

Burckhardt Helferich und Diether Arndt

Notiz über neue Acyl-Derivate der Glucose

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 20. Dezember 1966)

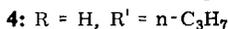
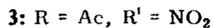
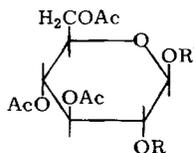
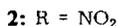
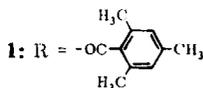
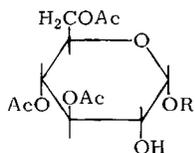
Die Synthese von α -D-Glucopyranosiden ist in vielen Fällen, vor allem bei α -verknüpften Di- oder Oligosacchariden, ein nur schlecht oder gar nicht gelöstes Problem.

Im folgenden werden Derivate der Glucose beschrieben, die bei der Suche nach geeignetem Ausgangsmaterial für solche Synthesen gewonnen wurden.

3.4.6-Tri-*O*-acetyl- β -D-glucosyl-chlorid¹⁾ setzt sich recht glatt in Benzol mit dem Silbersalz der 2.4.6-Trimethyl-benzoessäure zu der 3.4.6-Tri-*O*-acetyl-1-*O*-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]- α -D-glucose (**1**) um. Ebenso läßt sich aus dem gleichen Ausgangsmaterial mit AgNO₃ in Benzol unter Zusatz von Collidin das 3.4.6-Tri-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosyl-nitrat (**2**) gewinnen. Auch aus dem 3.4.6-Tri-*O*-acetyl-2-*O*-trichloracetyl- β -D-glucosyl-chlorid¹⁾ entsteht die Verbindung in gleicher Reaktion, doch muß dabei ein Alkohol (z. B. *n*-Propanol) zugesetzt werden, um die Abspaltung der Trichloracetylgruppe zu ermöglichen.

Das schon früher beschriebene 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucosyl-nitrat²⁾ (**3**) wurde nach einer neuen Methode in etwas besserer Ausbeute aus Acetobromglucose mit AgNO₃ in Collidin hergestellt.

Die Umsetzung von 3.4.6-Tri-*O*-acetyl- β -D-glucosyl-chlorid¹⁾ mit einer Lösung von Natrium in überschüssigem *n*-Propanol/ZnCl₂ und Benzol führte zum *n*-Propyl-3.4.6-tri-*O*-acetyl- β -D-glucosid (**4**).

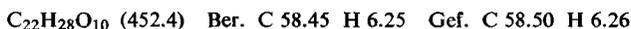


¹⁾ P. Briegl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **116**, 1 (1921), **122**, 245 (1922).

²⁾ H. Skraup und R. Kremann, Mh. Chem. **22**, 1043 (1901); H. H. Schlubach, P. Stadler und I. Wolf, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 290 (1928).

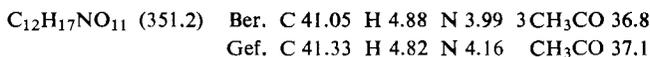
Beschreibung der Versuche

3.4.6-Tri-O-acetyl-1-O-[2.4.6-trimethyl-benzoyl]- α -D-glucopyranose (1): Eine Suspension von 3.3 g (0.01 Mol) *3.4.6-Tri-O-acetyl- β -D-glucosyl-chlorid*¹⁾ und 5.5 g (0.02 Mol) *Silber-[2.4.6-trimethyl-benzoat]* in 50 ccm absol. Benzol wird einige Stdn. geschüttelt, bis sich im Benzol kein Chlor mehr nachweisen läßt. Nach Absaugen der Silbersalze über Kieselgur wird das Filtrat (zusammen mit dem zum Nachwaschen verwandten Benzol) zweimal mit je 15 ccm Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. zur Trockne verdampft. Im Exsikkator neben Paraffin kristallisiert das zunächst ölige Rohprodukt. Ausb. 4.2 g, Schmp. 117–131°. Nach Lösen in 25 ccm heißem CCl₄, Klären mit Kohle und Zusetzen von 20 ccm Petroläther zur erkalteten Lösung erhält man 3.5 g (76%) **1** als körnigen kristallinen Niederschlag. Nach mehrmaligem Umkristallisieren (2 ccm CCl₄ auf 1 g Substanz) schmilzt die nun reine Verbindung bei 135–137°. $[\alpha]_D^{25}$: +95.2° (in CHCl₃, $c = 3$).



Die gleiche Verbindung entsteht bei Verwendung des Hg^{II}-Salzes an Stelle des Silbersalzes.

3.4.6-Tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl-nitrat (2): Ein Gemisch von 1 g AgNO₃ (6 mMol), 40 ccm Benzol, 10 ccm *Collidin* und 1.6 g (5 mMol) *3.4.6-Tri-O-acetyl- β -D-glucosyl-chlorid*¹⁾ wird bei Raumtemp. 10 Stdn. geschüttelt. Nach Verdünnen mit Benzol werden die Silbersalze abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen (im ganzen 80 ccm) und das Filtrat ausgeschüttelt: einmal mit 50 ccm 2*n* H₂SO₄, einmal mit 5 ccm gesätt. NaHCO₃-Lösung, sechsmal mit je 55 ccm Wasser. Nach kurzem Trocknen mit Na₂SO₄ wird i. Vak. zur Trockne verdampft und der zum Teil kristalline Rückstand durch Lösen in 10 ccm CHCl₃, Versetzen mit 10 ccm Petroläther und Abkühlen auf –10° gereinigt. Ausb. 0.78 g (45%), Schmp. 99–100°. $[\alpha]_D^{19}$: +157.8° (in CHCl₃, $c = 2.3$).



Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung. Der Stickstoffnachweis ist sicherer durch Erwärmen mit einer Spur Brucin in Eisessig-Lösung³⁾.

Die *Tetraacetylverbindung*³⁾ entsteht aus der Triacetylverbindung durch Acetylieren mit Pyridin/Acetanhydrid.

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-nitrat (3)²⁾: Ein Gemisch von 10 g AgNO₃ (0.06 Mol), 150 ccm absol. *Collidin* und 21 g (0.05 Mol) *Acetobromglucose* wird bei Raumtemp. 7 Stdn. geschüttelt und der entstandene dicke Brei dann mit 100 ccm Benzol verdünnt. Die Silbersalze werden abgesaugt, mit je 20 ccm Benzol dreimal nachgewaschen und die vereinigten Filtrate nacheinander mit 50 ccm Wasser, sechsmal mit je 100 ccm 2*n* H₂SO₄, 50 ccm Wasser, 20 ccm gesätt. NaHCO₃-Lösung sowie 50 ccm Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ kurz getrocknet. Nach Verrühren mit Aluminiumoxid und dann zugleich mit A-Kohle, im ganzen 30 Min., und Absaugen über Kieselgur wird die farblose Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der kristalline Rückstand – 13.8 g vom Schmp. 75–89° – wird durch Kochen unter Rückfluß (Ausschluß von Feuchtigkeit) in 150 ccm absol. Äther gelöst, die Lösung auf ca. 95 ccm i. Vak. eingeengt und die beginnende Kristallisation bei –10° vervollständigt. Ausb. 10.3 g (52%), Schmp. 86–93°. $[\alpha]_D^{17}$: –5.5° (in CHCl₃, $c = 3$).



³⁾ W. Königs und E. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 973 (1901).

n-Propyl-3.4.6-tri-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosid (4): Zu einer Lösung von 0.3 g Na (0.013 g-Atom) in 10 ccm absol. *n*-Propanol werden 1.4 g (0.01 Mol) $ZnCl_2$ und nach kurzem Umschütteln 40 ccm absol. Benzol gegeben. Nach Zusatz von 3.3 g (0.01 Mol) 3.4.6-Tri-*O*-acetyl- β -*D*-glucosyl-chlorid¹⁾ zu der entstandenen Suspension wird 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt, dann mit 50 ccm Benzol verdünnt, zweimal mit je 10 ccm Eiswasser, zweimal mit je 10 ccm 5-proz. NaCl-Lösung und einmal mit 5 ccm gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, klar filtriert, noch viermal mit je 5 ccm Wasser gewaschen und nach kurzem Trocknen mit Na_2SO_4 i. Vak. zur Trockne verdampft. Der zunächst ölige Rückstand kristallisiert neben Paraffin und $CaCl_2$ im Exsikkator fast vollständig. Ausb. 3.2 g. Auch dieses Rohprodukt reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol durch Zugeben von Wasser und Abkühlen auf -10° erhält man 1.0 g (28%) vom Schmp. $112-114^\circ$. $[\alpha]_D^{25}$: $+5.9^\circ$ (in $CHCl_3$, $c = 2.2$).

$C_{15}H_{24}O_9$ (348.5) Ber. C 51.27 H 6.94 $3CH_3CO$ 37.07
Gef. C 51.82 H 7.07 CH_3CO 37.05

[542/66]