

wicklung setzte ein; sie läßt nach insgesamt  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 180° nach. Der Versuch wurde abgebrochen und das *N*-Phenyl-succinimid (2.7 g entspr. 77% d.Th.) aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 154–155°.

b) mit Harnstoff: Der gleiche Versuch mit 1.2 g (0.02 Mol) Harnstoff lieferte 1.8 g (etwa 95% d.Th.) Succinimid vom Schmp. 125–126° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol.

c) mit  $\beta$ -Naphthyl-harnstoff: 1.0 g Bernsteinsäureanhydrid und 1.86 g  $\beta$ -Naphthyl-harnstoff gaben 1.65 g (73% d.Th.) Rohprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 183° schmolz und keine Schmp.-Erniedrigung mit nach K. Auwers<sup>4)</sup> dargestelltem *N*- $\beta$ -Naphthyl-succinimid zeigte.

$C_{14}H_{11}O_2N$  (225.2) Ber. N 6.22 Gef. N 5.77, 5.89

d) mit *p*-Tolyl-harnstoff: 1.0 g Bernsteinsäureanhydrid und 1.5 g *p*-Tolyl-harnstoff lieferten 1.35 g (71% d.Th.) Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 150–151°; keine Schmp.-Erniedrigung mit authentischem *N*-*p*-Tolyl-succinimid<sup>4)</sup>.

$C_{11}H_{11}O_2N$  (184.2) Ber. N 7.41 Gef. N 7.12, 6.97

## 157. Hermann Richtzenhain und Siv Lidman Safwat: Über die Einwirkung von Ameisensäure auf acetylierte Zucker (vorläufige Mitteil.)

[Aus der holzchemischen Abteilung der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm]

(Eingegangen am 19. Juni 1953)

Peracetylierte Mono- und Disaccharide reagieren mit Ameisensäure nur dann, wenn sie eine  $\beta$ -glykosidisch gebundene Acetylgruppe enthalten. Aus  $\beta$ -Pentaacetylglucose wurde u.a. eine Formyl-tetraacetylglucose isoliert. Die aus  $\beta$ -Tetraacetylxylose und  $\beta$ -Oktaacetylcellobiose isolierten Verbindungen sind vermutlich ebenfalls Formylverbindungen. Aus  $\beta$ -Oktaacetylmaltose wurde Heptaacetylmaltose erhalten.

Nach K. Freudenberg und Mitarbb. werden methylierte Polysaccharide<sup>1)</sup> wie Methylcellulose und Methylstärke oder auch methyliertes Holz<sup>2)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur durch Ameisensäure in Gegenwart von Acetylchlorid abgebaut. Bei eigenen Versuchen, den Kohlenhydratanteil des methylierten Holzes zu lösen, wurde gefunden, daß Ameisensäure auch ohne Zusatz von Säurechloriden ein beträchtliches Abbauvermögen für methylierte Polysaccharide oder methyliertes Holz besitzt. Diese Versuche, über welche an anderer Stelle berichtet werden soll, ließen es wünschenswert erscheinen, die Reaktion der Ameisensäure an einfachen methylierten und acetylierten Zuckerderivaten zu untersuchen. Über eine hierbei gemachte Beobachtung, deren Bearbeitung noch nicht abgeschlossen ist, soll vorläufig kurz berichtet werden.

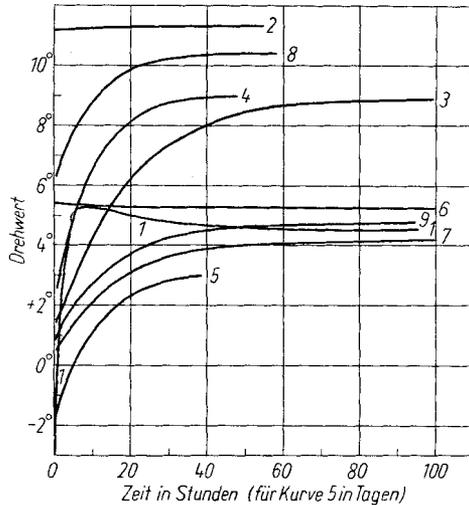
Während acetylierte Polysaccharide nach K. Freudenberg und Mitarbb.<sup>1)</sup> mit Ameisensäure in Gegenwart von Acetylchlorid nicht reagieren oder zumindest nicht abgebaut werden, reagieren peracetylierte Mono- und Disaccharide – nur solche wurden bisher untersucht – schon bei Zimmertemperatur zum Teil recht schnell mit Ameisensäure ohne jeglichen Zusatz von Säurechlorid. Eine derartige Reaktion der Ameisensäure ist zwar bei freien Zuckern

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1694 [1942].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 83, 530 [1950].

bekannt<sup>3)</sup>, war aber bei acetylierten Zuckern völlig unerwartet. Wie aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial hervorgeht, reagieren Zuckeracetate jedoch nur dann mit Ameisensäure, wenn sie eine  $\beta$ -glykosidisch gebundene Acetylgruppe besitzen.

Die Reaktion wurde polarimetrisch an 10-proz. Lösungen folgender Zuckeracetate in Ameisensäure verfolgt:  $\beta$ -Tetraacetyl-*d*-xylopyranose,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentaacetyl-*d*-glucopyranose,  $\beta$ -Pentaacetyl-*d*-galaktopyranose,  $\beta$ -Pentaacetyl-*d*-mannopyranose,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oktaacetylcellobiose,  $\beta$ -Oktaacetylmaltose und  $\beta$ -Oktaacetylactose. In der nebenstehenden Abbildung ist dargestellt, wie sich der Drehwert dieser Lösungen bei etwa 20° ändert.



Abbild. Änderung des Drehwerts der Ameisensäure-Lösungen von Zuckeracetaten bei etwa 20° (1 g Sbst. in 10 ccm Lösung)

- 1:  $\beta$ -Tetraacetylxylose, 2:  $\alpha$ -Pentaacetylglucose,  
 3:  $\beta$ -Pentaacetylglucose, 4:  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose,  
 5:  $\beta$ -Pentaacetylmannose, 6:  $\alpha$ -Oktaacetylcellobiose,  
 7:  $\beta$ -Oktaacetylcellobiose, 8:  $\beta$ -Oktaacetylmaltose,  
 9:  $\beta$ -Oktaacetylactose

Bei den untersuchten  $\alpha$ -Verbindungen ändert sich der Drehwert praktisch nicht. Die Lösungen der  $\beta$ -Verbindungen werden alle stärker rechtsdrehend. Diese Veränderung vollzieht sich bei Tetraacetylxylose sehr rasch. Bei Pentaacetylglucose und Pentaacetylgalaktose wird der Drehwert nach etwa 2 Tagen konstant, bei Pentaacetylmannose erreicht er erst nach etwa 40 Tagen einen konstanten Wert. Die Änderung des Drehwerts darf nicht ohne weiteres als Maß für die Geschwindigkeit einer einheitlichen Reaktion angesehen werden, denn bei Tetraacetylxylose erreicht der Drehwert nach etwa 6 Stdn. ein Maximum und fällt dann wieder etwas ab. In diesem Fall finden sicher mehrere Reaktionen gleichzeitig statt.  $\beta$ -Pentabenzoyl-*d*-glucopyranose<sup>4)</sup>, welche allerdings in Ameisensäure praktisch unlöslich ist, wird selbst durch wochenlange Einwirkung von Ameisensäure nicht verändert.

Da Essigsäure und Propionsäure mit  $\beta$ -Pentaacetylglucose nicht reagieren, scheint es sich um eine spezifische Reaktion der Ameisensäure zu handeln.

<sup>3)</sup> H. Grossmann u. E. L. Bloch, Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 1912, 19 (C. 1912 I, 1209). <sup>4)</sup> P. A. Levene u. G. M. Meyer, J. biol. Chemistry 76, 513 [1928].

Die  $\beta$ -glykosidisch gebundene Acetylgruppe scheint für die Reaktion von ausschlaggebender Bedeutung zu sein, denn acetylierte Glykoside wie Tetraacetyl- $\alpha$ - und Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid, Heptaacetyl- $\beta$ -methylcellobiosid sowie Heptaacetyl- $\beta$ -methylmaltosid werden von Ameisensäure nicht, Tetraacetyl-vanillyl- $\beta$ -*d*-glucosid und Tetraacetyl-guajacyl- $\beta$ -*d*-glucosid<sup>5)</sup> nur äußerst langsam verändert. Die Hexaacetate von *d*-Mannit und *d*-Sorbit reagieren nicht. Dagegen scheinen permethylierte Disaccharide, z.B.  $\beta$ -Oktamethylmaltose langsam – vermutlich an der Disaccharid-Bindung – gespalten zu werden.

Der Ablauf dieser Reaktion der Zuckeracetate ist in seinen Einzelheiten noch nicht geklärt. Es dürfte jedoch sicher sein, daß andere Produkte entstehen als bei den kürzlich beschriebenen Umlagerungen von  $\beta$ -Pentaacetylglucose in Eisessig-Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure<sup>6)</sup> oder Perchlorsäure<sup>7)</sup> bzw. in Chloroform-Lösung mit Titan- oder Zinntetrachlorid<sup>8)</sup>. Die Trennung und Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte ist noch im Gang.

Das Reaktionsprodukt von  $\beta$ -Pentaacetylglucose mit Ameisensäure enthält mehrere Verbindungen, von welchen eine (Schmp. 126°,  $[\alpha]_D^{20}$ : 111.6°) leicht rein isoliert werden kann. Die Ausbeute betrug bisher etwa 20%. Nach der Analyse handelt es sich um eine Formyl-tetraacetylglucose. Der Formylrest wird beim Kochen mit verd. Säure als Ameisensäure abgespalten. Diese Formyl-Verbindung ist jedoch nicht identisch mit der von B. Helferich und R. Gootz<sup>9)</sup> aus Acetobromglucose und Natriumformiat dargestellten  $\beta$ -1-Formyl-tetraacetylglucose (Schmp. 121°,  $[\alpha]_D^{16}$ : +6°). Der Misch-Schmelzpunkt beider Verbindungen gab eine starke Schmp.-Erniedrigung. Mit Piperidin entsteht aus unserer Formyl-tetraacetylglucose *N*-[3.4.6-Triacetyl-*d*-glucosyl]-piperidin, das nach I. G. Hodge und C. E. Rist<sup>10)</sup> auch aus  $\beta$ -Pentaacetylglucose entsteht. Die Formylgruppe in unserm Präparat muß also entweder an das erste Kohlenstoffatom in  $\alpha$ -Stellung oder an das zweite Kohlenstoffatom gebunden sein. Außer dieser Formyl-Verbindung entstehen noch andere, zum Teil in Wasser leicht lösliche Verbindungen. Auch die  $\beta$ -1-Formyl-tetraacetylglucose reagiert mit Ameisensäure. Ihr  $[\alpha]_D^{20}$ -Wert steigt in Ameisensäure (5-proz. Lösung) innerhalb von 24 Stdn. auf 88°.

Aus  $\beta$ -Tetraacetylxylose entsteht mit Ameisensäure eine Verbindung vom Schmp. 129 bis 130°, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Mit Säure konnte bisher weniger Ameisensäure abgespalten werden, als einer Formyl-triacetylxylose entspricht.

Das Reaktionsprodukt der  $\beta$ -Oktaacetylcellobiose enthält etwa 50% einer Verbindung vom Schmp. 208–210°. Durch die Elementaranalyse allein konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine Formyl-heptaacetylcellobiose oder eine Heptaacetylcellobiose handelt. Bei der Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bleibt sie unverändert, so daß sie also keine freie Oxygruppe enthalten dürfte. Mit der bekannten Heptaacetylcellobiose<sup>11)</sup> war sie demgemäß auch nicht identisch. Mit verd. Schwefelsäure konnte bisher noch nicht die einer Formyl-heptaacetylcellobiose entsprechende Menge Ameisensäure abgespalten werden.

<sup>5)</sup> B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 378 [1933].

<sup>6)</sup> W. A. Bonner, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2659 [1951].

<sup>7)</sup> E. P. Painter, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1137 [1953].

<sup>8)</sup> R. U. Lemieux u. C. Brice, Canad. J. Chem. **30**, 295 [1953].

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2788 [1929]. <sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 1498 [1952].

<sup>11)</sup> E. Fischer u. G. Zemplén, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2539 [1910]; C. S. Hudson u. R. Sayre, J. Amer. chem. Soc. **38**, 1867 [1916].

Aus  $\beta$ -Oktaacetylmaltose konnten nach viertägiger Behandlung mit Ameisensäure über 60% Heptaacetylmaltose isoliert werden, welche auf diese Weise einfacher dargestellt werden kann, als auf dem Weg über die Acetobrommaltose<sup>12)</sup>.

Aus den Reaktionsprodukten der Ameisensäure mit  $\beta$ -Pentaacetylglaktose,  $\beta$ -Pentaacetylmannose und  $\beta$ -Oktaacetylactose konnten bisher noch keine kristallisierten Verbindungen isoliert werden.

### Beschreibung der Versuche

#### Umsetzung von peracetylierten Zuckern mit Ameisensäure

$\beta$ -Pentaacetylglucose: 10 g werden in 100 ccm Ameisensäure (99–100-proz.) gelöst. Nach viertägigem Stehenlassen bei 20° wird die Ameisensäure i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 150 ccm Chloroform gelöst und zur Entfernung von restlicher Ameisensäure viermal mit 40 ccm Wasser geschüttelt. Der nach Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende Rückstand wird mit 30 ccm absol. Alkohol versetzt, wobei 2.0 g Kristalle erhalten werden. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose Blättchen einer Formyl-tetraacetylglucose, die bei 125–126° schmelzen;  $[\alpha]_D^{20}$ : +111.6° (in Chloroform).

$C_{15}H_{20}O_{11}$  (376.3) Ber. C 47.87 H 5.36 Gef. C 47.86 H 5.38

Die in der alkohol. Mutterlauge verbliebene Substanz läßt sich nach Abdestillieren des Alkohols in einen in Wasser verhältnismäßig leicht löslichen Anteil (etwa 4 g) und einen in Wasser schwer löslichen Anteil trennen. Aus dem ersteren wurde eine Substanz vom Schmp. 115–117° erhalten.

Umsetzung der Formyl-tetraacetylglucose mit Piperidin: 125 mg Formyl-tetraacetylglucose werden mit 85 mg Piperidin gemischt. Aus der warm gewordenen Mischung scheiden sich nach Abkühlen 41 mg Kristalle aus, welche nach Zusatz von wenig Äther abgenutzt werden. Nach Reinigen entsprechend den Angaben von I. G. Hodge und C. E. Rist<sup>10)</sup> schmelzen die Kristalle bei 125°. In Zusammensetzung und Schmelzpunkt stimmen sie mit dem entsprechenden Präparat aus  $\beta$ -Pentaacetylglucose überein und geben mit diesem auch keine Schmp.-Erniedrigung.

$\beta$ -Tetraacetylxylose: 2.0 g werden in 20 ccm Ameisensäure gelöst. Nach 6 Stdn. wird die Ameisensäure bei 20–25° i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 2 ccm absol. Alkohol versetzt, wobei rasch Kristallisation erfolgt; 1.2 g vom Schmp. 129–130° nach Umkristallisieren aus Alkohol. Die Analyse stimmt auf eine Formyl-triacetylxylose.  $[\alpha]_D^{20}$ : +65° (in Chloroform).

$C_{12}H_{16}O_9$  (304.2) Ber. C 47.38 H 5.30 Gef. C 47.77 H 5.60

$\beta$ -Oktaacetylcellobiose: 2 g werden in 20 ccm Ameisensäure gelöst. Nach fünftägigem Stehen bei 20° wird die Ameisensäure i. Vak. bei 20–25° abdestilliert. Der Rückstand liefert nach Zusatz von 10 ccm absol. Alkohol 1.4 g Kristalle (Schmp. 180–185°), welche nach dem Umkristallisieren bei 208–210° schmelzen;  $[\alpha]_D^{20}$ : +41° (in Chloroform).

Heptaacetylcellobiose  $C_{26}H_{36}O_{18}$  (636.6) Ber. C 49.05 H 5.70

Formyl-heptaacetylcellobiose  $C_{27}H_{36}O_{18}$  (664.6) Ber. C 48.80 H 5.46

Gef. C 49.17 H 5.70

$\beta$ -Oktaacetylmaltose: 10 g werden in 100 ccm Ameisensäure gelöst. Nach viertägigem Stehen bei 20° wird die Ameisensäure i. Vak. bei 20–25° abdestilliert. Der Rückstand liefert nach Zusatz von 35 ccm absol. Alkohol 3.5 g rohe Heptaacetylmaltose. Die i. Vak. vom Lösungsmittel befreite Mutterlauge liefert nach Zusatz von absol. Alkohol weitere 2.8 g. Nach erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels und Behandeln des Rückstands mit absol. Äther erhält man weitere 0.2 g, also insgesamt 6.5 g rohe Heptaacetylmaltose, welche nach Umkristallisieren durch Analyse, Drehwert, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

<sup>12)</sup> E. Fischer u. H. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2523 [1910].