

# Reaktionen der D-Glucuronsäure

Von

Hans Weidmann\*

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz, Österreich

(Eingegangen am 20. Januar 1965)

Durch Acylierung, Methylierung und Benzylierung werden aus 1,2-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (I) selbst unter den verschiedensten Bedingungen ausschließlich die zu erwartenden 5-O-Acyl- bzw. 5-O-Alkylderivate von I erhalten. Die Dehydrierung von I ergibt 1,2-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-5-ulose-6,3-lacton (VI), welches keine Reduktionswirkung mehr zeigt und bei seiner Hydrierung I zurückbildet. Alle 5 möglichen Monomethyl-D-glucosen, die 3,6-Dimethyl-D-glucose, und die 5-Benzyl-D-glucofuranose, werden chromatographisch verglichen.

Acylation, methylation and benzylation of 1,2-isopropylidene- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lactone (I) invariably give the 5-O-acyl- or the 5-O-alkyl derivatives to be expected, even under the most widely differing conditions. Dehydrogenation of I yields 1,2-isopropylidene- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-5-ulose-6,3-lactone (VI) which no longer has reducing properties and which on hydrogenation is reconverted to I. The 5 possible monomethyl-D-glucoses, 3,6-dimethyl-D-glucose and 5-benzyl-D-glucofuranose have been compared chromatographically.

Methyl- $\beta$ -, Benzyl- $\beta$ - sowie das 1,2-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (I) reduzieren im Gegensatz zu den pyranosiden D-Glucuroniden und zum Methyl- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton *Fehlingsche* bzw. *Benediktsche* Lösung<sup>1-3</sup>. Dieses anomale und auf den ersten

\* Frau Prof. Dr. *Erika Cremer* zum Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *L. N. Owen, S. Peat und W. J. G. Jones*, J. chem. Soc. [London] **1941**, 339.

<sup>2</sup> *E. M. Osman, K. C. Hobbs und W. E. Walston*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2726 (1951).

<sup>3</sup> *H. Weidmann*, Ann. Chem. **679**, 178 (1964).

Blick überraschende Verhalten von Verbindungen glykosidischer Natur wird — ohne direkten Beweis — ihrer relativ stabilen, bicyclischen Struktur und der Bildung ungesättigter, reduktion-artiger Zwischenstufen, ähnlich der der Ascorbinsäure zugeschrieben<sup>1, 2</sup>. Gestützt wird diese Theorie durch das schon lange bekannte Reduktionsvermögen des ebenfalls bicyclischen D-Mannozuckersäure-dilactons<sup>4</sup>, das allerdings bei seiner 2,5-Dimethylierung verlorengeht<sup>5</sup>. Die Reaktion von alkalischen Cu<sup>II</sup>-Salzlösungen mit solchen D-Glucofuranosiduronen erfolgt also am Kettenende und ist nicht von einer Glykosidspaltung begleitet<sup>6</sup>.

Das von den normalen Glykosiden abweichende Reaktionsverhalten solcher D-Glucofuranosidurone beschränkt sich aber nicht nur auf das vorstehend geschilderte Reduktionsvermögen, was diese Verbindungsklasse besonders interessant werden läßt. So erhielten *L. N. Owen et al.*<sup>1</sup> beim Versuch der Methylierung von I nach *Purdie—Irvine* mit 2,5-Dimethyl-2,3-dehydro-D-zuckerlactonsäure-methylester<sup>7, 8</sup> eine Verbindung, die nur durch vorangegangene Glykosidspaltung und Dehydrierung aus I entstanden sein kann. Dieses Resultat ist umso überraschender, als aus D-Glucurono-6,3-lacton selbst unter ähnlichen Bedingungen 2,5-Dimethylmethyl- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton<sup>9</sup> entsteht. Obwohl in jüngerer Zeit durch Methylierung von I in absolutem Medium das erwartete 1,2-Isopropyliden-5-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (IIc) erhalten werden konnte<sup>10</sup>, erschien eine neuerliche Nachprüfung dieser Reaktionen unter variierenden Bedingungen angezeigt. Von besonderem Interesse war in diesem Zusammenhang eine Untersuchung von IIc und anderer 5-O-Alkylderivate von I auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Oxydationsmitteln.

### Acylierung und Alkylierung von I

(Mitbearbeitet von *R. Helbig* und *K. B. Hendriks*.)

Neben dem bereits bekannten 5-O-Tosyl-derivat<sup>10</sup> wurde durch Acylierung von I in Gegenwart von Pyridin auch sein 5-O-Mesyl- und -Acetyl-derivat in guten Ausbeuten erhalten.

Zur Methylierung von I arbeitete man a) mit einem 10fachen Überschuß an Methyljodid in Gegenwart von trockenem Ag<sub>2</sub>O<sup>11</sup>, b) unter den gleichen Bedingungen mit Benzol als Lösungsmittel, c) unter Verwendung

<sup>4</sup> *H. Kiliari*, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 339 (1887).

<sup>5</sup> *O. Th. Schmidt* und *H. Kraft*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 33 (1941).

<sup>6</sup> *H. Weidmann* und *G. Olbrich*, Tetrahedron Letters, im Druck.

<sup>7</sup> *O. Th. Schmidt*, *H. Zeiser* und *H. Dippold*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 2402 (1937); **71**, 493 (1938).

<sup>8</sup> *R. E. Reeves*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 664 (1939).

<sup>9</sup> *R. E. Reeves*, l. c. **62**, 1616 (1940).

<sup>10</sup> *J. K. N. Jones*, Canad. J. Chem. **34**, 310 (1956).

<sup>11</sup> *B. Helferich* und *W. Klein*, Ann. Chem. **450**, 225 (1926).

von feuchtem, 10% Wasser enthaltenden  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>12</sup> und d) mit feuchter ätherischer Diazomethanlösung<sup>5</sup>. In allen Fällen wurde unter den jeweils gleichen Verhältnissen einmal nachmethyliert.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe konnten unabhängig von den Reaktionsbedingungen zwischen 40 und 70% der Verbindung IIc als sirupöses, destillierbares Material gewonnen werden. Bei einigen Ansätzen trat zusätzlich eine sehr kleine Menge eines leichter flüchtigen, kristallisierten Produktes vom Schmp. 129° auf, bei dem es sich möglicherweise um das bereits beschriebene 2,5-Dimethyl-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranosiduron-6,3-lacton<sup>9</sup> handelt. In keinem Falle trat jedoch auch nur andeutungsweise der ungesättigte, methylierte Zuckerlactonsäureester auf, wie er nach Literaturangaben<sup>1</sup> aus I entstehen soll. Bei seiner Gewinnung auf diesem Wege der Methylierung von I ist offenbar unter besonderen Bedingungen gearbeitet worden, deren Einzelheiten aus der Originalvorschrift nicht hervorgehen.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen mit 2,5-Dimethyl-D-mannozucker-säure-dilacton<sup>5</sup> reduziert nun Verbindung IIc, gleich dem Ausgangsmaterial I ebenfalls noch *Benediktsche* Lösung. Die Verhältnisse bei beiden Verbindungstypen sind also offensichtlich nicht äquivalent.

Zur Benzylierung von I mit Hilfe von Benzylbromid/ $\text{Ag}_2\text{O}$  in absolut benzolischer Lösung wurde ein von *A. Klemmer* angegebenes Analogieverfahren<sup>13</sup> benutzt, wobei Ausbeuten von 60% an 1,2-Isopropyliden-5-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosiduron-6,3-lacton (IIId) in Form eines gut kristallisierenden Produktes erhalten wurden. IIId bildet mit methanolischem Ammoniak ein Amid (III) und nach 3-O-Acetylierung durch Dehydratisierung das Nitril (IV).

#### 5-Methyl- und 5-Benzyl-D-glucofuranose

Im Einklang mit früheren Ergebnissen<sup>10</sup> konnten unter Verwendung von Li-Alanat in Äther nach der Methode von *S. Roseman*<sup>14</sup> die Verbindungen IIc und IIId zu 1,2-Isopropyliden-5-methyl- (Va) bzw. -5-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (Vb) reduziert werden. 1,2-Isopropyliden-5-O-alkyl-D-glucofuranosidurone werden damit zu leicht zugänglichen, potentiellen Ausgangsmaterialien zur einfachen Gewinnung von 5-O-Alkyl-D-glucofuranosen.

Das auf diesem Wege erhaltene und bereits früher beschriebene  $\text{Va}$ <sup>10, 15, 16</sup>, wie auch Vb, sind beide kristallisierte Substanzen, aus welchen

<sup>12</sup> *J. H. Hodge* und *C. E. Rist*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1498 (1952).

<sup>13</sup> *A. Klemmer*, *Chem. Ber.* **96**, 634 (1963).

<sup>14</sup> *S. Rosemann*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4467 (1952).

<sup>15</sup> *L. v. Vargha*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 2098 (1936).

<sup>16</sup> *O. Th. Schmidt*, *G. Zincke-Allmang* und *U. Holzach*, *Chem. Ber.* **90**, 1331 (1957).

bei der Hydrolyse 5-Methyl-<sup>10, 15, 16</sup> und 5-Benzyl-D-glucofuranose erhalten wurden. Vb ergab nach 3,6-Di-O-acetylierung und Hydrogenolyse die nach einer anderen Methode hergestellte 1,2-Isopropyliden-3,6-diacetyl- $\alpha$ -D-glucofuranose<sup>17</sup>. Durch Methylierung, Hydrogenolyse und Hydrolyse konnte aus Vb 3,6-Dimethyl-D-glucopyranose in Übereinstimmung mit bereits bekannten Daten<sup>18</sup> erhalten werden.

Tabelle 1. Papierchromatographischer Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeiten auf Schleicher & Schüll 2043 b mgl in Pyridin/Essigester/H<sub>2</sub>O = 11:40:6

Alkyl-D-glucosen	2-M.	3-M.	4-M.	5-M.	6-M.	3,6-Dim.	5-B.
$R_{\text{Glucose}}$	2,61	2,91	2,60	4,47	2,44	5,34	8,81

### Dehydrierung von I<sup>6</sup>

#### Versuche zur Gewinnung von 1,2-Isopropyliden-L-idurono-6,3-lacton

Negativ substituierte, primäre und sekundäre Alkohole lassen sich auf einfache Weise im inerten Lösungsmittel mit Hilfe von aktivem MnO<sub>2</sub> zu Aldehyden und Ketonen dehydrieren<sup>19-22</sup>. Aus I, welches diese Voraussetzungen erfüllt, konnte nun durch Behandlung mit sauer gefälltem, aktivem MnO<sub>2</sub><sup>22</sup> in acetonischer Lösung sein 5-Ketoderivat, das 1,2-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-5-ulose-6,3-lacton (VI) als kristallisierte Verbindung erhalten werden. Bei seiner Hydrierung wurde jedoch nicht ein D-Gluc- und L-Ido-konfiguriertes Diastereomerenpaar gewonnen, sondern es bildete sich praktisch ausschließlich I zurück, wie aus der dünnschichtchromatographischen Analyse hervorging.

Im Gegensatz zu I und IIc besitzt nun aber VI keinerlei Reduktionswirkung mehr gegenüber *Fehlingscher* und *Benediktscher* Lösung, womit erwiesen scheint, daß für das Reduktionsvermögen von I und IIc, wie auch anderer Verbindungen dieser Gruppe, ein endiol-artiges Zwischenprodukt der Struktur VII verantwortlich ist. Die Bildung von VII ist aus VI ausgeschlossen. Bei der Oxydation in alkalischem Medium geht I via das Zwischenprodukt VII in VI über. I verhält sich zu VI so wie Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure, womit ein Beweis für die Richtigkeit der seitherigen Vorstellungen erbracht ist.

<sup>17</sup> K. Freudenberg und K. v. Oertzen, Ann. Chem. **574**, 37 (1951).

<sup>18</sup> G. O. Aspinall, R. S. P. Jamieson und J. F. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3483.

<sup>19</sup> S. Ball, T. W. Goodwin und R. A. Morton, Biochem. J. **42**, 516 (1948).

<sup>20</sup> J. Attenburrow, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1094.

<sup>21</sup> F. Sondheimer, C. Amendolla und G. Rosenkranz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5930 (1953).

<sup>22</sup> M. Harfenist, A. Bawley und W. A. Lazier, J. org. Chem. **19**, 1608 (1954).



*1,2-Isopropyliden-5-mesyl- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (II b)* entstand durch langsames Zutropfen eines Überschusses an Methansulfocchlorid zur Lösung von I in Pyridin bei  $-30^\circ$ . Anschließend 2 Tage bei  $-15^\circ$ , 24 Stdn. bei  $0^\circ$  und Hydrolyse. Ausb. 80% d. Th., Schmp.  $156-157^\circ$  aus Alkohol.  $[\alpha]_D^{20} = +49,5^\circ$  ( $c = 4,75$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}$ . Ber. C 40,81, H 4,80. Gef. C 40,72, H 4,86.

*1,2-Isopropyliden-5-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (II c)*:

a) 10 g feingepulvertes I und 40 g über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockn.  $\text{Ag}_2\text{O}$  suspendierte man in 30 ml  $\text{CH}_3\text{J}$  und schüttelte in einer braunen Flasche unter anfänglicher Kühlung 5 Tage lang. Dann wurde das Gemisch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, mit Benzol verdünnt, zentrifugiert, einmal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und zum Sirup eingedampft. Ausb. 9,4 g. Nach Destillation 6,5 g (60% d. Th.) vom Sdp.<sub>0,1</sub> =  $131-133^\circ$   $[\alpha]_D^{20} = +47,5^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

b) Methylierung unter den gleichen Bedingungen und Mengenverhältnissen wie unter a) aber in Gegenwart von 30 ml absol. Benzol und 10 g Drierit. Aufarbeitung wie unter a). Ausb. 4,9 g, Sdp.<sub>0,1</sub> =  $130-134^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

c) Methylierung unter den gleichen Bedingungen wie unter a), aber in Gegenwart von 45 g 10% wasserhaltigem  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Ausb. 7 g (66% d. Th.), Sdp.<sub>0,05</sub>  $127-130^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +47^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

d) 5 g feingepulvertes I wurde unter Kühlung mit 70 ml einer feuchten, äther.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lösung (aus 5,5 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt, 2 Stdn. im Eisbad und anschließend 5 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Dann wurde einmal mit Wasser extrahiert, getrocknet, eingedampft und destilliert. Ausb. 6,2 g (57% d. Th.), Sdp.<sub>0,1</sub>  $132-134^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +48^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Bei allen 4 verschiedenen Ansätzen wurde mit jeweils  $\frac{1}{3}$  der angegebenen Reagentienmengen einmal nachmethyliert. Bei der nochmaligen Destillation der vereinigten Produkte erhielt man einen glasklaren Sirup vom Sdp.<sub>0,1</sub> =  $132-133^\circ$ . Es verblieb kein Destillationsrückstand.

Bei der Behandlung von II c mit methanol.  $\text{NH}_3$  entstand das Amid vom Schmp.  $171^\circ$  (Zers.) (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit.<sup>10</sup>: Schmp.  $174^\circ$ ), welches wie I und II c *Benediktsche* Lösung reduziert.

*1,2-Isopropyliden-5-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (II d)*. Eine Lösung von 7 g I in 60 ml absol. Benzol schüttelte man in einer braunen Flasche in Gegenwart von 26 g trockenem  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 20 ml Benzylbromid unter anfänglicher Kühlung für 4 Tage. Nach dem Zentrifugieren und Nachwaschen mit Benzol wurde mit Kohle geklärt, im Vak. eingedampft, und den erhaltenen Sirup aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 6 g (60% d. Th.), Schmp.  $106^\circ$ .  $[\alpha]_D = 47,8^\circ$  ( $c = 4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Reduziert *Benediktsche* Lösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Ber. C 62,74, H 5,92. Gef. C 62,99, H 6,10.

*1,2-Isopropyliden-5-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosiduronamid (III)* erhielt man durch Reaktion von II d über Nacht in methanol.  $\text{NH}_3$  bei  $0^\circ$  und Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus Alkohol/Diisopropyläther in einer Ausb. von 70% d. Th.; Schmp.  $135^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +3,5^\circ$  ( $c = 4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ . Ber. C 59,43, H 6,55, N 4,33.  
Gef. C 59,70, H 6,44, N 4,31.

*1,2-Isopropyliden-3-acetyl-5-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosiduronsäurenitril (IV):*

1,5 g III suspendierte man in 40 ml absol. Pyridin, versetzte mit 1,5 ml Acetanhydrid und erwärmte auf 40°, bis Lösung eingetreten war. Nach Stehen über Nacht wurde mit 200 ml H<sub>2</sub>O hydrolysiert, abgesaugt und das 3-O-Acetylamid aus Methanol oder Isopropanol umkristallisiert. Ausb.: quantitativ. Schmp. 195° (Zers.).  $[\alpha]_D^{20} = -42,8^\circ$  ( $c = 2,4$ , CHCl<sub>3</sub>).

1,1 g dieser Verbindung rührte man in 20 ml absol. Pyridin mit 4 ml Benzolsulfochlorid für 2 Tage bei Zimmertemp. Die leicht braune Lösung wurde nun im Vak. eingeeengt und unter Kühlung mit 60 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Ausb. 0,7 g (70% d. Th.), Schmp. 109—110° aus Isopropylalkohol/Wasser.  $[\alpha]_D^{22} = -117,5^\circ$  ( $c = 0,7$ , CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 62,24, H 6,09, N 4,03.

Gef. C 62,35, H 6,21, N 4,11.

*1,2-Isopropyliden-5-methyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (Va):* Zur Reduktion von II c tropfte man eine absol. äther. Lösung von 4,6 g (0,02 Mol) unter dauerndem Rühren in eine äther. Suspension von 0,76 g (0,02 Mol) LiAlH<sub>4</sub>, hielt anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß, fügte nochmals 0,2 g LiAlH<sub>4</sub> hinzu und rührte über Nacht. Dann erfolgte Zugabe von 10 ml Essigester, 1 g Kieselgur und schließlich Hydrolyse unter Kühlung mit 100 ml wassergesätt. Äther. Filtration, Eindampfen und Destillation ergab 3 g Va (63% d. Th.) vom Sdp.<sub>0,5</sub> = 143—144°. Die Substanz kristallisierte beim längeren Stehen und ließ sich aus Diisopropyläther umkristallisieren; Schmp. 74°. Lit.<sup>16</sup>: Schmp. 73°,  $[\alpha]_D^{24} = -13,5^\circ$  ( $c = 4$ , CHCl<sub>3</sub>),  $[\alpha]_D^{24} = -7,5^\circ$  ( $c = 4$ , H<sub>2</sub>O).

Va bildet bei der Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin das bekannte 3,6-Diacetylderivat<sup>16</sup> vom Schmp. 88—89° in einer Ausb. von 50% d. Th.

Die Hydrolyse von Va zu 5-Methyl-D-glucofuranose wurde in 0,1*n*-HCl 2,5 Stdn. auf dem Wasserbad durchgeführt und nach Verdünnen mit Amberlit IR-45 neutralisiert. Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -4,36^\circ$  ( $c = 3,7$ , H<sub>2</sub>O). Die Konzentration der Lösung wurde durch eine Zuckerbestimmung nach Hagedorn—Jensen bestimmt.

Ber. OCH<sub>3</sub> 15,98. Gef. OCH<sub>3</sub> 15,75.

*1,2-Isopropyliden-5-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (Vb)* erhielt man durch Reduktion von 1,56 g (0,005 Mol) II d mit insgesamt 0,4 g LiAlH<sub>4</sub> in Äther, wie vorstehend beschrieben. Nach Verdampfen der äther. Lösung, Aufnehmen in wenig Alkohol und Zugabe von Wasser erfolgte Kristallisation von 1,3 g (84% d. Th.) Vb vom Schmp. 86—87°.  $[\alpha]_D^{20} = -7^\circ$  ( $c = 4$ , CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61,92, H 7,15. Gef. C 61,88, H 7,19.

Durch Acetylierung von Vb in Acetanhydrid/Pyridin entstand sein 3,6-Diacetylderivat vom Schmp. 73°,  $[\alpha]_D^{22} = -41^\circ$  ( $c = 3$ , CHCl<sub>3</sub>) in quantitat. Ausbeute.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60,90, H 6,64. Gef. C 60,69, H 6,47.

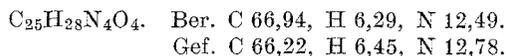
Seine Hydrogenolyse mit Pd in Methanol ergab die bereits beschriebene 1,2-Isopropyliden-3,6-diacetyl-D-glucofuranose<sup>17</sup> vom Schmp. 96° (Cyclohexan) in einer Ausb. von 86% d. Th.  $[\alpha]_D^{22} = +7,7^\circ$  ( $c = 4$ , CHCl<sub>3</sub>). Lit.<sup>18</sup>:  $[\alpha]_D^{22} = +10,7$  (CHCl<sub>3</sub>).

3,6-Dimethyl-D-glucofuranose<sup>18</sup>: 1 g Vb wurde in aceton. Lösung in Gegenwart von pulveris. NaOH bei 50° mit Hilfe von Dimethylsulfat methy-

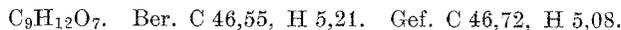
liert<sup>23</sup>. Die mit Wasser verdünnte Lösung extrahierte man mit  $\text{CHCl}_3$ , die organische Phase mehrmals mit Wasser, trocknete, und dampfte ein. Den sirupösen Rückstand unterwarf man der Hydrogenolyse, wie vorstehend beschrieben, und hydrolysierte schließlich 2,5 Stdn. mit 0,1*n*-HCl auf dem Wasserbad. Nach Eindampfen im Vak. und Stehen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  Kristallisation von 0,28 g (29% d. Th.); Schmp. 116—118° in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>18</sup>.

5-Benzyl-D-glucofuranose entstand, wie vorstehend beschrieben, bei der Hydrolyse von V b in 0,1*n*-HCl durch 2,5stdg. Erhitzen, Neutralisation mit Amberlit IR-45 und Eindampfen als farbloser Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -20,7^\circ$  ( $c = 4,3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

5-Benzyl-D-glucose-phenylosazon wurde nach der Methode von F. Weygand durch vorangehende Amadori-Umlagerung mit p-Anisidin und anschließenden Umsatz mit Phenylhydrazin gewonnen<sup>24</sup>. Ausb. 74% eines gelben, nadeligen Kristallisats vom Schmp. 181° (Zers.) aus Acetonitril/Wasser.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -35^\circ$  (10 Min.)  $\rightarrow \pm 0^\circ$  (nach 16 Stdn.) ( $c = 1$ , Äthanol).



1,2-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosidurono-5-ulose-6,3-lacton (VI): In einer gut verschlossenen Präparatflasche versetzte man 30 ml absol. Aceton unter Kühlung mit 12 g aus  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  in Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  frisch gefälltem und getrocknetem  $\text{MnO}_2$ . Dann addierte man 3 g I und schüttelte über Nacht im verschlossenen Gefäß. Nach Zentrifugieren und 2maligem Nachwaschen mit Aceton engte man ein und versetzte mit Benzol und Petroläther. Ausb. 0,9 g (28% d. Th.), Schmp. 146—149° nach zweimaliger Umkristallisation.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +76^\circ$  ( $c = 2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).  $R_x = 1,4$  ( $x = \text{I}$ ). Im Gegensatz zu I zeigt VI keinerlei Reduktionswirkung mehr. Das IR-Spektrum von VI zeigt eine breite, aufgespaltene OH-Valenzbande bei  $3345 \text{ cm}^{-1}$ , die gegenüber derjenigen von I ( $3445 \text{ cm}^{-1}$ ) langwellig verschoben ist, was zusammen mit dem Fehlen einer C—O—H-Absorption in VI für das Vorliegen starker Wasserstoffbrücken spricht.



Durch Hydrierung von VI in Methanol in Gegenwart von Pd/Kohle wird I zurückgebildet.

<sup>23</sup> W. L. Glen, G. S. Myers und G. A. Grant, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2568.

<sup>24</sup> F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1284 (1940).