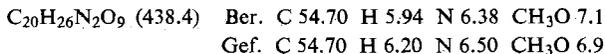


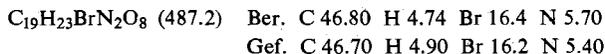
nitrat keine Fällung mehr gibt. Sodann wird sie mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei 40° eingedampft. Man kristallisiert den Rückstand aus Methanol/Wasser (3:1) u.n. Ausb. 1 g (55.5 % d. Th.). Schmp. 197°. $[\alpha]_D^{25}$: +4.6° (Äthanol, $c = 1$).



Die auf den drei beschriebenen Wegen dargestellten Methylglykoside zeigen im Chromatogramm auf acetyliertem Cellulosepapier gleiche R_F -Werte.

α -1-Brom-3.4.6-triacetyl-2-desoxy-2-phenylureido-D-glucose (VI): Zu 5 g *1.3.4.6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-phenylureido- β -D-glucose (II)* gibt man 30 ccm einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig und läßt 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Die homogene Lösung wird mit 70 ccm eisgekühltem Chloroform versetzt und 3mal mit 250 bis 300 ccm Eiswasser ausgeschüttelt. Dies muß *sehr schnell* durchgeführt werden. Man trennt die neutrale Chloroformschicht ab, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Chloroform i. Vak. bei 35–40° Badtemperatur ab. Der Sirup, der nur schwach gelb sein darf, kristallisiert beim Verreiben mit absol. Äther. Die nach dem Absaugen und Auswaschen erhaltene farbl. Acetobromverbindung ist leicht lösl. in Chlf., wenig in Äther.

Sie kann nicht in Lösungsmitteln erwärmt werden, weil schnelle Zersetzung eintritt. Ausb. 3.7 g (70.5 % d. Th.). Schmp. 105° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +137.2° (Chlf. absol., $c = 1$). Der Drehwert fällt innerhalb eines Tages auf $[\alpha]_D^{25}$: +76.5°



FRITZ MICHEEL und ERWIN DRESCHER

Über die Reaktionen des D-Glucosamins, IX¹⁾

Synthese der 6-[N-Benzoyl- β -D-glucosaminido]-D-glucose nach dem Oxazolin-Verfahren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 7. Januar 1958)

Durch Umsetzen von 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- Δ^2 -oxazolin (I) mit 2.3.4-Triacetyl-methyl- α -D-glucosid (II) oder mit 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucose (III) werden Derivate der 6- β -D-Glucosaminido-D-glucose und daraus dies Disaccharid selbst bzw. sein α -Methyl-glykosid gewonnen.

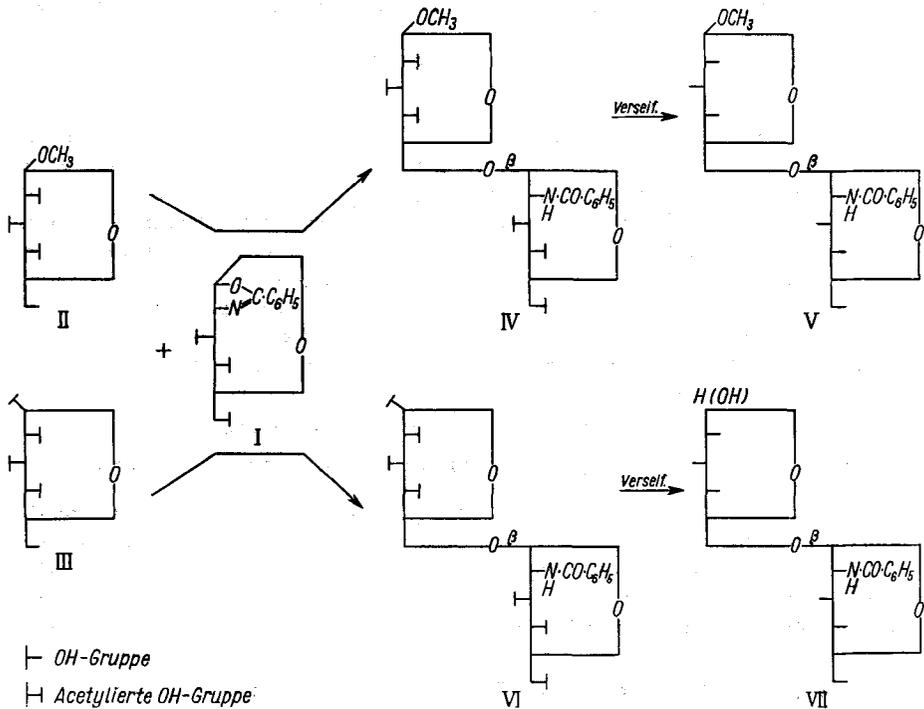
Wie kürzlich gezeigt wurde²⁾, läßt sich das früher³⁾ beschriebene, aus D-Glucosamin erhaltene 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- Δ^2 -oxazolin (I) oder sein Hydrobromid mit Alkoholen in sehr guter Ausbeute zu Glykosiden umsetzen. Wir

1) VIII. Mitteil.: F. MICHEEL und E. DRESCHER, Chem. Ber. **91**, 668 [1958], vorstehend.

2) F. MICHEEL und H. KÖCHLING, Chem. Ber. **90**, 1597 [1957].

3) F. MICHEEL, F. P. VAN DE KAMP und H. PETERSEN, Chem. Ber. **90**, 521 [1957].

haben dies Verfahren u. a. zur Oligosaccharidsynthese angewandt und beschreiben im folgenden die Synthese eines Disaccharides, in dem ein D-Glucosaminrest β -glykosidisch an das C-6-Atom der D-Glucose gebunden ist. I wurde mit 2.3.4-Triacetyl-methyl- α -D-glucosid (II) zum 6-[N-Benzoyl-3.4.6-triacetyl- β -D-glucosaminido(1.5)]-2.3.4-triacetyl-methyl- α -D-glucosid(1.5) (IV) umgesetzt. Durch Verseifen erhält man das 6-[N-Benzoyl- β -D-glucosaminido(1.5)]-methyl- α -D-glucosid(1.5) (V).



Geht man von der 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -D-glucose (III) aus und setzt diese mit I um, so erhält man die 6-[N-Benzoyl-3.4.6-triacetyl- β -D-glucosaminido(1.5)]-1.2.3.4-tetraacetyl- β -D-glucose(1.5) (VI). Nach Abspaltung der Acetylgruppen entsteht die 6-[N-Benzoyl- β -D-glucosaminido(1.5)]-D-glucose(1.5) (VII). Die Ausbeuten an Disaccharidderivaten, für IV und VI 51 bzw. 55 % d. Th., lassen sich wahrscheinlich noch erhöhen, so daß diese Disaccharide gut zugänglich sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

6-[N-Benzoyl-3.4.6-triacetyl- β -D-glucosaminido(1.5)]-2.3.4-triacetyl-methyl- α -D-glucosid (1.5) (IV): Man erhitzt die Lösung von 1 g 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- Δ^2 -oxazolin-hydrobromid (entspr. I), 2 g 2.3.4-Triacetyl-methyl- α -D-glucosid (II) und 2 g Silbercarbonat in 20 ccm absol. Benzol 5 Stdn. auf dem Dampfbad zum Sieden. Die dunkelgefärbte Lösung wird von den Silberosalzen abgesaugt und der Niederschlag mit Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden nach der Behandlung mit Aktivkohle i. Vak. bei 40° Badtemp. eingedampft. Der Rückstand wird aus 15 ccm Methanol umkristallisiert.

Zur Reinigung wird erneut aus Methanol umkristallisiert. Ausb. bis 55% d. Th., Schmp. 214–216°. $[\alpha]_D^{20}$: +68.7° (Chlf., $c = 1$).

$C_{32}H_{41}NO_{17}$ (711.7) Ber. C 54.00 H 5.77 N 1.97 Gef. C 54.06 H 5.83 N 1.72

6-[*N*-Benzoyl- β -*D*-glucosaminido(1.5)]-methyl- α -*D*-glucosid(1.5) (V): Zur Lösung von 500 mg IV in 10 ccm absol. Methanol werden 10 ccm $n/10$ CH_3ONa gegeben. Im Laufe von 12 Stdn. kristallisiert das verseifte Disaccharid-glucosid aus. Es wird umkristallisiert. Ausb. 85–95% d. Th., Schmp. 260–265° (Zers.) (aus absol. Methanol). $[\alpha]_D^{20}$: +35.1° (Wasser, $c = 1$).

$C_{20}H_{29}NO_{11}$ (459.7) Ber. C 52.25 H 6.31 N 3.05 Gef. C 51.96 H 6.68 N 3.19

6-[*N*-Benzoyl-3.4.6-triacetyl- β -*D*-glucosaminido(1.5)]-1.2.3.4-tetraacetyl- β -*D*-glucose(1.5) (VI): Zu einer Lösung von 1.5 g 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-*D*-glucopyrano]- Δ^2 -oxazolinhydrobromid (entspr. I) in 15 ccm absol. Benzol gibt man 2.5 g 1.2.3.4-Tetraacetyl- β -*D*-glucose (III), in 15 ccm absol. Benzol gelöst, ferner 1.2 g Silbercarbonat und 3.5 g Drierit. Die Reaktionsmischung wird unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. erhitzt. Aus der dunkelgefärbten Lösung kristallisiert das Reaktionsprodukt zum Teil aus. Es wird vom Unlöslichen abgesaugt und der Niederschlag mehrmals gut mit Chloroform ausgezogen. Die Benzol/Chloroform-Lösung wird mit Aktivkohle aufgehellt und i. Vak. bei 40° Badtemp. eingedampft. (Die Lösung ist nicht vollständig farblos.) Der Rückstand wird aus 70 ccm warmem Methanol umkristallisiert. Zur Reinigung wird nochmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (51.1% d. Th.). Schmp. 251–253°. $[\alpha]_D^{20}$: –2.3° (Chlf., $c = 2$).

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen (Verseifung).

$C_{33}H_{41}NO_{18}$ (739.7) Ber. C 53.70 H 5.59 N 1.90 Gef. C 53.52 H 5.51 N 1.96

6-[*N*-Benzoyl- β -*D*-glucosaminido(1.5)]-*D*-glucose(1.5) (VII): Zur Lösung von 400 mg VI in 10 ccm absol. Methanol werden 10 ccm $n/10$ CH_3ONa gegeben. Nach 12 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert und i. Vak. bei 40° Badtemp. eingedampft. Der Rückstand wird durch Umfällen aus Methanol/Äther gereinigt. Man erhält so ein amorphes Produkt, das bisher nicht krist. erhalten wurde. $[\alpha]_D^{20}$: –6.2° (Wasser, $c = 2$).

$C_{19}H_{27}NO_{11}$ (445.7) Ber. C 51.20 H 6.06 N 3.14 Gef. C 50.95 H 6.20 N 3.11