

321. Kurt Hess und Hsin-Lu Hwang*): Über teilweise methylierte Disaccharide (III¹⁾); Versuche an Cellobiose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 29. September 1939.)

Das von K. Hess, H. v. Hammerstein und W. Gramberg²⁾ dargestellte 2.3.6.8.9-Pentamethyl- β -benzylcellobiosid sollte nach dem Vorbild der Glucose über die Tritylverbindung (C12) auswählend in C10-Stellung tosyliert und nach Abspaltung der Trityl-Gruppe an der OH-Gruppe an C12 methyliert werden. Das Cellobiose-Derivat verhielt sich aber, ebenso wie es im Falle des analog gebauten Maltose-Derivates beobachtet worden ist¹⁾, Tosylchlorid-Pyridin gegenüber indifferent. Das bei Glucose bewährte Verfahren auswählender Methylierung der primären OH-Gruppe scheint danach für Disaccharide allgemein zu versagen.

Pentamethyl-12-trityl- β -benzylcellobiosid läßt sich ebenso wie das Maltosederivat benzoylieren. Nach Abspaltung von Trityl und Methylierung entsteht indessen auch nicht der gesuchte 2.3.6.8.9.12-Hexamethyläther, sondern wie im Falle des Maltose-Derivates infolge Wanderung der Benzoyl-Gruppe von C10 nach C12 bei der Abspaltung der Tritylgruppe der 2.3.6.8.9.10-Hexamethyläther, der bei der vorsichtigen Hydrolyse 2.3.6-Trimethyl-benzylglucosid und 2.3.4-Trimethyl-glucose liefert.

2.3.6.8.9-Pentamethyl- β -benzylcellobiosid gibt mit Benzoylchlorid-Pyridin leicht das Dibenzoat, das aber nicht krystallisiert.

Beschreibung der Versuche.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl- β -benzylcellobiosid.

Als Ausgangsmaterial diente das früher³⁾ beschriebene 2.3.6.8.9-Pentamethyl- β -benzylcellobiosid, das aus Benzyliden- β -benzylcellobiosid durch Methylierung mit Silberoxyd und Jodmethyl leicht erhalten wird. Es ist von Vorteil, die Methylierung in einer Operation durchzuführen, was gut gelingt, wenn auf 5 g Benzyliden-benzylcellobiosid unmittelbar 60 g Jodmethyl und 25 g Silberoxyd⁴⁾ zur Anwendung kommen (Reaktionsdauer 24 Stdn.).

Eine Auflösung von 1.75 g Pentamethyläther in 5 ccm Pyridin wird mit 1.45 g Tritylchlorid (1.5 Mol.) versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Pyridins im Vak. wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Chloroform-Lösung mit Wasser gründlich gewaschen. Die Sublimation des Chloroform-Rückstandes ergibt nach Abtrennung einer Vorfraktion (70 bis 130^o bzw. 170^o bei 4×10^{-4} mm, im wesentlichen Tritylcarbinol) zwischen 170 und 220^o den Trityläther in glasig erstarrtem Zustand (Ausb. 76% d. Th.). Auch nach Abscheidung der Substanz aus Lösung trat Krystallisation nicht ein. Eine Wiederholung der Sublimation empfiehlt sich nicht, da sich dabei die Substanz teilweise zersetzt⁵⁾.

*) Als Dissertat. bei der math.-naturwiss. Fakultät d. Universität Berlin eingereicht (D 11).

1) II. Mitteil. vergl. voranstehend. 2) B. **70**, 1134 [1937].

3) K. Hess, H. v. Hammerstein, W. Gramberg, B. **70**, 1137 [1937].

4) Frisch bereitet und gründlich getrocknet.

5) Bildung von minder methylierten Produkten.

2.283 mg Sbst.: 2.8 ccm n_{D30} -Na₂S₂O₃ ($f = 1.0002$).

C₄₃H₅₂O₁₁ (744.84). Ber. C 69.34, H 7.04, OCH₃ 20.83.

Gef. „ 68.0, „ 6.9, „ 21.14.

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.31 \times 100) : (1 \times 1.748) = -17.74^\circ$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.05 \times 100) : (1 \times 0.1381) = -36.21^\circ$ (Benzol).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.42 \times 100) : (1 \times 1.6153) = -25.99^\circ$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.2 \times 100) : (1 \times 1.1946) = -16.74^\circ$ (Methanol).

Tosylierungsversuche: Bei der Einwirkung von Tosylchlorid-Pyridin findet selbst bei einer Reaktionsdauer von 7 Tagen (40°) eine Tosylierung nicht statt.

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10-benzoyl-12-trityl-β-benzylcellobiosid.

750 mg 2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-trityl-β-benzylcellobiosid werden in 5 ccm Pyridin mit 212 mg Benzoylchlorid (1.5 Mol.) 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Abdunsten des Pyridins im Vak. wird mit Chloroform aufgenommen, mit Bicarbonat gewaschen und der Chloroform-Rückstand im Hochvakuum sublimeriert. Die Substanz sublimeriert nach Äbtrennung einer geringfügigen Vorfraktion bei 5×10^{-4} mm vollständig zwischen 190 und 220°; Ausb. 550 mg (64.3% d. Th.). Das glasig erstarrte Sublimat kristallisierte auch nach Behandlung mit Lösungsmitteln, in denen es sehr leicht löslich ist, nicht.

2.454 mg Sbst.: 2.51 ccm n_{D30} -Na₂S₂O₃ ($f = 1.0329$).

C₅₀H₅₆O₁₂ (848.9). Ber. OCH₃ 18.28. Gef. 18.22.

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.18 \times 100) : (1 \times 1.0162) = -18.3^\circ$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.18 \times 100) : (1 \times 0.9029) = -19.9^\circ$ (Benzol).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.13 \times 100) : (1 \times 0.983) = -13.2^\circ$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.16 \times 100) : (1 \times 0.907) = -17.4^\circ$ (Methanol).

2.3.6.8.9-Pentamethyl-12-benzoyl-β-benzylcellobiosid.

1.98 g 2.3.6.8.9-Pentamethyl-10-benzoyl-12-trityl-β-benzylcellobiosid werden mit 6.3 ccm 5.5 Gew.-% Chlorwasserstoff-Eisessig (1.5 Mol.) zusammengegeben und 25 Min. bei +10° stehen gelassen. Nach Aufnahme in etwa 40 ccm Chloroform wird gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und Tritanol im Hochvakuum bei etwa 150° absublimeriert. Zur Vervollständigung der Trityl-Abspaltung wird der Sublimationsrückstand noch einmal in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff-Eisessig behandelt und aufgearbeitet. Gegebenenfalls ist die Behandlung zu wiederholen. Der tritanolfreie Sublimationsrückstand wird in Benzol mit Kohle entfärbt. Die Substanz kristallisierte nicht.

2.58 mg Sbst.: 3.69 ccm n_{D30} -Na₂S₂O₃ ($f = 1.0329$).

C₃₁H₄₂O₁₂ (606.65). Ber. OCH₃ 26.16. Gef. 25.34.

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.2 \times 100) : (1 \times 0.693) = -28.9^\circ$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.24 \times 100) : (1 \times 0.5835) = -41.1^\circ$ (Benzol).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.3 \times 100) : (1 \times 0.851) = -35.2^\circ$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20}$: $(-0.2 \times 100) : (1 \times 0.6167) = -32.4^\circ$ (Methanol).

2.3.6.8.9.10-Hexamethyl-12-benzoyl-β-benzylcellobiosid.

950 mg Pentamethyl-10-benzoyl-β-benzylcellobiosid wurden mit 50 g Jodmethyl und 4.5 g Silberoxyd 24 Stdn. auf etwa 60° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls wurde der Rückstand erschöpfend mit Äther ausgezogen. Nach nochmaliger 24-stdg. Behandlung

des Ätherrückstands mit 40 g Jodmethyl und 3 g Silberoxyd nahm der Methoxyl-Gehalt nicht mehr wesentlich zu. Zur Reinigung wurde das Präparat einer Sublimation unterworfen, bei der bis 150° (5×10^{-4} mm) ein mindermethylierter Anteil abgetrennt wurde. Der Sublimationsrückstand wurde in wenig Äther aufgenommen und durch Zusatz von wenig Petroläther ein geringer unlöslicher Anteil abgetrennt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wurde ein farbloser, zäher Sirup erhalten, der zwar ebenfalls nicht zur Krystallisation zu bringen war, der aber den Hexamethyläther in praktisch reinem Zustand darstellte.

2.545, 2.587 mg Sbst.: 4.28, 4.29 ccm n_{30}^D - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f = 1.0329$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$ (620.67). Ber. OCH_3 29.99. Gef. 29.95, 29.54.

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.18 \times 100) : (1 \times 0.461) = -39^{\circ}$ (Aceton).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.28 \times 100) : (1 \times 0.6479) = -42^{\circ}$ (Benzol).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.3 \times 100) : (1 \times 0.9947) = -30.2^{\circ}$ (Chloroform).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.22 \times 100) : (1 \times 0.6515) = -33.8^{\circ}$ (Methanol).

Hydrolyse: 120 mg des Benzoylestere werden zunächst zur Abspaltung der Benzoyl-Gruppe mit 1.5 ccm n_{77} -methylalkoholischem Natriummethylat 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Neutralisieren mit methylalkoholischer Salzsäure wird von Kochsalz abfiltriert, eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung des Benzoylestere mit Petroläther ausgezogen. Zur Hydrolyse der Cellobiose-Bindung wird der Rückstand in 5 ccm 5-proz. wässriger Salzsäure bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Neutralisieren mit Silbercarbonat und Eindunsten des Filtrates wird der Rückstand fraktioniert sublimiert und ergibt bei 4×10^{-4} mm bis 140° 50 mg eines Sublimates mit einem Methoxyl-Gehalt von 40.84% (für Trimethylglucose ber. 41.89).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(+0.38 \times 100) : (1 \times 0.5689) = +66.8^{\circ}$ (Methanol).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(+0.26 \times 100) : (1 \times 0.3846) = +67.61^{\circ}$ (Wasser).

Die Substanz krystallisiert nicht und ist auf Grund dieses Verhaltens sowie der Drehwerte als 2.3.4-Trimethyl-glucose anzusprechen.

Der Rückstand der Sublimation zeigt einen Methoxyl-Gehalt von 27.5% und dürfte im wesentlichen aus Trimethyl- β -benzylglucosid bestehen (ber. 29.9 OCH_3).

2.3.6.8.9-Pentamethyl-10.12-dibenzoyl- β -benzylcellobiosid.

150 mg Pentamethyl- β -benzylcellobiosid werden mit 107 mg Benzoylchlorid (2.5 Mol.) in 1.5 ccm Pyridin 2 Stdn. auf 115° erhitzt. Nach dem Abdunsten im Vak. wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Der verbliebene Anteil an Benzoesäure wird im Hochvakuum wegsublamiert (bis 120°). Der Rückstand stellt einen farblosen Sirup dar (180.3 mg, 85% d. Th.), der ohne weiteres die Zusammensetzung des Dibenzoats zeigt. Die Substanz löst sich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht.

2.930 mg Sbst.: 6.890 mg CO_2 , 1.840 mg H_2O . — 3.184 mg Sbst.: 4.11 ccm n_{30}^D - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f = 0.99784$).

$\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{O}_{13}$ (710.74). Ber. C 64.21, H 6.52, OCH_2 21.83.

Gef. „ 64.17, „ 7.03, „ 22.21.

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.62 \times 100) : (1 \times 2.24) = -27.7^{\circ}$ (Aceton).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.5 \times 100) : (1 \times 1.0487) = -47.7^{\circ}$ (Benzol).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.21 \times 100) : (1 \times 0.666) = -31.5^{\circ}$ (Chloroform).

$[\alpha]_{\text{D}}^{30}$: $(-0.35 \times 100) : (1 \times 1.022) = -34.2^{\circ}$ (Methanol).