 g 2.3.6-Triacetyl- $\beta$ -methyl-*d*-glucosid (4-mal umkrystallisiert), 2.4 g Silbercarbonat<sup>8)</sup> und 1 g gepulvertem Chlorcalcium in einer 100-ccm-Stöpselflasche wird unter stark vermindertem Druck 3–4 Stdn. im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet, dann werden schnell 10 ccm frisch über Phosphor-pentoxyd destilliertes absol. Chloroform und 0.5 g Jod zugegeben, mit einem Korkstöpsel die Flasche fest verschlossen und auf der Maschine geschüttelt. Von Zeit zu Zeit, zum ersten Male nach 1 Stde., wird durch vorsichtiges Lüften des Stopfens das entwickelte Kohlendioxyd herausgelassen. Nach 15 Stdn. war die Lösung bromfrei. Sie wurde filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck bei 30° eingedampft, der Rückstand in wenig absol. Alkohol warm gelöst und unter kräftigem Rühren in 100 ccm Wasser eingegossen. Ein dabei entstandener sirupöser Niederschlag wird nach Abgießen der wäßrigen Lösung durch mehrstündiges Aufbewahren unter frischem Wasser oberflächlich gewaschen, dann im Exsiccator möglichst vollständig getrocknet, mit wenig absol. Äther aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Im Laufe von einigen Tagen schied sich eine geringe Menge von Krystallen in Drusen ab. Schmp. noch unscharf 160 bis 170°; durch Lösen in wenigen Tropfen Chloroform und Versetzen mit

<sup>8)</sup> Helferich, Bohm, Winkler, B. 63, 989 [1931].

absol. Äther und Petroläther erhält man eine ganz geringe Menge seidenglänzender, langer Nadeln vom Schmp. 184°. Der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege hergestelltem Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid zeigte keine Depression (184–185°). Eine Wiederholung des Versuchs ergab das gleiche Resultat, aber ebenfalls nur wenig Substanz.

Der Schmelzpunkt des Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosids liegt sehr nahe bei dem des einen Iso-trehalose-oktacetats, das aus Aceto-bromglucose allein entstehen kann<sup>9)</sup>. Es war daher von großer Wichtigkeit, den Misch-Schmelzpunkt der synthetischen Substanz nicht nur mit dem Cellobiose-Derivat, sondern auch mit dem Iso-trehalose-Derivat durchzuführen.

Bei der geringen Menge des synthetischen Präparates wäre dies im Schmelzpunkts-Röhrchen nicht möglich gewesen, dagegen gelang es einwandfrei unter dem Mikroskop auf einem geeigneten Heiztisch, einem Apparat, den wir Hrn. Weygand zu verdanken haben<sup>7)</sup>. Mit seiner Hilfe sind die folgenden Bestimmungen gemacht worden. Es kommt weniger auf die absolute Höhe der Schmelzpunkte an, als auf den Unterschied dabei.

Schmelzpunkt der Oktacetyl-iso-trehalose .....	184,5°
„ des Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosids .....	192°
„ der synthetischen Substanz .....	188,5°
Misch-Schmelzpunkt von Oktacetyl-iso-trehalose mit Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid .....	unscharf von 160° ab
„ „ von Oktacetyl-iso-trehalose mit der synthetischen Substanz .....	unscharf von 163° ab
„ „ von Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid mit der synthetischen Substanz .....	189°

Weiter konnte der Misch-Schmp. der synthetischen Substanz (auf dem Objektträger) bei etwa 175° mit Heptacetyl- $\beta$ -methyl-cellobiosid durch Animpfen sofort zum Erstarren gebracht werden, während das gleiche Animpfen bei dieser Temperatur mit Oktacetyl-iso-trehalose keine Veränderung der Schmelze ergab. Schließlich stimmten der Habitus und das Wachstum der Krystalle aus der Schmelze völlig mit dem Cellobiose-Derivat überein und unterscheiden sich sehr deutlich von den Krystallen des Iso-trehalose-Derivats. Die beigegebenen Mikro-Photographien (Vergr. 82-fach, zwischen gekreuzten Nicols) bestätigen dies.

<sup>9)</sup> Fischer, Delbrück, B. 42, 2780 [1909].