

BURCKHARDT HELFERICH und WALTER OST¹⁾

Triacetyl-xylopyranosen.

Synthese der drei 1.1-verknüpften Xylopyranosido-xylopyranoside

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 7. April 1962)

Die Darstellung von 2.3.4-Triacetyl- α - und - β -D-xylose, ebenso der 1.3.4-Triacetyl- α -D-xylose wird beschrieben. Die drei 1.1-verknüpften Xylopyranosido-xylopyranoside werden in reiner kristalliner Form synthetisiert.

Durch Umsetzung von α -Acetobrom-D-xylopyranose mit Ag_2CO_3 in feuchtem Aceton kann die schon bekannte 2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose²⁾ aus dem Reaktionsgemisch in brauchbarer Ausbeute isoliert werden, wenn die nach der Kondensation bromfreie Lösung erst nach Ablauf der Mutarotation aufgearbeitet wird. Wird jedoch die Lösung möglichst rasch nach der Kondensation aufgearbeitet, so läßt sich die — ebenfalls schon bekannte — 2.3.4-Triacetyl- β -D-xylose^{2b,3)} ebenfalls in brauchbarer Ausbeute herstellen. Ihre Drehung wurde stärker negativ gefunden, als bisher in der Literatur angegeben ist; die Substanz ist also sterisch einheitlicher.

Nach der früher angegebenen Methode⁴⁾ wurde weiterhin eine Triacetyl-xylose, in einem Arbeitsgang, in einer Ausbeute von 23% d. Th. gewonnen und — im Gegensatz zu der früheren Auffassung⁴⁾ — als 1.3.4-Triacetyl- α -D-xylose erkannt. Bei dieser Herstellung wird also nicht nur das Br der Acetobromxylose durch —OH ersetzt, sondern es tritt auch eine Acetylwanderung von 2 nach 1 ein. Damit ist wiederum⁵⁾ eine Acetyl-aldose mit freiem 2-Hydroxyl glatt zugänglich geworden. In Übereinstimmung mit N. J. ANTIA³⁾ geht diese Verbindung im alkalischen Milieu (z. B. Pyridin) unter Acetylwanderung von 1 nach 2 wieder in 2.3.4-Triacetyl-xylose über. Eine allerdings amorphe 1.3.4-Triacetyl-2-mesylyl-D-xylose wurde aus der Verbindung mit freiem 2-Hydroxyl hergestellt. Dagegen liefert die 2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose ebenso wie die β -Verbindung in Pyridin mit Mesylchlorid, in Übereinstimmung mit früheren analogen Befunden⁶⁾, α -Acetochlor-D-xylopyranose⁷⁾, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute.

Die Mutarotation von 2.3.4-Triacetyl- α - und - β -D-xylose in verschiedenen Lösungsmitteln, auch bei Gegenwart von Hg-Salzen, wurde untersucht. Vor allem — wichtig im Hinblick auf die weiter unten beschriebenen Synthesen — konnte festgestellt werden, daß beide Triacetyl-xylopyranosen mit freiem 1-Hydroxyl in absol. Acetonitril keine Mutarotation zeigen. Die α -Verbindung zeigt auch nach Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$

1) Aus der Dissertat. W. OST, Univ. Bonn 1962.

2) a) C. S. HUDSON und J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. **40**, 997 [1918]; b) C. E. BALLOU, S. ROSEMAN und K. P. LINK, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1140 [1951].

3) J. Amer. chem. Soc. **80**, 6138 [1958].

4) B. HELFERICH und R. STEINPREIS, Chem. Ber. **91**, 1794 [1958].

5) B. HELFERICH und J. ZIRNER, Chem. Ber. **95**, 2604 [1962].

6) B. HELFERICH und A. GNÜCHTEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 712 [1938].

7) a) C. S. HUDSON und J. M. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2748 [1915]; b) D. H. BRAUNS, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1280 [1925].

und HgBr_2 zur Lösung in absol. Acetonitril über 2 Stunden keine Mutarotation, während die β -Verbindung in absol. Acetonitril unter Zusatz der Hg-Salze eine Mutarotation von negativen Werten zu positiven ergibt. Immerhin kann man auch bei der β -Verbindung, sicher bei der α -Verbindung, damit rechnen, daß bei genügend rasch verlaufender Kondensation beider Substanzen in absol. Acetonitril bei Gegenwart von Hg-Salzen kaum eine Komplikation durch Anomerisierung oder Acetylwanderung vor der Kondensation eintritt.

Auch Acetobromxylose mutarotiert in absol. Acetonitril nicht. Dagegen zeigt sie im absol. Acetonitril bei Anwesenheit von Hg-Salzen sofort eine stark erniedrigte Drehung (Komplexsalzbildung). Es muß also damit gerechnet werden, daß bei Kondensationen von Acetobromxylose in Acetonitril mit ROH bei Gegenwart von Hg-Salzen ein Gemisch von α - und β -Xylosiden entsteht. Um trotzdem diese Komplikation möglichst auszuschalten, wird in den im folgenden beschriebenen Reaktionen die Acetobromxylose stets *zuletzt* und in *fester Form* zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ allein, ohne ROH setzt sich in Acetonitril Acetobromxylose rasch zu 1-Cyan-2.3.4-triacetyl-1-desoxy-xylopyranose um⁸⁾.

In Übereinstimmung mit diesen Befunden konnte bei der Kondensation von Acetobromxylose mit 2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose aus dem entstandenen Gemisch sowohl Hexaacetyl- α -xylopyranosido- α -xylopyranosid wie auch Hexaacetyl- α -xylopyranosido- β -xylopyranosid, beide in reiner Form, isoliert werden. Ebenso gelang es, bei der Kondensation von Acetobromxylose mit 2.3.4-Triacetyl- β -D-xylose das Hexaacetyl- β -D-xylopyranosido- β -D-xylopyranosid rein darzustellen.

Alle drei Hexaacetylverbindungen konnten durch Entacetylieren in die reinen kristallinen 1.1-verknüpften nichtreduzierenden Disaccharide, die α,α -, die α,β - und die β,β -Verbindung übergeführt werden.

Die Verwendung von benzoilylierten Xyloserverivaten anstelle der Acetylverbindungen ergab schlechtere Resultate.

Bei der Kondensation von Acetobromzuckern mit 1.3.4-Triacetyl- α -D-xylose in Acetonitril mit Hg-Salzen konnten bisher nur amorphe Gemische erhalten werden.

Die Hydrolyse der drei Verbindungen mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 70° führte in allen Fällen zu Lösungen mit der theoretischen Drehung für D-Xylose (Enddrehung nach beendeter Mutarotation), am schnellsten bei der β,β -Verbindung (nach etwa 1.5 Stdn.), langsamer bei der α,β -Verbindung (nach etwa 4 Stdn.), am langsamsten bei der α,α -Verbindung (nach etwa 90 Stdn.). Durch β -D-Glucosidase werden die β,β -Verbindung (schnell) und die α,β -Verbindung (langsamer) hydrolysiert. Die α,α -Verbindung wird von dem Ferment nicht angegriffen.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sind wir für Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

⁸⁾ B. HELFERICH und K. L. BETTIN, Chem. Ber. 94, 1159 [1961]; B. HELFERICH und W. OST, Chem. Ber. 95, 2612 [1962], vorstehend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Acetobrom- α -D-xylopyranose*⁹⁾: Zu 315 ccm reinem *Acetanhydrid* in einem Dreihalskolben (mit Rührer und Thermometer) werden 1–2 Spatelspitzen *D-Xylose* ($[\alpha]_D^{20}$: +18.5°) und 35 Tropfen 70-proz. Perchlorsäure gegeben und danach im Lauf von 30–40 Min. 75 g (0.5 Mol) *D-Xylose* in kleinen Portionen unter gutem Rühren eingetragen. Dabei wird die Temperatur durch gelegentliches Kühlen auf 40–45° gehalten. Die nun tiefgelbe bis hellbraune Lösung wird ohne Kühlung noch 20 Min. weitergerührt, dann auf 15° abgekühlt und unter weiterem Rühren im Lauf von 30 Min. 65 ccm (186 g = 0.69 Mol) PBr_3 tropfenweise zugefügt. Durch anfängliches Kühlen wird die Temperatur bei 15–20° gehalten. In die aufgeküllte Lösung werden nun im Lauf von etwa 30 Min. 31.5 ccm (1.75 Mol) Wasser eingegrührt. Die Temperatur wird durch Kühlen auf etwa 25° gehalten. Nach 1½ stdg. Aufbewahren im gut verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 225 ccm Chloroform verdünnt, im Scheidetrichter mit etwa 1 kg Eis durchgeschüttelt, die Chloroformschicht wird abgelassen und die wäbr. Schicht nochmals mit 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden dreimal mit je 200 ccm Eiswasser, zweimal mit je 200 ccm eiskalter gesätt. NaHCO_3 -Lösung und einmal mit 200 ccm Eiswasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet, mit Kohle geklärt und i. Vak. bei höchstens 40° Badtemperatur eingedampft und vom Chloroform vollständig befreit. Der teilweise kristalline Rückstand wird mit 150 ccm absol. Äther ausgekocht, bis alle sirupösen Anteile gelöst sind. Nach etwa 20 stdg. Aufbewahren bei –16° können 85–92 g (50–54% d. Th.) schneeweißer *Acetobromxylose* (nach Waschen mit Äther von –25°) abgesaugt werden. Schmp. 101°; $[\alpha]_D^{20}$: +212.7° (in Chlf., $c = 2.6$). Die Verbindung kann im Exsikkator über P_2O_5 und KOH etwa eine Woche aufgehoben werden. Aus etwa 5 Vol.-Tln. absol. Äther (Abkühlen auf –15°) läßt sie sich in großen durchsichtigen Prismen gewinnen. Eine Berührung der Substanz mit Metall (-Spateln) ist zu vermeiden.

2. *2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose*²⁾: 27.2 g (0.08 Mol) *Acetobrom- α -D-xylose* werden in 80 ccm Aceton + 2 ccm Wasser mit 18 g (0.065 Mol) Silbercarbonat unter Vermeidung starker Lichteinwirkung 45–60 Min. geschüttelt. Die dann bromfreie Lösung wird nach Absaugen der Silbersalze mit 20 ccm Wasser versetzt und einige Stunden, bis die Drehung konstant geworden ist, bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der nach dem Eindampfen i. Vak. (Badtemperatur höchstens 45°) zurückbleibende krist. Rückstand wird im Exsikkator wasserfrei getrocknet und in etwa 450 ccm absol. Äther (Rückflußkühler) gelöst. Die auf etwa 100 ccm eingeeengte, stark abgekühlte Lösung scheidet Kristalle aus, die mit 25 ccm vorgekühltem Äther gewaschen werden. 13.6 g. $[\alpha]_D^{20}$: +55.8° (in Chlf., $c = 2.4$). Nach dreimaligem Umkristallisieren, jeweils aus 30 Vol.-Tln. absol. Äther + 15 Vol.-Tln. Petroläther, erhält man 5.0 g vom Schmp. 135–137° und $[\alpha]_D^{20}$: +71.1° (in Chlf., $c = 4$). Schmp. auf der Kofler-Bank: 155°*).

3. *2.3.4-Triacetyl- β -D-xylose*^{2b,3)}: 30.5 g (0.09 Mol) *Acetobrom- α -D-xylose* werden in 90 ccm Aceton + 1.66 g Wasser mit 15.5 g Silbercarbonat geschüttelt. Die nach etwa 45 Min. bromfreie Lösung wird von den Silbersalzen abgesaugt und sofort i. Vak. (Badtemp. 35°) vollständig zur Trockne verdampft. 24.7 g Kristalle, $[\alpha]_D^{20}$: +8.2° (in Chlf., $c = 1.8$). Umkristallisieren durch Lösen in 50 ccm warmem Aceton und Zusatz von 250 ccm Äther und 250 ccm Petroläther ergibt 16 g, $[\alpha]_D^{20}$: –8.5° (in Chlf., $c = 1.4$). Nach Wiederholung der Umkristalli-

*) Bei den drei partiell acetylierten Xylosen liegen die Schmelzpunkte sehr viel höher, wenn sie auf der Kofler-Bank, d. h. nicht in Berührung mit gewöhnlichem Glas bestimmt werden¹⁰⁾.

⁹⁾ J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 37, 2745 [1915]; M. BÄRCZAI-MARTOS und F. KÖRÖSY, Nature [London] 165, 369 [1950].

¹⁰⁾ A. GEORG, Helv. chim. Acta 15, 924 [1932].

sation — 25 ccm Aceton, 130 ccm Äther, 80 ccm Petroläther — erhält man 11.15 g vom Schmp. 134—137° und $[\alpha]_D^{20}$: -21.5° .

Durch 5 weitere Umkristallisationen aus jeweils 2 Vol.-Tln. Aceton, 7 Tln. Äther und 5 Tln. Petroläther (Verlust je etwa 10%) wird die Verbindung rein erhalten. Schmp. 136—137.5°. $[\alpha]_D^{20}$: -34.4° (in Chlf., $c = 6.5$). Schmp. auf der Kofler-Bank: 149°.

4. 1.3.4-Triacetyl- α -D-xylose³⁾: Wie unter 1. beschrieben, wird eine Lösung von Acetobromxylose aus 25 g D-Xylose, 12 Tropfen Perchlorsäure, 105 ccm Acetanhydrid, 62 g PBr₃ und 10.5 ccm Wasser hergestellt. Ohne mit Chloroform zu verdünnen, wird zu der auf +12° abgekühlten Lösung unter Eiskühlung etwa ein Drittel einer auf 0 bis +5° abgekühlten Lösung von 82 g krist. wasserhaltigem Natriumacetat in 100 ccm Wasser so eingerührt, daß die Temperatur bei 25—30° bleibt. Der Rest der Lösung — etwa zwei Drittel — wird dann in einem Guß zugegeben. Die Gesamtdauer der Zugabe soll 10 Min. nicht übersteigen. Nach weiterem 10—15 Min. langem Rühren bei 30° — wenn nötig schwach erwärmen — wird auf etwa 1 kg Eis gegossen, zweimal mit je 50 ccm und 5 mal mit je 30 ccm Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformauszüge werden zweimal mit je 50 ccm Eiswasser, einmal mit eiskalter gesätt. NaHCO₃-Lösung und einmal mit 50 ccm Eiswasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet, mit Kohle geklärt und i. Vak. (Badtemperatur 45°) vollständig eingedampft. Der teilweise kristalline Rückstand wird mit 70 ccm absol. Äther aufgekocht, nach etwa 24 Stdn. bei -16° werden die Kristalle abgesaugt und dreimal mit absol. Äther von -25° gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen über P₂O₅ und KOH 10.8 g (23.5% d. Th.), Schmp. 122—132°. Nach viermaligem Umkristallisieren aus 0.7 Vol.-Tln. absol. Äthanol (Abkühlen auf -12°) erhält man 5.8—6.6 g vom Schmp. 134—137° und $[\alpha]_D^{20}$: $+122.9^\circ$ (in Chlf., $c = 1.9$). Schmp. auf der Kofler-Bank: 140°. Größere Ansätze ergeben sehr viel schlechtere Resultate.

Die Acetylierung der Substanz mit Pyridin/Acetanhydrid führt in guter Ausbeute zur Tetraacetyl- α -D-xylose^{7a)}. Die Mesylierung mit Pyridin/Methansulfonsäurechlorid ergibt ein glasiges amorphes Produkt, das durch Lösen in 20 Vol.-Tln. heißem absol. Äthanol und Abkühlen auf -16° gereinigt wird. $[\alpha]_D^{20}$: $+79.8^\circ$ (in Chlf., $c = 0.9$). Die Analyse stimmt auf eine 1.3.4-Triacetyl-2-mesyglucose.

C₁₂H₁₈O₁₀S (354.3) Ber. C 40.70 H 5.12 S 9.05 Acetyl 36.5

Gef. C 41.18 H 5.18 S 8.83 Acetyl 36.5

Mutarotationen

2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose: In Chloroform ($c = 3.5$): $[\alpha]_D$: $+69.2^\circ$ 5 Min. nach Auflösung; $+35.5^\circ$ nach 73 Stdn.

In Chloroform nach Zusatz einer Spur Triäthylamin ($c = 6.3$): $[\alpha]_D$: $+39.0^\circ$ 5 Min. nach Auflösung; $+48.1^\circ$ nach 23 Stdn.

In Aceton/Wasser (1:1) ($c = 6.3$): $[\alpha]_D$: $+65.0^\circ$ 6 Min. nach Auflösung; $+36.4^\circ$ nach 31 Stdn.

In absol. Acetonitril*) ($c = 3.2$): $[\alpha]_D$: $+69.2^\circ$ 2 Min. nach Auflösung; konstant über 2 Stdn.

Nach Zusatz von Hg(CN)₂ und HgBr₂ ($c = 4.4$): $[\alpha]_D$: $+67.3^\circ$ 10 Min. nach Auflösung, konstant mindestens über 2 Stdn.

2.3.4-Triacetyl- β -D-xylose: In Chloroform ($c = 3.6$): $[\alpha]_D$: -34.0° 3 Min. nach Auflösung; $+35.9^\circ$ nach 120 Stdn.

In Chloroform nach Zusatz einer Spur Triäthylamin ($c = 4.2$): $[\alpha]_D$: $+37.2^\circ$ 4 Min. nach Auflösung; $+45.3^\circ$ nach 23 Stdn.

*) Das in dieser Arbeit verwendete Acetonitril wurde durch 24stdg. Kochen über P₂O₅, Abddestillieren bei gewöhnl. Druck und nochmaliger Wiederholung dieser Operationen gereinigt.

In Aceton/Wasser (1:1) ($c = 4.6$): $[\alpha]_D$: -20.7° 4 Min. nach Auflösung; $+37.7^\circ$ nach 24 Stdn.
 In absol. Acetonitril ($c = 5.5$): $[\alpha]_D$: -34.9° 3 Min. nach Auflösung; konstant über 25 Stdn.
 Nach Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und HgBr_2 ($c = 4.9$): $[\alpha]_D$: -31.2° 3 Min. nach Auflösung;
 $+33.5^\circ$ nach 25 Stdn. (Anomerisierung).

1.3.4-Triacetyl- α -D-xylose: In Chloroform ($c = 3.3$): $[\alpha]_D$: $+120.3^\circ$ konstant über 48 Stdn.
 Nach Zusatz einer Spur Triäthylamin ($c = 2.9$): $[\alpha]_D$: $+45.5^\circ$ nach 22 Stdn.

In Aceton/Wasser (1:1) ($c = 4.5$): $[\alpha]_D$: $+131^\circ$ 7 Min. nach Auflösung; $+42.1^\circ$ nach 95 Stdn.

In absol. Acetonitril ($c = 4.3$): $[\alpha]_D$: $+120^\circ$, konstant über 6 Stdn.

Nach Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und HgBr_2 ($c = 4.7$): $[\alpha]_D$: $+114^\circ$, konstant über 6 Stdn.

Acetobrom- α -D-xylopyranose: In absol. Acetonitril ($c = 5.4$): $[\alpha]_D$: $+212.7^\circ$, konstant über 17 Stdn., Zersetzung nach noch längerer Zeit.

In absol. Acetonitril nach Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($c = 7.6$): $[\alpha]_D$: $+8.6^\circ$ 3 Min. nach Auflösung; $+2.9^\circ$ nach 1 Stde.

In absol. Acetonitril nach Zusatz von HgBr_2 ($c = 7.4$): $[\alpha]_D$: $+86.7^\circ$ 3 Min. nach Auflösung; $+31.2^\circ$ nach 45 Stdn.

In absol. Acetonitril nach Zusatz von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und HgBr_2 ($c = 7.4$): $[\alpha]_D$: $+3.0^\circ$ 3 Min. nach Auflösung; $+1.5^\circ$ nach 18 Min.

Kondensation von Acetobrom- α -D-xylose mit 2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose

Zu einer Lösung von 10.07 g (0.04 Mol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 14.4 g (0.04 Mol) HgBr_2 in 240 ccm absol. Acetonitril werden 22.08 g (0.08 Mol) *2.3.4-Triacetyl- α -D-xylose* (Schmp. $136-138^\circ$; $[\alpha]_D$: $+69.2^\circ$, in Chlf.) zugegeben. Nach vollständiger Auflösung setzt man 27.2 g (0.08 Mol) *Acetobrom- α -D-xylose* ($[\alpha]_D$: $+212.7^\circ$, in Chlf.) zu, die sich unter Umschwenken rasch auflösen. Die Mischung wird 105 Min. bei Raumtemperatur gut verschlossen aufbewahrt. α_D im 1-dm-Röhr geht dabei von $+7.00^\circ$, 4 Min. nach Auflösen der Acetobromxylose, auf $+5.70^\circ$ zurück. Es scheidet sich etwas HgBr_2 ab. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne verdampft (Badtemp. höchstens 35°), der sirupöse Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen, die Lösung von Hg-Salzen abgesaugt und dreimal mit je 100 ccm *n* KBr ausgeschüttelt. Bei der dritten Extraktion darf die KBr-Lösung mit H_2S keinen Sulfidniederschlag mehr geben. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und vollständigem Eindampfen i. Vak. wird der sirupöse Rückstand in 400 ccm Methanol durch kurzes Aufkochen gelöst. Im Lauf von Stunden kristallisieren bei 0° 18.3 g (gut mit kaltem Methanol gewaschen), aus der auf etwa 100 ccm eingeeengten Mutterlauge weitere 0.5 g, zusammen 44% d. Th. Fehlingsche Lösung wird auch bei längerem Erhitzen nicht reduziert. Die Kristalle sind frei von Stickstoff (keine Xylosido-cyan-Verbindung) und von Brom. Ein Teil schmilzt bei $172-174^\circ$, der Rest ist bis 220° noch nicht geschmolzen. $[\alpha]_D^{20}$: $+71.1^\circ$ (in Chlf., $c = 2.2$). Es liegt demnach ein Gemisch von mindestens 2 Xylosido-xylosiden vor.

*Hexaacetyl- α -D-xylosido- α -D-xylosid*¹¹⁾: Das Gemisch (s. o.), 18.8 g, wird in 700 ccm siedendem Methanol gelöst. Bei 14stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur ohne Schütteln oder Kratzen (wenn Impfkristalle der α - α -Verbindung zur Verfügung stehen nach Animpfen) kristallisieren Nadeln aus; die Lösung wird abgegossen, die Kristalle werden mit 40 ccm heißem Methanol gewaschen. Ausb. 2.35 g, $[\alpha]_D$: $+159^\circ$ (in Chlf.). Durch Umkristallisieren aus 350 ccm Methanol erhält man beim Abkühlen auf Raumtemperatur 1.7 g der reinen α - α -Verbindung. Schmp. $249-251^\circ$. $[\alpha]_D^{22}$: $+166.4^\circ$ (in Chlf., $c = 1.8$). Aus der letzten Mutterlauge lassen sich durch Abkühlen auf -16° noch weitere 0.42 g fast ebenso reiner Substanz gewinnen. Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung auch bei längerem

¹¹⁾ D. H. BALL und J. K. N. JONES, J. chem. Soc. [London] 1958, 33.

Erhitzen nicht. Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer in Methanol, Äthanol und CCl_4 , unlöslich in Wasser und Petroläther.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ (534.5) Ber. C 49.44 H 5.66 Acetyl 48.3
Gef. C 49.89 H 5.30 Acetyl 48.5

Hexaacetyl- α -D-xylosido- β -D-xylosid: Die vereinigten Mutterlaugen der ersten, rohen Portion der α - α -Verbindung (s. o.), 750 ccm, werden bis zur vollständigen Lösung der nachträglich ausgeschiedenen Kristalle erwärmt und dann 24 Stdn. bei 0° gehalten. Dabei erhält man 12.83 g Kristalle, $[\alpha]_D^{20}$: $+58.4^\circ$ (in Chlf.). Aus dem auf etwa 170 ccm eingengten Filtrat werden bei -12° weitere 2.45 g Substanz der gleichen Drehung gewonnen. Umkristallisieren der Gesamtmenge aus 900 ccm Methanol (Abkühlen auf Raumtemperatur) ergibt 10.5 g, $[\alpha]_D^{20}$: $+48.0^\circ$ (in Chlf., $c = 2.4$). Nach zwei weiteren Umkristallisationen aus viel Methanol verbleiben 4.90 g der reinen α - β -Verbindung vom Schmp. $175-176.5^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: $+39.7^\circ$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ (534.5) Ber. C 49.44 H 5.66 Acetyl 48.3
Gef. C 49.61 H 5.31 Acetyl 48.2

Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Die Löslichkeiten sind denen der α - α -Verbindung sehr ähnlich.

Durch Aufarbeiten aller Mutterlaugen lassen sich noch 0.7 g reine α - α - und 4.0 g reine α - β -Verbindung isolieren.

Kondensation von Acetobrom- α -D-xylose mit 2.3.4-Triacetyl- β -D-xylose

In einer Lösung von 3.78 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (0.015 Mol) und 5.40 g HgBr_2 (0.015 Mol) in 90 ccm absol. Acetonitril werden 8.28 g (0.03 Mol) *Triacetyl- β -D-xylose* (Schmp. $134-137^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: -21.5°) vollständig aufgelöst, danach 10.2 g *Acetobrom- α -D-xylose* (0.03 Mol) durch Umschwenken in Lösung gebracht. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 40 Min. aufbewahrt. Die Drehung ändert sich dabei nur von -3.30° (5 Min. nach Auflösen der Acetobromxylose) bis -3.10° (1-dm-Rohr). Nach Eindampfen der filtrierten Lösung i.Vak., Aufnehmen mit Chloroform, Filtrieren, Waschen mit n KBr, Trocknen mit Na_2SO_4 , Eindampfen i. Vak. zur Trockne und Aufnehmen des sirupösen Rückstandes in 100 ccm heißem Methanol, Kristallisieren nach 15 Stdn. bei 0° bleiben 10.8 g (67% d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: -38.4° (in Chlf.). Dieses Rohprodukt schmilzt uneinheitlich, reduziert aber Fehlingsche Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht.

Aus ihm erhält man durch Lösen in 150 ccm Methanol, Animpfen mit der α - β -Verbindung (s. o.), Aufbewahren bei Raumtemperatur ohne Kratzen, Abgießen der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit wenig Methanol und Umkristallisieren der 2.1 g aus 50 ccm Methanol (16 Stdn. bei 0°) 1.9 g der reinen α - β -Verbindung vom Schmp. $175-177^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+38.8^\circ$ (in Chlf., $c = 1.9$) (s. o.).

Hexaacetyl- β -D-xylosido- β -D-xylosid: Die erste Mutterlauge der 2.1 g α - β -Verbindung (s. den vorst. Abschnitt, ca. 150 ccm) wird bis zur Lösung der nachträglich ausgefallenen Kristalle erwärmt und dann bei Raumtemperatur zur Kristallisation — bis zu 40 Stdn. — aufbewahrt. Es kristallisieren 3.45 g in langen Prismen vom Schmp. $137.5-139^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: -107.4° (in Chlf., $c = 2.4$). Nochmaliges Umkristallisieren ergibt so gut wie keine weitere Reinigung. Aus den Mutterlaugen lassen sich noch 0.4 g reiner β - β -Verbindung gewinnen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ (534.5) Ber. C 49.44 H 5.66 Acetyl 48.3
Gef. C 49.38 H 5.61 Acetyl 48.5

Die Verbindung reduziert Fehlingsche Lösung auch bei längerem Erhitzen nicht. Sie ist in Methanol und Äthanol etwas leichter löslich als die beiden Isomeren.

Durch Aufarbeiten aller Mutterlaugen der α - β - und der β - β -Verbindung lassen sich noch von dieser 0.45 g, von jener 0.85 g rein gewinnen.

*α -D-Xylosido- α -D-xylosid*¹¹⁾: Zu einer Lösung von 1.07 g (0.002 Mol) des *Hexaacetyl- α -D-xylosido- α -D-xylosids* ($[\alpha]_D$: +166.4°) in 5 ccm Chloroform werden 9 ccm absol. Methanol und 0.1 ccm einer etwa 0.8 n Natriummethylat-Lösung gegeben. Die Mischung wird bei Raumtemperatur 18 Stdn. geschüttelt. Dabei geht das zunächst wieder ausgefallene Acetylxylosid bald in Lösung, und es fällt das entacetylierte Disaccharid kristallin und rein aus. Ausbeute nach Absaugen, Waschen mit etwas kaltem Methanol und Trocknen i. Vak. über P₂O₃ 0.56 g (100% d. Th.). Schmp. 262–268° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +215.0° (in Wasser, $c = 1.5$). Umkristallisieren aus 800 Vol.-Tln. Methanol ändert Schmelzpunkt und Drehung nicht mehr.

C₁₀H₁₈O₉ (282.3) Ber. C 42.55 H 6.43 Gef. C 43.00 H 6.24

Das Disaccharid reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Es ist löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Methanol, so gut wie unlöslich in den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

α -D-Xylosido- β -D-xylosid: Die Entacetylierung wird in der bei dem α . α -Xylosido-xylosid beschriebenen Weise durchgeführt. Ausbeute aus 4.28 g *Hexaacetyl- α -D-xylosido- β -D-xylosid* ($[\alpha]_D$: +39.7°) 2.24 g (100% d. Th.). Reine farblose Nadeln vom Schmp. 208.5–210.5°. $[\alpha]_D^{25}$: +84.5° (in Wasser, $c = 3$). Umkristallisieren aus 180 Vol.-Tln. Methanol ändert Drehung und Schmelzpunkt so gut wie nicht mehr. Das α . β -Disaccharid ist in Methanol etwas leichter löslich als die α . α -Verbindung. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert. Reacetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid führt in sehr guter Ausbeute zum Hexaacetylderivat zurück.

C₁₀H₁₈O₉ (282.3) Ber. C 42.55 H 6.43 Gef. C 42.48 H 6.09

β -D-Xylosido- β -D-xylosid: Entacetylierung von 1.07 g *Hexaacetyl- β -D-xylosido- β -D-xylosid* ($[\alpha]_D$: -107.3°) wie bei der α . α -Verbindung liefert 0.53 g (95% d. Th.), Schmp. 211–213°; $[\alpha]_D^{25}$: -74.9° (in Wasser, $c = 1.8$).

C₁₀H₁₈O₉ (282.3) Ber. C 42.55 H 6.43 Gef. C 42.81 H 6.63

Umkristallisieren aus 120 Vol.-Tln. Methanol ändert Schmelzpunkt und Drehung nicht. In Methanol ist das β . β -Disaccharid etwas leichter löslich als die α . β -Verbindung. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert.