

6.6'-dimethoxy-isobindon-*p*-nitrophenylhydrazon stellte ein mikrokrystallines, rostrotes Pulver vom Schmp. 230—235° (Sintern) dar.

Die Kondensation von Benzoyl-chlor-essigester mittels Phosphorpentoxyds führte mit geringer Ausbeute zum

2.2'-Dichlor-isobindon.

Dieses Indon krystallisierte aus Aceton in gelben Blättchen vom Schmp. 224°. Ausb. 0.05 g aus 5 g Ester.

0.0670 g Subst.: 0.0559 g AgCl.

$C_{18}H_8O_3Cl_2$. Ber. Cl 20.7. Gef. Cl 20.6.

Alkohol. Lösungen des Körpers wurden durch Spuren Alkali oder Alkoholat prächtig blau gefärbt. Mit konz. Schwefelsäure wurde amethystfarbene bis violette Halochromie beobachtet.

319. Géza Zemplén, Zoltán Csürös und Stefan Angyal: Über benzylierte Derivate des Lävoglucosans und der Glucose.

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

(Eingegangen am 5. Juli 1937.)

Benzylierte Verbindungen der Zucker wurden zuerst von M. Gomberg und C. C. Buchler¹⁾ dargestellt. Auf Grund ihrer Eigenschaften sind diese Substanzen jedoch schlecht definierte Gemische. Einheitliche Benzyl-derivate (Diaceton-3-benzyl-glucose, 3-Benzyl-glucose, 1.2-Monoaceton-5.6-diacetyl-3-benzyl-glucose) beschrieben K. Freudenberg und Mitarbeiter²⁾.

Für synthetische Zwecke schien uns die Anwendung wohldefinierter Benzylverbindungen geboten, da die Benzylgruppen gegen Alkalien und Säuren meist widerstandsfähig, durch Reduktion aber in vielen Fällen leicht entfernbar sind³⁾. Deshalb nahmen wir ausgedehnte Untersuchungen über die Benzylierung verschiedener Zucker und Zucker-Derivate vor und stellten bisher Pentabenzyl-glucose, Tribenzyl-lävoglucosan und Pentabenzyl-salicin in Form einheitlicher Verbindungen dar⁴⁾.

In vorliegender Arbeit beschäftigten wir uns zunächst mit den Benzyl-derivaten des Lävoglucosans. Am leichtesten zugänglich ist die Tribenzyl-Verbindung I, die sich aus Lävoglucosan, noch besser aus Triacetyl-lävoglucosan mit Benzylchlorid und Kaliumhydroxydpulver in beliebigen Mengen gewinnen läßt. Seine Überführung in ein Tribenzyl-glucose-Derivat bot zunächst Schwierigkeiten. Sie gelang später durch Auflösen des Tribenzyl-lävoglucosans in Essigsäureanhydrid und Zugabe ganz geringer Mengen konz. Schwefelsäure, wobei schon nach 3 Min. Sprengung der Sauerstoffbrücke des Tribenzyl-lävoglucosans eintritt und 1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose (II) entsteht, und zwar als Gemisch der α - und β -Verbindungen im Verhältnis 77:23. Deshalb ist die α -Verbindung aus dem verbleibenden Öl nur

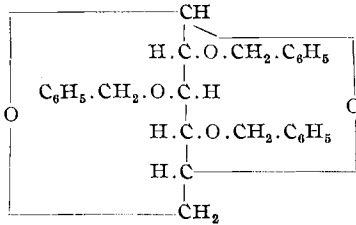
¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1904 [1922].

²⁾ B. **56**, 2119 [1923]; **61**, 1741 [1928].

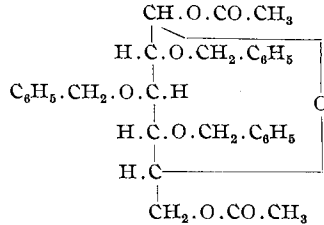
³⁾ E. Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 407487 [1923], 417926 [1924]; K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. **61**, 1741 [1928].

⁴⁾ Die Beschreibung dieser Verbindungen erfolgt zusammen mit anderen neuen Benzylverbindungen später.

nach mehrtägigem Stehenlassen krystallisiert zu erhalten, und die in den Mutterlauge befindliche β -Verbindung krystallisiert sogar beim Impfen schwer.

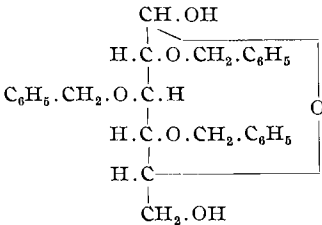


I. Tribenzyl-lävoglucosan.

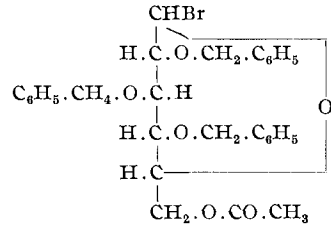


II. 1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose.

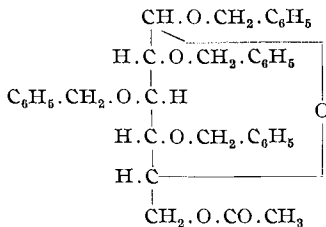
Sowohl die α -Diacetyl-tribenzyl-glucose als auch die β -Verbindung lassen sich durch Verseifen mit geringen Mengen Natriummethylat⁵⁾ leicht in freie 2.3.4-Tribenzyl-glucose (III) überführen. Diese gibt dann bei der Acetylierung die β -Form der 1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose in krystallisierter Form. Letztere geht bei der Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig in eine amorphe 6-Acetyl-2.3.4-tribenzyl-1-brom-glucose (IV) über, die mit Benzylalkohol in Gegenwart von Silbercarbonat 6-Acetyl-2.3.4-tribenzyl- β -benzyl-glucosid (V) entstehen läßt.



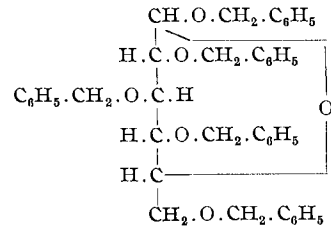
III. 2.3.4-Tribenzyl-glucose.



IV. 6-Acetyl-2.3.4-tribenzyl-1-brom-glucose.



V. 6-Acetyl-2.3.4-tribenzyl- β -benzyl-glucosid.



VI. β -Pentabenzyl-glucose.

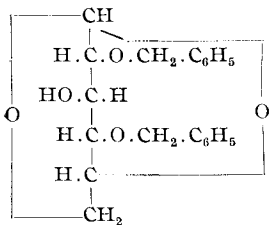
Durch weitere Benzylierung entsteht daraus β -Pentabenzyl-glucose oder Tetrabenzyl- β -benzyl-glucosid (VI).

Aus den Mutterlauge des Tribenzyl-lävoglucosans kann man ein ebenfalls schön krystallisiertes Dibenzyl-lävoglucosan (VII) in rund 20-proz.

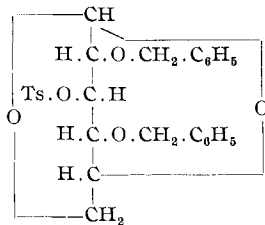
⁵⁾ G. Zemplén, A. Gerecs u. I. Hadácsy, B. **69**, 1827 [1936].

Ausbeute isolieren. Es läßt sich nach derselben Methode, wie das Tribenzyl-lävoglucosan in Dibenzyl-glucose überführen. Es stellte sich heraus, daß diese Dibenzyl-Verbindung die Benzylgruppen am 2. und am 4. Kohlenstoffatom trägt. Um dies zu beweisen, wurde die Substanz tosyliert, wobei 3-Tosyl-2,4-dibenzyl-lävoglucosan (VIII) entstand. Durch katalytische Hydrierung wurden die Benzylgruppen leicht abgespalten, und durch nachfolgende Acetylierung gewann man 2,4-Diacetyl-3-tosyl-lävoglucosan (IX), das mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäurespuren in α -Tetraacetyl-3-tosyl-glucose (X) überging. Diese gab mit Eisessig-Bromwasserstoff die schon bekannte⁶⁾ α -Brom-2,4,6-triacetyl-3-tosyl-glucose (XI), und daraus entstand mit Essigsäureanhydrid und Thalliumacetat β -Tetraacetyl-3-tosyl-glucose (XII).

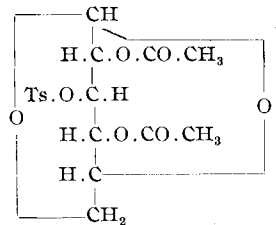
Die Benutzung des hier aufgefundenen Dibenzyl-lävoglucosans sowie von anderen in Angriff genommenen partiell benzylierten Verbindungen zu Synthesen von Verbindungen der Zuckerreihe sowie von Glykosiden wollen wir uns vorbehalten.



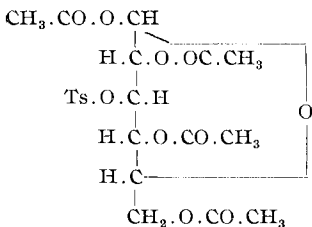
VII. 2,4-Dibenzyl-lävoglucosan.



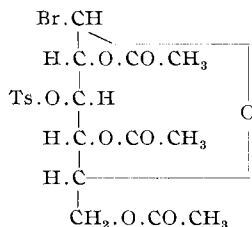
VIII. 3-Tosyl-2,4-dibenzyl-lävoglucosan.



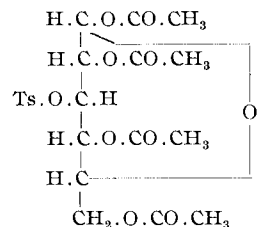
IX. 2,4-Diacetyl-3-tosyl-lävoglucosan.



X. α -Tetraacetyl-3-tosyl-glucose.



XI. α -Brom-2,4,6-triacetyl-3-tosyl-glucose.



XII. β -Tetraacetyl-3-tosyl-glucose.

Beschreibung der Versuche.

Tribenzyl-lävoglucosan (I).

In einem geschlossenen, mit einem seitlichen Tubus versehenen Rundkolben wird zu 95 ccm Benzylchlorid unter starkem Rühren bei 95–100° ein Gemisch von 14 g Triacetyl-lävoglucosan und 25 g Kaliumhydroxyd-Pulver im Laufe von etwa 2 Stdn. eingetragen. Man rührt bei 95–100° noch $\frac{1}{2}$ Stde., gibt im Laufe von einer Stde. 5 g Kaliumhydroxyd-Pulver zu und rührt 3 Stdn. weiter. Nach dem Erkalten löst man den ausgeschiedenen Niederschlag in 100 ccm Wasser, schüttelt das Reaktionsgemisch mit 80,

⁶⁾ K. Freudenberg u. O. Ivers, B. 55, 937 [1922].

dann mit 40 ccm Chloroform aus, wäscht die vereinigten Chloroformlösungen mit Wasser und unterwirft sie der Wasserdampfdestillation. Sobald keine flüchtige Anteile mehr übergehen, wird der Destillationskolben mit Eis gekühlt, wobei das Rohprodukt auskristallisiert. Die Mutterlauge wird abgossen und die Krystalle in 50 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erhält man 17.2 g (82% d. Th.) an farblosen, derben Prismen vom Schmp. 86—87°. Nochmaliges Umlösen aus heißem Alkohol ergibt 15.2 g analysenreine Substanz vom Schmp. 90°.

Die Bestimmung der Benzylgruppen erfolgte nach einer vereinfachten Modifikation des Verfahrens von Jesrijelew und Ssoloweitsik⁷⁾, welches ursprünglich zur Bestimmung der Benzylgruppen der Benzylcellulosen ausgearbeitet worden war.

In einen Rundkolben zu 100—150 ccm werden ungefähr 0,2 g Substanz eingewogen und der Kolben mit einem Gummistopfen versehen, durch den ein längeres Rohr zum Einleiten der Kohlensäure und ein kürzeres für die austretenden Gase führt. Das Ende des letzteren wird zur Absorption des Jodwasserstoffs in Wasser getaucht. Zunächst wird der Kolben mit Kohlensäure gefüllt, dann 4 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.70) eingetragen und der Kolben unter langsamem Einleiten von Kohlensäure im Wasserbade allmählich auf 95° erwärmt. Jetzt entfernt man die Flamme, schüttelt vorsichtig durch, und beläßt das Reaktionsgemisch noch einige Minuten im Wasserbade. Nun wird das gebildete Benzyljodid mit insgesamt 60 ccm Petroläther extrahiert, indem man das Reaktionsgemisch 6- bis 8-mal mit Petroläther durchschüttelt und das Lösungsmittel durch Dekantation entfernt. Dies geschieht leicht, wenn man den Kolben von unten belichtet. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden in einem Scheidetrichter mit 15 ccm Wasser versetzt und eine 0.5-proz. Natriumthiosulfatlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Farbe des Jods nach dem Durchschütteln vollkommen verschwindet. Jetzt wird 2-mal mit 15 ccm Wasser gewaschen, die Petrolätherschicht in einen Stehkolben gebracht, mit Petroläther nachgespült, mit 25 ccm alkohol. n_{10} -Silbernitrat versetzt, nach 5 Min. mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von einigen ccm verd. Salpetersäure der Überschuß des Silbernitrats mit n_{10} -Rhodanammonium titriert.

1 ccm n_{10} -Silbernitrat = 0.009105 g $C_6H_5 \cdot CH_2$ - bzw. 0.010705 g $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O$ - Fehlergrenze $\pm 1\%$.

Benzylbestimmung im Tribenzyl-lävoglucosan: 0.2087, 0.2106 g Sbst.: 14.53, 14.54 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_{27}H_{38}O_6$ (432.22). Ber. (Benzyl)₃ 63.20, gef. 63.4, 62.9.

$[\alpha]_D^{20} = -1.64^{\circ} \times 10/0.5564 = -29.5^{\circ}$ in Chloroform.

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Alkohol und Methanol, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

Überführung des Tribenzyl-lävoglucosans in α -1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose (II).

2 g Tribenzyl-lävoglucosan werden in 9 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0.02 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei gelinde Erwärmung erfolgt. Nach 3 Min. wird in Eiswasser gegossen und nach 15 Stdn. das Reaktionsgemisch mit Chloroform extrahiert, die

⁷⁾ C. 1934 I, 2518.

Chloroformlösung mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Man erhält 2.2 g eines nahezu farblosen, dicken Öls, das in Wasser und Petroläther unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Acetylbestimmung⁸⁾: 0.2740 g Sbst.: 5.1 ccm $n/5$ -Natronlauge.

Tribenzyl-diacetyl-glucose, $(C_{27}H_{28}O_4(OOC.CH_3)_2)$ (534.27). Ber. (Acetyl)₂ 16.11.
Gef. „ 16.0.

$[\alpha]_D^{20} = +2.17^\circ \times 10/0.4180 = +51.9^\circ$ in Chloroform.

Wird das Öl in Methylalkohol gelöst und mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, so verwandelt es sich beim Impfen oder nach einigen Tagen größtenteils in ein farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop aus viereckigen Platten und Prismen besteht. Ausb. 2.1 g (56% d. Th.). Nach nochmaligem Umlösen aus wäbr. Alkohol ist die Substanz rein. Schmp. 66°.

0.3021 g Sbst.: 5.59 ccm $n/5$ -NaOH.

Ber. Acetyl 16.11. Gef. Acetyl 15.9.

$[\alpha]_D^{20} = +2.90^\circ \times 10/0.4638 = +62.5^\circ$ in Chloroform. $[\alpha]_D^{20} = +3.14^\circ \times 10/0.3853 = +81.5^\circ$ in Alkohol.

Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, leicht in Äther, Alkohol, Methanol, heißem Petroläther, wenig in kaltem, so gut wie nicht in Wasser.

2.3.4-Tribenzyl-glucose (III).

I) 20 g Tribenzyl-lävoglucosan werden unter gelindem Erwärmen in Essigsäureanhydrid gelöst, auf Zimmertemperatur gekühlt und ein bei 0° bereitetes Gemisch aus 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich; es wird nach 3 Min. in $\frac{1}{2}$ l Eiswasser gegossen, die Mutterlauge nach 1 Stde. abgegossen, mit frischem Wasser ersetzt und 15 Stdn. stehengelassen. Jetzt werden Mutterlauge und Substanz mit Chloroform (30 + 30 + 20 ccm) extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser gegen Lackmus säurefrei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, bei Zimmertemperatur mit Kohle geklärt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand 2-mal in Alkohol aufgenommen und völlig verdampft. Erhalten 22.6 g farbloses Öl. Es wird in 300 ccm absol. Methanol gelöst, mit 23 ccm $n/10$ -Natrium-methylat versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit 3 Tropfen Essigsäure angesäuert und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand (20.3 g eines gelblichen Öles) erstarrt zu einem harten Harz, manchmal auch krystallinisch. Man löst in wenig Chloroform, versetzt bis zur Trübung mit Petroläther, erwärmt bis zum Kochen der Lösung und läßt in Eiswasser erkalten. Beim Reiben scheidet sich ein farbloses Pulver ab, das unter dem Mikroskop zum Teil aus Krystallen besteht. Es wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet: 11.8 g Substanz vom Schmp. 90—91°. Beim Einengen unter vermindertem Druck gewinnt man noch 2.7 g Substanz vom Schmp. 83—84.5°. Die Mutterlauge ergeben noch 3.1 g Substanz, die nach der gleichen Reinigung bei 81—83° schmelzen. Gesamtausbeute 17.6 g oder 84.5% d. Th. Durch Umkrystallisieren der ersten

⁸⁾ K. Freudenberg, A. 433, 230 [1932].

Fraktion aus Alkohol + Wasser oder Chloroform + Petroläther bei Zimmer-temperatur läßt sich der Schmelzpunkt nicht steigern, er sinkt sogar wegen des Vorhandenseins der α - und β -Isomeren.

0.1628, 0.2016 g Sbst. vom Schmp. 90—91°: 10.79, 13.27 ccm n_{10}^{20} -AgNO₃.

Tribenzyl-glucose C₂₇H₃₀O₆ (450.24). Ber. Benzyl 60.66. Gef. Benzyl 60.3, 59.9.

$[\alpha]_D^{20} = +0.67^{\circ} \times 10/0.3410 = +19.6^{\circ}$ in Alkohol.

Nach 24 Stdn.:

$[\alpha]_D^{20} = +0.64^{\circ} \times 10/0.3410 = +18.8^{\circ}$ in Alkohol.

Nach dem Umkrystallisieren:

$[\alpha]_D^{20} = +0.63^{\circ} \times 10/0.3383 = +18.6^{\circ}$ in Alkohol, ohne Mutarotation.

Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol und in heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther, nahezu unlöslich in Wasser.

β -1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose (II).

5.7 g Tribenzyl-glucose werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in Wasser gegossen. Nach 15 Stdn. wird die ausgeschiedene, teilweise krystallinische Substanz in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird in 30 ccm warmem Petroläther gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zunächst ein Öl aus, das teilweise krystallisiert. Die Krystalle (2.6 g) werden mit Petroläther gewaschen. Ausb. 2.6 g (38% d. Th.). Die Mutterlauge setzt nur Öl ab. Die Substanz wird noch 2-mal aus je 5 ccm heißem Alkohol umgelöst, wobei 1.8 g farblose, glänzende Nadeln zu erhalten sind. Schmp. 63—63.5°.

$[\alpha]_D^{20} = +0.86^{\circ} \times 10/0.4940 = +17.4^{\circ}$ in Chloroform.

Die Krystalle sind leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol, in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigsäure, schwer in kaltem Petroläther und Wasser. Bei der Verseifung mit Natriummethylat entsteht 2.3.4-Tribenzyl-glucose. Das aus den Mutterlauge erhaltene Öl zeigt $[\alpha]_D^{20} = +35.5^{\circ}$ in Chloroform. Es ist ein Gemisch von α - und β -Diacetyl-tribenzyl-glucose und liefert bei der Verseifung mit Natriummethylat 2.3.4-Tribenzyl-glucose.

6-Acetyl-2.3.4-tribenzyl- β -benzyl-glucosid (V).

3 g Diacetyl-tribenzyl-glucose in Krystallen oder in Form des öligen α - und β -Gemischs werden in 15 ccm Chloroform gelöst, 2 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugesetzt und 4 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Die carminrote Lösung wird in Eiswasser gegossen, mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Erhalten 3 g eines Öles von Benzylbromid-Geruch, das 1-Brom-6-acetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose (IV) enthält. Man löst den Rückstand in 13 ccm absol. Benzol, gibt 2 g Benzylalkohol und 2.5 g Silbercarbonat zu und schüttelt nach dem Aufhören der stürmischen Kohlensäure-Entwicklung noch $\frac{1}{2}$ Stde. Nach Zusatz von Kohle wird das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, wobei ein rasch krystallisierendes Öl zurückbleibt. Es wird in 15 ccm warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten erscheinen 0.6 g farb-

lose, feine Nadelchen (15% d. Th.). Nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol ist die Substanz rein und schmilzt bei 115.5—116°.

0.1608 g Sbst.: 10.96 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — 0.2227 g Sbst.: 1.90 ccm n_{15}^2 -NaOH.

Monoacetyl-tetrabenzyl-glucose C₃₆H₃₇O₇ (582.30):

Ber. Benzyl 62.56, Acetyl 7.39. Gef. Benzyl 62.0, Acetyl 7.35.

$[\alpha]_D^{25} = +0.08^{\circ} \times 10/0.3502 = +2.9^{\circ}$ in Chloroform.

Nahezu unlöslich in Petroläther und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Methanol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die weitere Benzylierung führt zu 1.2.3.4.6-Pentabenzyl-glucose.

1.2.3.4.6-Pentabenzyl-glucose (V) (Tetrabenzyl-β-benzyl-glucosid).

0.5 g 6-Acetyl-1.2.3.4-tetrabenzyl-glucose (siehe die vorhergehende Verbindung) werden in 15 ccm Benzylchlorid gelöst, zwischen 95—100° stark gerührt und im Laufe einer Stde. in kleinen Portionen 1 g Kaliumhydroxydpulver zugesetzt. Die Aufarbeitung geschieht, wie bei Tribenzyl-lävoglucosan beschrieben. Der Rückstand der Vakuumdestillation beträgt 1.3 g Öl. Es wird in 9 ccm Methanol gelöst; nach einigen Tagen füllt sich die Flüssigkeit im Eisschrank mit farblosen feinen Nadeln. Erhalten 0.4 g vom Schmp. 78°. Nach dem Umlösen aus 5 ccm Methanol erhöht sich der Schmp. auf 82—82.5°. Ein Präparat, das aus Tetraacetyl-β-benzyl-glucosid nach demselben Verfahren dargestellt worden war, schmolz bei 83.5°.

2.4-Dibenzyl-lävoglucosan (VI).

Die Verbindung bildet sich regelmäßig bei der Benzylierung des Triacetyl-lävoglucosans. Die Ausbeute kann erhöht werden durch Zusatz von Toluol oder Xylol zum Reaktionsgemisch und Veränderung der Versuchsbedingungen, wie dies aus folgender Tabelle ersichtlich ist. Bei den angeführten Versuchen gingen wir durchwegs von 5 g Triacetyl-lävoglucosan aus.

Benzylchlorid in ccm	Toluol in ccm	KOH in g	Dauer des Rührens in Stdn.	Ausbeute an	
				Tribenzyl- lävoglucosan	Dibenzyl- lävoglucosan
32	0	9	7	55%	17%
25	15	7.5	$\frac{3}{4}$	35	25
25	25	9	1.5	29	22
15	45	7	1	63	6
10	40	10	1	68	wenig
6	40	10	1	44	wenig
4	40	10	1	40	0

Auf Grund obiger Vorversuche gestaltet sich die Darstellung des Dibenzyl-lävoglucosans wie folgt. Die Apparatur ist dieselbe, wie bei der Darstellung des Tribenzyl-lävoglucosans beschrieben. 60 g Triacetyl-lävoglucosan werden in einem Gemisch von 250 ccm Benzylchlorid und 200 ccm Xylol gelöst, stark gerührt und bei 90° (Ölbad) im Laufe einer halben Stde. 100 g Kaliumhydroxydpulver in kleinen Portionen zugesetzt. Am Ende des Versuchs siedet das Reaktionsgemisch manchmal auf. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter, wobei man die Ölbadtemperatur auf 105° erhöht. Jetzt läßt man abkühlen, löst den Niederschlag in Wasser, schüttelt die wäßrige Lösung mit 40 ccm Benzol aus, vereinigt die Benzol- mit der Xylol-Lösung, wäscht mit

Wasser und destilliert unter vermindertem Druck aus einem Bade, das langsam auf 100° erwärmt wird, alles ab. Der Rückstand, 125 g, ist ein gelbliches Öl. Er wird in 250 ccm Alkohol warm gelöst, 10 ccm Wasser zugesetzt und der Krystallisation überlassen. In Form einer harten Kruste krystallisieren rund 50 g Tribenzyl-lävoglucosan aus. Die Krystalle werden abgesaugt und durch die Mutterlauge Dampf geleitet, wobei vorwiegend Benzylacetat abdestilliert; im Destillationskolben scheidet sich ein Öl aus. Nach Beendigung der Wasserdampfdestillation wird abgekühlt, die wäßrige Mutterlauge von dem Öl abgegossen, dieses in Alkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt, wobei nach Impfen und Reiben Krystallisation der rohen Dibenzylverbindung eintritt. Ausb. 15 g oder 21% d. Th. Die Krystalle werden aus 90 ccm Alkohol + 20 ccm Wasser umkrystallisiert. Erhalten 11 g vom Schmp. 96—97.5°. Eine weitere Reinigung durch direkte Krystallisation gelingt nicht. Die Substanz enthält immer noch geringe Mengen Tribenzyl-lävoglucosan.

Zur Darstellung der reinen Dibenzylverbindung aus obigem Produkt werden 2.3 g der Substanz mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade acetyliert, dann in Wasser gegossen und die Substanz nach mehreren Stunden in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt, unter vermindertem Druck verdampft und zur völligen Entfernung des Chloroforms 2-mal in Alkohol gelöst und verdampft. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das in 6 ccm warmem absol. Methanol gelöst, nach dem Erkalten mit Tribenzyl-lävoglucosan geimpft und im Eisschrank stehengelassen wird. Nach einigen Tagen wird von den Krystallen abgesaugt, die Mutterlauge mit absol. Methanol auf 30 ccm verdünnt, 2 ccm n_{10} -Natriummethylat zugesetzt und gut verschlossen bis zum nächsten Tage aufbewahrt. Jetzt wird mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und wenig Wasser zugesetzt. Dabei scheidet sich ein Öl aus, das rasch krystallisiert. Erhalten 1.85 g Dibenzyl-lävoglucosan vom Schmp. 96—97°. Durch 2-maliges Umlösen aus 20 ccm Alkohol wird die Substanz rein. Sie bildet glänzende, farblose Prismen und schmilzt bei 103°.

0.2157, 0.1952 g Sbst.: 12.75, 11.45 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₂₀H₂₂O₅ (342.18). Ber. Benzyl 53.2. Gef. Benzyl 53.8, 53.4.

$[\alpha]_D^{20} = -0.98 \times 10/0.3438 = -28.5^\circ$ in Chloroform. $[\alpha]_D^{16} = -1.18 \times 10/0.4110 = -28.7^\circ$ in Chloroform.

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigsäure, leicht in Äther, Benzol, warmem Alkohol und Methanol, sehr wenig in kaltem Petroläther, so gut wie unlöslich in Wasser.

2.4-Dibenzyl-glucose.

Sie wird genau unter denselben Versuchsbedingungen dargestellt, wie bei der Darstellung der 2.3.4-Tribenzyl-glucose aus Tribenzyl-lävoglucosan beschrieben. Aus 5 g Dibenzyl-lävoglucosan werden 4.5 g eines farblosen (unter dem Mikroskop kräuselige Nadelchen) Pulvers erhalten. Ausb. 85%. Schmp. 75—79°. Der Schmelzpunkt steigt durch Umkrystallisieren nicht, ebenso wie bei der 2.3.4-Tribenzyl-glucose. Die Löslichkeitsverhältnisse sind genau dieselben wie bei der Tribenzyl-glucose.

0.1930, 0.1974 g Sbst.: 10.67, 10.99 ccm n_{10} -AgNO₃.

Dibenzyl-glucose C₂₀H₂₄O₆ (360.19). Ber. Benzyl 50.9. Gef. Benzyl 50.4, 50.7.

$[\alpha]_D^{15} = +1.37 \times 10/0.5449 = +25.1^\circ$ in Alkohol.

3-Tosyl-2.4-dibenzyl-lävoglucosan (VIII).

4 g Dibenzyl-lävoglucosan werden mit 3.3 g *p*-Toluolsulfoclorid in 20 ccm trockenem Pyridin gelöst und 30 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, wobei ein Öl ausfällt, das später krystallinisch erstarrt. Es wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Erhalten 2.2 g; 80% d. Th. Nach 2-maligem Umlösen aus heißem Alkohol erhält man die Reinsubstanz in Form von farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 105.5—106°.

0.1866 g Sbst. : 0.0853 g BaSO₄ (Schwefelbestimmung nach Eschka).

C₂₇H₂₈O₇S (498.23). Ber. S 6.44. Gef. S 6.29.

$[\alpha]_D^{25} = -0.29 \times 10/0.5068 = -5.7^\circ$ in Chloroform.

Leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Essigsäure, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Brom-2.4.6-triacetyl-3-tosyl-glucose (XI).

1.6 g 3-Tosyl-dibenzyl-lävoglucosan werden in einem Gemisch von 70 ccm Alkohol und 30 ccm Essigsäure gelöst und in Gegenwart von 0.5 g Palladium-Kohle hydriert. In 2 Stdn. ist die theoretische Menge Wasserstoff verbraucht. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in Pyridin gelöst, nochmals verdampft, dann mit 5 ccm trockenem Pyridin und 3 ccm Essigsäureanhydrid 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, wobei sich das 2.4-Diacetyl-3-tosyl-lävoglucosan krystallisiert ausscheidet. Erhalten 1.3 g seidenglänzende Nadelchen, die, aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert, 0.8 g Substanz vom Schmp. 87—87.5° geben. Die Mutterlauge liefert beim Verdünnen mit Wasser noch 0.25 g Substanz vom Schmp. 83.5—84°. Gesamtausbeute 82% d. Th.

0.8 g dieser Substanz werden in 5.5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, 0.01 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt, durchgeschüttelt und nach 3 Min. unter starker Kühlung 0.9 ccm Eiswasser, dann 16 ccm Bromwasserstoff in Eisessig zugegeben und 14 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Jetzt wird in 100 ccm Eiswasser gegossen, wobei der Bromkörper sich krystallisiert ausscheidet. Er wird abgesaugt, gewaschen, in lauwarmem Aceton gelöst, mit Kohle geklärt und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Ausb. 0.85 g oder 81% d. Th. Schmp. 150°. Misch-Schmp. mit dem nach K. Freudenberg u. O. Ivers⁹⁾ dargestellten Präparat 150—151°.

β-1.2.4.6-Tetraacetyl-3-tosyl-glucose (XII).

Sie wurde aus obiger Verbindung genau nach den von Freudenberg und Ivers angegebenen Bedingungen dargestellt. Erhalten 0.6 g Substanz vom Schmp. 168—170° (Zers.). Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol steigt der Schmp. auf 171—172°. Hr. Prof. Freudenberg hatte die Güte, uns ein Vergleichspräparat zur Verfügung zu stellen, wofür wir bestens danken. Misch-Schmp. mit dem Vergleichspräparat 170—171°.

⁹⁾ B. 55, 937 [1922].