

449. Hellmut Bredereck: Kohlehydrate und Furfurol, II. Mitteil.¹⁾: Umsetzungen mit β -Methyl-glucosid und Glucose; Darstellung des 2.3- β -Diacetyl- β -methyl-glucosids.

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

(Eingegangen am 9. November 1935.)

In der I. Mitteilung¹⁾ war über Kondensationen von Furfurol mit α -Methyl-glucosid und α -Methyl-mannosid berichtet worden. Es wurde festgestellt, daß zum Gelingen der Reaktion das Furfurol Spuren von Säuren enthalten muß. Diesen Erfordernissen genügte das damals von der Firma Kahlbaum bezogene Furfurol, auch nach nochmaliger Destillation. Inzwischen hat es sich gezeigt, daß aus anderen Lieferungen derselben Firma das Furfurol, obwohl es auch sauer reagierte, nur unbefriedigende Ausbeuten lieferte. Es war daher notwendig, den Säure-Gehalt des Furfurols genau festzulegen. Das käufliche Furfurol wurde zunächst entsäuert, mit Calciumchlorid getrocknet, im Vakuum destilliert und dann mit einer gemessenen Menge Salpetersäure angesäuert. Die mit solchem Furfurol durchgeführten Kondensationen haben bei gleichbleibender guter Ausbeute den Vorteil, daß sie unter Verwendung der in der I. Mitteilung angegebenen Apparatur bereits nach 1—2 Stdn. beendet sind.

In der vorliegenden Arbeit werden die Kondensationen mit Glucose und β -Methyl-glucosid beschrieben. Glucose liefert ein sirupöses Kondensationsprodukt, das nach Acetylierung in bescheidener Ausbeute β -1.2.3-Triacetyl-4.6-furyliden-glucose (I) liefert. Die Konstitution ergibt sich daraus, daß nach Abspaltung von Furfurol und Behandlung mit Tritylchlorid die β -1.2.3-Triacetyl-6-trityl-glucose (II) amorph erhalten wird, die bei weiterer Acetylierung die bekannte β -1.2.3.4-Tetraacetyl-6-trityl-glucose (III)²⁾ ergibt. Zweifellos entstehen bei dieser Kondensation noch andere Produkte, über die bis jetzt nichts ausgesagt werden kann.

β -Methyl-glucosid liefert glatt 4.6-Monofuryliden- β -methyl-glucosid (IV); dessen Konstitution geht aus folgenden Umsetzungen hervor: Durch Acetylierung entsteht 2.3-Diacetyl-4.6-furyliden- β -methyl-glucosid (V). Bei Abspaltung des Furfurols unter milden Bedingungen konnte erstmals 2.3-Diacetyl- β -methyl-glucosid (VI)³⁾ kristallin erhalten werden. Daraus wurde durch Benzoylierung 2.3-Diacetyl-4.6-dibenzoyl- β -methyl-glucosid (VII)^{3a)} gewonnen, das sich mit dem von Levene und Raymond beschriebenen Produkt als identisch erwies. Die erstmalige Darstellung des kristallisierten 2.3-Diacetyl- β -methyl-glucosids und 2.3-Diacetyl- α -methyl-mannosids dürfte an der gegenüber dem Benzyliden-Rest unter milderer Bedingungen durchführbaren Abspaltung des Furyliden-Restes liegen.

Auf Grund dieser letzteren Erfahrung versuchten wir, in das in der I. Mitteilung¹⁾ beschriebene 4.6-Monofuryliden- α -methyl-mannosid in 2.3-Stellung einen Benzyliden-Rest einzuführen. Mit der zur Einführung dieses Restes von Irvine und Scott⁴⁾ angewandten Methode (Erhitzen der Kom-

¹⁾ I. Mitteil.: B. 68, 777 [1935].

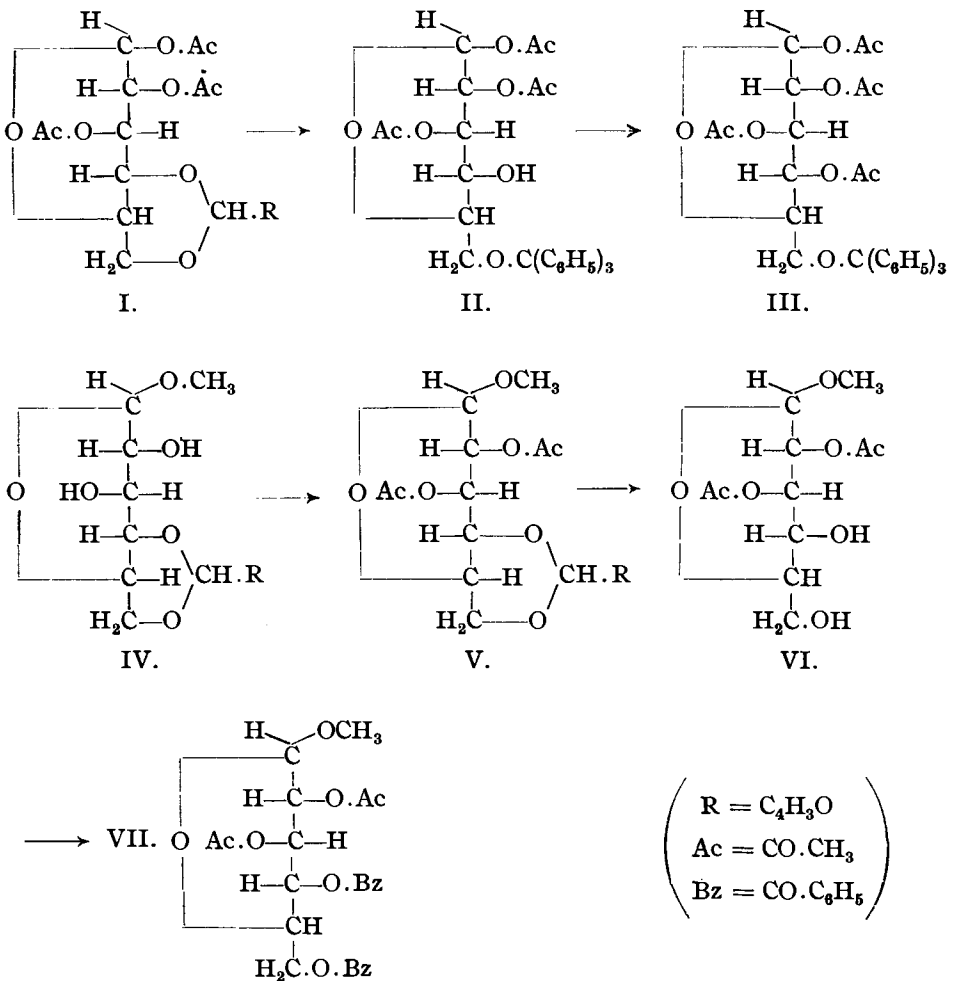
²⁾ Helferich, Moog u. Jünger, B. 58, 872 [1925].

³⁾ a) Levene u. Raymond, Journ. biol. Chem. 97, 763 [1932]. — b) Oldham u. Rutherford, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 366 [1932].

⁴⁾ Irvine u. Scott, Journ. chem. Soc. London 108, 575 [1913].

ponenten im Kohlensäurestrom) wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Die Anwendung des Verfahrens von Freudenberg⁶⁾ — Schütteln der Substanz mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorzink — führte unter Abspaltung des Furyliden-Restes zum Dibenzyliden- α -methyl-mannosid. Auch aus diesem Versuch folgt die größere Labilität des Furyliden- gegenüber dem Benzyliden-Rest.

Für die ausgezeichnete Hilfe bei Durchführung dieser, sowie der früheren Arbeit danke ich Frl. G. Rothe. Den Freunden und Förderern an der Universität Leipzig bin ich für die Gewährung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.



⁶⁾ Freudenberg, Toepffer u. Andersen, B. **61**, 1758 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Vorbereitung des Furfurols: Käufliches Furfurol wird mit Natriumbicarbonat-Lösung und dann nochmals mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird das Furfurol im Vakuum destilliert.

4.6-Furyliden- β -methyl-glucosid.

10 g β -Methyl-glucosid werden in der in der früheren Arbeit¹⁾ beschriebenen Apparatur unter Durchleiten von Kohlensäure mit 100 ccm Furfurol, dem 0.16 ccm Salpetersäure ($d = 1.20$) zugefügt wird, $1\frac{1}{4}$ Stdn. im Ölbad von $170\text{--}175^\circ$ erhitzt. Der nach dem Verdampfen des Furfurols (im Vakuum) verbleibende Sirup wird in 80 ccm Essigester in der Wärme gelöst, von wenig braunem Sirup abgegossen und die Lösung mit Tierkohle aufgehell. Beim Stehen in Eis scheidet sich das Kondensationsprodukt krystallin ab. Ausbeute: 5 g. Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus 50 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. $160\text{--}162^\circ$.

Zur Analyse wird bei 100° und 2 mm über P_2O_5 getrocknet. — 4.950 mg Sbst.: 9.63 mg CO_2 , 2.77 mg H_2O .

$C_{12}H_{16}O_7$ (272.13). Ber. C 52.92, H 5.93. Gef. C 53.08, H 6.26.

$[\alpha]_D^{25} = -1.92^\circ \times 0.7015 / 0.0281 \times 0.5 \times 0.986 = -97.2^\circ$ (in Pyridin).

In ihrer Löslichkeit stimmt die Verbindung mit 4.6-Furyliden- α -methyl-glucosid überein.

2.3-Diacetyl-4.6-furyliden- β -methyl-glucosid.

3.5 g 4.6-Furyliden- β -methyl-glucosid werden mit 36 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäure-anhydrid und Pyridin 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird die erkaltete Lösung in Eiswasser eingeführt. Der Niederschlag wird aus 250 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 3.5 g. Schmp. $205\text{--}207^\circ$.

Zur Analyse wird bei 100° und 2 mm über P_2O_5 getrocknet. — 4.808 mg Sbst.: 9.530 mg CO_2 , 2.510 mg H_2O .

$C_{16}H_{20}O_9$ (356.16). Ber. C 53.91, H 5.66. Gef. C 54.06, H 5.84.

$[\alpha]_D^{25} = -1.47^\circ \times 1.8771 / 0.0442 \times 0.5 \times 1.467 = -85.1^\circ$ (in Chloroform).

2.3-Diacetyl β methyl-glucosid⁸⁾.

3 g 2.3-Diacetyl-4.6-furyliden- β -methyl-glucosid werden in 60 ccm Alkohol, der 0.5% konz. Salzsäure enthält, $\frac{1}{2}$ Stde. bei 60° unter öfterem Schütteln aufbewahrt. Die mit Silbercarbonat neutralisierte Lösung wird im Vakuum verdampft. Der Sirup wird nach 1-tägigem Stehen im Eisschrank krystallin (1.1 g). Er wird in 4 ccm Essigester in der Wärme gelöst, filtriert und mit 3.5 ccm Ligroin versetzt. Beim Aufbewahren bei $15\text{--}20^\circ$, später bei 0° krystallisiert die neue Substanz aus. Ausbeute: 0.65 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Ligroin: Schmp. $109\text{--}111^\circ$.

Zur Analyse wird bei 78° und 2 mm über P_2O_5 getrocknet. — 4.536 mg Sbst.: 7.860 mg CO_2 , 2.750 mg H_2O .

$C_{11}H_{18}O_8$ (278.14). Ber. C 47.46, H 6.52. Gef. C 47.25, H 6.78.

$[\alpha]_D^{25} = -0.99^\circ \times 0.9995 / 0.026 \times 0.5 \times 1.469 = -51.8^\circ$ (in Chloroform).

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, schwer in Petroläther.

2.3-Diacetyl-4.6-dibenzoyl- β -methyl-glucosid^{3a)}:

0.4 g 2.3-Diacetyl- β -methyl-glucosid und 0.55 ccm Benzoylchlorid werden in 4 ccm absol. Pyridin über Nacht bei 15—20° aufbewahrt. Bei Zugabe von Wasser bildet sich ein Krystallbrei, der nach 1-stdg. Stehen bei 0° abgesaugt und 4-mal mit Eiswasser gewaschen wird. Ausbeute: 0.6 g. Zur Reinigung wird aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 167—168°, nach Levene: Schmp. 164—165°; $[\alpha]_D^{20} = -5.8^{\circ}$ (in Chloroform).

$$[\alpha]_D^{25} = -0.23^{\circ} \times 0.9932 / 0.0264 \times 0.5 \times 1.469 = -11.8^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

 β -1.2.3-Triacetyl-4.6-furyliden-glucose.

10 g wasser-freie Glucose werden in 100 ccm Furfurol, das 0.16 ccm Salpetersäure ($d = 1.20$) enthält, in der früher beschriebenen Apparatur 1½ Stdn. im Ölbade von 170—175° erwärmt. Der nach dem Abdestillieren des Furfurols (im Vakuum) verbleibende Sirup wird in 180 ccm Essigester gelöst, die Lösung 2-mal mit Tierkohle aufgehellt und wieder eingedampft. Der gut getrocknete Sirup (10.8 g) wird mit 5.5 g Natriumacetat und 55 ccm Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. unter Feuchtigkeits-Ausschluß auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach Einrühren in 1 l Eiswasser ausfallende braune Sirup wird nach etwa 1-tägigem Stehen unter mehrmaligem Erneuern des überstehenden Wassers fest. Die Substanz wird in 60 ccm Aceton gelöst, die Lösung 2-mal mit Tierkohle aufgehellt und nochmals in Eiswasser eingerührt. Die flockig ausfallende Substanz wird nach Trocknen im Exsiccator (14 g) in 70 ccm Methanol gelöst. Die sich abscheidenden Krystalle (2 g) werden nochmals aus absol. Alkohol umgelöst. Schmp. 203—204°.

Zur Analyse wird bei 100° und 2 mm über P₂O₅ getrocknet. — 4.685 mg Sbst.: 9.060 CO₂, 2.260 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₁₀ (384.16). Ber. C 53.10, H 5.25. Gef. C 52.73, H 5.40.

$$[\alpha]_D^{25} = -0.71^{\circ} \times 1.2817 / 0.0266 \times 0.5 \times 1.468 = -46.6^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

 β -1.2.3.4-Tetraacetyl-trityl-glucose:

2 g 1.2.3-Triacetyl-4.6-furyliden-glucose werden mit 60 ccm 0.5% konz. Salzsäure enthaltendem Alkohol 40 Min. bei 50° aufbewahrt. Die klare Lösung wird mit Silbercarbonat neutralisiert und im Vakuum verdampft. Der zurückbleibende, sehr gut getrocknete Sirup wird mit 1.4 g Tritylchlorid und 16 ccm Pyridin unter Feuchtigkeits-Ausschluß 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach Einrühren in Eiswasser ausfallende Sirup wird in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle geklärt und im Vakuum verdampft. Der verbleibende Sirup wird in 150 ccm Ligroin durch Kochen gelöst. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag (1.3 g) wird abgesaugt; 0.5 g davon werden mit 6 ccm eines Gemisches gleicher Teile Pyridin und Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung in Eiswasser eingerührt, der ausfallende Niederschlag in absol. Alkohol gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt. Schmp. 165—166°.

$[\alpha]_D^{25} = +0.72^{\circ} \times 0.9019 / 0.0273 \times 0.5 \times 0.986 = +48.3^{\circ}$ (in Pyridin). Helferich und Mitarb.³⁾: Schmp. 164—166°; $[\alpha]_D^{19} = +44.8^{\circ}$ (in Pyridin).