

Tafel 5. Zucker-Abbau mit Perjodat

Zucker (20 mg)	Formaldimedon-Verb.		Zucker (20 mg)	Formaldimedon-Verb.	
	mg	Schmp.		mg	Schmp.
Maltose	34.0	193—194°	Saccharose	0.0	—
Lactose	31.5	193—194°	Melezitose	7.0	193—194°
Lycobiose ..	31.0	193—194°	Gentiobiose	4.0	165—190°
Lycotriose ..	29.0	193—194°	Melibiose	5.0	180—191°
Solabiose ...	25.0	192—193°	6-β-Glucosido-galaktose	9.0	170—185°

Im Falle der Melezitose war nach 2 Stdn. noch keine Dimedon-Verbindung ausgefallen.

172. Burekhardt Helferich und Willi Portz: Über *N*-Glykoside, III. Mittel.*): Spaltung von 1-Amino-1-phenyl-äthan in die optischen Antipoden

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. Juli 1953)

1-Amino-1-phenyl-äthan wird durch Addition an 2,3,4,6-Tetraacetyl-*d*-glucose sehr glatt in seine optischen Antipoden gespalten. Die Darstellung und die Eigenschaften der *N*-*d*-Glucopyranoside dieser Antipoden werden beschrieben.

Vor kurzem*) wurde mitgeteilt, daß Benzylamin und einige seiner Derivate schön kristallisierte Additions-Verbindungen mit 2,3,4,6-Tetraacetyl-*d*-glucose geben. Im folgenden wird eine ebensolche Verbindung der Tetraacetylglucose mit 1-Amino-1-phenyl-äthan, $C_6H_5 \cdot \overset{*}{C}H(NH_2) \cdot CH_3$, beschrieben. Bemerkenswert ist dabei, daß von den beiden Antipoden des Amins nur die *d*(+)-Verbindung¹⁾ das Addukt in kristalliner Form liefert, während die *l*(-)-Form¹⁾ dies nicht tut. Damit ergibt sich eine ungewöhnlich einfache Möglichkeit, das Racemat der Base in die optisch aktiven Komponenten zu spalten.

Von den beiden aktiven Basen lassen sich die Tetraacetyl-*N*-glucoside in reiner Form kristallisiert darstellen.

Es wird interessant sein, festzustellen, welche anderen Aminbasen-Racemate sich in ähnlich glatter Weise durch Addition an partiell acylierte Zucker spalten lassen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Spaltung des 1-Amino-1-phenyl-äthans in die optisch aktiven Komponenten

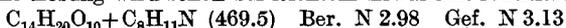
25g 2,3,4,6-Tetraacetyl-*d*-glucose*) ($\frac{3}{40}$ Mol, α - β -Gleichgewichtssirup oder die krist. β -Form) werden mit 50 ccm Äther vermischt und mit einer Lösung von 6.1 g ($\frac{1}{20}$ Mol) *rac.* 1-Amino-phenyl-äthan in 10 ccm Äther verrieben. Aus der vorübergehend klaren Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit schöne Kristalle der Additions-Verbindung von Tetraacetyl-*d*-glucose mit der *d*(+)-Base ab. Nach etwa 3stdg. Aufbewahren der Mischung in einer Kältemischung aus Methanol und festem Kohlendioxyd wird der Niederschlag abgesaugt und zweimal mit je 20 ccm kaltem Äther gewaschen. Ausb. 11.2 g = 48% d.Th.; die Mutterlauge dient zur Gewinnung der *l*(-)-Base.

*) II. Mittel.: B. Helferich u. W. Portz, Chem. Ber. 86, 604 [1953].

¹⁾ W. Leithe, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2827 [1931].

Die Verbindung schmilzt bei 97–98° und färbt sich dann dunkel.

Zur Analyse und Bestimmung der Drehung wurden 1.5 g in 5 ccm Chloroform gelöst, die klar filtrierte Lösung mit 20 ccm Äther versetzt und wieder in Methanol + Kohlendioxyd gekühlt: 1.2 g rein weiße Kristalle vom Schmp. 98°; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Methanol und Äthanol, schwer in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird schon bei leichtem Erwärmen reduziert.



$$[\alpha]_D^{18}: +1.75^\circ \times 15/0.3910 \times 1 = +67.1^\circ \quad (\text{in Chloroform}).$$

Zur Gewinnung der freien *d*(+)-Base werden 10 g der krist. Additions-Verbindung in 50 ccm Chloroform gelöst; die Lösung wird zweimal mit 50 ccm etwa 4*n*HCl ausgeschüttelt und diese salzsaure Lösung nach zweimaligem Ausschütteln mit je 10 ccm Chloroform (zur sicheren Entfernung der Reste von Tetraacetyl-glucose) mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Durch Extraktion mit Benzol (dreimal mit je 10 ccm), Trocknen der Benzol-Lösung mit Kaliumhydroxyd, Eindampfen und Destillieren des Rückstandes erhält man die optisch aktive *d*(+)-Form der Base; Sdp. 184–186°.

$$[\alpha]_D^{18}: +3.09^\circ \times 15/1.2888 \times 1 = +35.9^\circ \quad (\text{in Benzol}).$$

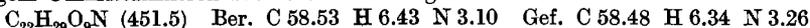
Aus der mit Salzsäure ausgeschüttelten Chloroform-Lösung wird, nach Trocknen mit Calciumchlorid, die Tetraacetylglucose durch Einengen wieder gewonnen. Sie kann — amorph oder kristallin — erneut zur Spaltung eingesetzt werden.

Auch als saures Oxalat läßt sich die Base aus der Lösung des Adduktes in Methanol (1.8 g in 20 ccm absol. Methanol) durch Zusatz der ber. Menge wasserfreier Oxalsäure (gelöst in Methanol) praktisch quantitativ ausfällen.

Die *l*(-) -Base wird aus der Äther-Mutterlauge des krist. *d*-Adduktes (s.o.) durch Ausschütteln mit Salzsäure usw. auf die gleiche Weise wie bei der *d*(+)-Base beschrieben gewonnen. Sdp. 184–186°; $[\alpha]_D^{18}: -34.6^\circ$ (in Benzol, *c* = 4.5). Auch hier kann die Tetraacetylglucose wiedergewonnen und erneut verwandt werden.

d(+) - 1-Amino-1-phenyl-äthan-2.3.4.6-tetraacetyl-*N*-*d*-glucopyranosid

4 g der Additions-Verbindung aus *d*(+)-Base und Tetraacetyl-glucose werden über Diphosphorpentoxyd bei etwa 15 Torr auf 65° erhitzt. Der nach 6–7 Stdn. entstandene tiefbraune Sirup wird in 40 ccm heißem Methanol gelöst, mit etwas Kohle filtriert und die Lösung in 120° kaltes Wasser eingeführt. Aus der zunächst milchigen Lösung scheiden sich im Lauf einiger Stunden bei 0° 1.8 g (47% d.Th.) graue Kristalle (Schuppen) ab. Zur Reinigung wird aus etwa 40 Vol.-Tln. Methanol + Wasser (1:1) mit Kohle umkristallisiert. Die rein weißen Kristalle schmelzen bei 91°, nach nochmaligem Umkristallisieren aus 40 Vol.-Tln. Ligroin bei 93°.

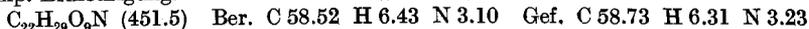


$$[\alpha]_D^{18}: +1.16^\circ \times 15/0.3868 \times 1 = +44.9^\circ, \text{ Enddrehung nach 6 Tagen, in Methanol; Anfangsdrehung: } [\alpha]_D^{18}: +9.6^\circ.$$

Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung nach kurzem Kochen. Sie zeigt die Löslichkeiten der Acetylglucoside.

l(-) - 1-Amino-1-phenyl-äthan-2.3.4.6-tetraacetyl-*N*-*d*-glucopyranosid

Dieses *N*-*d*-Glucopyranosid wird ebenso wie die *d*(+)-Verbindung aus dem sirupösen Gemisch von *l*(-) -Base und 2.3.4.6-Tetraacetyl-*d*-glucose gewonnen, das beim Eindampfen der beiden Komponenten aus einer Lösung zurückbleibt, z. B. aus der Mutterlauge der Additions-Verbindung mit der *d*(+)-Base (s.o.). Die Umwandlung in das *N*-Glucosid erfolgt schon bei zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur oder durch kurzes Schmelzen auf dem Wasserbad (5 Min.), geht also wesentlich schneller als bei dem Derivat der *d*-Base vor sich, aber ebenfalls unter starker Braunfärbung. Auch die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt in gleicher Weise; Ausb. 53% d.Theorie. Aus Methanol + Wasser (1:1) lange büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmp. 98°. Die Verbindung zeigt, trotzdem es sich um Diastereomere handelt, mit dem *N*-Glucosid der *d*-Base keine Schmp.-Erniedrigung.



$$[\alpha]_D^{18}: -0.49^\circ \times 15/0.7549 \times 1 = -9.7^\circ, \text{ Enddrehung nach 4 Tagen in Methanol; Anfangsdrehung } [\alpha]_D^{18}: -25.2^\circ.$$