

# Synthese von Glucosiden und des *Cori*-Esters aus *Brigl*-Anhydrid

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES  
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN  
GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**Peter Heinrich Müller**

dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Reckingen (Kt. Wallis)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr P.-D. Dr. E. Hardegger



Zürich 1955  
Dissertationsdruckerei Leemann AG

## Zusammenfassung

3, 4, 6-Triacetyl-D-glucopyranosan- $\alpha$ (1,2), (*Brigl*-Anhydrid) kann mit Alkoholen und Phenolen zu 3, 4, 6-Triacetyl-glucosiden umgesetzt werden. Die aus *Brigl*-Anhydrid hergestellten Glucoside bestehen meist aus Gemischen der Anomeren. Die Geschwindigkeit der Reaktion von *Brigl*-Anhydrid und die Ausbeute an Glucosiden fallen mit steigendem Molekulargewicht des Aglucons stark ab. Es bilden sich Nebenprodukte die aus Di- und höheren Sacchariden bestehen. Die Entstehung dieser Nebenprodukte wird diskutiert. Bei Anwendung saurer Katalysatoren steigt die Ausbeute an Glucosiden, während die Menge der höher molekularen Nebenprodukte abnimmt. Eine stereospezifische Beeinflussung der Glucosidsynthese durch die Katalysatoren konnte nicht festgestellt werden.

Die eigenen Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf die bereits von *H. J. Leemann* aus *Brigl*-Anhydrid hergestellten Glucoside kleinerer Alkohole und des Cholesterins; anschliessend wurden mit Hilfe von *Brigl*-Anhydrid Glucoside von L-Menthol, Geraniol, D, L- $\alpha$ -Tocopherol und Phenolphthalein hergestellt. Die Umsetzung von *Brigl*-Anhydrid mit Dimedon führte unter Addition nicht wie erwartet zur Ausbildung einer neuen -C-C-Bindung, sondern zu dem schon bekannten Dimedon-enol-glucosid. Malonester und Barbitursäure ergaben undefinierte Präparate. Versuche zur Synthese von Laminaribiose aus *Brigl*-Anhydrid und Diaceton-glucose führten nicht zum Erfolg.

Nach *Lemieux* ist die Acetoxy-Gruppe am C-6 des *Brigl*-Anhydrids für das Entstehen der  $\alpha$ -Glucoside verantwortlich. Die Herkunft der  $\beta$ -Glucoside ist unklar. Als Übergangsform von *Brigl*-Anhydrid zu den  $\alpha$ -Glucosiden wird ein dem Lävoglucosan strukturell nahestehendes Kation angenommen. Diese Anschauung stützt

sich auf die Umwandlung von *Brigl*-Anhydrid in Lävoglucosan und auf die alkalische Spaltung von  $\beta$ -Phenol-glucosid, welche über das hypothetische Desacetyl-*Brigl*-Anhydrid ebenfalls zu Lävoglucosan führt. In diesem Zusammenhang werden die gegen Alkali empfindlichen Glykoside besprochen.

Eine eingehende Untersuchung über die Umsetzung von *Brigl*-Anhydrid und Phosphorsäure beschliesst die eigenen Untersuchungen. Als Reaktionsprodukte konnten nach vereinfachtem Verfahren sowohl *Cori*-Ester wie die anomere  $\beta$ , D-Glucose-phosphoresterdisäure isoliert werden. Von den reinen Präparaten wurden Metall- und Dibrucinsalze und durch Ausschütteln der letzteren mit Chloroform die bisher unbekanntenen Monobrucinsalze hergestellt. Die sichere Identifizierung der verschiedenen Präparate bereitete erhebliche Schwierigkeiten: sie führt leicht zu Verwechslungen und scheint in den bisher veröffentlichten Arbeiten nicht immer mit der erforderlichen Sorgfalt durchgeführt worden zu sein.