

130. Kryst. 2-Desoxy-*d*-glucose-3-methylätherDesoxyzucker 12. Mitteilung¹⁾.von **H. R. Bolliger**²⁾ und **D. A. Prins**.

(18. VI. 46.)

Vor längerer Zeit haben *Levene* und *Raymond*³⁾ aus *d*-Glucose-3-methyläther (I)⁴⁾ den amorphen 4,6-Diacetyl-*d*-glucal-3-methyläther (II) und daraus den kryst. *d*-Glucal-3-methyläther (III) bereitet. Der aus (III) durch milde saure Hydrolyse⁵⁾ erhältliche 2-Desoxy-*d*-glucose-3-methyläther (IV) scheint aber noch nicht beschrieben zu sein. Wir haben ihn bereitet, und es gelang, ihn nach längerem Stehen in Krystallen zu erhalten. Er schied sich aus Aceton-Äther in Prismen ab, die den Smp. 110—112° und die spez. Drehung $[\alpha]_D^{14} = +5,1^\circ \rightarrow +13,9^\circ$ (nach 5 bzw. 30 Minuten, konstant; H₂O) zeigten. Es liegt somit die β -Form vor. Der Zucker (IV) reduziert *Fehling*'sche Lösung kräftig, verhält sich aber bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion⁶⁾ abnormal. Statt einer blauen wurde eine grünliche Färbung beobachtet, die nur langsam in die obere Schicht eindrang⁷⁾.

Bisher gelang es nicht, aus (IV) ein kryst. Phenylhydrazon zu bereiten. Auch das Lacton des aus (IV) mit Bromwasser bereiteten 2-Desoxy-*d*-gluconsäure-3-methyläthers sowie sein Amid, Phenylhydrazid, *p*-Bromphenylhydrazid und *S*-Benzylthiuroniumsalz krystallisiert bisher nicht.

Das Glucalderivat (II) wurde nach dem Glucalverfahren⁸⁾⁹⁾ aus dem Tetraacetat von (I) in etwa 55-proz. Ausbeute erhalten. Es nimmt 1 Mol Br₂ auf und geht dabei in das amorphe Dibromderivat (V) über. Behandelt man dieses mit Zink in verdünnter Essigsäure unter den bei der Glucalisierung üblichen Bedingungen, so wird (II) in etwa 75-proz. Ausbeute zurückerhalten. Ähnliche Verhältnisse wurden auch für Diacetyl-*l*-fucal (VII)¹⁰⁾ beobachtet: aus dem Tetraacetat von (VI) wird es in ca. 40-proz. Ausbeute erhalten, aus der

¹⁾ 11. Mitteilung, vgl. *H. R. Bolliger, D. A. Prins, Helv.* **29**, 1061 (1946).

²⁾ Auszug aus der Diss. *H. R. Bolliger*, die demnächst erscheint.

³⁾ *P. A. Levene, A. L. Raymond, J. Biol. Chem.* **88**, 513 (1930).

⁴⁾ *J. C. Irvine, J. P. Scott, Soc.* **103**, 564 (1913); *K. Freudenberg, R. M. Hixon, B.* **56**, 2119 (1923).

⁵⁾ *M. Bergmann, H. Schotte, W. Lechinsky, B.* **55**, 158 (1922); **56**, 1052 (1923).

⁶⁾ *C. C. Keller, B. dtsh. pharm. Ges.* **5**, 277 (1895); *H. Kiliani, Arch. Pharm.* **234**, 273 (1896); **251**, 567 (1913).

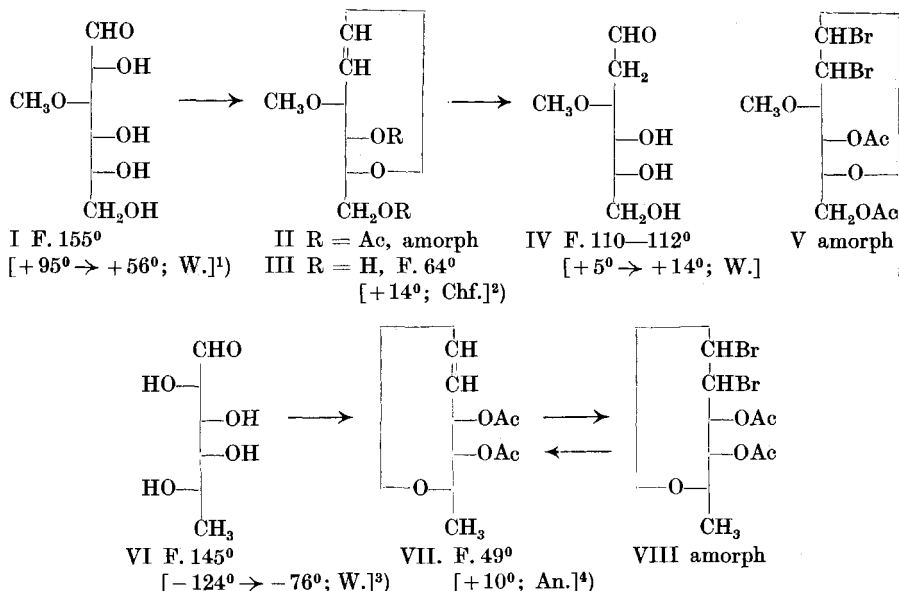
⁷⁾ Vgl. *R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, Helv.* **29**, 371 (1946).

⁸⁾ *E. Fischer, K. Zach, Sber. Preuss. Akad.* **1913**, 311; *E. Fischer, B.* **47**, 1916 (1914).

⁹⁾ Vgl. die Modifikationen bei *B. Iselin, T. Reichstein, Helv.* **27**, 1146 (1944).

¹⁰⁾ *B. Iselin, T. Reichstein, Helv.* **27**, 1200 (1944).

Dibromverbindung (VIII) in einer solchen von 83%. Auf die Bedeutung dieser Befunde soll eventuell später eingegangen werden, wenn weitere Resultate analoger Untersuchungen vorliegen.



Die Konfiguration der Br-Atome in (V) und (VIII) wurde unbestimmt gelassen. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundeten spez. Drehungen für Na-Licht an. W. = Wasser, Chf. = Chloroform, An. = Aceton, Ac = Acetyl.

Wir danken Herrn Prof. T. Reichstein für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

Experimenteller Teil.

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

2-Desoxy-*d*-glucose-3-methyläther (IV) aus (III).

790 mg kryst. *d*-Glucal-3-methyläther (III)²⁾ wurden in 8 cm³ n. H₂SO₄ bei 0° gelöst und bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die Lösung trübte sich nach kurzer Zeit und färbte sich nach einigen Stunden grünlich. Nach 14 Stunden wurde mit frisch gefälltem BaCO₃ neutralisiert, am Schlusse unter Erwärmen auf 30°. Dabei schied sich am Rande des Glases eine kleine Menge eines dunkelgrünen Öls ab⁵⁾. Es wurde filtriert und die wässrige Lösung, die Fehling'sche Lösung kräftig reduzierte, im Vakuum bei 30° eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 cm³ Aceton-Äther (1:1) unter schwachem Er-

¹⁾ J. C. Irvine, J. P. Scott, Soc. 103, 564 (1913); K. Freudenberg, R. M. Hixon, B. 56, 2119 (1923).

²⁾ P. A. Levene, A. L. Raymond, J. Biol. Chem. 88, 513 (1930).

³⁾ B. Tollens, F. Rorive, B. 42, 2009 (1909); J. Minsas, R. 50, 424 (1933).

⁴⁾ B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1200 (1944).

⁵⁾ M. Bergmann, H. Schotte, W. Lechinsky, B. 55, 158 (1922); 56, 1052 (1923).

wärmen gelöst und die trübe Lösung über wenig Tierkohle filtriert. Das nunmehr klare Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der zähflüssige, farblose Sirup mit wenig Aceton angefeuchtet und bei 0° aufbewahrt. Nach 11 Monaten trat Krystallisation ein. Die Krystalle wurden aus Aceton-Äther umkrystallisiert und lieferten 200 mg (IV) in Form derber Prismen vom Smp. 110—112°. Aus den vereinigten Mutterlaugen konnten noch 175 mg weniger reine Krystalle erhalten werden. Reines kryst. (IV) reduzierte *Fehling'sche* Lösung. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion gab an der Berührungsstelle einen braunvioletten Ring, der nach 15 Minuten am oberen Rande in Smaragdgrün überging. Die Farbe drang nur langsam in die obere Schicht ein¹). Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = +5,1^0 \pm 2^0 \rightarrow +13,9^0 \pm 2^0$ (5 resp. 30 Minuten, konstant, $c = 1,366$ in H_2O).

Zur Analyse wurde über P_2O_5 getrocknet.

3,926 mg Subst. gaben 6,790 mg CO_2 und 2,761 mg H_2O

2,477 mg Subst. verbrauchten 4,115 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*).

| | | | |
|-------------------------|--------------|--------|---------------------------|
| $C_7H_{14}O_5$ (178,18) | Ber. C 47,18 | H 7,92 | - OCH ₃ 17,42% |
| | Gef. „ 47,20 | „ 7,87 | „ 17,18% |

4, 6-Diacetyl-*d*-glucal-3-methyläther (II) aus dem 1, 2-Dibromid (V).

510 mg amorpher 4,6-Diacetyl-*d*-glucal-3-methyläther (II) wurden in 5 cm CCl_4 gelöst und eine 30,71-proz. Lösung von Brom in CCl_4 bis zur eben bleibenden Rotfärbung zuge tropft. Verbrauch wurden 1,02 cm³ der Bromlösung (314 mg $Br_2 = 0,93$ Mol). Nach Eindampfen im Vakuum wurde das Dibromid als hellgelber, dickflüssiger Sirup erhalten, der nicht krystallisierte. Da das Dibromid zersetzlich ist, wurde es nicht weiter gereinigt, sondern im rohen Zustande mit Zink in 50-proz. Essigsäure bei -3° behandelt (15 cm³ 50-proz. Essigsäure, 4 g Zn-Staub, 0,3 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 4 g Natriumacetat). Die übliche Aufarbeitung²) lieferte 380 mg (75% bezogen auf (II)) 4,6-Diacetyl-*d*-glucal-3-methyläther (II), Sdp._{0,1 mm} 105°, der nach Verseifung mit methanolischem Baryt³) den kryst. *d*-Glucal-3-methyläther (III) ergab, Smp. 64°, Mischschmelzpunkt ebenso.

4, 6-Diacetyl-*l*-fucal (VII) aus dem 1, 2-Dibromid (VIII).

530 mg kryst. 4,6-Diacetyl-*l*-fucal (VII)³) vom Smp. 48° wurden in 1 cm³ CCl_4 mit einer Lösung von Br_2 in CCl_4 (657 mg/cm³) bis zur eben bleibenden Rotfärbung versetzt. Der Verbrauch betrug 0,63 cm³ oder 414 mg Br_2 (ber. 396 mg Br_2). Das entstandene Dibromid (VIII) krystallisierte nicht. Es wurde in 2 cm³ Eisessig-Essigsäure-anhydrid (1:1) gelöst und bei -10° unter Rühren zu 2 g verkupfertem Zink in 10 cm³ 50-proz. Essigsäure zuge tropft. Nach einer halben Stunde wurde die Kühlung unterbrochen und das Gemisch eine weitere halbe Stunde gerührt, wobei die Temperatur auf 3° stieg. Hierauf wurde in üblicher Weise²) aufgearbeitet. Die Destillation lieferte 440 mg farbloses (VII) vom Sdp._{0,02 mm} 68—70°, das in der Vorlage alsbald vollständig krystallisierte. Der Schmelzpunkt dieses Produktes betrug 46—48°, die Ausbeute 83%.

Die Analyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

¹) Vgl. *R. Jeanloz, D. A. Prins, T. Reichstein, Helv. 29, 371 (1946)*.

²) *B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1146 (1944)*.

³) *B. Iselin, T. Reichstein, Helv. 27, 1200 (1944)*.