

Eine neue Methode zur Gewinnung von Anhydrozuckern

von

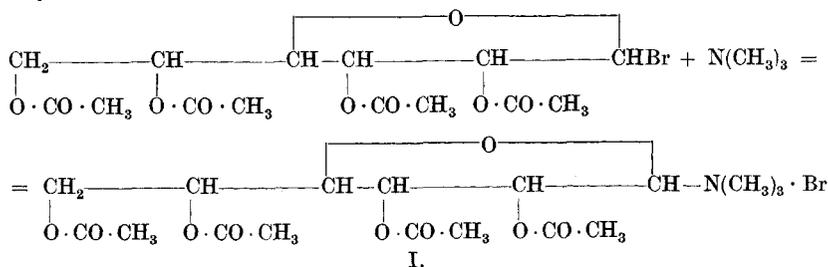
P. Karrer und Alex. P. Smirnoff.

(31. VIII. 21.)

Von den wenigen bisher synthetisch erhaltenen Anhydrozuckern sind mehrere durch thermische Einwirkung auf Zucker gewonnen worden; es trifft dies zu für das Lävoglucosan¹⁾, für das Glucosan²⁾, das Lävulosan³⁾. Lävoglucosan bildet sich ferner aus manchen Glucosiden durch zwölfstündiges Erhitzen mit Barytwasser⁴⁾. Etwas milderen Reaktionsbedingungen verdanken die Anhydroglucose⁵⁾, das α -Glucosyl-glucosan⁶⁾, Diglucan und Isodiglucan⁷⁾ ihre Entstehung; ferner die aus Glucal und ähnlichen Verbindungen mit Benzopersäure primär auftretenden Produkte, die *M. Bergmann* als α -oxydische Anhydrozucker anspricht⁸⁾, die aber bisher nicht rein isoliert worden sind.

Wir beschreiben im folgenden eine Methode, welche unter sehr milden äusseren Bedingungen die glatte Verwandlung der Glucose in Lävoglucosan gestattet und die sich wahrscheinlich auch zur Gewinnung verschiedener anderer Anhydrozucker als geeignet erweisen wird.

Behandelt man Acetobromglucose mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin, so bildet sich ausserordentlich leicht neben wenig bromwasserstoffsäurem Trimethylamin das Additionsprodukt aus Trimethylamin und Acetobromglucose, das Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid I



¹⁾ Helv. 1, 87 (1918); 3, 258 (1920).

²⁾ C. R. 51, 331 (1860); Helv. 3, 645 (1920).

³⁾ C. R. 48, 1062; A. Ch. [3] 57, 234 (1859).

⁴⁾ B. 39, 241 (1906); Bl. [3] 11, 949 (1894).

⁵⁾ B. 45, 456, 2068, 3761 (1912).

⁶⁾ Helv. 4, 322 (1921).

⁷⁾ Helv. 4, 796 (1921).

⁸⁾ B. 54, 1560 (1921).

Die neue Bildungsweise des Lävoglucosans zeigt, wie gross die Tendenz der Glucose ist, in diesen Anhydrozucker überzugehen; dies erklärt auch die häufig beobachtete Bildung von Lävoglucosan bei pyrogenen Zersetzungen von Traubenzuckerderivaten (Stärke, Cellulose, Glucosiden etc.).

Bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit hat Herr Dr. Fr. Widmer teilgenommen, dem wir für seine Mithilfe bestens danken.

Experimentelles.

Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid (I).

120 gr Acetobromglucose werden mit 200 gr 33-prozentiger alkoholischer Trimethylaminlösung übergossen¹⁾, die Masse zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt und hierauf über Nacht stehen gelassen. Der Krystallbrei, bestehend aus dem Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid (I) und wenig Trimethylamin-hydrobromid wird abgenutscht, und durch Krystallisation aus 90-proz. Alkohol die Trennung der beiden Verbindungen durchgeführt. Das Trimethylamin-hydrobromid ist in 90-proz. Alkohol leicht löslich und bleibt darin gelöst.

Das Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid schmilzt nach dem Trocknen bei 95—100°, ziemlich scharf bei 192°. Es ist leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Ausbeute 62 gr.

0,00573 gr Subst. gaben 0,00909 gr CO₂ und 0,00316 gr H₂O

0,01154 gr Subst. gaben 0,333 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

0,07531 gr Subst. gaben 0,02997 gr AgBr

C₁₇H₂₃O₉NBr Ber. C 43,41 H 6,00 N 2,98 Br 17,00

Gef. „ 43,28 „ 6,15 „ 3,24 „ 16,93

Polarisation: 0,3467 gr Subst., Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 10,8498 gr, Rohrlänge 1 dm.

$$\alpha_D^{18} = + 0,261^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = + 10,2^\circ$$

¹⁾ Man dürfte wahrscheinlich auch mit bedeutend weniger Trimethylaminlösung (ca. 100 gr) auskommen, und die Ausbeute dürfte sich hierdurch voraussichtlich noch verbessern.

Lävoglucosan.

6 gr Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und dazu 20 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd gefügt. Sogleich trat Geruch nach Trimethylamin auf. Die Flüssigkeit wurde hierauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und schliesslich das Trimethylamin im Vakuum bei 70° entfernt. Jetzt fällten wir die Hauptmenge des Bariumions mit Kohlendioxyd, filtrierten vom Bariumcarbonat ab, schüttelten zur Entfernung von etwas entstandenem Bariumbromid die klare Lösung kurz mit Silbercarbonat und filtrierten wieder. Etwas in Lösung gegangenes Silberacetat musste hierauf mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Die nochmals filtrierte Lösung wird dann im Vakuum zur Trockene gebracht und das entstandene Lävoglucosan dem Trockenrückstand durch Extraktion mit absolutem Alkohol entzogen. Beim Konzentrieren des Alkohols krystallisierte das Lävoglucosan in den bekannten Krystallformen.

Schmelzpunkt 178°. Mischschmelzpunkt mit einem anderen Lävoglucosanpräparat 178°. Polarisation unseres Präparates:

0,1256 gr Subst., Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 10,222 gr, Rohrlänge 10 cm.

$$\alpha_D^{18} = -0,815^\circ \qquad [\alpha]_D^{18} = -66,33^\circ$$

In der Literatur findet man als spezif. Drehung des Lävoglucosans $[\alpha]_D = -66,24^\circ$ bis $[\alpha]_D = -66,7^\circ$.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.
