

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Ester der Methansulfonsäure in der Zuckergruppe

Von **B. Helferich, H. Dressler und R. Griebel** *)

(Eingegangen am 20. Juni 1939)

Vor einiger Zeit sind erstmalig Ester der Methansulfonsäure mit Hydroxylen von Substanzen der Zuckergruppe beschrieben worden¹⁾. Inzwischen hat auch A. Müller mit Erfolg diese neuen Substanzen angewandt²⁾. In der vorliegenden Arbeit sind diese Versuche zur Gewinnung und Verwendung solcher „Mesyl“-Verbindungen weiter fortgesetzt³⁾.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist das folgende:

Für das Acetylderivat der 6-Mesyl- β -d-glucose¹⁾ (I) ist eine vereinfachte Darstellung direkt aus d-Glucose ausgearbeitet worden, nach der gleichzeitig auch das α -Derivat (I) entsteht. Damit ist ein bequemer Weg zur 6-Mesyl-acetobromglucose¹⁾ und zu den 6-Mesyl- β -d-glucosiden gegeben. Weiter ist damit für die Verbindungen der d-Iso-rhamnose ein neuer Zugang geschaffen, speziell für die Acetobromverbindung⁴⁾ dieses Zuckers (IV), da sich ja in sehr glatter und guter Reaktion die 6-Mesylgruppe gegen Jod austauschen läßt¹⁾ (II), und dieses 6-ständige Jod nach bekannten Methoden durch Wasserstoff ersetzbar ist (III). Beide Möglichkeiten, die bequeme Gewinnung von 6-Mesyl-glucosiden und von d-Iso-rhamnosiden sind zu Untersuchungen ausgenützt, über die an anderer Stelle berichtet werden soll.

*) Herr Dressler hat die ersten Versuche zur Gewinnung der 3-Mesyl-glucose durchgeführt und die Diaceton-6-mesyl-galaktose hergestellt. Alle anderen Versuche sind in Gemeinschaft mit Herrn Griebel durchgeführt.

Zu ähnlichen Zwecken interessierte uns auch die 3-Mesyl-d-glucose(VI). Ihre Darstellung gelang leicht aus der Diaceton-d-gluco-furanose, da sich in dieser Substanz das freie 3-Hydroxyl leicht mesylieren läßt (V) und dann bei vorsichtiger Verseifung sich die Acetongruppen leichter als die Mesylgruppe abspalten lassen⁵).

Die 3-Mesylglucose zeigt eigentümliche Eigenschaften. So reduziert sie schon bei Zimmertemperatur Fehlingsche Lösung, was vermutlich auf eine Alkalisplaltung des ganzen Glucosemoleküls zurückzuführen ist. Darüber muß jedoch erst eine weitere Untersuchung Klarheit geben.

Wie erwartet, läßt sich die 3-Mesyl-glucose leicht acetylieren und die so entstandene Tetracetyl-3-Mesyl- β -d-glucose(VII) in die entsprechende Acetobromverbindung(VIII) überführen. Zwar konnte diese nicht krystallin gewonnen werden, doch lieferte sie in guter Ausbeute das 3-Mesyl-triacetyl-methyl- β -d-glucosid(IX), so daß an ihrer Zusammensetzung kein Zweifel sein kann. Damit sind, ausgehend von der Tetracetylverbindung und von der Acetobromverbindung die üblichen Wege zur Gewinnung von Glucosiden der 3-Mesyl-d-glucose gegeben. Bei diesen Substanzen handelt es sich durchweg um Derivate der Gluco-pyranose.

Die gleichen 3-Mesyl-glucoside sind auch noch auf anderem Wege zugänglich. Diaceton-3-mesyl-glucofuranose(V) liefert bei der Behandlung mit Bromwasserstoff in Eisessig direkt eine krystalline Substanz, die nach Eigenschaften, Zusammensetzung und Acetylbestimmung eine Diacetobrom-gluco-pyranose(X) darstellt. Denn diese liefert mit Methanol und Silberoxyd ein Diacetyl-3-mesyl-methyl- β -d-glucosid(XI) und gibt in alkalischer Lösung mit Phenol ein Diacetyl-3-mesyl-phenol- β -d-glucosid(XII), die sich beide leicht zur Triacetylverbindung acetylieren lassen. Die Triacetylverbindung des 3-Mesyl-methyl-glucosids ist identisch mit der aus der amorphen Triacetyl-3-mesyl-1-bromglucose erhaltenen Verbindung(IX), während sich das Triacetyl-3-mesyl-phenol- β -d-glucosid(XIII) auch aus der Tetracetyl-d-gluco-pyranose(VII) durch Schmelzen mit Phenol und p-Toluolsulfosäure herstellen läßt⁶).

In den Diacetylderivaten der 3-Mesyl-glucose ist demnach ein freies Hydroxyl vorhanden. Wir nehmen an, daß es das 4-Hydroxyl ist. Beide Diacetyl-3-mesyl-glucoside reagieren nicht mit Tritylchlorid in Pyridin, es ist daher das 6-Hydroxyl nicht mehr frei. Die Wahl zwischen dem 2- und dem 4-Hydroxyl ist zunächst unsicherer. Grundlage für unsere Entscheidung ist zunächst die Tatsache, daß bei dem Umsatz der Diaceton-3-mesyl-gluco-furanose eine unvollständig acetylierte Acetobrom-pyranose entsteht, während aus der Diacetyl-(5,6)-mono-aceton-gluco-furanose (XV) beim gleichen Umsatz alle Hydroxyle ohne Ringänderung acetyliert werden (vgl. u.). Daraus schließen wir, daß nur bei der Abspaltung des an 5 und 6 gebundenen Acetonrestes zusammen mit der dann folgenden Ringänderung von der Furanoseform zur Pyranoseform ein daran beteiligtes Hydroxyl, eben das 4-Hydroxyl, unacetyliert bleibt. Außerdem ist — nach später zu veröffentlichenden Versuchen — eins der beiden Acetyls schwer verseifbar. Dies stimmt mit den Erfahrungen am 2-Acetyl des 3-Methyläther- β -d-methylglucosids⁷⁾ überein, während für ein 4-Acetyl derartige Erfahrungen nicht vorliegen.

Es ließ sich noch eine krystallisierte weitere Acetobromverbindung (XVI) durch Umsatz der 5,6-Diacetyl-3-mesyl-1,2-aceton-glucofuranose (XV) herstellen, in der, da sie von den anderen verschieden ist und auch bei weiterem Umsatz keine Gluco-pyranoside liefert, wahrscheinlich der Furanring der Monoacetonglucose erhalten geblieben ist. Vielleicht ermöglicht diese Substanz neue Synthesen von Gluco-furanosiden.

Schließlich wurde auch noch die 6-Mesyl-diaceton-galaktopyranose hergestellt und ihr Umsatz zum entsprechenden 6-Jodhydrin untersucht. Dieser geht zwar nicht so leicht wie bei dem 6-Glucose-derivat vor sich¹⁾, aber doch bei milderer Bedingungen (bei 100°), als dieses Jodhydrin bisher hergestellt wurde⁸⁾.

Auch bei diesen Arbeiten hat sich also die Methansulfonsäure als wertvoll erwiesen. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Tetracetyl-6-mesyl- β -d-glucose (I)

(Neue vereinfachte Darstellung)¹⁾

Eine mit Eiskochsalzmischung gekühlte Lösung von 72 g wasserfreier Glucose in 400 ccm abs. Pyridin wird tropfenweise und unter kräftigem Rühren im Laufe von etwa 20 Minuten mit 45,6 g Mesyl-chlorid (1 Mol.) versetzt. Die gelbe Lösung wird zunächst 10 Stunden bei -20° , dann 14 Stunden bei 0° aufbewahrt. Danach werden unter Kühlung mit Eis 200 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Nach 20-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die Lösung unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von höchstens 50° möglichst vollständig eingedampft, der Rückstand mit 600 ccm Benzol aufgenommen, diese Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit verd. Schwefelsäure, dann mit verd. Natronlauge und schließlich mit Wasser von Pyridin und Säuren vollständig befreit und unter vermindertem Druck eingedampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes in 500 ccm Methanol krystallisiert die gesuchte Verbindung bei niedriger Temperatur aus. [Die anfallende Mutterlauge enthält die entsprechende α -Verbindung und dient zur Darstellung des entsprechenden α -6-Jodhydrins (vgl. u.)]. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 400 ccm denaturiertem Alkohol erhält man die Substanz rein vom Schmp. 156° und der Drehung $+10,1^{\circ}$ (in Chloroform) in einer Ausbeute von 48 g, d. i. etwa 29% d. Th.

Tetracetyl- β -d-glucose-6-jod-hydrin (II)¹⁾

30 g der 6-Mesylverbindung (vgl. oben) werden im Einschlußrohr in 120 ccm Aceton mit 30 g wasserfreiem Jodnatrium 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Natrium-mesylat abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen, die Filtrate eingedampft und der zurückbleibende Rückstand mit Wasser verrieben. Das so erhaltene krystalline Rohprodukt wird aus 150 ccm Methanol umkrystallisiert. Ausbeute 31 g (d. i. 96% d. Th.). Schmp. 152 bis 153° . $[\alpha]_D^{20} = +9,1^{\circ}$ (Chloroform).

Tetracetyl- α -d-glucose-6-jod-hydrin (II)⁹⁾

Die erste Mutterlauge aus der Darstellung der Tetracetyl-6-mesyl- β -d-glucose (vgl. oben I) wird zur Trockne verdampft. 50 g des zurückbleibenden Sirups werden im Einschlußrohr in 200 ccm Aceton mit 45 g wasserfreiem Natrium-jodid 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Aufarbeitung wie bei der β -Verbindung. Die Substanz wird durch Umkrystallisieren aus den. Alkohol gereinigt. Ausbeute 35 g. Schmp. 180—181° (korr.). $[\alpha]_D^{20} = +101,0^{\circ}$ (Chloroform).

Tetracetyl- α -d-isorhamnose (III)

10 g Tetracetyl- α -d-glucose-6-jod-hydrin werden in 100 ccm eines 70%-igen Eisessigs bei 80—85° portionsweise unter kräftigem Rühren mit 25 g Zinkstaub versetzt. Nach 10 Min. werden die ausgeschiedenen Zinksalze abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser verrieben. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus 40%-igem wäßrigen Methanol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g (etwa 35% d. Th.). Die Substanz schmilzt bei 119,5° (korr.). Sie zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

5,399 mg Subst.: 9,970 mg CO₂, 2,950 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₉ (332,2) Ber. C 50,60 H 6,06 Gef. C 50,36 H 6,12

$[\alpha]_D^{20} = +1,61 \times 4,237/0,0372 \times 1,481 \times 1 = +123,8$ (Chloroform).

Die schon bekannte Tetracetyl- β -d-isorhamnose¹⁰⁾ wird auf die gleiche Weise aus dem β -Jod-hydrin gewonnen.

Acetobrom-d-isorhamnose (IV)⁴⁾

10 g Tetracetyl-d-isorhamnose (α oder β) werden bei 0° in 20 ccm Eisessig-Bromwasserstoff durch Schütteln in Lösung gebracht. Ziemlich bald beginnt eine krystalline Ausscheidung. Nach 1-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird die Mischung mit 200 ccm Chloroform aufgenommen, diese Lösung in 500 ccm Eiswasser eingegossen und die mehrmals mit Eiswasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete Chloroformschicht unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand liefert durch Aufnehmen mit 15 ccm Chloroform und Versetzen dieser Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung 9,8 g, d. i. 92% d. Th. an Acetobrom-d-isorhamnose.

Schmelzpunkt der vorsichtig aus Methanol, Äthanol oder Propanol umkrystallisierten Substanz 143,5—144° (korr.).

$$[\alpha]_D^{20} = + 5,18 \times 2,868/0,0406 \times 1 \times 1,483 = + 247^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

Schmelzpunkt und Drehung sind etwas höher als die von Micheel gefundenen Werte⁴⁾, stimmen dagegen mit den von S. Grünler⁴⁾ gefundenen überein.

Diaceton-(1,2—5,6)-3-mesyl-glucosfuranose (V)

Eine Lösung von 100 g Diaceton-glucose in 300 ccm abs. Pyridin wird tropfenweise bei 0° unter kräftigem Rühren mit 40 ccm Mesyl-chlorid (1,3 Mol.) versetzt. Nach 15 stündigem Aufbewahren im Eisschrank wird die Lösung in dünnem Strahl unter kräftigem Rühren in 4 Liter Eiswasser eingegossen. Die dabei ausfallende, zunächst meist ölige Substanz wird nach ihrem Erstarren abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von 400 ccm Methanol mit 200 ccm Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 115 g (etwa 88% d. Th.). Schmelzpunkt 83—84° (korr.). Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Methanol, Äthanol und Aceton, schwer löslich in Petroläther. Fehling'sche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse in der Siedehitze reduziert.

4,848 mg Subst.: 8,135 mg CO₂, 2,789 mg H₂O. — 4,379 mg Subst.: 3,925 mg Benzidin-sulfat.

C ₁₃ H ₂₂ O ₈ S (338,4)	Ber. C 46,12	H 6,56	S 9,48
	Gef. „ 45,76	„ 6,44	„ 10,18

$$[\alpha]_D^{20} = - 1,07 \times 3,445/0,0498 \times 1 \times 1,483 = - 50,0^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3-Mesyl-d-glucose (VI)

Eine Lösung von 10 g Diaceton-3-mesyl- α -d-glucose in 200 ccm 50%-igem Methanol wird mit 2,2 g konz. Schwefelsäure 100 Minuten auf dem Wasserbad rückgekocht. Die noch heiße Lösung wird im Mörser mit überschüssigem Bariumcarbonat verrieben bis zur neutralen Reaktion. Die möglichst klar zentrifugierte und dann mit Tierkohle völlig geklärte Lösung wird unter vermindertem Druck vollständig eingedampft, zur Entfernung der letzten Anteile Wasser der Rückstand mit Aceton aufgenommen und abermals eingedampft, und die nunmehr kristalline Masse in 50 ccm Methanol aufgenommen.

Durch Behandeln mit Tierkohle (Entfernung von Resten Bariummesylat) und Versetzen des dann klaren Filtrats mit etwa 400 ccm Benzol krystallisiert in einer Ausbeute von 5,4 g (etwa 70% d. Th.) die 3-Mesyl-glucose aus. Durch Ausfällen aus der Lösung in Aceton mit viel Benzol wird sie vollständig gereinigt. Schmp. 133—134° (korr.). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser. Löslich in Aceton und Methanol, schwerer löslich bis unlöslich in Äthanol, Äther und Benzol. Fehlingsche Lösung wird von ihr schon bei Zimmertemperatur reduziert. Sie schmeckt süß.

4,609 mg Subst.: 5,547 mg CO₂, 2,300 mg H₂O. — 3,961 mg Subst.: 4,224 mg Benzidin-sulfat.

C ₇ H ₁₄ O ₈ S (258,2)	Ber. C 32,54	H 5,47	S 12,42
	Gef. „ 32,82	„ 5,58	„ 12,12

Drehung der frischen Lösung in Wasser (nach etwa 4 Minuten):

$$[\alpha]_D^{20} = + 1,34^\circ \times 2,660/0,0461 \times 1 \times 1,004 = + 77,0^\circ.$$

Enddrehung nach 2 Tagen:

$$[\alpha]_D^{20} = + 0,99 \times 2,660/0,0461 \times 1 \times 1,004 = + 56,9^\circ.$$

Tetracetyl-3-mesyl-β-d-glucose (VII)

Durch 2-stündiges Erhitzen der 3-Mesyl-d-glucose mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Zusatz des halben Gewichts an wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad gewinnt man durch Eingießen der Lösung in Wasser die β-Tetracetylverbindung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 15—20 Teilen den. Alkohol beträgt die Ausbeute etwa 75% d. Th. Schmp. 169—170° (korr.). Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

4,167 mg Subst.: 6,509 mg CO₂, 1,922 mg H₂O. — 3,468 mg Subst.: 2,316 mg Benzidinsulfat.

C ₁₅ H ₂₂ O ₁₂ S (426,3)	Ber. C 42,26	H 5,19	S 7,52
	Gef. „ 42,60	„ 5,16	„ 7,59

$$[\alpha]_D^{20} = + 0,03 \times 3,687/0,0491 \times 1 \times 1,483 = + 1,5^\circ \text{ (Chloroform).}$$

3-Mesyl-2,4,6-triacetobrom-α-d-glucose (VIII)

20 g Tetracetyl-3-mesyl-β-d-glucose werden mit 40 ccm bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf der Maschine bei Zimmertemperatur geschüttelt, die gelbe Lösung nach Ver-

dünnen mit 200 ccm Chloroform in 500 ccm Eiswasser eingegossen und die Chloroformschicht nach 2-maligem kurzen Waschen mit Eiswasser und Trocknen mit Natriumsulfat unter vermindertem Druck bei niedriger Badtemperatur zum Sirup eingedampft. Krystallisationsversuche waren erfolglos, doch läßt sich die Substanz in sehr guter Ausbeute in das entsprechende Methyl-glucosid überführen (vgl. unten). Trotz ihrer sirupösen Beschaffenheit ist die Verbindung im Exsiccator über Calciumchlorid und Kaliumhydroxyd längere Zeit haltbar. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. Zur Charakterisierung wurde die Drehung in Chloroform bestimmt:

$$[\alpha]_D^{20} = + 2,82 \times 4,835/0,0575 \times 1 \times 1,483 = + 160^{\circ}.$$

3-Mesyl-2,6-diacetobrom- α -D-glucose (X)

70 g Diaceton-3-mesyl- α -D-glucose werden in 70 ccm Eisessig-Bromwasserstoff nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid durch kurzes Schütteln bei Zimmertemperatur in Lösung gebracht (Dunkelbraunfärbung), nach 2-stündigem Aufbewahren mit 500 ccm Chloroform aufgenommen und in 1 $\frac{1}{2}$ Liter Eiswasser eingegossen. Die Chloroformschicht wird 2-mal kurz mit Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat kurz getrocknet und unter vermindertem Druck auf etwa 100 ccm eingengt. Beim Abkühlen und Reiben krystallisiert die Acetobromverbindung aus. Die Ausscheidung wird durch Zusatz von abs. Äther und mehrstündiges Aufbewahren im Kühlschrank vervollständigt. Ausbeute 21 g, d. i. etwa 25% d. Th. Schmelzpunkt 136—137° (korr. u. Zers.). Die Substanz ist löslich in Chloroform und Benzol, schwer bis unlöslich in Äther und Petroläther. Gegen feuchte Luft ist die Substanz sehr empfindlich.

3,280 mg Subst.: 3,943 mg CO₂, 1,268 mg H₂O. — 3,565 mg Subst.: 2,396 mg Benzidinsulfat. — 5,398 mg Subst.: 2,377 mg Bromsilber. — 0,0861 g Subst.: 4,20 ccm n/10-NaOH (Acetylbestimmung)*.

*) Diese und die folgenden Acetylbestimmungen dieser Arbeit sind nach Freudenberg, und zwar als Centigrammverfahren nach Brederick¹¹⁾, ausgeführt. Bei den halogenhaltigen Substanzen wurde die Umesterung unter Zusatz von Silberoxyd ausgeführt und dadurch das Halogen vollständig und sicher zurückgehalten.



Ber. C	32,60	H	4,23	S	7,91	Br	19,72	Acetyl	21,2
Gef. „	32,79	„	4,33	„	7,64	„	18,74	„	21,0

$$[\alpha]_D^{20} = + 2,26 \times 5,088/0,0457 \times 1 \times 1,483 = + 170^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

Triacetyl-3-mesyl-methyl- β -d-glucosid (IX)

18 g der amorphen 1-Brom-triacetyl-3-mesyl-glucose (vgl. oben) werden in 200 ccm Methanol mit 15 g Silbercarbonat 10 Stunden lang geschüttelt. Die von den Silbersalzen abfiltrierte Lösung wird unter vermindertem Druck auf etwa 75 ccm eingedampft. Es krystallisiert daraus (mehrere Stunden Kühschrank) das Methyl-glucosid aus. Nach Umkrystallisieren des Rohproduktes aus 50 ccm Alkohol erhält man 13 g (etwa 81% d. Th.) vom Schmp. 128—128,5° (korr.). Die Löslichkeit der Substanz ist diejenige der Acetyl-glucoside.

4,192 mg Subst.: 6,485 mg CO₂, 2,090 mg H₂O. — 11,240 mg Subst.: 6,800 mg BaSO₄. — 0,0753 g Subst.: 5,62 ccm n/10-NaOH.

C ₁₄ H ₂₂ O ₁₁ S (398,4)	Ber. C	42,21	H	5,56	S	8,04	Acetyl	32,4
	Gef. „	42,19	„	5,58	„	8,31	„	32,1

$$[\alpha]_D^{20} = - 0,29 \times 3,598/0,0324 \times 1 \times 1,483 = - 21,7^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

2,6-Diacetyl-3-mesyl-methyl- β -d-glucosid (XI)

10 g 1-Brom-2,6-diacetyl-3-mesyl- α -d-glucose (krystallisiert) werden in 100 ccm abs. Methanol mit 7,5 g Silbercarbonat 10 Stunden lang geschüttelt, die klar filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck eingedampft und der zurückbleibende farblose Sirup durch Aufnehmen in 30 ccm Wasser, Klären der Lösung durch Tierkohle und mehrtägiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur und dann im Kühschrank (sicherer durch Impfen) zur Krystallisation gebracht. Die Substanz krystallisiert sehr langsam (im Verlauf einiger Wochen). Ausbeute 7,8 g (etwa 89% d. Th.). Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisierten Substanz 105° (korr.). Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Methanol, Äthanol und Chloroform, mäßig löslich in kaltem Wasser und Benzol.

5,077 mg Subst.: 7,525 mg CO₂, 2,580 mg H₂O. — 10,388 mg Subst.: 6,950 mg BaSO₄. — 0,0712 g Subst.: 3,95 ccm n/10-NaOH.

C ₁₄ H ₂₀ O ₁₀ S (356,3)	Ber. C	40,45	H	5,66	S	8,98	Acetyl	24,15
	Gef. „	40,41	„	5,69	„	9,19	„	23,9

$$[\alpha]_D^{20} = - 1,05 \times 3,486/0,0436 \times 1 \times 1,478 = - 56,8^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

2,6-Diacetyl-3-mesyl-phenol- β -d-glucosid (XII)

Zu einer Lösung von 7,4 g Phenol (3,5 Mol) in 25 ccm Wasser und 1,5 g Kaliumhydroxyd (1,2 Mol) wird eine Lösung von 9 g kristallisierter 1-Brom-2,6-diacetyl-3-mesyl- α -d-glucose in 50 ccm Aceton hinzugegeben. Nach 15-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird zunächst das Aceton unter vermindertem Druck verjagt, die stark eingeengte Lösung mit 100 ccm Benzol aufgenommen, die Benzollösung 3-mal mit 2 n-Natronlauge und danach mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Benzol unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wird aus 20 ccm 60^o/₁₀₀-igem Methanol umkristallisiert. Ausbeute 3,1 g (etwa 33^o/₁₀₀ d. Th.). Schmp. 134,5—135^o (korr.). Die Substanz ist sehr leicht löslich in Methanol, Äthanol und Chloroform, schwer, aber immerhin etwas, löslich in heißem Wasser.

4,129 mg Subst.: 7,397 mg CO₂, 1,913 mg H₂O. — 3,601 mg Subst.: 2,320 mg Benzidinsulfat. — 0,0720 g Subst.: 3,37 ccm n/10 NaOH.

C ₁₇ H ₂₂ O ₁₀ S (418,4)	Ber. C 48,79	H 5,30	S 7,65	Acetyl 20,5
	Gef. „ 48,86	„ 5,18	„ 7,32	„ 20,1

$[\alpha]_D^{20} = -0,89 \times 3,400/0,0361 \times 1 \times 1,483 = -56,6^{\circ}$ (Chloroform).

2,4,6-Triacetyl-3-mesyl-phenol- β -d-glucosid (XIII)

Durch Acetylieren der 2,6-Diacetylverbindung in Pyridin mit Essigsäureanhydrid (20 Stunden bei Zimmertemperatur) erhält man in einer Ausbeute von über 90^o/₁₀₀ das Triacetyl-3-mesyl-phenol- β -d-glucosid. Schmp. 154—154,5^o.

4,690 mg Subst.: 8,515 mg CO₂, 2,140 mg H₂O. — 10,938 mg Subst.: 5,700 mg BaSO₄. — 0,0629 g Subst.: 4,05 ccm n/10-NaOH.

C ₁₉ H ₂₄ O ₁₁ S (460,4)	Ber. C 49,56	H 5,26	S 6,96	Acetyl 28,0
	Gef. „ 49,52	„ 5,11	„ 7,16	„ 27,7

$[\alpha]_D^{20} = -0,58 \times 3,257/0,0472 \times 1 \times 1,480 = -27,0^{\circ}$ (Chloroform).

Die gleiche Substanz entsteht durch Acetylieren des 3-Mesyl-phenol- β -d-glucosids (vgl. unten) mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Ebenso entsteht sie in guter Ausbeute durch Schmelzen von Tetracetyl-3-mesyl-glucose (vgl. oben) mit Phenol und etwas p-Toluol-sulfosäure.

3-Mesyl-phenol- β -d-glucosid (XIV)

0,8 g 2,6-Diacetyl-3-mesyl-phenol- β -d-glucosid werden in 10 ccm abs. Chloroform mit 15 ccm einer etwa 1 % -igen Natrium-methylatlösung in Methanol entacetyliert (3 Stunden bei -20° , danach 45 Minuten bei Zimmertemperatur). Das Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g, d. i. fast 80 % d. Th. Schmp. 175° (korr.) u. Zers. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, schwerer in Methanol und Äthanol, so gut wie unlöslich in Aceton. Die gleiche Substanz entsteht durch Entacetylieren der Triacetylverbindung (vgl. oben).

4,519 mg Subst.: 7,763 mg CO_2 , 2,193 mg H_2O . — 3,901 mg Subst.: 3,411 mg Benzidinsulfat.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}$ (334,3)	Ber. C 46,70	H 5,43	S 9,58
	Gef. „ 46,85	„ 5,43	„ 9,94

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0,45 \times 2,600/0,0423 \times 1 \times 0,982 = -28,2^{\circ} \text{ (Pyridin).}$$

5,6-Diacetyl-1,2-monoaceton-3-mesyl-glucofuranose (XV)

Eine Lösung von 15 g Diaceton-3-mesyl-glucose in 30 ccm Eisessig und 12 ccm Wasser wird $2\frac{1}{2}$ Stunden auf $50-53^{\circ}$ erwärmt. Die Drehung ändert sich zunächst, bleibt aber dann auch bei weiterem Erwärmen konstant. Durch Eindampfen, mehrfaches Aufnehmen mit Wasser und wieder Eindampfen erhält man als farblosen Sirup (Ausbeute 12,5 g) die 1,2-Monoaceton-3-mesyl-glucofuranose. Krystallisationsversuche waren erfolglos. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -0,29 \times 1,939/0,0272 \times 1 \times 1,003 = -20,6^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Durch Acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid (24 Stunden bei Zimmertemperatur) erhält man in einer Ausbeute über 90 % die krystalline 5,6-Diacetylverbindung. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus etwa 10 Teilen Alkohol, $136-136,5^{\circ}$ (korr.). Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform und Benzol.

4,802 mg Subst.: 7,750 mg CO_2 , 2,540 mg H_2O . — 11,869 mg Subst.: 7,240 mg BaSO_4 . — 0,0839 g Subst.: 4,30 ccm n/10-NaOH.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}$ (382,4)	Ber. C 43,97	H 5,79	S 8,38	Acetyl 22,5
	Gef. „ 44,02	„ 5,92	„ 8,38	„ 22,0

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0,05 \times 3,524/0,0515 \times 1 \times 1,484 = -2,3^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

3-Mesyl-2,5,6-triacetobrom- α -d-glucofuranose (XVI)

Eine Lösung von 5 g 5,6-Diacetyl-1,2-monoaceton-3-mesyl- α -d-glucofuranose in 20 ccm Eisessig-Bromwasserstoff (Zusatz von einigen Tropfen Essigsäureanhydrid) wird 14 Stunden im Kühlschrank, dann 3 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, mit 100 ccm Chloroform verdünnt und die Lösung in Eiswasser eingegossen. Die Chloroformschicht 2-mal kurz mit Eiswasser geschüttelt, kurz mit Chlorcalcium getrocknet, unter vermindertem Druck eingedampft und der zurückbleibende gelbliche Sirup mit etwa 10 ccm Äther verrieben. Die dabei krystallisierende Bromverbindung wird durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt. Ausbeute 3,0 g (über 50% d. Th.). Schmp. 123—123,5° (korr.). Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer bis unlöslich in Äther und Petroläther. Gegen feuchte Luft ist sie sehr empfindlich.

4,557 mg Subst.: 5,880 mg CO₂, 1,850 mg H₂O. — 12,152 mg Subst.: 5,045 mg AgBr. — 10,940 mg Subst.: 5,905 mg BaSO₄. — 0,0721 g Subst.: 4,92 ccm n/10-NaOH.



Ber. C	34,91	H	4,28	S	7,17	Br	17,87	Acetyl	28,9
Gef. „	35,19	„	4,54	„	7,41	„	17,67	„	29,4

$[\alpha]_D^{20} = + 3,43 \times 3,115/0,0377 \times 1 \times 1,483 = + 191,5^{\circ}$ (Chloroform).

1,2-3,4-Diaceton-6-mesyl-galaktopyranose (XVII)

Eine Lösung von 5 g Diaceton-galaktose in 30 ccm wasserfreiem Pyridin wird bei 0° tropfenweise und unter Umschütteln mit 2,0 ccm (1,3 Mol.) Mesylchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei 0° wird, unbekümmert um die Ausscheidung von salzsaurem Pyridin, die Mischung portionsweise mit im ganzen 200 ccm Wasser versetzt und dadurch die Mesylverbindung krystallin ausgefällt. Zur Reinigung wird aus 30 ccm heißem Methanol mit Tierkohle umkrystallisiert, wobei die Ausscheidung nach Beginn der Krystallisation durch Zusatz etwa der gleichen Menge Wasser vervollständigt wird. Ausbeute sehr gut. Schmp. 122°. Die Substanz zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

3,789 mg Subst.: 6,472 mg CO₂, 2,227 mg H₂O. — 3,748 mg Subst.: 3,021 mg Benzidinsulfat.

C ₁₃ H ₂₂ O ₈ S (338,4)	Ber. C	46,12	H	6,56	S	9,48
	Gef. „	46,59	„	6,58	„	9,16

$$[\alpha]_D^{20} = -1,70 \times 3,2230/0,0601 \times 1 \times 1,474 = -62,0^\circ \text{ (Chloroform).}$$

Die Substanz liefert in nahezu quantitativer Ausbeute das Diaceton-galaktose-6-Jodhydrin (XVIII) von Freudenberg⁹⁾ bei 4-tägigem Erhitzen der Lösung in Aceton mit überschüssigem Natriumjodid auf 100°. Die Mesylverbindung gibt also auch hier den Umsatz bei niedrigerer Temperatur, wenn auch der besonders leichte Umsatz der 6-Mesyl-glucose¹⁾ bei dem Galaktosederivat nicht festgestellt wurde.

Literatur

1. B. Helferich u. A. Gnüchtel, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 712 (1938).
2. A. Müller, M. Movicz u. G. Verner, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 745 (1939).
3. Vgl. auch Diss. Griebel, Leipzig 1939.
4. F. Micheel, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 358 (1930); S. Grünler, Diss. Leipzig 1937, S. 8.
5. K. Freudenberg u. O. Ivers, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 935 (1922).
6. B. Helferich u. E. Schmitz-Hillebrecht, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 378 (1933).
7. B. Helferich u. O. Lang, J. prakt. Chem. (2) **132**, 326 (1932).
8. K. Freudenberg u. K. Raschig, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1634 (1927).
9. B. Helferich u. E. Himmen, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1829 (1928).
10. B. Helferich u. M. Bigelow, Z. physiol. Chem. **200**, 75 (1931).
11. H. Bredereck, Angew. Chem. **45**, 241 (1932).