

3. *Reduktionen mit Hydridgemischen:* In einen 300-ccm-Titrierkolben, der auf einem Magnetrührer steht und mit einem Korkstopfen gut verschlossen werden kann, werden 50 ccm trockener Äther gegeben. Dazu pipettiert man die berechnete Menge der Carbonylverbindung, in Äther gelöst. In einem Tropftrichter werden 10 ccm Äther vorgelegt und darin dann die beiden Hydridkomponenten in den entsprechenden Mengen zusammengemischt. Unter kräftigem Rühren läßt man das Hydridgemisch zu der Carbonylverbindung tropfen, verschließt den Kolben gut und läßt noch eine Zeitlangiterrühren. Danach wird der Niederschlag abzentrifugiert und die äther. Lösung mit 10 ccm dest. Wasser zersetzt. Auf dem Wasserbad wird der Äther vertrieben und die verbleibende alkalische Lösung mit  $n/10$  HCl titriert.

4. *Quantitative Methoden:* Trennung Aluminium/Gallium: Das  $\text{LiAlH}_4/\text{LiGaH}_4$ -Gemisch wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das gelöste Ga vom Al durch Fällung mit Cupferron abgetrennt<sup>10)</sup>. Bestimmung von  $\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4$  nebeneinander: Zersetzen mit dest. Wasser, LiOH mit  $n/10$  HCl titrieren und Al als Oxinat ausfällen. Bestimmung von  $\text{LiBH}_4/\text{LiGaH}_4$  nebeneinander: genau so wie das Gemisch  $\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4$ .

<sup>10)</sup> Handbuch der analyt. Chemie, Dritter Teil, Bd. III aß/III b, S. 11 f. und S. 30, Springer Verlag, Berlin 1956.

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, GÜNTER HAGELLOCH  
und GERHARD FABER

## Über die Einwirkung von Perchlorsäure/Acetanhydrid auf Acetylglucoside

### Eine einfache Darstellung von Heptaacetylglucose

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der  
Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 11. Januar 1958)

*Herrn Professor Wolfgang Graßmann zum 60. Geburtstag*

Die bei der Einwirkung von Acetanhydrid/Perchlorsäure auf die Acetate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkylglucosiden sowie einiger Di- und Polysaccharide entstehenden Spaltprodukte werden isoliert. Aus den Spaltungsansätzen der  $\beta$ -Glucosidacetate wird Heptaacetylglucose isoliert, im Falle des Tetraacetyl-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosids mit einer Ausbeute von über 80%.

Die Einwirkung von Säuren auf Acetylglucoside wurde, insbesondere in den letzten 20 Jahren, von zahlreichen Autoren eingehend bearbeitet<sup>1)</sup>. Dabei standen neben den experimentellen Beobachtungen vornehmlich theoretische Betrachtungen über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten im Vordergrund.

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung: R. U. LEMIEUX, *Advances Carbohydrate Chem.*, Vol. 9, 1–46 [1954].

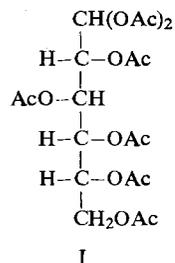
Wir haben uns in unserem Institut seit einigen Jahren im Rahmen präparativer Zielsetzung mit der Reaktion von Acetylglykosiden und Tritylzuckern mit Perchlorsäure in Acetanhydrid befaßt. So führte G. HAGELLOCH Spaltungen an den Tetraacetaten und Tetramethyläthern des Methyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-glucopyranosids sowie an Oktaacetaten von Disacchariden durch. I. HENNIG<sup>2)</sup> isolierte aus 1.6-Ditrityl-3.4.5-triacetyl-*keto*-D-fructose je nach der Reaktionstemperatur Pentaacetyl-*keto*-D-fructose bzw. 1.3.4.5-Tetraacetyl- $\beta$ -D-fructopyranose. Wir haben nunmehr die Umsetzungen auf zahlreiche  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glucopyranosid-tetraacetate ausgedehnt.

Die Umsetzungen wurden in der Regel in der Weise vorgenommen, daß das Glucosidacetat (2,5 g) in einer Lösung von Perchlorsäure (4 Tropfen) in Acetanhydrid (25 ccm) gelöst, 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt und dann aufgearbeitet wurde.

Untersucht wurden zunächst die Tetraacetate des Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosids. Als einzige kristalline isolierbare Verbindung wurde Heptaacetyl-D-glucose (I) erhalten (s. Tabelle S. 518). Die Ausbeute nahm in der Reihenfolge Äthyl (6%)  $\rightarrow$  Isopropyl (19%)  $\rightarrow$  Methyl (35%)  $\rightarrow$  Benzyl (93%) zu. Die Bildung des Heptaacetats stellt also im Falle des Benzylglucosids praktisch die einzige Reaktion dar. In allen anderen Fällen laufen neben der Heptaacetatbildung weitere Reaktionen ab. Am Beispiel des Methylglucosids haben wir das Filtrat der Heptaacetylglucose nach dem Einengen im Hochvakuum destilliert. Aus dem Destillat konnten wir Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose isolieren.

Die Umsetzung von Tetraacetyl-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid mit Perchlorsäure/Acetanhydrid bildet somit die einfachste und beste Methode zur Darstellung von Heptaacetyl-D-glucose. Auch bei größeren präparativen Ansätzen erhielten wir Ausbeuten von über 80% d. Th.

Heptaacetyl-D-glucose war von M. L. WOLFROM<sup>3)</sup> durch Acetylierung von Pentaacetyl-*aldehydo*-D-glucose in 22-proz. Ausbeute erhalten worden. K. FREUDENBERG und K. SOFF<sup>4)</sup> hatten die Verbindung bei Einwirkung von Schwefelsäure/Acetanhydrid auf Tetraacetyl-methyl- $\alpha$ - bzw. - $\beta$ -D-glucopyranosid in 2-proz., bei Einwirkung auf Tetraacetyl-methyl- $\beta$ -D-glucofuranosid in 14-proz. Ausbeute isoliert.



Im Zusammenhang mit der Darstellung der Heptaacetylglucose aus Tetraacetyl-methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid sei angeführt, daß E. M. MONTGOMERY, R. M. HANN und C. S. HUDSON<sup>5)</sup> aus Triacetyl-methyl- $\alpha$ -D-arabopyranosid — Methoxyl am C-1 und Acetyl am C-2 stehen ebenso wie beim Methyl- $\beta$ -D-glucosid-tetraacetat in *trans*-Stellung zueinander — mit Schwefelsäure in Acetanhydrid/Eisessig 50% Hexaacetylarabinose erhalten hatten.

Ein gegenüber den Alkylglucosid-acetaten abweichendes Verhalten zeigte das Tetraacetyl-phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid. Unter den üblichen Versuchsbedingungen wurde die Verbindung unverändert zurückgewonnen. Während bei den Alkylglucosiden eine Steigerung der Perchlorsäuremenge keine Änderung im Ablauf der Reaktion und in der Höhe der Heptaacetatausbeute zur Folge hatte, wurde Tetraacetyl-phenyl-

<sup>2)</sup> Chem. Ber. **86**, 770 [1953].      <sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **57**, 2498 [1935].

<sup>4)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 264 [1937].      <sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **59**, 1124 [1937].

$\beta$ -D-glucopyranosid bei höherer Perchlorsäurekonzentration (1 ccm) fast quantitativ in Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose übergeführt.

Besonders interessant, vornehmlich auch im Hinblick auf die Deutung des Reaktionsablaufes (s. u.), waren die Spaltungen von Tetraacetyl-tert.-butyl- und -trityl- $\beta$ -D-glucopyranosid. Letztere Verbindung war erstmals in unserem Institut von W. LUCK<sup>6)</sup> dargestellt worden.

Bei der Einwirkung von Perchlorsäure in Acetanhydrid/Eisessig auf Tetraacetyl-tert.-butyl- $\beta$ -D-glucopyranosid hatte B. LINDBERG<sup>7)</sup> Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose isoliert. Bei einigen Versuchen konnte er daneben Kristalle isolieren, die er als Isooctylperchlorat ansah. Wir haben diese Reaktion näher untersucht und konnten bei Zugabe eines halben Äquivalents Perchlorsäure in Acetanhydrid bereits nach 10 bis 15 Min. (40°) neben Isooctylperchlorat als Spaltprodukt 83% Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose isolieren. Bei höherer Perchlorsäurekonzentration (1 Äquivalent) wurde dann entsprechend dem Ergebnis von LINDBERG 90% Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose erhalten.

Ganz analog verliefen die Spaltungen an Tetraacetyl-trityl- $\beta$ -D-glucopyranosid. Mit 1 Äquivalent Perchlorsäure erhielten wir neben dem aus der Reaktionslösung zum Teil ausfallenden Tritylperchlorat 80% Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose. Da im Gegensatz zu dem primär entstehenden tert.-Butylkation keine Dimerisierung des Tritylkations erfolgt, war für diese Reaktion 1 Äquivalent Perchlorsäure erforderlich. Bei Steigerung der Perchlorsäurekonzentration erhielten wir dann erwartungsgemäß 80% Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose.

Eine vorläufige Deutung dieser Versuche zeigt, daß bei der Spaltung mit stöchiometrischen Mengen Perchlorsäure neben Isooctyl- bzw. Tritylperchlorat zunächst Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose entsteht, die sich bei Anwesenheit eines Überschusses an Perchlorsäure sofort in die  $\alpha$ -Form bzw. in ein Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, das überwiegend auf der Seite der ersteren liegt, umlagert. Die Umlagerung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Glucopyranose-pentaacetat mit Perchlorsäure/Acetanhydrid/Eisessig hatte bereits B. LINDBERG<sup>7)</sup> untersucht. Wir konnten bei 40° schon nach 5 Min. über 90% fast reine Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose isolieren.

Im Anschluß an die Spaltung des Trityl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetats haben wir weitere Tritylverbindungen untersucht. 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose ergab mit 1 Äquivalent Perchlorsäure Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose, mit einem Überschuß an Perchlorsäure Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose. In beiden Fällen schied sich Tritylperchlorat ab. Durch das in der Lösung von Perchlorsäure in Acetanhydrid vorliegende Acetylperchlorat wird also zunächst unter Bildung von Tritylperchlorat Trityl gegen Acetyl ausgetauscht. Bei Gegenwart eines Perchlorsäureüberschusses erfolgt dann die Umlagerung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Glucopyranose-pentaacetat.

Wir haben außerdem weitere in unserem Institut<sup>8)</sup> hergestellte Tritylzucker, nämlich 6-Trityl-2.3.4-triacetyl-trityl- $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -D-glucosid, der Spaltung unterworfen. Im Falle der  $\beta$ -Verbindung erhielten wir mit 2 Äquivv. Perchlorsäure Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose, mit einem weiteren Überschuß an Perchlorsäure Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose. Aus dem  $\alpha$ -Glucosid isolierten wir in jedem Fall Pentaacetyl- $\alpha$ -D-

<sup>6)</sup> Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1951.      <sup>7)</sup> Acta chem. scand. 3, 1156 [1949].

<sup>8)</sup> J. RENNER, Diplomarbeit Techn. Hochschule Stuttgart 1956.

glucopyranose\*). Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Umsetzungen des Tetraacetyl-trityl- $\beta$ -D-glucopyranosids.

Auf Grund der Erkenntnisse hinsichtlich der benötigten Perchlorsäuremenge wurde die bereits früher<sup>2)</sup> in unserem Institut durchgeführte Spaltung der 1.6-Ditryl-3.4.5-triacetyl-*keto*-D-fructose erneut untersucht. Hier wurden nun mit 2 Äquivv. Perchlorsäure unter Austausch von Trityl gegen Acetyl erwartungsgemäß 75% Pentaacetyl-*keto*-D-fructose erhalten. Die analog durchgeführte Spaltung der 1.6-Ditryl-2.3.4-triacetyl-D-fructofuranose ergab 79% Pentaacetyl-D-fructofuranose.

Während wir in der Reihe der Tetraacetate der  $\beta$ -Alkylglucoside nur Heptaacetyl-D-glucose isolierten, erhielten wir bei den entsprechenden  $\alpha$ -D-Glucosiden je nach der Natur des Aglucons Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose oder Heptaacetyl-D-glucose (s. Tab.). Die Spaltung des 4.6-Benzyliden-2.3-dibenzoyl-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosids ergab 1.4.6-Triacetyl-2.3-dibenzoyl- $\alpha$ -D-glucose (58% d. Th.)<sup>9)</sup>.

#### Kristalline Spaltprodukte aus Tetraacetylglucosiden

-tetraacetyl-D-glucopyranosid	$\beta$ -Form	$\alpha$ -Form
Methyl-	35 % Heptaacetat	80 % Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose
Äthyl-	6 % Heptaacetat	8 % Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose
Isopropyl-	19 % Heptaacetat	5 % Heptaacetat
Benzyl-	93 % Heptaacetat	82 % Heptaacetat

Bei der Betrachtung der Spaltprodukte aus den entsprechenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosiden fällt vor allem der Unterschied bei den beiden Methyl-D-glucopyranosid-tetraacetaten auf. Das Ergebnis beweist, daß der Heptaacetatbildung keine vorherige Anomerisierung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -D-Glucosid vorausgeht.

Wir haben weiterhin eine Spaltung von Di- und Polysacchariden durchgeföhrt. Mit katalytischer Menge Perchlorsäure in Acetanhydrid trat bei den Acetaten der Cellobiose, Maltose und Lactose keine Spaltung ein. Erhöhte man jedoch Perchlorsäuremenge und Reaktionsdauer (72 Stdn., 40°), so gelang es im Fall der Oktaacetylcellobiose und Oktaacetylmaltose Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose in 75-proz. Ausbeute zu isolieren. Oktaacetylactose ergab bei der Acetolyse 70% Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose und 40% Pentaacetyl- $\alpha$ -D-galaktopyranose. Unter den gleichen Bedingungen konnten wir Cellulose und Stärke zu 70% Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose aufspalten. Die Spaltung der Oktaacetylsaccharose ergab mit katalytischer Menge Perchlorsäure bei einer etwa 50-proz. Spaltung (0°, 50 Stdn.) ca. 85% Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose und ca. 75% Pentaacetyl-D-fructofuranose ( $\alpha$ , $\beta$ -Gemisch)<sup>10)</sup>. Letztere Verbindung isolierten wir auch bei der Spaltung des Triacetylululins<sup>11)</sup>.

#### THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

In den letzten Jahren ist vornehmlich von den Arbeitskreisen um B. LINDBERG und R. U. LEMIEUX mehrfach versucht worden, eine theoretische Deutung der am

\*) Die Beschreibung der Versuche erfolgt im Zusammenhang mit der Darstellung der Tritylverbindungen an anderer Stelle.

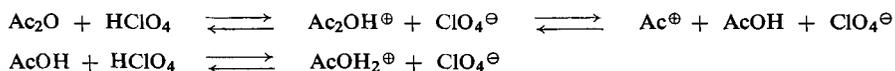
<sup>9)</sup> G. IMMEL, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1956.

<sup>10)</sup> K. RUCK, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1953.

<sup>11)</sup> H. BREDERECK und G. HÖSCHELE, Chem. Ber. **86**, 1286 [1953].

C-Atom 1 erfolgenden Umwandlungen zu geben<sup>1, 12, 13</sup>). Z. T. (B. LINDBERG) diene dafür als Grundlage die Beobachtung des Verlaufs der Drehung, deren Deutung wiederum die Kenntnis der Drehungen von Ausgangssubstanz und möglichen Reaktionsprodukten zur Voraussetzung hatte. Wie unzureichend diese Methode ist, mag daraus ersehen werden, daß es nicht einmal möglich ist, die unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführten Experimente zu reproduzieren<sup>7</sup>). Unserer Ansicht nach genügt zur Deutung des Drehungsverlaufes die Kenntnis der Drehungen der definierten Verbindungen nicht. Die als Zwischenstufen formulierten Kationen besitzen zweifellos eine gewisse Lebensdauer und gehen mit ihren Drehungen ebenfalls in die beobachteten Drehungsänderungen ein. Der Ablauf der Reaktion und damit der Verlauf der Drehung ist weiterhin abhängig von der Natur der Säure. So durchläuft z. B. bei der Einwirkung einer geringen Menge Schwefelsäure auf das Acetat des  $\beta$ -tert.-Butylglucosids die Drehung zunächst ein Maximum, dann ein Minimum und erreicht erst dann einen konstanten Wert<sup>7</sup>). Bei Verwendung von Perchlorsäure als Katalysator wird weder ein Maximum noch ein Minimum durchlaufen<sup>7</sup>). Einen Einfluß auf den Reaktionsablauf üben weiterhin die Menge des Katalysators, das Reaktionsmedium, die gewählten Konzentrationen sowie die Reaktionstemperatur aus. Es erscheint uns daher nur zulässig, eine Deutung jeweils nur für eine unter definierten Bedingungen durchgeführte Reaktion zu geben, mit der Verallgemeinerung jedoch vorsichtig zu sein. Wir schließen uns der kürzlich von M. G. PLAIR und W. PIGMAN<sup>14</sup>) geäußerten Ansicht an, daß die bisherigen experimentellen Ergebnisse noch keinen endgültigen Beweis für die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen darstellen. Bei unseren folgenden Darlegungen wollen wir daher versuchen, lediglich eine Deutung der Untersuchungen zu geben, die wir selbst durchgeführt haben.

Der für alle beschriebenen Umsetzungen erforderliche Katalysator in dem Gemisch Perchlorsäure/Acetanhydrid ist das protonierte Acetanhydrid ( $\text{Ac}_2\text{OH}^\oplus$ ) oder das Acetylkation ( $\text{Ac}^\oplus$ ) bzw. die protonierte Essigsäure ( $\text{AcOH}_2^\oplus$ ), die wie folgt gebildet werden:



Zum Beweis der katalytischen Wirkung des Acetylkations haben wir das aus Silberperchlorat und Acetylchlorid in Acetanhydrid hergestellte Acetylperchlorat als Katalysator für die Spaltung des Benzyl- bzw. Isopropyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetats eingesetzt. Nach der Natur der Spaltprodukte und der Höhe der Ausbeute stimmten die hierbei erhaltenen Ergebnisse mit den oben beschriebenen Spaltungen durch Acetanhydrid/Perchlorsäure überein.

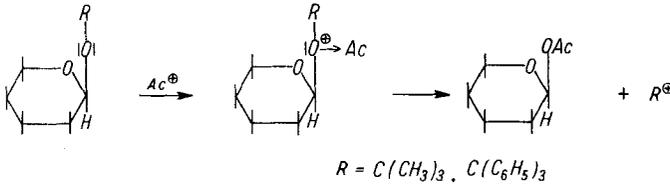
Von den durchgeführten Umsetzungen läßt sich die weitgehend einheitlich verlaufende Spaltung der Acetate des  $\beta$ -tert.-Butyl- bzw.  $\beta$ -Tritylglucosids in einfacher Weise deuten:

<sup>12</sup>) G. HUBER, *Helv. chim. Acta* **38**, 1224 [1955].

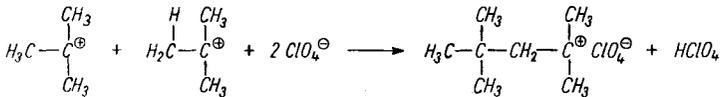
<sup>13</sup>) R. U. LEMIEUX und Mitarbb., *Canad. J. Chem.* **33**, 120; **33**, 148 [1955].

<sup>14</sup>) *Angew. Chem.* **69**, 432 [1957].

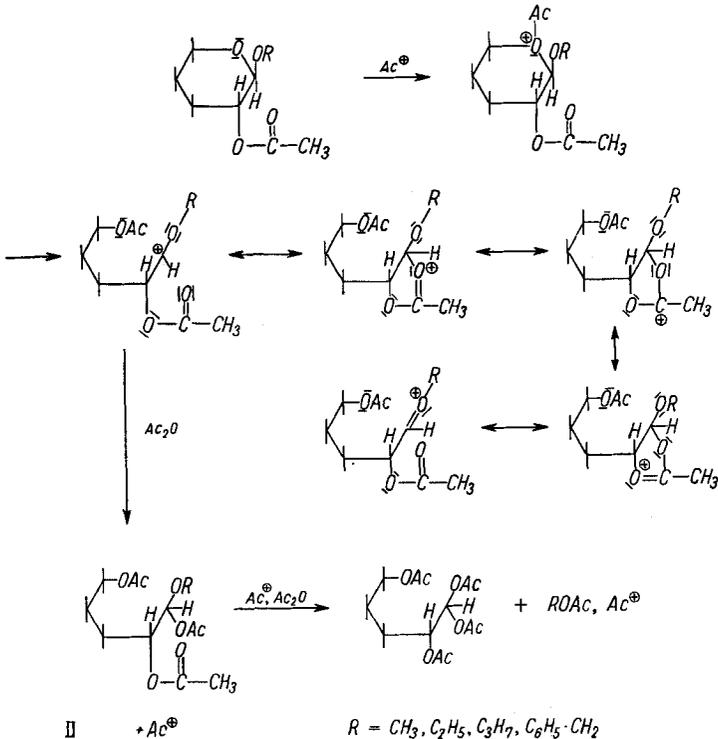
Der Angriff des Katalysators, z. B. des  $Ac^{\oplus}$ , erfolgt am glykosidischen Sauerstoff, die Stabilisierung anschließend unter Abspaltung des relativ beständigen Tritel- bzw. tert.-Butylkations unter Bildung von Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose.



Während das Tritelperchlorat als schwerlösliche Verbindung sich aus der Reaktionslösung abscheidet, erleidet das tert.-Butylkation unter dem Einfluß des Perchlorat-anions zunächst eine Dimerisierung zum Isooctylkation, das als Isooctylperchlorat ebenfalls z. T. ausfällt. Seine Entstehung läßt sich wie folgt formulieren:



Bei dieser Dimerisierung wird ein Proton frei, das ein weiteres  $Ac^{\oplus}$  liefert, so daß zur Spaltung nur  $1/2$  Äquivalent Säure benötigt wird.



Eine ähnliche Funktion wie der glykosidische Sauerstoff besitzt nun auch der Ring-sauerstoff, zumal ja ein Glucosid als ein gemischtes Acetal anzusehen ist. Der Unterschied der beiden Sauerstoffatome und damit ihre abgestufte Fähigkeit, mittels eines ihrer freien Elektronenpaare mit dem Acylkation in Reaktion zu treten, wird also vornehmlich von der Natur des Aglucons abhängen. Bei den unter Bildung von Heptaacetaten verlaufenden Spaltungen nehmen wir den Angriff des  $\text{Ac}^{\oplus}$  am Ring-sauerstoff an und formulieren den Vorgang gemäß dem vorstehenden Reaktionsschema.

Die Annahme eines acetylierten Halbacetals (II) hat ihre experimentelle Grundlage in den Arbeiten von E. M. MONTGOMERY, R. N. HANN und C. S. HUDSON<sup>5)</sup>. Die Autoren hatten bei der Behandlung von Triacetyl-methyl- $\beta$ -D-arabopyranosid mit Schwefelsäure in Acetanhydrid/Eisessig in guter Ausbeute die beiden anomeren Formen des entsprechenden acetylierten Methylhalbacetals isoliert. Auch LEMIEUX und Mitarbb.<sup>13)</sup> nehmen bei der Acetolyse des Tetraacetyl-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosids u. a. die Bildung eines acetylierten Methylhalbacetals der Glucose an.

Die Heptaacetatbildung tritt als praktisch einzige Reaktion nur bei den beiden Benzyl-D-glucosid-tetraacetaten ein. Bei allen anderen Glucosiden läuft daneben die Bildung von Pentaacetaten.

Einer weiteren Untersuchung bedarf noch die Spaltung des Tetraacetyl-phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosids. Insbesondere soll untersucht werden, warum die Spaltung erst bei höherer Perchlorsäurekonzentration erfolgt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Acetolyse mit Acetanhydrid/Perchlorsäure*

#### *Allgemeine Arbeitsweise*

Zu 25 ccm *Acetanhydrid* wurden 4 Tropfen 60-proz. *Perchlorsäure* gegeben. In diesem Gemisch wurden 2.5 g des *Tetraacetyl-D-glucopyranosids* gelöst und die Lösung verschlossen 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Danach wurde die meist dunkelbraun gefärbte Lösung in mit Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Nachdem sich alles Acetanhydrid zersetzt hatte, wurde 2 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert, mit Wasser gewaschen, mit einer Spatelspitze Aktivkohle versetzt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Chloroforms wurde aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert.

*Methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat*: Es wurden 1.2 g (35% d. Th.) *Glucose-heptaacetat* isoliert. Schmp. 121°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +7.9° ( $\text{CHCl}_3$ ). Lit.<sup>3,4)</sup>: Schmp. 121–122°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +8.0° ( $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$  (492.3) Ber. Ac 61.15 Gef. Ac 60.6

Bei einem weiteren Ansatz wurden 1.1 g (32%) *Glucose-heptaacetat* isoliert, anschließend die Mutterlauge mit Wasser versetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde i. Hochvak. destilliert. Es wurden 0.6 g Destillat erhalten (Sdp.<sub>0.0001</sub> 123–127°), aus dem nach 4 maligem Umkristallisieren aus 30-proz. Äthanol 0.1 g *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose* vom Schmp. 109° erhalten wurden.

*Äthyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat*: Es wurden 0.2 g (6% d. Th.) *Glucose-heptaacetat* isoliert. Schmp. 120°; gef. Ac 61.1.

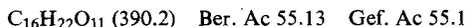
*Isopropyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Es wurden 0.6 g (19% d. Th.) *Glucose-heptaacetat* isoliert. Schmp. 121°; gef. Ac 61.0.

*[β-Chlor-äthyl]-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Es konnte kein krist. Spaltprodukt isoliert werden.

*Phenyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Das Ausgangsprodukt konnte nahezu quantitativ zurückgewonnen werden.

*Methyl-α-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Zur Acetolyse wurde nur 4 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Aus 50-proz. Äthanol wurden 2 Kristallfraktionen erhalten.

1. Frakt.: 1.4 g (52% d. Th.) reine *Pentaacetyl-α-D-glucopyranose*. Schmp. 114°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +101.2° (CHCl<sub>3</sub>); Lit.<sup>15)</sup>: Schmp. 114–114.5°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +101.6° (CHCl<sub>3</sub>).

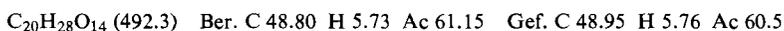


2. Frakt.: 0.9 g (36% d. Th.) etwas verunreinigte *Pentaacetyl-α-D-glucopyranose*; Schmp. 95°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +82.4° (CHCl<sub>3</sub>). Gef. Ac 55.0.

*Äthyl-α-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Es wurden 0.2 g (8% d. Th.) *Pentaacetyl-α-D-glucopyranose* isoliert. Schmp. 110°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +95.3° (CHCl<sub>3</sub>).

*Isopropyl-α-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Es konnten 0.2 g (5% d. Th.) *Glucose-heptaacetat* isoliert werden. Schmp. 119°; gef. Ac 61.0.

*Benzyl-α- und -β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Die Lösung von 2.5 g *Benzyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat* in einer Mischung aus 25 ccm *Acetanhydrid* und 4 Tropfen 60-proz. *Perchlorsäure* wurde 4 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Danach wurde in mit 10 g Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Nachdem sich alles *Acetanhydrid* zersetzt hatte, wurde noch 2 Stdn. auf 0° abgekühlt, vom Niederschlag abgesaugt (2.6 g, 93% d. Th.) und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. 2.4 g *Glucose-heptaacetat*. Schmp. 122°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +8.0° (CHCl<sub>3</sub>).

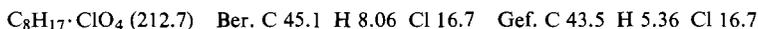


Die analoge Acetolyse des *Benzyl-α-D-glucopyranosid-tetraacetats* ergab 2.3 g Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren 2.1 g *Glucose-heptaacetat*. Schmp. 117°; gef. Ac 59.65.

Zur Darstellung des *Glucose-heptaacetats* kann die Acetolyse in größeren Ansätzen durchgeführt werden. So ergab die Acetolyse des *Benzyl-β-D-glucosid-tetraacetats* im 4fachen Ansatz nach dem Umkristallisieren unter Zusatz von Aktivkohle 9.0 g (80% d. Th.) *Glucose-heptaacetat*. Schmp. 122°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +8.0° (CHCl<sub>3</sub>).

*tert.-Butyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: In einer Mischung aus 12.5 ccm *Acetanhydrid* und 0.13 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* wurden 1.25 g *tert.-Butyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat* gelöst und bei 40° aufbewahrt. Nach 15 Min. wurde vom ausgefallenen *Isooctylperchlorat* abgesaugt und das Filtrat in mit 5 g Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Nachdem sich alles *Acetanhydrid* zersetzt hatte, wurde noch 2 Stdn. auf 0° abgekühlt, vom Niederschlag abgesaugt und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. 1.0 g (83% d. Th.) *Pentaacetyl-β-D-glucopyranose*. Schmp. 132°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +5.5° (CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>16)</sup>: Schmp. 135.5°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +3.8° (CHCl<sub>3</sub>).

Das *Isooctylperchlorat* wurde mit *Acetanhydrid* gewaschen und aus *Aceton* umkristallisiert.



Wurden bei dem obigen Ansatz 0.24 ccm *Perchlorsäure* zugesetzt, so konnten 1.1 g (91% d. Th.) *Pentaacetyl-α-D-glucopyranose* isoliert werden. Schmp. 110°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +97.4° (CHCl<sub>3</sub>).

<sup>15)</sup> A. GEORG, *Helv. chim. Acta* **12**, 261 [1929].

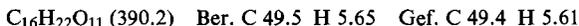
<sup>16)</sup> P. BRIGL, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **160**, 214 [1926].

*Trityl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Zu 12.5 ccm *Acetanhydrid* wurden 0.14 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* und 1.25 g *Trityl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat* gegeben. Die gelbe Lösung wurde 15 Min. bei 40° aufbewahrt und dann abgekühlt. Danach wurde vom ausgeschiedenen Tritylperchlorat abgesaugt und das Filtrat wie vorstehend aufgearbeitet. Neben geringen Mengen Triphenylcarbinol wurden 0.65 g (79% d. Th.) *Pentaacetyl-β-D-glucopyranose* erhalten. Schmp. 132°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +5.2° (CHCl<sub>3</sub>).

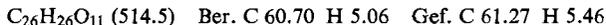
Wurden dem obigen Ansatz an Stelle von 0.14 ccm *Perchlorsäure* 0.25 ccm zugesetzt, so konnten 0.65 g (79% d. Th.) *Pentaacetyl-α-D-glucopyranose* isoliert werden. Schmp. 110°.

*1.6-Ditrityl-3.4.5-triacetyl-keto-D-fructose*: Zu einer Lösung von 3 g *1.6-Ditrityl-triacetyl-keto-D-fructose* in 40 ccm *Acetanhydrid* wurden unter Eiskühlung 0.6 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* gegeben. Nach kurzem Stehenlassen wurde von Tritylperchlorat abgesaugt und in 250 ccm Eiswasser, das 20 g Natriumhydrogencarbonat enthielt, eingerührt. Nachdem alles *Acetanhydrid* hydrolysiert war, wurde vom Tritylcarbinol abgesaugt, das Filtrat 3 mal mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformlösungen mit gesätt. eiskalter Hydrogencarbonatlösung entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Sirup in wenig Äther aufgenommen. Es kristallisierten 1.1 g (75% d. Th.) *Pentaacetyl-keto-D-fructose* aus. Schmp. 68–69°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +34.8° (CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>17)</sup>: Schmp. 70°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +35.0° (CHCl<sub>3</sub>).

*1.6-Ditrityl-2.3.4-triacetyl-D-fructofuranose*: Zu einer Lösung von 9 g *1.6-Ditrityl-triacetyl-D-fructofuranose* in 120 ccm *Acetanhydrid* wurden unter Eiskühlung 1.9 ccm 70-proz. *Perchlorsäure* gegeben und nach kurzem Stehenlassen nach der oben beschriebenen Vorschrift aufgearbeitet. Der Sirup wurde i. Hochvak. destilliert. 3.5 g (79% d. Th.) *Pentaacetyl-D-fructofuranose*. Sdp.<sub>0.005</sub> 155°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +38.3° (CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>11)</sup>:  $[\alpha]_D^{20}$ : +38.6° (CHCl<sub>3</sub>).



*4.6-Benzyliden-2.3-dibenzoyl-methyl-α-D-glucosid*: 100 g *4.6-Benzyliden-2.3-dibenzoyl-methyl-α-D-glucosid* wurden in 600 ccm *Acetanhydrid* gelöst, 15 Tropfen *Perchlorsäure* zugegeben und über Nacht bei 40° aufbewahrt. Danach wurde in Eiswasser eingerührt. Nach der Hydrolyse des *Acetanhydrids* wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformlösungen mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Absaugen wurde das Chloroform abdestilliert und der verbleibende Sirup mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 60 g (58% d. Th.) *1.4.6-Triacetyl-2.3-dibenzoyl-α-D-glucose* isoliert. Schmp. 171°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +131° (CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>18)</sup>: Schmp. 169°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +130.7°.



*Phenyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat*: Unter Kühlung wurden 12.5 ccm *Acetanhydrid* mit 1 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* versetzt und danach 1.25 g *Phenyl-β-D-glucopyranosid-tetraacetat* zugegeben. Es wurde 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt und dann in Eiswasser, das 5 g Natriumhydrogencarbonat enthielt, eingerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. 0.9 g (80% d. Th.) *Pentaacetyl-α-D-glucopyranose*. Schmp. 110°.

*Oktaacetylcellbiose und Oktaacetylmaltose*: Unter Eiskühlung wurden 6 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* tropfenweise zu 50 ccm *Acetanhydrid* gegeben, 2.5 g *Disaccharid-oktaacetat* zugefügt und 72 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Die Reaktionslösung wurde in 200 ccm Eiswasser, das 40 g Natriumhydrogencarbonat enthielt, eingerührt. Nach der Hydrolyse des *Acetanhydrids* wurde noch 12 Stdn. auf 0° abgekühlt, vom Niederschlag abgesaugt und aus 50-proz.

17) C. S. HUDSON und D. H. BRAUNS, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2736 [1915].

18) P. BRIGL und H. GRÜNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1428 [1932].

Äthanol umkristallisiert. Es wurden jeweils 2.2 g (75% d. Th.) *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose* isoliert. Schmp. 111°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +100.5° (CHCl<sub>3</sub>).

*Oktaacetyllactose*: Das nach der vorstehenden Vorschrift erhaltene Acetolysegemisch wurde in 200 ccm Eiswasser, das 30 g Natriumhydrogencarbonat enthielt, eingeführt. Nach der Hydrolyse des Acetanhydrids wurde 6 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, der Niederschlag abgesaugt und aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. 1 g (70% d. Th.) *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose*. Schmp. 110°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +99.8° (CHCl<sub>3</sub>).

Das schwach saure Filtrat wurde mit weiteren 20 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und 24 Stdn. im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert. 0.6 g (40% d. Th.) *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-galaktopyranose*. Schmp. und Misch-Schmp. 93°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +105.3° (CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>19)</sup>: Schmp. 95.5°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +106.7° (CHCl<sub>3</sub>).

*Oktaacetylsaccharose* (bearbeitet von Dr. K. RUCK): 15 g *Oktaacetylsaccharose* wurden in 100 ccm *Acetanhydrid* gelöst, auf 0° abgekühlt, 6 Tropfen 60-proz. *Perchlorsäure* zugegeben und 50 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde in 1 l Eiswasser, das 5 g Natriumhydrogencarbonat enthielt, eingeführt. Nach der Hydrolyse des Acetanhydrids wurde auf  $p_H$  4 abgestumpft. Der ausgefallene Sirup wurde in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde das Chloroform abdestilliert und der verbleibende Sirup i. Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0,0005</sub> 196–205°. Das Destillat wurde mit wenig Äthanol zur Kristallisation gebracht. 7 g (47% d. Th.) *Oktaacetylsaccharose*. Schmp. 86°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +60.7° (CHCl<sub>3</sub>). Die essigsäure Lösung wurde weiter bis  $p_H$  5.5–6 abgestumpft. Der ausgeschiedene Sirup wurde ebenfalls mit Chloroform aufgenommen und nach dem Entsäuern, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0,0002</sub> 130–135°. Das Destillat wurde mit wenig Äthanol zur Kristallisation gebracht. 3.5 g *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose*. Schmp. 111°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +99.8° (CHCl<sub>3</sub>).

Die verbliebene, schwach essigsäure Lösung wurde 5 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wurde i. Vak. abdestilliert, der verbleibende Sirup in 100 ccm Benzol aufgenommen, 10 mal mit je 1/2 l Wasser 1 Stde. geschüttelt und die wäbr. Phase sodann 5 mal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde abdestilliert und mit dem verbleibenden Sirup die Behandlung mit Benzol, Wasser und Chloroform wiederholt. Der Sirup wurde i. Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>0,0005</sub> 115°.

Das Destillat (3.0 g) entsprach im Drehwert der *Pentaacetyl-D-fructofuranose*.  $[\alpha]_D^{20}$ : +38.3° (CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>11)</sup>:  $[\alpha]_D^{20}$ : +34.3° (CHCl<sub>3</sub>).



*Cellulose und Stärke*: Die Acetolyse erfolgte nach der für das Cellobiose-oktaacetat gegebenen Vorschrift. Es wurde jedoch zur Lösung des Polysaccharids zunächst 1/2 Stde. auf 50° erwärmt. Da die Stärke bei der Acetolyse nie vollständig in Lösung ging, wurden die Reaktionslösungen vor dem Einrühren in Wasser filtriert. Es wurden ca. 60% d. Th. *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose* isoliert. Schmp. 110–111°.

*Umlagerung von Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose in - $\alpha$ -D-glucopyranose*: Zu einer Mischung aus 25 ccm *Acetanhydrid* und 4 Tropfen 60-proz. *Perchlorsäure* wurden 2.5 g *Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose* gegeben. Nach 5 min. Aufbewahren bei 40° wurde in Eiswasser, das 10 g Natriumhydrogencarbonat enthielt, eingeführt. Nach vollständiger Hydrolyse des Acetanhydrids wurde der Niederschlag aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. 2.3 g (92% d. Th.) *Pentaacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose*. Schmp. 110°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +95.2° (CHCl<sub>3</sub>).

19) C. S. HUDSON und H. O. PARKER, J. Amer. chem. Soc. 37, 1589 [1915].

### *Acetolyse mit Acetylperchlorat als Katalysator*

*Isopropyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat*: Zu einer Lösung von 0.6 g Silberperchlorat (2.9 Mol) in 25 ccm Acetanhydrid wurden 0.2 ccm Acetylchlorid (2.9 Mol) gegeben und kräftig umgeschüttelt, bis das Silberchlorid ausgeflockt war. Danach wurden 2.5 g Isopropyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat zugegeben und die Reaktionslösung verschlossen 24 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Es wurde vom Silberchlorid abgesaugt und das Filtrat in mit Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Weitere Aufarbeitung s. „Allgemeine Arbeitsweise“. 0.6 g (19% d. Th.) Glucose-heptaacetat. Schmp. 120°.

*Benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat*: Zu einer Lösung von 0.3 g Silberperchlorat in 12.5 ccm Acetanhydrid wurden 0.1 ccm Acetylchlorid gegeben und kräftig umgeschüttelt, bis das Silberchlorid ausgeflockt war. Danach wurden 1.25 g Benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-tetraacetat zugesetzt und 4 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Es wurde vom Silberchlorid abgesaugt und das Filtrat in mit Natriumhydrogencarbonat gepuffertes Eiswasser eingerührt. Weitere Aufarbeitung s. Acetolyse der Benzylglucosid-tetraacetate. 1.2 g (80% d. Th.) Glucose-heptaacetat. Schmp. 122°.

---

## GEORG-MARIA SCHWAB und THEODOR SKULIKIDIS<sup>1)</sup>

Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungs-Reaktionen, II<sup>2)</sup>

### **Die Reaktion zwischen geschmolzenem Silbernitrat und festem Kaliumdichromat**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München  
(Eingegangen am 16. Januar 1958)

*Herrn Professor Wolfgang Graßmann zum 60. Geburtstag  
in Freundschaft zugeeignet*

Für die im Titel genannte Reaktion gilt bei Temperaturen zwischen der eutektischen Temperatur der beiden Nitate und dem Schmelzpunkt des Silbernitrats die Tammanische Anlaufparabel mit einer Aktivierungsenergie von 15 kcal/Mol. Die Anlaufkonstante ist dem Abstand der Konzentration des Silbernitrats vom eutektischen Punkt proportional. Die Reaktion wird durch Ausscheidung des gebildeten Kaliumnitrats aus der Schmelze verzögert und kommt bei völliger Bedeckung des Silberdichromats zum Stillstand.

Kaliumdichromat schmilzt bei 398°, Silbernitrat bei 209°, und Silberdichromat zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung erst bei 400°. Es ist daher möglich, festes

---

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Anschrift: Technische Universität Athen, Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: G.-M. SCHWAB und TH. SKULIKIDIS, Z. physik. Chem., neue Folge, 14, 76 [1957].