

dünnen Nadeln aus. Nach dem Umlösen aus Chloroform + Alkohol stieg der Schmp. auf 197–197.5° (Zers.); Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{27}H_{36}O_6Br_4$ (759.9) Ber. C 42.63 H 4.77 Br 42.06 Gef. C 44.01 H 4.92 Br 40.80

Das UV-Spektrum zeigte ein scharfes Maximum bei 285 $m\mu$; $\epsilon = 14500$ (Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: $-93.5^\circ (\pm 1)$ (Chloroform).

2.4-Dibrom-3-keto-12 α -acetoxy- $\Delta^{4,6}$ -cholatriensäure-methylester (VIIIb): 3.00 g 2.2.4.6-Tetrabrom-3-keto-12 α -acetoxy- Δ^4 -cholensäure-methylester (VIIb) wurden in 20 cc Collidin gelöst und 45 Min. bei 160–170° in einem Ölbad erhitzt. Nach wenigen Min. war die Masse des entstehenden Collidin-hydrobromids ausgefallen. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Äther versetzt und vom abgeschiedenen Collidin-hydrobromid abfiltriert, das noch mehrfach mit Äther gewaschen wurde (1.57 g = 93%, ber. für 2 Moll. HBr).

Die verbliebenen Collidin-Äther-Filtrate wurden mehrfach mit verd. Schwefelsäure gewaschen, die sauren Waschwässer erneut ausgeäthert und die gesamte Äthermenge nacheinander mit verd. Soda-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat, Filtrieren und Einengen des Äthers kristallisierten insgesamt 1.35 g des Trienons VIIIb vom Schmp. 176–177° in Prismenform (52% d.Th.). Durch Umlösen aus Chloroform + Methanol konnte der Schmp. des reinen Produktes, das jedoch blaßgelb blieb, auf 178–179° erhöht werden.

$C_{27}H_{34}O_6Br_2$ (598.1) Ber. C 54.17 H 5.73 Br 26.72 Gef. C 54.07 H 5.55 Br 27.90

Das UV-Spektrum zeigte drei Hauptmaxima: bei 238 $m\mu$ ($\epsilon = 14100$), 278 $m\mu$ ($\epsilon = 9270$) und 322 $m\mu$ ($\epsilon = 11100$). Ein Nebenmaximum lag bei 228 $m\mu$ ($\epsilon = 13420$, Alkohol); $[\alpha]_D^{20}$: $+60.5^\circ (\pm 2^\circ)$ (Chloroform).

33. Fritz Micheel und Almuth Klemer: Eine neue Darstellungsmethode für Zuckeranhydride

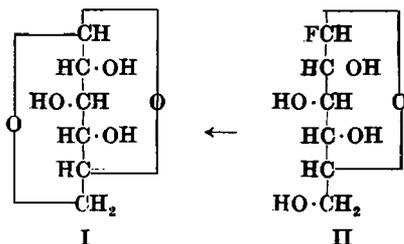
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster/Westf.]

(Eingegangen am 28. November 1951)

Es wird ein neues Verfahren zur Darstellung von Zuckeranhydriden beschrieben, das darauf beruht, aus dem 1-Fluor-Derivat einer Aldose mit Hilfe von Alkali Fluorwasserstoff unter Bildung eines Sauerstoffringes abzuspalten.

Für die Darstellung des Lävoglucosans (I) und anderer analog gebauter Zuckeranhydride kommen im wesentlichen die zuerst von Pictet¹⁾ angewandte Methode der thermischen Wasserabspaltung aus dem freien Zucker oder das zuerst von Karrer²⁾ gefundene Verfahren der Cyclisierung quartärer 1-Ammoniumbasen der Zucker in Frage. Es gelang jedoch bisher nicht, aus den 1-Halogen-zuckern durch innere Halogenwasserstoffabspaltung mit dem Hydroxyl am C⁶-Atom oder einem anderen sterisch günstig liegenden einen inneren Ring unter Bildung eines Zuckeranhydrides zu schließen.

Andererseits sind zahlreiche Ring-schlußreaktionen in der Chemie der Zucker bekannt, bei denen Halogenatome, die nicht an einem glykosidischen C-Atom sitzen, mit Oxygruppen unter Bildung



¹⁾ A. Pictet u. J. Sarasin, *Helv. chim. Acta* 1, 87 [1918].

²⁾ P. Karrer u. A. P. Smirnoff, *Helv. chim. Acta* 4, 817 [1921].

von Sauerstoffringen reagieren. Die bekannten 1-Brom- bzw. Chlorhydrinacetate der Zucker sind jedoch für derartige Ringschlüsse nicht geeignet, weil die 1-Halogenatome offenbar leichter durch Hydrolyse abgespalten werden als die Acetoxygruppen an den Hydroxylen der Kette. Infolgedessen sind auch die nicht acetylierten 1-Chlor- und Brom-Derivate der Aldosen unbekannt. Hingegen gelang es uns, mit der β -1-Fluor-glucose (II), die von uns zum ersten Male in reiner, kristalliner Form erhalten worden war, unter milden Bedingungen einen solchen Ringschluß durchzuführen.

Während II in wäßriger Lösung einer ziemlich schnellen Hydrolyse unterliegt, die zu Glucose führt, erhält man in stark alkalischer Lösung in einer Ausbeute von mindestens 70–75% Lävoglucosan (I). Die Lävoglucosan-Bildung läßt sich polarimetrisch verfolgen. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle die β -Halogenverbindung zur Bildung eines β -Ringes führt, während gewöhnlich beim Umsatz von Halogenatomen am C¹-Atom der Zucker Ätherbildung unter Platzwechsel, also aus einem α -Halogenose-acetat ein β -Glykosid entsteht. Andere 1-Fluor-zucker, die wir z. Zt. bearbeiten, verhalten sich ähnlich.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung der Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

β -1-Fluor-*d*-glucose (II)

3.3 g β -Aceto-fluorglucose³⁾ werden in 12 ccm Methanol gelöst und durch Zugabe von 2.4 ccm einer 1-proz. Natriummethylat-Lösung verseift. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird i. Vak. abgedampft und der zurückbleibende Sirup in wenig warmem Äthanol gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von Äther und Abkühlen wird die β -1-Fluor-glucose (am besten durch Animpfen) kristallin erhalten. Sie wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol und Äther ausgewaschen und aus warmem Alkohol mit etwas Ätherzusatz umkristallisiert. Ausb. etwa 60% d. Th.; Schmp. 99–102° (Aufschäumen). $[\alpha]_D^{25}$: +25.0° (1% in Wasser).

C₆H₁₁O₅F (182.2) Ber. C 39.56 H 6.09 F 10.43 Gef. C 39.34 H 6.12 F 10.00

β -1-Fluor-glucose ist leicht löslich in Wasser, Methanol und Pyridin, schwer in kaltem Äthanol. Sie hält sich einige Zeit im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd, besser im Eisschrank unter Alkohol + Äther, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt sind.

Triacetyl-lävoglucosan

1 g β -1-Fluor-glucose wird in 4 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren schnell mit 25 ccm einer bei 25° gesättigten Bariumhydroxyd-Lösung versetzt. Man gibt noch etwas festes Bariumhydroxyd zur Aufrechterhaltung starker Alkalinität hinzu. Die Abscheidung von Bariumfluorid setzt sofort ein. Nach etwa 2 Stdn. wird zur Abscheidung der Hauptmenge der Barium-Ionen Kohlendioxyd eingeleitet, sodann der Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und die gesamte Flüssigkeit i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wird mit Acetanhydrid + Pyridin wie üblich acetyliert und aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert: 70–75% d. Th. an Lävoglucosantriacetat vom Schmp. 109°; Misch-Schmp. mit auf bekanntem Wege dargestelltem Lävoglucosanacetat 109°. Diese Ausbeute mag sich durch systematische Ermittlung der Reaktionsbedingungen noch erhöhen lassen.

C₁₂H₁₆O₈ (288.3) Ber. C 50.00 H 5.62 Gef. C 50.04 H 5.59

$[\alpha]_D^{25}$: –49.5° (Alkohol 1%).

³⁾ B. Helferich u. R. Gootz, B. 62, 2505 [1929].