

SPALTUNG DES ANHYDRORINGES DES TRIACETYL-LAEVOGLYCOSANS MITTELS TITANTETRACHLORIDS

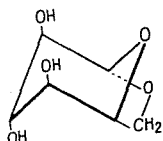
Von

Z. CSÚRÖS, GY. DEÁK und FRAU M. HARASZTHY geb. PAPP

Institut für Organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 13. Oktober 1958)

Laevoglycosan (Glucosan $\langle 1,5 \rangle \beta \langle 1,6 \rangle$) ist das bestbekannte Zuckeranhydrid. Der Strukturnachweis stammt von PICTET [1]. Die Konformation des Moleküls ist aus den Arbeiten REEVES' [2] bekannt. Gestützt auf die frühere Feststellung, laut der von den spannungsfreien Ringen nach Sachse bloß zwei Formen (eine Sessel- und eine Wannenform) die Bedingungen der Raumstruktur der $\langle 1,5 \rangle \beta \langle 1,6 \rangle$ Hexosane befriedigen, stellte er auf Grund seiner Versuche fest, daß der Konformation des D-Glucosans $\langle 1,5 \rangle \beta \langle 1,6 \rangle$ aller Wahrscheinlichkeit nach die Sesselform zukommt.



Der 1,6-Anhydroring ist infolge seines chemischen Charakters auf Säuren sehr empfindlich und wird bereits während der Acetylierung durch die Wirkung des Acetylierungsmittels geöffnet [3]. Aus Triacetyl-laevoglycosan entsteht mit Bromwasserstoff in Eisessig [4] Acetobromglucose, mit Phosphortribromid [5] 1,6-Dibrom-triacetyl-D-glucose. Aus präparativem Gesichtspunkt ist die Beobachtung von ZEMPLÉN und CSÚRÖS [6] wichtig, laut welcher durch die Einwirkung von Titantetrachlorid 1- α -chlor-2,3,4-triacetyl-D-glucose entsteht, aus der zahlreiche gemischte Ester der Glucose dargestellt werden können [7].

Da die Reaktion seinerzeit nur aus präparativem Gesichtspunkt untersucht wurde, beschlossen wir, den Verlauf der Reaktion auf Grund neuerer Ergebnisse der theoretischen organischen Chemie und der physikalischen Chemie eingehender zu studieren.

Wir fanden, daß die Reaktion nicht reproduzierbar sei, wenn statt des handelsüblichen oder mit Chlorkalk getrockneten Chloroforms sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Chloroform verwendet wird. Wenn hingegen

mit nicht frisch destilliertem Chloroform gearbeitet oder die Destillation des Chloroforms in einem nicht vollkommen trockenen Apparat vorgenommen wurde, so vollzog sich die Reaktion, wenn auch nur in geringem Maße. Der Gedanke war daher naheliegend, daß Titan-tetrachlorid den 1,6-Anhydring allein nicht öffnen kann, sondern nur in Gegenwart von Alkohol- bzw. Wasserspuren. Zum Nachweis dieser Annahme versetzten wir das sorgfältig gereinigte Chloroform in einer Versuchsreihe mit verschiedenen Zusätzen. Wir untersuchten zunächst die Wirkung des Alkohols und fanden, daß $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Mol (auf das Substrat berechnet) fördernd, 2 Mol oder mehr hindernd auf den Verlauf der Reaktion wirkten.

Ähnliches stellten neuerdings zahlreiche Forscher fest [8—15]. Man fand, daß die sogenannten Friedel—Crafts-Katalysatoren ihre katalytische Wirkung bei bestimmten Reaktionen nur dann entfalten, wenn im System außer dem Substrat und dem Katalysator noch andere Stoffe, meistens Alkohol oder Wasser zugegen sind. Diese, zum Verlauf der Reaktion unbedingt nötigen Substanzen werden Co-Katalysatoren genannt. Ihre Bedeutung wurde früher darum nicht erkannt, weil sie meistens bereits in den Ausgangsstoffen enthalten sind.

Da anzunehmen war, daß der Alkohol hier die Rolle eines Co-Katalysators spielt, versuchten wir die Reaktion durch Zugabe anderer, als Proton-Donor bekannter Verbindungen, in erster Reihe durch Zusatz von Essigsäure auszuführen. Es zeigte sich eine ähnliche Wirkung. Die maximale Ausbeute konnte auch hier mit $\frac{1}{2}$ Mol erreicht werden. Bei Verwendung von Eisessig wurde selbst durch Zugabe größerer Mengen (4 Mol) beinahe reines Chlorderivat erhalten, obgleich die Kristallisation des Produktes in diesem Falle schwerer als bei Verwendung von Alkohol als Co-Katalysator vor sich ging.

Danach untersuchten wir zahlreiche Verbindungen, die sich annehmbar als Proton-Donore verhalten. Es zeigte sich, daß Methanol, Wasser, Phenol, Acetessigester, Malonester, Äthylchlorid, Phtalimid, Chloralhydrat und Nitromethan alle co-katalytische Wirkung ausüben. Die Ergebnisse sind aus Tabelle I ersichtlich.

Reines 1-Cl-2,3,4-Triacetyl-glucose schmilzt bei 124—125° C. $[\alpha]_D^{20}$: +191,5 (in Chloroform). Cl% : 10,92.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß alle angewandten Verbindungen als Co-Katalysatoren wirksam sind. Wenn wir die Ausbeute und die Reinheit des Produktes in Betracht ziehen, so zeigt sich $\frac{1}{2}$ Mol Alkohol und $\frac{1}{2}$ Mol Eisessig am wirksamsten. Auf unsere Auffassung bezüglich des Mechanismus der Co-Katalyse kommen wir später, bei der Besprechung des Reaktionsmechanismus, zurück.

Unsere weiteren Versuche dienten der Feststellung, welchem Umstand die von ZEMPLÉN und CsÜRÖS [6] beobachtete Erscheinung zuzuschreiben

Tabelle I

Reaktion des Triacetyl-laevoglycosans mit Titan-tetrachlorid in abs. Chloroform, mit verschiedenen Zusätzen

Molverhältnis TiCl ₄ : Substrat	Co-Katalysator	Ausbeute %	Fp. C°	[α] _D ²⁰	Cl, %
1 : 2	½ Mol Äthanol	50	114—126	+183	10,72
1 : 2	½ Mol Methanol	40		+197	11,3
1 : 2	½ Mol Wasser	70	99—118	+142	9,96
1 : 2	½ Mol Phenol	85		+147	8,94
1 : 2	½ Mol Acetessigester	54		+129	8,23
1 : 2	½ Mol Malonester	61	102—112	+142	9,2
1 : 2	½ Mol Äthylchlorid	66		+145	10,9
1 : 2	½ Mol Phtalimid	60	107—122	+162	9,8
1 : 2	½ Mol Chloralhydrat		118—128	+180	10,56
1 : 2	½ Mol Nitromethan	72		+88	8,88
1 : 2	0,1 g Wofatit	75		+124	10,1

Die Ausbeuten der Tabelle beziehen sich auf das Gewicht des Rohproduktes. Wo kein Schmelzpunkt angegeben ist, kristallisierte das Rohprodukt nicht.

ist, daß das Tribenzoylderivat im Gegensatz zum Triacetylderivat mit Titan-tetrachlorid nicht reagiert. Da auch in Gegenwart der, bei der Spaltung des Triacetylderivates wirksamen Co-Katalysatoren keine Reaktion stattfand, nahmen wir an, daß sie durch die große Raumerfüllung der Benzolringe sterisch verhindert sei. Zum Beweise dieser Annahme stellten wir verschiedene Ester des Laevoglycosans her, deren Säureradikale ungleiche Längen besitzen und demnach sollte die durch sie bewirkte sterische Hinderung ebenfalls verschieden groß sein. Es wurden außer dem bereits untersuchten Tribenzoyl-laevoglycosan das Tristearyl-laevoglycosan und das Tripropionyl- und Tributirylderivat mit kurzen Kohlenstoffketten hergestellt. Die optische Drehung sowie der Chlor-Prozentsatz der Produkte zeigte, daß das Titan-tetrachlorid mit dem Tripropionat bzw. mit dem Tributirat reagierte, obgleich die Produkte nicht kristallisierten. Aus der Reaktion des Tristearates erhielten wir — ähnlich dem Tribenzoat — die Ausgangssubstanzen zurück, d. h. die Reaktion fand nicht statt. Diese Versuche unterstützen die Annahme von der sterischen Hinderung.

Der zweite Teil unserer Arbeit galt der Untersuchung, ob das Titan-tetrachlorid den 1,6-Ring des Laevoglycosans nach dem S_N1 oder nach dem S_N2 Mechanismus öffnet. Wir beabsichtigten die Frage des Reaktionsmechanismus durch zwei Methoden aufzuklären. Es sollte erstens festgestellt werden, welche Komplexe aus der Reaktion des Triacetyl-laevoglycosans und des Titan-tetrachlorids entstehen können und wie sich diese nach Ablauf der

Reaktion veränderten. Zweitens sollte untersucht werden, ob die Reaktion kinetisch von erster oder von zweiter Ordnung sei. Eine Reaktion erster Ordnung weist nämlich auf den S_{N1} , eine solche zweiter Ordnung auf den S_{N2} Mechanismus.

Die Komplexe wurden in einem speziellen Apparat (Abbildung 1) unter vollkommener Ausschließung der Luftfeuchtigkeit hergestellt. Die

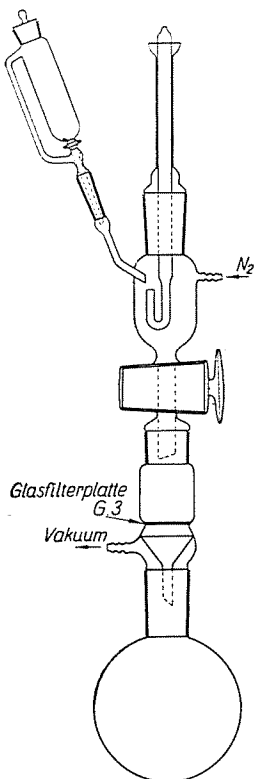


Abb. 1. Apparat für die Herstellung der Komplexe des Titantrachlorids mit Triacetyläevoglycosan

Analyse (Bestimmung des Chlor- und des Titangehaltes) zeigte, daß von den Reaktionsbedingungen abhängig zwei verschiedene Komplexe isoliert werden können. Der eine enthält auf je ein Mol des Substrates 1 mol Titantrachlorid, der andere 2 Mole. Wenn der Komplex unter Bedingungen, die der Spaltung entsprechen, hergestellt wurde, d. h. 2 Mole des in Chloroform gelösten Titantrachlorids zu der Lösung von 1 Mol des Substrates in Chloroform zufließen gelassen wurden, so entstand ein »gemischter« Komplex, welcher gemäß der Analyse ein Gemisch der 1 : 1 und der 2 : 1 Komplexe ist.

Nach Isolierung und Identifizierung des Komplexes tauchte der Gedanke auf, ob nicht der 2 : 1 Komplex sich zum Endprodukt verwandelt, möglicherweise durch eine intramolekulare Reaktion? Dies würde die Beobachtung ZEMPLÉNS und Mitarbeiter, wonach zum vollständigen Reaktionsablauf mindestens 2 Mol Titan-tetrachlorid auf je 1 Mol des Substrates erforderlich sind, erklären. Zur Klärung dieser Frage wurde der reine 2 : 1 Komplex im Co-Katalysator enthaltenden Chloroform so lange erwärmt, wie dies in den präparativen Versuchen geschieht. Wir gewannen etwa 70% des Komplexes unverändert zurück. Beim Versetzen des Filtrates mit Petroläther entstand eine geringe Menge eines weißen Niederschlages, der Titan und Chlor enthielt. Die optische Drehung der alkoholischen Lösung war von jener der alkoholischen Lösung des 2 : 1 Komplexes verschieden. Die geringe Menge weißer Substanz ist demnach wahrscheinlich eine Verbindung des Reaktionsproduktes mit $TiCl_4$. Dies ist nicht überraschend, da doch bekannt ist, daß bei der Zersetzung der Äther durch Aluminiumchlorid Alkylhalogenid und Alkoxydichloraluminium entsteht. Zum reinen Endprodukt gelangt man nur, wenn die Verbindung der 1-Cl-Triacetyl-glucose und des $TiCl_4$ durch Wasser zersetzt wird. Der Versuch bewies, daß die Reaktion nicht in der erwähnten Weise verlaufen kann, sonst wäre die Reaktion in der gleichen Zeit mindestens so weit fortgeschritten, wie im üblichen Reaktionsgemisch.

Im weiteren wurde aus dem üblichen Reaktionsgemisch so wie aus dem Gemisch, welches durch Erwärmen eines Mols des 1 : 1 Komplexes mit einem Mol Titan-tetrachlorid erhalten wurde eine weiße Substanz isoliert, die positive Drehung so wie einen Gehalt an Titan und Chlor aufwies. Die quantitative Analyse ergab jedoch kein eindeutiges Ergebnis. Dies ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, daß infolge der Löslichkeit der Komplexe des unveränderten Triacetyl-laevoglycosans mit dem Titan-tetrachlorid diese stets im Komplex des Endproduktes enthalten sind. Daher konnte die Struktur des unzersetzten Produktes nicht festgestellt werden.

Reaktionskinetische Messungen konnten in der Lösung in Chloroform infolge der Heterogenität des Systems nicht ausgeführt werden. Beim Vermischen der Reagenzien entsteht nämlich immer ein flaumiger gelblicher Niederschlag so daß anzunehmen ist, daß die Reaktion sich in heterogener Phase abspielt. Wir versuchten Nitrobenzol als Lösungsmittel anzuwenden, da man sich dessen häufig bei Friedel—Crafts-Reaktionen bedient. Wir fanden, daß die Reaktionskomponenten in diesem Lösungsmittel eine homogene Lösung bilden. Da wir jedoch den Reaktionsverlauf aus der Änderung der optischen Drehung des Reaktionsgemisches verfolgen wollten, entsprach auch dieses Lösungsmittel nicht. Auch das Nitrobenzol bildet nämlich mit dem Titan-tetrachlorid einen lockeren Komplex, der sich im überschüssigen Nitrobenzol löst und die Lösung färbt. Nitromethan ergab infolge seiner großen Dielektrizitätskonstante ebenfalls eine homogene Lösung. Mangels

des Elektronsexetts konnte jedoch nur eine gelinde Färbung beobachtet werden, so daß die Drehung abgelesen werden konnte. Um zu beweisen, daß im Nitromethan ebenfalls 1-Cl-2,3,4-Triacetyl-D-glucose entsteht, wurde nach Ablauf der Reaktion das Nitromethan mit Chloroform verdünnt, der ausgeschiedene Niederschlag isoliert und nach dessen Zersetzung erhielten wir das erwartete Chlorderivat in kristallisiertem Zustande.

Da die Reaktion in Nitromethan in homogener Phase verläuft, kann das Drehvermögen zur beliebigen Zeit abgelesen werden. Der Verlauf der

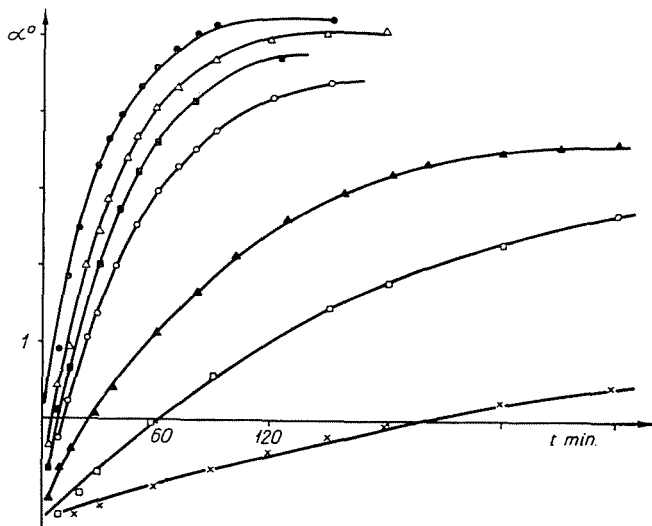


Abb. 2. Reaktion von 0,1 Mol/l Triacetyl-laevogylicosan mit Titan-tetrachlorid in abs. Nitromethan bei 25° C. Bezeichnungen: \times 0,1 Mol/l, \square 0,2 Mol/l, \blacktriangle 0,25 Mol/l, \circ 0,3 Mol/l, \blacksquare 0,35 Mol/l, \blacktriangle 0,4 Mol/l und \bullet 0,5 Mol/l Titan-tetrachlorid

Reaktion bzw. die Änderung des Drehwertes wurde in einem doppelwandigen, temperierbaren Polarisierungsrohr beobachtet.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, die mit Titan-tetrachlorid verschiedener Konzentration ausgeführt wurde.

Bei der Bestimmung der kinetischen Ordnung der Reaktion gingen wir von der Überlegung aus, daß sie kinetisch erster oder zweiter Ordnung sei. Wir setzten daher die Meßergebnisse in die Gleichungen ein, die die Reaktionen erster bzw. zweiter Ordnung beschreiben und untersuchten, in welchem Falle für die Geschwindigkeitskonstante k konstante Werte erhalten werden. Die Berechnung zeigte, daß die Reaktion kinetisch von erster Ordnung sei. Im weiteren wurden die Geschwindigkeitskonstanten graphisch bestimmt. Die Berechnung zeigte, daß die Geschwindigkeitskonstante mit der Erhöhung der Mol/l Konzentration des Titan-tetrachlorids anstieg. (S. Tabelle II.)

ist u
als K
im I
Molv
Abn
Molv
stan
bere
Mol/
bild
linea

Abb.
digke

der

Molv
wir

Tabelle II

Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Triacetyl-laevoglycosans und des Titan-tetrachlorids in Nitromethan bei 25° C

Konz. des Substrates	Konz. des Titan-tetrachlorids	$k \cdot 10^4 \cdot \text{Min}^{-1}$
0,1 Mol/l	0,1 Mol/l	16,0
0,1 „	0,2 „	28,0
0,1 „	0,25 „	70,0
0,1 „	0,30 „	167,0
0,1 „	0,35 „	217,0
0,1 „	0,40 „	281,0
0,1 „	0,50 „	400,0

Dies beweist, daß die Reaktion nur eine von pseudoerster Ordnung ist und das Titan-tetrachlorid nicht nur als Reaktionspartner, sondern auch als Katalysator an der Reaktion teilnimmt. Da die Menge des Titan-tetrachlorids im Laufe der Reaktion allmählich abnimmt, ist es begreiflich, daß bei dem Molverhältnis 2 : 1 des Titan-tetrachlorids und des Substrates eine geringe Abnahme der Geschwindigkeitskonstante zu vermerken ist. Bei größerem Molverhältnis wird jedoch die Geschwindigkeitskonstante tatsächlich konstant. Werden die, auf Grund der Gleichung einer Reaktion erster Ordnung berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der in Mol/l ausgedrückten Konzentration des Titan-tetrachlorids dargestellt (Abbildung 3), so erhält man bei 0,2 Mol/l oder mehr Titan-tetrachlorid einen als linear annehmbaren Zusammenhang.

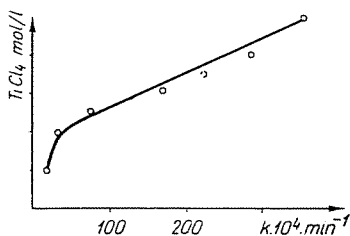


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Konzentration des Titan-tetrachlorids und der Geschwindigkeitskonstante in der Reaktion zwischen Triacetyl-laevoglycosan und Titan-tetrachlorid in Nitromethan

Unter solchen Umständen ist demnach die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Titan-tetrachlorids direkt proportional.

Um zu entscheiden, ob die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch das Molverhältnis des Substrates zum Titan-tetrachlorid bestimmt wird, führten wir Messungen aus, welchen wir eine Triacetyl-laevoglycosan-Konzentration

von 0,2 Mol/l und eine solche des Titan-tetrachlorids von 0,3 bzw. 0,6 Mol/l zugrunde legten. Die Meßergebnisse zeigten (Abbildung 4), daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch das Molverhältnis des Substrates und des Katalysators, sondern durch die molare Konzentration des Titan-tetrachlorids bestimmt wird. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten weichen zwar um ein Geringes von denen ab, die mit 1 Mol/l des Substrates erhalten wurden, die Abweichung wird jedoch aus dem Reaktionsmechanismus verständlich, wie dies später gezeigt werden soll.

Die präparativen Versuche, die Untersuchung des Komplexes so wie die kinetischen Messungen beweisen einheitlich, daß zur Erreichung entsprechender Ausbeuten und zum einheitlichen Reaktionsverlauf mindestens 2 Mole Titan-tetrachlorid auf 1 Mol des Substrates erforderlich sind. Es tauchte

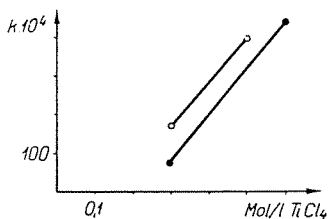


Abb. 4. S. Abb. 3. Bezeichnungen: ○ 0,1 Mol/l, ● 0,2 Mol/l Triacetyl-laevoglycosan

die Frage auf, ob das Titan-tetrachlorid, das nach unserer Annahme teils zur Komplexbildung verbraucht wird, zum anderen Teil das Chlorid-Ion liefert, nicht durch Bortrifluorid ersetzt werden könnte, das ebenfalls ein guter Komplexbildner ist. Wenn nämlich das Bortrifluorid zur Komplexbildung mit Triacetyl-laevoglycosan ebenfalls befähigt ist, so reicht möglicherweise 1 Mol Titan-tetrachlorid zum Ablauf der Reaktion aus. In der folgenden Versuchsreihe wurden daher die Konzentrationsverhältnisse so eingestellt, daß auf 1 Mol des Substrates 1 Mol Titan-tetrachlorid und 5 Mole Bortrifluoridätherat entfielen. Es wurden 5 Mole des letzteren aus dem Grunde genommen, da nur ein Teil des Ätherats als aktive Substanz betrachtet werden kann. Wir fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer sei, als wenn bei der Spaltungsreaktion unter sonst gleichen Umständen kein Bortrifluoridätherat zugegeben wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit überschreitet jedoch selbst bei Zugabe großer Mengen (20 Mole) Bortrifluoridätherats nicht jene Reaktionsgeschwindigkeit die bei Verwendung zweier Mole des Titan-tetrachlorids auf je ein Mol des Triacetyl-laevoglycosans erhalten wurde. Die Daten dieser Versuche sind aus Abbildung 5 ersichtlich.

Auf Grund der Messungen haben wir die folgende Vorstellung vom Reaktionsmechanismus. Da das als Lösungsmittel angewandte Nitromethan mit dem Titan-tetrachlorid ebenfalls einen Komplex bildet, verteilt sich das

Titan-
Das I
Größe
das N
jedoch
die G

Abb. 5.
nungen
fluorid-

den V
chlorid
stante

und h

und d

Da die

3 Peri

Titantetrachlorid zwischen dem Nitromethan und dem Triacetyl-laevoglycosan. Das Nitromethan ist in einer Konzentration zugegen, die nahezu um zwei Größenordnung größer ist als die Konzentration des Substrates und so hält das Nitromethan einen großen Teil des Titantetrachlorids gebunden. Es ist jedoch stets auch Zucker-Titantetrachlorid Komplex zugegen, der in einer die Geschwindigkeit bestimmenden Stufe dissoziiert. Wenn die Gleichung

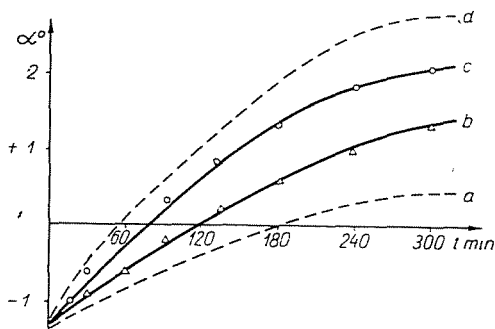
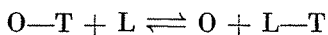


Abb. 5. Spaltung des Triacetyl-laevoglycosans mit Titantetrachlorid in Nitromethan. Bezeichnungen: a: 0,1 Mol/l Titantetrachlorid, b: 0,1 Mol/l Titantetrachlorid + 0,5 Mol/l Bortrifluorid-ätherat, c: 0,1 Mol/l Titantetrachlorid + 2,0 Mol/l Bortrifluorid-ätherat, d: 0,2 Mol/l Titantetrachlorid



den Verteilungsprozeß darstellt (wo O = Lösungsmittel, T = Titantetrachlorid und L = Triacetyl-laevoglycosan ist) so ist die Gleichgewichtskonstante dieses Vorgangs

$$K = \frac{[O] \cdot [L-T]}{[O-T] \cdot [L]}$$

und hieraus

$$[L-T] = \frac{K [O-T] \cdot [L]}{[O]}$$

und da das Lösungsmittel in großem Überschuß, daher [O] konstant ist, ist

$$[L-T] = K' [O-T] \cdot [L]$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit

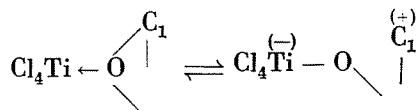
$$V = k[L-T] = kK' [O-T] [L]$$

(wo k = Geschwindigkeitskonstant) und da $[O-T]$ der Menge des Titan-tetrachlorids direkt proportional ist, kann nach den möglichen Zusammen-ziehungen

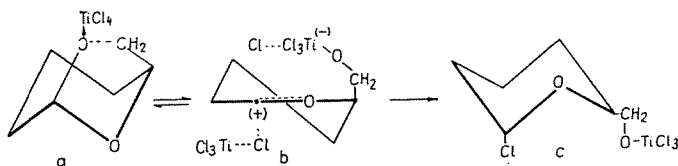
$$V = k'[TiCl_4] [L]$$

geschrieben werden, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration des Titan-tetrachlorids direkt proportional. Die Versuchsdaten stimmen hier-mit überein.

Die geringe Abnahme der Geschwindigkeitskonstante bei Verwendung zweier Mole des Substrates statt eines Moles erfolgte aus dem Grunde, da das Triacetyl- α -D-glucopyranose fest, dessen Molvolumen daher kleiner ist als das Molvolumen des Nitromethans. Daher stieg — bei unverändertem Gesamtvolumen — die relative Menge des Nitromethans und die Gleich-gewichtskonstante K sowie der Wert von kK nahmen ab. Auf Grund der gemessenen kinetischen Ordnung ist anzunehmen, daß die Reaktion in Nitro-methan vom Typus S_N1 sei. Die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Reaktion ist die Dissoziation der $C_1-O_{(anh)}$ Bindung, das durch das Titan-tetrachlorid bewirkt wird. Die zwischen dem Sauerstoff und dem Titan ent-stehende dative Bindung lockert nämlich die $C_1-O_{(anh)}$ Bindung:



Das entstehende Carbonium-Ion conjugiert im Übergangsstadium mit dem Sauerstoff des Halbacetalringes:



Die sterische Hinderung — verursacht durch die große Raum-erfüllung der $O-TiCl_4$ Gruppe — bewirkt, daß das Carbonium Ion » β « — wie erwähnt — gegen den, von der anderen Seite kommenden Angriff geschützt ist und so entsteht hauptsächlich α -1-Chlor-Triacetylglucose.

Um nachzuweisen, daß das eventuell gebildete β -Produkt durch die Einwirkung des Titan-tetrachlorids sich rasch in die α -Form verwandelt, untersuchten wir gemäß dem Versuch LEMIEUXS [16] die Reaktion der β -Pentaacetylglucose mit Titan-tetrachlorid in Nitromethan. Nach LEMIEUX

zeigt nämlich die hierbei gemessene Geschwindigkeit die Anomerisation des rasch entstandenen β -Clor-Produktes an. Die Geschwindigkeit der Anomerisation in unserem Versuch erwies sich etwa dreimal so groß, als die Geschwindigkeit der Ringspaltung bei gleicher Konzentration des Titan-tetrachlorids. Demnach ist wahrscheinlich die Ringspaltung die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Reaktion des Laevoglycosans und Titan-tetrachlorids, die geringe Menge des β -Cl-Derivates anomerisiert sich rasch und im Reaktionsgemisch kann nur die α -Form festgestellt werden.

Nach obigem Mechanismus kann die Wirkung des Co-Katalysators in folgender Weise erklärt werden. Der Co-Katalysator aktiviert das zweite, am nukleophilen Angriff teilnehmende Molekül Titan-tetrachlorid, da die Abspaltung eines Cl-Atoms in Form eines Chlor-Ions des aus Wasser und Titan-tetrachlorid entstehenden Komplexes durch die partielle negative Ladung am Titan erleichtert wird. Es ist verständlich, daß in Nitrobenzol und in Nitromethan, die mit Titan-tetrachlorid selbst einen Komplex bilden können, ein Co-Katalysator nicht nötig ist. Dies stimmt mit der Beobachtung GANTMAKHERS [17] überein, wonach zu der durch Bortrifluorid katalysierten Polymerisation ungesättigter Verbindungen nur dann ein Proton-Donor erforderlich ist, wenn die Polymerisation in einem Lösungsmittel von geringer Dielektrizitätskonstante erfolgt.

Bezüglich der am Tribenzoyl-laevoglycosan auftretenden sterischen Hinderung ergibt sich die folgende Vorstellung. Obgleich auch das Tribenzoyl-derivat mit dem Titan-tetrachlorid einen Komplex bildet, kann es doch möglich sein, daß das Titan in diesem Komplex nicht mit dem Sauerstoff des 1,6-Ringes, sondern mit einem anderen elektrophilen Zentrum verbunden ist. Auch die Erklärung wäre möglich, daß obgleich auch hier anfänglich der gleiche Komplex entsteht, die große Raumerfüllung der Benzoylgruppen die Reaktion des C_1 -Carbonium-Ions und des Titan-tetrachlorids verhindert. Auf eine sterische Hinderung weist auch der Umstand, daß mit Bromwasserstoff in Eisessig auch das Tribenzoyl-laevoglycosan glatt in das entsprechende Bromderivat verwandelt werden kann.

Wir danken der Abteilung für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung unserer Versuche, deren ausführliche Ergebnisse wir in Acta Chimica Hungarica mitteilen werden.

Zusammenfassung

Aus der Reaktion von Triacetyl-laevoglycosan und Titan-tetrachlorid in Chloroform entsteht 1- α -Chlor-2,3,4-Triacetyl-glucose. Titan-tetrachlorid hat in dieser Reaktion eine doppelte Rolle. Als Komplexbildner hat es eine katalytische Wirkung, da es dem Sauerstoff des 1,6-Ringes koordiniert ist. Die Entstehung der dativen Bindung zwischen dem Titan und dem O_(anh) lockert die Bindung C₁-O_(anh) die nach der Regel des S_N1 Mechanismus in einer, die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktionsstufe gespalten wird. Die Umwandlung des C₁-Kohlenstoffatoms in ein Carbonium-Ion wird dadurch erleichtert, daß das ungeteilte Elektronenpaar am Sauerstoff des Ringes mit diesem zu conjugieren imstande ist. Das entstehende Carbonium-Ion reagiert dann rasch mit einem anderen Molekül des Titan-

tetrachlorids, wobei aus Konformationsgründen hauptsächlich das α -Produkt entsteht und auch das β -Produkt sich in dieses verwandelt. Zum Verlauf der Reaktion in Chloroform ist auch ein Co-Katalysator erforderlich, der mit dem Titan-tetrachlorid ebenfalls einen Komplex bildet und so dessen Chlor-Atom lockert. Diese Annahme wird durch die in Nitromethan ausgeführten kinetischen Messungen, sowie durch die Beobachtung unterstützt, wonach zum vollständigen Reaktionsverlauf auf je ein Mol des Substrates mindestens 2 Mole Titan-tetrachlorid erforderlich sind. Tribenzoyl-laevoglycosan reagiert nach unserer Meinung infolge sterischer Hinderung nicht mit dem Titan-tetrachlorid.

Literatur

1. PICTET, A.—CASTAN, P.: *Helv. Chim. Acta* **3**, 365 (1920).
2. REEVES, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2116 (1949).
3. RICHTMYER, N. K.—HUDSON, C. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1727 (1941).
4. OHLE, H.—SPENEKER, K.: *Ber.* **59**, 1830 (1926).
5. KARRER, P.—SMIRNOFF, A.: *Helv. Chim. Acta* **5**, 124 (1922).
6. ZEMPLÉN, G.—CSÜRÖS, Z.: *Ber.* **62**, 993 (1929).
7. ZEMPLÉN, G.—GERECS, A.: *Ber.* **64**, 1545 (1931).
8. EVANS, A. G.—MEADOWS, G. W.: *Trans. Faraday Soc.* **46**, 327 (1950).
9. KOCH, H.: *Z. Anorg. Chem.* **59**, 31 (1947).
10. EVANS, A. G.—POLÁNYI, J.: *J. Chem. Soc.* 252 (1947).
11. EASTHAM, A. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6040 (1956).
12. COLCLOUGH, R. O.: *J. Chem. Soc. Proc.* 54 (1957).
13. EWANS, A. G.—LEWIS, J.: *J. Chem. Soc.* 2975 (1957).
14. PLESCH, P. H.—POLÁNYI, J.—SKINNER, H. A.: *J. Chem. Soc.* 257 (1947).
15. LEPRINCE, P.—JUNGERS, J. CH.: *Compt. rend.* **243**, 2071 (1956).
16. LEMIEUX, R. V.—BRICE, C.: *Canad. J. Chem.* **30**, 295 (1952).
17. GANTMAKHER, A. R.—MEDVEDEV, S. S.—LIPATOVA, T. S.: *Doklady Akad. Nauk. S. S. R.* **86**, 1109 (1952).

Prof. Z. CsÜRÖS }
 Gy. DEÁK }
 M. HARASZTHY }

Budapest XI. Műegyetem rakpart 3, Ungarn.