

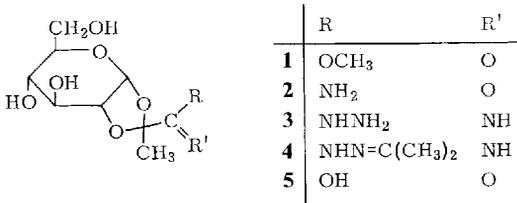
Notiz über 1,2-O-Äthyliden- α -D-glucopyranose-1'-carbonsäure und einige ihrer Derivate

Burckhardt Helferich* und Karl Ludwig Bettin

Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 8. Februar 1973

Zur näheren Charakterisierung des früher¹⁾ erhaltenen 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-O-äthyliden- α -D-glucopyranose-1'-carbonsäure-methylesters wurde entacetyliert, und es wurden die freie Carbonsäure (**5**) sowie einige ihrer Derivate gewonnen. Entacetylierung des Esters¹⁾ mit Natriummethylat lieferte den freien Methylester **1**, aus dem mit methanolischem Ammoniak das Amid **2** gewonnen wurde. Die saure Hydrolyse des Methylesters **1** führte zu Brenztraubensäure. Die Umsetzung des 1,2-O-Äthyliden- α -D-glucopyranose-1'-carboximidsäure-methylesters¹⁾ mit Hydrazin ergab das Hydrazid **3** der Imidsäure, das sehr leicht mit Aceton zum *N*-Isopropylidenhydrazid **4** reagierte. Dieses enthält ein sehr fest gebundenes Molekül Kristallwasser, das aber durch die Spektren einwandfrei nachgewiesen ist. Durch alkalische Verseifung von **1** konnte die freie Säure **5** gewonnen werden.



Herrn Dr. *H.-W. Fehlhaber*, Farbwerke Hoechst AG, sind wir für Sicherstellung der Formel von **4** mit einem Kristallwasser durch Aufnahme und Deutung des NMR-Spektrums und des Massenspektrums zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1,2-O-Äthyliden- α -D-glucopyranose-1'-carbonsäure-methylester (**1**): 54.8 g der Tri-O-acetylverbindung von **1**¹⁾ werden in 1.2 Liter absol. Methanol unter Erwärmen auf 40–50°C vollständig gelöst — es dürfen keine Impfkristalle übrig bleiben — und zu der auf ca. 6°C abgekühlten Lösung, bevor die Kristallisation beginnt, rasch unter Umschwenken 200.0 ml einer etwa 1 N Natriummethylatlösung in Portionen zugegeben. Die klare Lösung wird nach eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank mit einer Spur weniger als der berechneten Menge 2 N H₂SO₄ neutralisiert (z. B. 106.50 statt 106.96 ml), das ausgeschiedene Natriumsulfat über Kieselgur und ein Hartfilter abgesaugt, mit etwas Methanol nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. bei ca. 50°C eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird noch dreimal mit je 150 ml absol. Äthanol aufgenommen und die Lösung jedesmal eingedampft. Der Sirup ... 38.6 g — wird in 230 ml absol. Äthanol gelöst und die Lösung i. Vak. auf ca. 130 ml eingengt. Der

¹⁾ B. Helferich und K. L. Bettin, Chem. Ber. 104, 3356 (1971).

Ester kristallisiert langsam im Kühlschrank aus. Ausb. ca. 26 g (ca. 70%), aus absol. Äthanol ca. 20 g (54%), Schmp. 105–107°C, $[\alpha]_D^{20} = +35.2^\circ$ (in Wasser, $c = \text{ca. } 5\%$).

$C_{10}H_{16}O_8$ (264.2) Ber. C 45.44 H 6.10 O 48.43 Gef. C 45.17 H 5.88 O 49.33

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Der Ester ist leicht löslich in Wasser und in Methanol, wenig in Essigester.

Saure Hydrolyse des Esters 1: 0.5725 g **1** werden in 20 ml N H_2SO_4 2 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisation mit der berechneten Menge N NaOH wird eine Lösung von 0.25 g reinem Phenylhydrazin in 2 ml Wasser + 0.25 ml Eisessig zugegeben. Nach 6 h bei Raumtemp. und ca. 15 h im Kühlschrank sind 0.276 g (71%) Brenztraubensäurephenylhydrazon auskristallisiert. Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum stimmten mit den Werten eines Vergleichspräparats aus Brenztraubensäure überein.

*1,2-O-Äthyliden- α -*D*-glucopyranose-1'-carboxamid (2)*: Eine Lösung von 4 g des Methyl-esters **1** in 80 ml einer bei 0°C gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Methanol wird nach zweitägigem Aufbewahren im Kühlschrank und weiteren 3 h bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft (starkes Schäumen), der sirupöse Rückstand nach Trocknen im Exsikkator über $KHSO_4$ zweimal aus je 30 ml Äthanol kristallisiert. Ausb. 3.08 g (80%), Schmp. 150 bis 151°C, $[\alpha]_D^{20} = +35.5^\circ$ (in Methanol, $c = \text{ca. } 5$).

$C_9H_{15}NO_7$ (249.2) Ber. C 43.38 H 6.07 N 5.63 Gef. C 43.72 H 6.11 N 5.46

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Leicht löslich in Wasser und in Methanol, schwer bis unlöslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

Die Acetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid + 24 h bei Raumtemp. — führt in fast quantitativer Ausb. zum 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-*O*-äthyliden- α -*D*-glucopyranose-1'-carboxamid, Schmp. 202°C, $[\alpha]_D^{20} = +22.4^\circ$ (in Chloroform, $c = \text{ca. } 2.3$). Unlöslich in Wasser, etwas in Methanol und Äthanol, löslich in Chloroform.

$C_{15}H_{21}NO_{10}$ (375.3) Ber. N 3.73 Gef. N 3.72

*1,2-O-Äthyliden- α -*D*-glucopyranose-1'-carbohydrazid-imid (3)*: Aus einer Lösung von 7.0 g des 1,2-*O*-Äthyliden- α -*D*-glucopyranose-1'-carboximidsäure-methylesters¹⁾ in 70 ml absol. Äthanol kristallisieren nach Zusatz von 1.3 g Hydrazinhydrat (100proz.) — bei 80°C schon nach 1 h — 6.2 g (89%) des Hydrazids **3** aus. Nach Umkristallisieren durch Lösen in wenig Wasser und Versetzen mit Methanol bis zur beginnenden Trübung Schmp. 183–184°C, $[\alpha]_D^{20} = +16.13^\circ$ (in Wasser, $c = 2.8$).

$C_9H_{17}N_3O_6$ (263.3) Ber. C 41.06 H 6.51 N 15.96 Gef. C 41.01 H 6.51 N 15.88

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung und reagiert basisch. Löslich in Wasser, schwer bis unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

*1,2-O-Äthyliden-*N*'-isopropyliden- α -*D*-glucopyranose-1'-carbohydrazid-imid (4)*: Aus einer durch Erwärmen hergestellten und dann abgekühlten Lösung von 5.5 g des Hydrazid-imids **3** in 6.7 ml Wasser kristallisieren nach Zusatz von 55 ml Aceton nach ca. 6 h bei Raumtemp. und 15 h bei ca. 6°C sowie nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Äther 5.76 g (85%) **4** aus. Aus 7.5 ml Wasser umkristallisiert: Schmp. (nach kurzem Sintern) 131–132°C. $[\alpha]_D^{20} = +8.57^\circ$ (in Wasser, $c = 5$).

$C_{12}H_{21}N_3O_6 \cdot H_2O$ (321.3) Ber. C 44.86 H 7.22 N 13.08 Gef. C 44.79 H 7.22 N 12.72

Fehlingsche Lösung wird reduziert. Die Substanz reagiert basisch. Mit Kupfersulfat gibt sie in Wasser eine tiefblaue Lösung. Löslich in Wasser, etwas in Methanol und Äthanol, schwer in Aceton und Essigester.

MS (70 eV, Temp. der Ionenquelle 140°C): m/e 303 (M^+ , mittels Hochauflösung gef. 303.1426, ber. 303.1430 für $C_{12}H_{21}N_3O_6$), 205 [$M - HN=CNHN=C(CH_3)_2$] $^+$, 142 [$H_3C-C(OH)-C(NH_2)-NHN-C(CH_3)_2$] $^+$. — NMR (DMSO- D_6): $\delta = 1.6, 1.9, 1.95$ ppm (je s, 3 C—CH₃), 3.35 (s, 1 H₂O), 3.3—3.8 (m, 3- bis 6-H), 4.0 (dd, $J = 3.5 + 4.5$ Hz, 2-H), 4.6 (t, $J = 5$ Hz, CH₂OH), 5.0, 5.2 (je d, $J = 5$ Hz, 2 CHO_H), 5.6 (d, $J = 4.5$ Hz, 1-H), 5.9 (schmales m, 2 NH). — IR (KBr): 3520—2500 (NH + H₂O), 1640 cm^{-1} (C=N). — UV (H₂O): keine selektive Absorption oberhalb 220 nm.

1,2-O-Äthyliden- α -D-glucopyranose-1'-carbonsäure (5): Eine Lösung von 2.12 g Methylester **1** in 20.00 ml N NaOH wird nach 18 h bei ca. 6°C und 6 h bei Raumtemp. mit der ber. Menge N H₂SO₄ (eine Spur weniger) versetzt. Dann wird i. Vak. zum Sirup eingedampft, dieser dreimal mit je 50 ml absol. Äthanol ausgezogen, das ungelöste Natriumsulfat über ein mit Natriumsulfat gedichtetes Filter abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der zunächst sirupöse Rückstand kristallisiert langsam; er wird durch Lösen in 2.5 Vol.-Teilen n-Propanol und langsamen Zusatz von 12.5 Vol.-Teilen Äther umkristallisiert, besser durch Extraktion mit Äther im Soxhlet. 1.25 g (62%), Schmp. 135—136°C, $[\alpha]_D^{20} = +21.6^\circ$ (in Wasser, $c = ca. 5$) Löslich in Wasser, Methanol und Äthanol, auch in Propanol, schwerlöslich in Äther.

C₉H₁₄O₈ (250.2) Titriert mit 0.1 N NaOH: 0.1720 g Substanz, ber. 6.88 ml, gef. 6.94 ml.
[38/73]