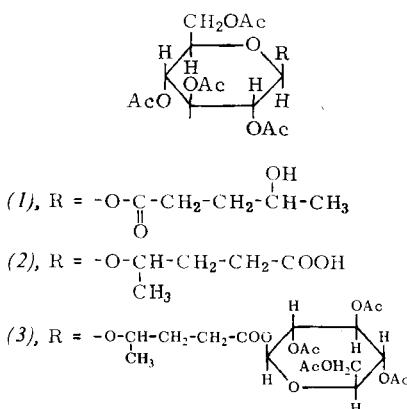


Neue Methode zur Darstellung von Glykosiden^[1] []**

Von Günter Wulff, Gerhard Röhle und Wolfgang Krüger [*]

Herrn Professor R. Tschesche zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von α -Acetobromglucose mit dem Silbersalz der γ -Hydroxy-valeriansäure in Benzol erhielten wir neben der recht instabilen 1-Acylglucose (1) die Glucosyloxysäure (2) und die 1-(Glucosyloxyacetyl)glucose (3).

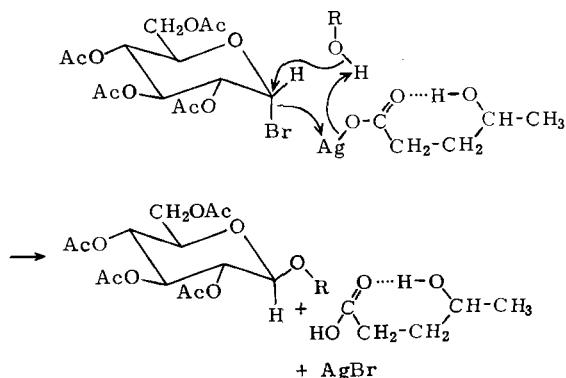


Andere γ - und δ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalze ergaben analoge Reaktionsprodukte. Auch α -, β - und ϵ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalze lieferten entsprechende Produkte, wobei aber die 1-Acylglucosen erheblich stabiler waren.

Bei dieser Reaktion findet also in erheblichem Umfange eine Glucosylierung der alkoholischen OH-Gruppe der Hydroxy-carbonsäure statt. Es lag daher nahe zu prüfen, ob zugesetzte Alkohole ebenfalls glucosyliert werden können. Dabei wurde gefunden, daß Alkohole in Gegenwart von α -, β - und γ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalzen sowie auch von 1,3- und 1,4-Dicarbonsäure-silbersalzen mit Acetobromglucose in Diäthyläther in guten Ausbeuten zu 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -D-glucosiden reagieren.

Als besonders günstig erwies sich das Ag- γ -hydroxy-valeriat. So erhielten wir z. B. in 58-proz. Ausbeute das β -D-Glucosid von Cholesterin und in 65-proz. Ausbeute das Glucosid von Tigogenin (Ausbeute beim Cholesterin nach *Königs-Knorr* nur 33%^[2] oder 43^[3] und nach *Kochetkov*^[4] 45% bzw. beim Tigogenin nach *Königs-Knorr* 45–50%).

Die neue Methode ist außerordentlich einfach und schonend, da lediglich der Alkohol, das leicht zugängliche Silbersalz und z.B. α -Acetobromglucose in trockenem Diäthyläther 30 min bei Raumtemperatur oder 4 Std. bei -10°C gerührt werden müssen und bei der Reaktion kein Wasser entsteht, das entfernt werden müßte. So liefert Cholest-4-enol mit den üblichen Methoden fast nur Cholesta-3,5-dien, während wir in 36-proz. Ausbeute das Glucosid erhielten. Die Reaktion ist offenbar auf verschiedenartige Alkohole^[5] anwendbar.



Andere *cis*-Halogenosen, z. B. α -Acetobrom-D-galaktose und β -Acetobrom-D-arabinose, reagieren analog.

Die Reaktion zeigt eine hohe Lösungsmittelspezifität; in Diäthyläther verläuft sie am besten. Untersuchungen der Anionenabhängigkeit, der Reaktionsprodukte und der Kinetik stehen mit einem trimolekularen Synchronmechanismus im Einklang.

Dabei tritt diese Reaktion nur an festen Silbersalzen bifunktionaler Anionen besonderer Anordnung in erheblichem Maße ein. Dazu gehören die Anionen der α -, β - und γ -Hydroxy-carbonsäuren sowie bestimmter Dicarbonsäuren, bei denen durch eine geeignete Nachbargruppenbeziehung die 1-Acyl-glykosebildung zugunsten der über einen trimolekularen Übergangszustand verlaufenden Glykosidbildung eingeschränkt ist. Ähnlich dürfte auch die Königs-Knorr-Synthese in Gegenwart von Ag_2CO_3 verlaufen.

Eingegangen am 26. Februar 1970 [Z 173]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. G. Röhle und
 Dipl.-Chem. W. Krüger
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Universität
 53 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168

[**] Untersuchungen zur Glykosidsynthese, 1. Mitteilung. — Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Auszüge aus der Habilitationsschrift *G. Wulff*, Universität Bonn, 1970.

[2] *H. Lettré u. A. Hagedorn*, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 242, 210 (1936).

[3] C. Meystre u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 27, 231 (1944).
 [4] N. K. Kochetkov, A. I. Khorlin u. A. F. Bochkov, Tetra-

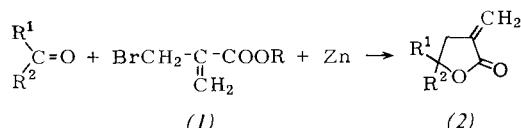
[5] Wie uns Herr Prof. B. Helferich, Bonn, nach Abschluß unserer Untersuchungen mitteilte, hat er in Gegenwart von Dicarbonsäure-silbersalzen aus α -Acetobromglucose und Äthanol das entsprechende Äthyl- β -D-glucosid erhalten (bisher unveröffentlicht).

Einfache Synthese von α -Methylen- γ -lactonen

Von *Elisabeth Öhler, Klaus Reininger und Ulrich Schmidt* [*]

Herrn Professor O. Hromátká zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Zusammenhang mit Syntheseversuchen in der Lysergsäurereihe fanden wir einen einfachen Weg zu den bisher nur schwer zugänglichen α -Methylen- γ -lactonen^[1]. α -Brommethyl-acrylsäureester (1)^[2] bilden in Tetrahydrofuran leicht Organozinkverbindungen, die mit Aldehyden und Ketonen in sehr guter Ausbeute zu den Methylen-lactonen



R ¹	R ²	Ausb. (%) [a]	Fp (°C)	Kp (°C/Torr) [b]
	—(CH ₂) ₄ —	66		70/0.3
	—o-C ₆ H ₄ —(CH ₂) ₃ —	75	53—55	105—110/0.001
CH ₃	CH ₃	42		100—110/18
C ₆ H ₅	CH ₃	78		80—90/0.001
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	100	105—107	
C ₆ H ₅	H	100	49—54 [c]	80/0.01
i-C ₃ H ₇	H	76		120/13
C ₆ H ₅ —CH=CH ₂	CH ₃	92		130/0.001

[a] Bezogen auf Carbonylverbindung. [b] Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation. [c] In [1b] als Öl beschrieben.