

Burckhardt Helferich und Karl Ludwig Bettin

Notiz zum Übergang von Kohlenhydraten in Derivate mit stabilem Pyranring

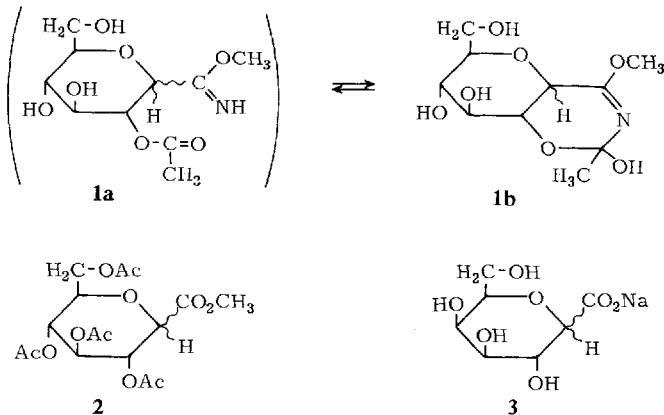
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 22. Januar 1971)

Die 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-cyan-Derivate der $\beta(?)$ -D-Glucose¹⁾ und der $\beta(?)$ -D-Galaktose²⁾ reduzieren Fehlingsche Lösung weder vor noch nach Behandlung mit Säuren; die Cyangruppe wird weder durch Alkali noch durch Säuren abgespalten, da ein stabiler Pyranring vorliegt.

Bei der vorsichtigen Entacetylierung des Glucose-Derivates¹⁾ wurde eine kristallisierte Verbindung isoliert, die nach ihrer Zusammensetzung noch eine Acetylgruppe enthält und eine Molekel Methanol angelagert hat. Es ist anzunehmen, daß die 2-*O*-Acetylgruppe der Verbindung **1a** durch Ringbildung mit der Imidgruppe der Entacetylierung entgangen ist und das Molekül dadurch stabilisiert wird: **1b**. Bei der Reacetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid geht die Substanz unter Verlust von Ammoniak in den entsprechenden Tetraacetylglucopyranose-carbonsäure-(1)-methylester (**2**) über.

Die Entacetylierung der 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-cyan-1-desoxy- $\beta(?)$ -D-galaktose²⁾ führte zu einem nichtkristallinen Zwischenprodukt, das bei Verseifung mit Natronlauge unter Verlust von NH_3 das kristallisierte Natriumsalz einer Pyranose-carbonsäure-(1) (**3**) ergab, dessen Konfiguration im Pyranring der $\beta(?)$ -D-Galaktose entspricht. Alle drei Verbindungen sind Derivate von stabilen 2.3.4-Trihydroxy-5-hydroxymethyl-pyranen (Zuckerbezeichnung zugrundegelegt).



¹⁾ L. R. Buerger, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2494 (1934).

²⁾ B. Helferich und K. L. Bettin, Chem. Ber. **94**, 1159 (1961).

Beschreibung der Versuche

2-*O*-Acetyl-1-desoxy- β (?)-*D*-glucopyranose-carbonsäure-(1)-methylester-imid (**1a**) bzw. 2-*O*-*N*-[1-Hydroxy-äthyliden]-1-desoxy- β (?)-*D*-glucopyranose-carbonsäure-(1)-methylester-imid (**1b**): 6.0 g 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-cyan-1-desoxy- β (?)-*D*-glucopyranose¹⁾, in 200 ccm warmem absol. Methanol gelöst, werden auf Raumtemp. abgekühlt und unter Kühlung mit Eiswasser mit 25 ccm *Natriummethylat*-Lösung (ca. 1 *n*, genau titriert) versetzt. Man beläßt 16 Stdn. bei 6°, gibt die berechnete Menge *n* H₂SO₄ zu, dampft i. Vak. (Bad ca. 35°) zur Trockne, löst den Rückstand in 80, dann in 40 ccm absol. Äthanol, dampft beidemale ein und extrahiert schließlich mit 150 ccm absol. Methanol. Der Extrakt hinterläßt i. Vak. 4.7 g eines Kristallbreis, der, aus 25 ccm absol. Äthanol kristallisiert, 3.34 g (76%) **1** vom Schmp. 144–146° und $[\alpha]_D^{20}$: +18.5° (*c* ca. 3, in Wasser) ergibt.

C₁₀H₁₇NO₇ (263.3) Ber. C 45.63 H 6.51 N 5.32 Gef. C 45.63 H 6.50 N 5.35

1 ist in Wasser leicht, in Methanol gut, in Äthanol etwas schwerer löslich.

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-desoxy- β (?)-*D*-glucopyranose-carbonsäure-(1)-methylester (**2**): 1.26 g **1** werden in einem Gemisch von 6 ccm absol. *Pyridin* und 6 ccm *Acetanhydrid* ca. 4 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Eindampfen i. Vak. (Bad 40°) wird der Rückstand zerrieben, einen Tag im gut evakuierten Exsiccator über KHSO₄ und KOH getrocknet und dann mit Wasser verrieben. Das Wasserunlösliche (1.00 g) gibt aus 7.5 ccm absol. Äthanol 0.83 g (56%) **2** vom Schmp. (nach Sintern bei etwa 105°) 107–109°. $[\alpha]_D^{20}$: -20.18° (*c* ca. 4, in Chloroform).

C₁₆H₂₀O₁₁ (390.3) Ber. C 49.23 H 5.68 O 45.09 Gef. C 49.38 H 5.58 O 45.01

2 ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Methanol und in Äthanol in der Kälte etwas, in der Hitze leicht löslich und löst sich leicht in Chloroform und in Benzol.

1-Desoxy- β (?)-*D*-galaktopyranose-carbonsäure-(1), *Natriumsalz* (**3**): 1.20 g 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-cyan-1-desoxy- β (?)-*D*-galaktopyranose²⁾ werden in 50 ccm warmem absol. Methanol gelöst, auf Raumtemp. abgekühlt und mit 5 ccm einer genau titrierten Lösung von 0.5 g *Natrium* in 25 ccm absol. *Methanol* versetzt. Man läßt 16 Stdn. bei ca. 4° reagieren und neutralisiert mit der berechneten Menge *n* H₂SO₄. Aufeinanderfolgendes Eindampfen i. Vak., Aufnehmen in 30 ccm absol. Äthanol, Eindampfen i. Vak., Extrahieren mit 50 ccm absol. Methanol und viermaliges Nachwaschen mit je 3 ccm absol. Methanol liefert nach dem Eindampfen i. Vak. einen nicht kristallisierenden Sirup (0.816 g). Dieser wird mit der auf das Cyanid berechneten Menge (43.20 ccm) *n*/10 *NaOH* bei Raumtemp. ca. 80 Stdn. aufbewahrt und dann i. Vak. (Bad 35°) eingedampft. Der fast völlig kristallisierte Rückstand (1.01 g) wird in 5 ccm warmem Wasser gelöst und das *Natriumsalz* **3** durch tropfenweisen Zusatz von 8 ccm absol. Methanol unter Reiben kristallisiert ausgefällt. Ausb. 0.62 g (79%) $[\alpha]_D^{20}$: +51.8° (*c* ca. 5, in Wasser).

C₇H₁₁O₇]Na (230.1) Ber. Na 10.0 Gef. Na 9.81 (durch Veraschen und Titration)

Das Salz ist in Wasser leicht, in Methanol etwas und in den übrigen organischen Lösungsmittel so gut wie garnicht löslich.