

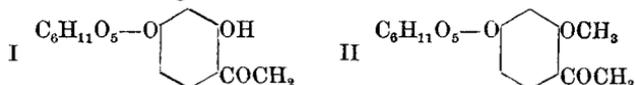
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

Über die Konstitution des Glucosesacetophenons und neue synthetische Glucoside

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 18. November 1942)

Vor kurzem teilte ich in diesem Journale¹⁾ die Synthese des Glucosesacetophenons mit durch Kondensation von Acetobromglucose mit Resacetophenon und nachfolgender Verseifung des Tetraacetylglucosids zum freien Glucosid. Die Aufstellung der Konstitutionsformel gründete sich auf einen Analogieschluß, daß nämlich die Glucosidilierung des Resacetophenons ganz gleich erfolgt, wie die Methylierung desselben. Jetzt gelang es durch Methylierung dieses Glucosids die endgültige Konstitutionsformel aufzustellen. Bei der Methylierung des Glucosesacetophenons mittelst überschüssiges Diazomethan und nachfolgender Hydrolyse wurde als Aglykon Isopäonol erhalten; hiernach ist nachfolgende Konstitutionsformel (I) des Glucosesacetophenons sichergestellt:

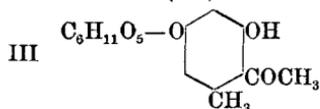


Das bei der Methylierung entstehende Glucoisopäonol konnte auch direkt aus dem Isopäonol gewonnen werden, welche Verbindung ich früher schon²⁾ durch Acylwanderung aus Acetylmonomethylresorcin erhalten habe. Das Isopäonol wurde mit Acetobromglucose in Chinolinlösung durch Silberoxyd zum Tetraacetylglucoisopäonol kondensiert. Durch Verseifung des Acetylderivates mit verdünnter Barytlauge bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Glucoisopäonol (II) erhalten.

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 160, 33 (1942).

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 136, 208 (1933).

Es unterscheidet sich durch viel geringere Löslichkeit von dem früher schon synthetisiertem Glucopäonol¹⁾, welches auch in der Natur vorkommt. Schließlich habe ich auch das Glucosid des Orcacetophenons synthetisiert, da das Orcin und Äther desselben in der Natur sehr verbreitet sind. Das Orcacetophenon wurde in Chinolin gelöst und mit Acetobromglucose bei Gegenwart von Silberoxyd kondensiert, wodurch das Tetraacetylglucoorcacetophenon erhalten wurde. Aus dem Acetylderivat wurde durch Verseifung mit kalter Barytlange das Glucoorcacetophenon erhalten (III):



Versuchstell

Methylierung des Glucoresacetophenons

1 g Glucoresacetophenon wurde in 70 ccm abs. Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit einer ätherischen, aus 10 g Nitrosomethylcarbamid entwickelten Diazomethanlösung nach und nach versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wonach es sich frei von Diazomethan erwies. Der Äther wurde abdestilliert und der Methylalkohol bis auf 10 ccm eingeeengt. Man fügt 2 g Natriumhydroxyd hinzu und erwärmt zum Sieden $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nachher säuert man mit verd. Salzsäure an und extrahiert die Reaktionsflüssigkeit öfter mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisiert und lieferte so das bei 138° schmelzende Isopäonol, welches mit meinem früheren Präparat²⁾ identifiziert wurde.

Tetraacetylglucoisopäonol

Das zu diesem Versuch nötige Isopäonol wurde aus Monomethylresorcin nach der Hoeschsen Synthese³⁾ gewonnen und von dem gleichzeitig entstehenden Päonol durch Wasser-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1122 (1914).

dampfdestillation getrennt. Aus 10 g Monomethylresorcin wurden 2,3 g Isopäonol erhalten. 3 Isopäonol und 7,4 g Acetobromglucose wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst mit 2,6 g Silberoxyd versetzt und 20 Minuten lang mit dem Glasstab gerührt. Durch zeitweises Eintauchen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser wurde eine Temperaturerhöhung vermieden. Dann wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde lang in den Exsiccator gestellt. Die Reaktionsmasse wurde mit 60 ccm Eisessig übergossen, gut durchgerührt und durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser filtriert, wobei sich das Reaktionsprodukt ausschied. Jedes Filter wurde mit 20 ccm Eisessig nachgewaschen und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde das Produkt durch ein Faltenfilter filtriert mit Wasser oft ausgewaschen und auf Filtrierpapier bis zum nächsten Tage getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5,8 g.

3,182 mg Subst.: 6,474 mg CO₂, 1,580 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₁₂ Ber. C 55,64 H 5,64 Gef. C 55,47 H 5,51

Das Tetraacetylglucoisopäonol krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 129—130° schmelzen.

Glucisopäonol

3 g fein gepulvertes Tetraacetylglucosid wurden mit einer Lösung von 12 g Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser 16 Stunden lang an der Schüttelmaschine bei gewöhnlicher Temperatur in Bewegung gehalten. Dann wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Bariumcarbonat abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen eingengt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingetrocknet, der Rückstand pulverisiert und 3-mal mit Essigsäureäthylester extrahiert. Beim Einengen des Lösungsmittels krystallisiert das Glucosid aus. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert. Ausbeute 1,1 g.

3,002 mg Subst.: 5,862 mg CO₂, 1,102 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₈ Ber. 51,16 H 4,05 Gef. C 53,29 H 4,07

Das Glucoisopäonol krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 171—172° schmelzen. Das Glucosid löst sich leicht in Wasser und Alkohol. In kaltem Essigsäureäthylester ist es schwer löslich, leicht dagegen in warmen.

Tetraacetylglucoorcacetophenon

Das zu dieser Synthese nötige Orcacetophenon stellte ich aus Orcin nach dem Hoeschschem Verfahren¹⁾ dar. Aus 5 g wasserfreiem Orcin wurden 2,4 g erhalten. 2 g Orcacetophenon und 4,9 g Acetobromglucose wurden in 10 ccm wasserfreiem Chinolin gelöst, mit 1,7 g Silberoxyd versetzt und 15 Minuten lang mit dem Glasstab gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde zeitweise durch kaltes Wasser gekühlt. Dann wurde die Reaktionsmasse auf 1 Stunde in den Exsiccator gelegt. Hierauf fügte man 60 ccm Eisessig zur Reaktionsmasse, rührte gut durch und filtrierte durch 2 Faltenfilter in je 750 ccm Wasser. Jedes Filter wurde mit 20 ccm Eisessig ausgewaschen. Am nächsten Tag wurde der ausgefallene Niederschlag durch einen Faltenfilter abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Substanz wurde auf Filtrierpapier getrocknet und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert.

3,192 mg Subst.: 6,540 mg CO₂, 1,618 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₁₂ Ber. C 55,64 H 5,64 Gef. C 55,85 H 5,65

Das Tetraacetylglucoorcacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 127—128° schmelzen.

Glucoorcacetophenon

3 g fein gepulvertes Tetraacetylglucoorcacetophenon wurden mit einer Lösung von 12 g Barythydrat in 200 ccm Wasser 16 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Nachher wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Bariumcarbonat abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen eingeeengt, die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure voll-

¹⁾ A. a. O.

kommen eingetrocknet. Der gepulverte Rückstand wurde mit Essigsäureäthylester 3-mal ausgezogen und die Lösung eingeeengt. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Glucosid aus. Ausbeute 1,2 g. Zur weiteren Reinigung wurde das Glucosid nochmals aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert.

4,790 mg Subst.: 9,620 mg CO₂, 2,675 mg H₂O.

C₁₅H₃₀O₈ Ber. C 54,87 H 6,09 Gef. C 54,73 H 6,24

Das Glucoorcacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Essigsäureäthylester. Die wäßrige Lösung des Glucosids wird von Eisenchlorid blutrot gefärbt.