

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, DIETER GEISSEL,  
PETER GROSS, ULRICH HUTTEN und HERMANN OTT

Oligosaccharidsynthesen, III<sup>1)</sup>

Synthesen  $\alpha$ - und  $\beta$ -konfigurierter Disaccharide

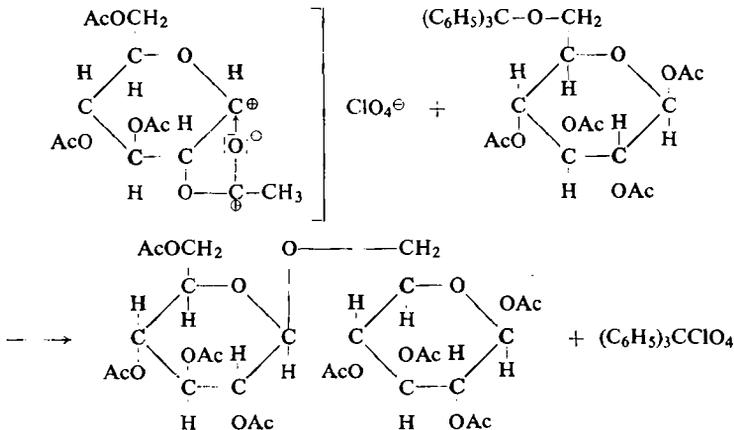
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 5. Juni 1962)

Die Umsetzungen von Tritylzuckern mit Acylhalogen-glucosen und -galactosen  
in Gegenwart von Silberperchlorat führen zu  $\beta$ -verknüpften, mit  $\alpha$ -Aceto-chlor-  
mannose zu  $\alpha$ -verknüpften Disacchariden.

In den vorhergehenden Mitteilungen<sup>1,2)</sup> haben wir eine allgemein anwendbare Synthese von Oligosacchariden beschrieben, die auf der Umsetzung von Tritylzuckern mit Halogenosen beruht. Wir haben gefunden, daß die Umsetzung von 6-Tritylzuckern mit einem Acylhalogenzucker in Gegenwart von Silberperchlorat stets zu  $\beta$ -glykosidisch verknüpften Disacchariden führt und somit struktureinheitlich verläuft.

Alle bisher durchgeführten Versuche lassen sich in der Weise deuten, daß zunächst aus dem Acylhalogenzucker unter dem Einfluß des Silberperchlorats ein Glykosylperchlorat entsteht. Die positive Ladung am C-1 des Glykosylkations tritt dann in Wechselwirkung mit der Acylgruppe am C-2. Dadurch ist der Angriff eines nucleophilen Reaktionspartners von der *cis*-Seite her blockiert, er erfolgt nunmehr von der *trans*-Seite her, was eine  $\beta$ -glykosidische Verknüpfung der beiden Reaktionspartner zur Folge hat.



<sup>1)</sup> II. Mittel.: H. BREDERECK, A. WAGNER, H. KUHN und H. OTT, Chem. Ber. 93, 1201 [1960].

<sup>2)</sup> H. BREDERECK, A. WAGNER, G. FABER, H. OTT und J. RAUTHER, Chem. Ber. 92, 1135 [1959].

Übersicht über die bei der Umsetzung von acylierten Tritylzuckern mit  $\alpha$ -Acylbromglucose bzw. -galaktose erhaltenen  $\beta$ -verknüpften Disaccharide

Tritylzucker	Glykosylkomponente	Disaccharid	Drehwert	
			gef.	ber.
6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose	$\alpha$ -Acetobromgalaktose	6-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose	-0.5° Lit. <sup>4)</sup> = 0°	
Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Acetobromgalaktose	Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid	+ 69°	+ 65°
Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Benzobromglucose	Methyl-heptabenzoyl- $\alpha$ -gentiobiosid	+ 55°	+ 42°
Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Benzobromglucose	Methyl-heptabenzoyl- $\beta$ -gentiobiosid	+ 8.3° Lit. <sup>3)</sup> - 2°	+ 28°
Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Benzobromglucose	Methyl-6-[tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid	+ 9.1°	+ 14°
Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Acetobromglucose	Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid	+ 23°	+ 25°
Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Acetobromglucose	Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid	- 10°	- 6.7°
Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid	$\alpha$ -Acetobromglucose	Methyl-heptaacetyl- $\beta$ -gentiobiosid	- 18.2°	- 23°
Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid	$\alpha$ -Acetobromglucose	Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid	- 15.1°	- 18°

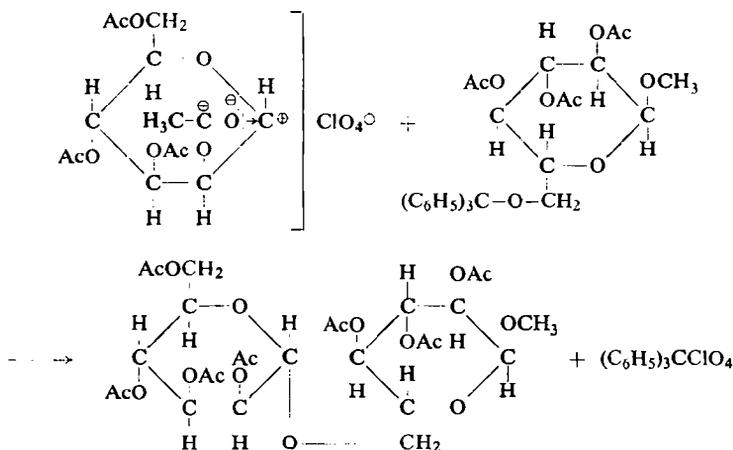
<sup>3)</sup> G. ZEMPLÉN und Z. BRUCKNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1852 [1931].

Aus  $\alpha$ -Acetobromgalaktose und der molaren Menge 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose erhielten wir in 74-proz. Ausbeute die bereits bekannte 6-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>4)</sup>, mit Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid in 65-proz. Ausbeute das noch nicht bekannte Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (Tab.).

Aus  $\alpha$ -Acetobrom- bzw.  $\alpha$ -Benzobromglucose und verschiedenen Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ - bzw. - $\beta$ -D-glucopyranosiden gewannen wir die entsprechenden  $\beta$ -verknüpften acylierten Methyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -gentiobioside, aus  $\alpha$ -Acetobromglucose und Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid das Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid (Tab.).

Die Struktur der so erhaltenen gemischt acylierten (acetylierten und benzoilyerten) Methyl-gentiobioside bewiesen wir durch Entacylieren und anschließendes Benzoilyieren zu den entsprechenden Methyl-heptabenzoyl-gentiobiosiden.

Verseift man z. B. das Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid nach der Methode von G. ZEMPLÉN und E. PACSU<sup>5)</sup> und acyliert danach mit Benzoylchlorid in Pyridin, so erhält man das gut kristallisierende Methyl-heptabenzoyl- $\alpha$ -gentiobiosid. Die gleiche Verbindung erhält man auf dieselbe Weise aus Methyl-heptaacetyl- $\alpha$ -gentiobiosid<sup>1)</sup> und aus dem noch nicht kristallin erhaltenen Methyl-6-[tetrabenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>1)</sup>. Die Drehwerte der erhaltenen Disaccharide stimmen im allgemeinen gut mit den für eine  $\beta$ -glykosidisch verknüpfte Verbindung berechneten Werten<sup>6)</sup> überein. (Über die zur Berechnung verwendeten Verbindungen s. Beschreibung der Versuche.) Unterschiede zeigen sich lediglich bei den voll- und teilweise benzoilyerten Verbindungen, was möglicherweise auf die stärkere Vicinalwirkung der Benzoylgruppen, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird, zurückzuführen ist.



<sup>4)</sup> B. HELFERICH und H. RAUCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2655 [1926].

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1613 [1929].

<sup>6)</sup> C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **31**, 66 [1909].

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Acetochlormannose (Tetraacetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosylchlorid) mit Methyl-6-trityl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid wird eine kristalline Verbindung isoliert, deren analytische Daten auf das Vorliegen eines Disaccharids und deren Drehwert  $[\alpha]_D$ :  $+111^\circ$  auf eine  $\alpha$ -mannosidische Verknüpfung hinweisen. Der unter Verwendung der Molekularrotation von Methyl-tetraacetyl- $\alpha$ -mannopyranosid<sup>7)</sup> und Methyl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>8)</sup> berechnete Drehwert (s. Beschreibung der Versuche) für die  $\alpha$ -mannosidisch verknüpfte Verbindung beträgt  $[\alpha]_D$ :  $+100^\circ$ . Demnach liegt das Methyl-6-[tetraacetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid vor.

Das Ergebnis dieser Umsetzung kann als Beweis des von uns angenommenen Reaktionsmechanismus angesehen werden. Durch die Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung am C-1 des Glykosylkations und der Acetylgruppe am C-2 ist wiederum der Angriff des nucleophilen Reaktionspartners von der gleichen Seite her blockiert, was zur Bildung eines  $\alpha$ -mannosidisch verknüpften Disaccharids führt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Allgemeine Arbeitsweisen

*Umsetzung eines Tritylzuckers mit einem Acylhalogenzucker:* analog l. c.<sup>1)</sup>. Das Lösungsmittel wird i. Vak. (Rotationsverdampfer) abdestilliert, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

*Verseifen nach l. c.<sup>5)</sup>:* Die Verbindung wird in absol. Methanol gelöst, mit  $n_{10}$  Natrium-methylat in Methanol versetzt, 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand gut getrocknet.

*Benzoylieren:* Der nach Verseifen erhaltene Rückstand wird in trockenem Pyridin gelöst, mit überschüss. Benzoylchlorid und etwas trockenem Chloroform unter Kühlen versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Unter Kühlen gibt man kleine Portionen Eiswasser hinzu, gießt in einen Scheidetrichter, gibt insgesamt 300 ccm Eiswasser zu und extrahiert viermal mit insgesamt 100–200 ccm Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden fünfmal mit je 200 ccm Eiswasser, dreimal mit 5-proz. kalter Kaliumhydrogencarbonatlösung, zweimal mit je 200 ccm Wasser gewaschen und über Natriumsulfat 2 Stdn. getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad ( $40^\circ$ ) i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) abdestilliert, der sirupöse Rückstand in 10 ccm Aceton unter Erwärmen und Aktivkohlezusatz aufgenommen, filtriert, mit 50 ccm Äthanol versetzt und in der Kälte stehengelassen.

*6-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose:* Aus 8.28 g (0.04 Mol) Silberperchlorat, 70 ccm absol. Nitromethan, 5 g Calciumsulfat (Drierite), 23.6 g (0.04 Mol) 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>9)</sup> und 16.4 g (0.04 Mol)  $\alpha$ -Acetobromgalaktose<sup>10)</sup>. Ausb. 20.1 g (74% d. Th.), Schmp.  $157^\circ$ , nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp.  $165^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.5^\circ$  (Chloroform,  $c = 1.3$ ) (Lit.<sup>4)</sup>: Schmp.  $166^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $\pm 0^\circ$ ).

7) TH. L. HARRIS, E. L. HIRST und CH. E. WOOD, J. chem. Soc. [London] 1932, 2108.

8) B. HELFERICH, H. BREDERECK und A. SCHNEIDMÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 458, 111 [1927].

9) B. HELFERICH, L. MOOG und A. JÜNGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 872 [1925].

10) M. BÁRCZAI-MARTOS und F. KOROSY, Nature [London] 165, 369 [1950]; C. A. 44, 6393 [1950].

*Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*: Aus 2.07 g (0.01 Mol) Silberperchlorat, 25 ccm absol. Nitromethan, 3 g Drierite, 5.62 g (0.01 Mol) *Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>11)</sup> und 4.11 g (0.01 Mol)  *$\alpha$ -Acetobromgalaktose*<sup>10)</sup>. Ausb. 4.3 g (65% d. Th.), aus Methanol lange, dünne Nadeln, Schmp. 95°, nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 99°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +69° (Chloroform,  $c = 1.2$ ), ber.  $[\alpha]_D$ : +65° unter Verwendung der Molekularrotation von Methyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid<sup>12)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : -14.0° und Methyl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>9)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +148.8°.

$C_{27}H_{38}O_{18}$  (650.6) Ber. C 49.84 H 5.89 Ac 46.31

Gef. C 49.91 H 5.77 Ac 46.00, 46.53

Nach längerem Erhitzen in der Trockenpistole auf 100° erhält man eine bei 137° schmelzende Modifikation, die nach Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther wieder die bei 99° schmelzende Modifikation ergibt.

*Methyl-heptabenzoyl- $\alpha$ -gentiobiosid*: a) Aus 1.03 g (0.005 Mol) Silberperchlorat, 35 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.74 g (0.005 Mol) *Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>13)</sup> (Schmp. 173 - 174°, Lit.<sup>13)</sup>: Schmp. 171°) und 3.29 g (0.005 Mol)  *$\alpha$ -Benzobromglucose*<sup>14)</sup>. Der Sirup wird in 20 ccm Aceton unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, filtriert und das Filtrat auf 5 · 10 ccm eingengt. Unter Erwärmen gibt man 100 ccm Äther zu, läßt langsam abkühlen, danach 1 Tag im Kühlschrank stehen und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Ausb. 3.2 g (59% d. Th.), Schmp. 189 - 191°, nach Umkristallisieren aus 5 ccm Aceton unter Zusatz von 100 ccm Äthanol Ausb. 2.9 g (53% d. Th.), Schmp. 192 - 193°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +55° (Chloroform,  $c = 2$ ), ber.  $[\alpha]_D$ : +42° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2.3.4-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>15)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : +54.8° und Methyl-tetrazobenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>16)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +29.1°.

$C_{62}H_{52}O_{18}$  (1085.1) Ber. C 68.62 H 4.83 OCH<sub>3</sub> 2.86 Gef. C 68.75 H 4.87 OCH<sub>3</sub> 2.92

b) 0.2 g *Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (s. u.) werden in 10 ccm absol. Methanol gelöst und mit 1 ccm  $n_{10}$  Natriummethylat nach l. c.<sup>5)</sup> verseift. Der Rückstand wird in 20 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 5 ccm *Benzoylchlorid*, wie oben beschrieben, benzoyliert. Nach 3stdg. Stehenlassen der aceton-äthanol. Lösung des sirupösen Rückstandes bei 0° (Eisbad) werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.19 g (73% d. Th.), Schmp. 191 - 192°, nach Umkristallisieren aus 5 ccm Aceton unter Zusatz von 50 ccm Äthanol Ausb. 0.15 g (58% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 192 - 193°.

c) 0.25 g *Methyl-heptaacetyl- $\alpha$ -gentiobiosid*<sup>11)</sup> werden in 10 ccm absol. Methanol gelöst, mit 1 ccm  $n_{10}$  Natriummethylat nach l. c.<sup>5)</sup> verseift und der erhaltene Rückstand in 20 ccm trockenem Pyridin mit 5 ccm *Benzoylchlorid*, wie oben beschrieben, behandelt. Nach 1 tägigem Stehenlassen der aceton-äthanol. Lösung des sirupösen Rückstandes im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.27 g (65% d. Th.), Schmp. 190 - 191°, nach Umkristallisieren aus 6 ccm Aceton unter Zusatz von 25 ccm Äthanol Ausb. 0.25 g (60% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 192 - 193°.

d) Wie bei c) erhält man aus 1.0 g *Methyl-6-[tetrazobenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>11)</sup> in 10 ccm absol. Methanol, 2 ccm  $n_{10}$  Natriummethylat, 25 ccm Pyridin

<sup>11)</sup> B. HELFERICH, W. KLEIN und W. SCHÄFER, Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 79 [1926].

<sup>12)</sup> J. K. DALE und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2534 [1930].

<sup>13)</sup> B. HELFERICH und J. BECKER, Liebigs Ann. Chem. **440**, 1 [1924].

<sup>14)</sup> K. MAURER und R. BÖHME, Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 1399 [1936].

<sup>15)</sup> D. J. BELL, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1177.

<sup>16)</sup> R. K. NESS, H. G. FLETCHER JR. und C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2200 [1950].

und 6 ccm *Benzoylchlorid* 0.95 g (78% d. Th.), Schmp. 185–190°; nach Umkristallisieren aus 5 ccm Aceton unter Zusatz von 50 ccm Äthanol Ausb. 0.8 g (66% d.Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 192–193°.

*Methyl-heptabenzoyl-β-gentiobiosid*: a) Aus 1.04 g (0.005 Mol) Silberperchlorat, 20 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.74 g (0.005 Mol) *Methyl-6-trityl-tribenzoyl-β-D-glucopyranosid*<sup>17)</sup> (Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert, 30 Stdn. im Vakuumtrockenschrank bei 80° getrocknet,  $[\alpha]_D^{20}$ : +16.6° (Chloroform,  $c = 2$ ) und 3.3 g (0.005 Mol) *α-Benzobromglucose*<sup>14)</sup>. Der Sirup wird in 25 ccm Aceton unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen und filtriert. Zu dem Filtrat gibt man unter Erwärmen 75 ccm Äthanol, läßt 2 Stdn. bei Raumtemperatur, dann 2 Stdn. im Kühlschrank stehen und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Ausb. 3.4 g (63% d. Th.), Schmp. 205–206°, nach Umkristallisieren aus 20 ccm Aceton unter Zusatz von 100 ccm Äthanol Ausb. 2.8 g (52% d. Th.). Schmp. 211°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +8.3° (Chloroform,  $c = 2$ ), Lit.<sup>3)</sup>: Schmp. 203°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +2° (Chloroform), ber.  $[\alpha]_D$ : +28° unter Verwendung der Drehwerte von *Methyl-6-trityl-2.3.4-tribenzoyl-β-D-glucopyranosid*  $[\alpha]_D^{20}$ : +16.6° und *Methyl-tetrabenzoyl-β-D-glucopyranosid*<sup>16)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +29.1°.

$C_{62}H_{52}O_{18}$  (1085.1) Ber. C 68.62 H 4.83 OCH<sub>3</sub> 2.86 Gef. C 68.26 H 4.88 OCH<sub>3</sub> 2.87

b) 0.4 g *Methyl-6-[tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl]-tribenzoyl-β-D-glucopyranosid* (s. u.) werden in 30 ccm absol. Methanol mit 5 ccm  $n_{13}$  Natriummethylat nach l. c.<sup>5)</sup> verseift und der erhaltene Rückstand in 15 ccm trockenem Pyridin mit 5 ccm *Benzoylchlorid* wie oben beschrieben benzoiliert. Ausb. 0.45 g (87% d. Th.), Schmp. 209°, nach Umkristallisieren aus 5 ccm Aceton unter Zusatz von 60 ccm Äthanol Ausb. 0.4 g (78% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 211°.

c) Analog b) aus 0.8 g *Methyl-6-[tetrabenzoyl-β-D-glucopyranosyl]-triacetyl-β-D-glucopyranosid* (s. u.) in 40 ccm absol. Methanol, 5 ccm  $n_{10}$  Natriummethylat, 15 ccm trockenem Pyridin und 5 ccm *Benzoylchlorid*. Ausb. 0.65 g (67% d. Th.), Schmp. 206–207°, nach Umkristallisieren aus 10 ccm Aceton unter Zusatz von 50 ccm Äthanol Ausb. 0.5 g (52% d.Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 211°.

*Methyl-6-[tetrabenzoyl-β-D-glucopyranosyl]-triacetyl-β-D-glucopyranosid*: Aus 1.04 g (0.005 Mol) Silberperchlorat, 20 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 2.81 g (0.005 Mol) *Methyl-6-trityl-triacetyl-β-D-glucopyranosid*<sup>18)</sup> (zweimal aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 106°, nach 30stdg. Trocknen i. Vak. bei 95° Schmp. 124°, Lit.<sup>18)</sup>: 126°) und 3.29 g (0.005 Mol) *α-Benzobromglucose*<sup>14)</sup>. Der Sirup wird in 50 ccm Äthanol unter Erwärmen und Aktivkohlezusatz aufgenommen und filtriert. Nach Stehenlassen im Kühlschrank wird das gallertartige Rohprodukt abfiltriert. Ausb. 2.9 g (64% d. Th.), Schmp. 85–89°. Nach Umlösen in 40 ccm Diäthyläther und 4wöchigem Stehenlassen im Kühlschrank erfolgt Kristallisation. Ausb. 1.1 g (24% d. Th.), Schmp. 166°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +9.1° (Chloroform,  $c = 2$ ), ber.  $[\alpha]_D$ : +14° unter Verwendung der Drehwerte von *Methyl-2.3.4-triacetyl-β-D-glucopyranosid*<sup>19)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : -13.6° und *Methyl-tetrabenzoyl-β-D-glucopyranosid*<sup>16)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +29.1°.

$C_{47}H_{46}O_{18}$  (898.8) Ber. C 62.79 H 5.15 OCH<sub>3</sub> 3.45 Gef. C 62.26 H 5.14 OCH<sub>3</sub> 3.33

Aus dem Filtrat können nach Einengen auf 15 ccm, Zugeben von 20 ccm Petroläther (40–60°) und 1wöchigem Stehenlassen im Kühlschrank weitere 1.1 g (24% d. Th.) vom Schmp. 164° isoliert werden.

*Methyl-6-[tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl]-tribenzoyl-α-D-glucopyranosid*: Aus 0.52 g (0.0025 Mol) Silberperchlorat, 20 ccm absol. Nitromethan, 1.0 g Drierite, 1.87 g (0.0025 Mol) *Me-*

17) K. JOSEPHSON, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 313 [1929].

18) B. HELFERICH und A. SCHNEIDMÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 2002 [1927].

19) G. ZEMPLÉN und Z. CSÜRÖS, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 993 [1929].

*thyl-6-trityl-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>13)</sup> und 1.03 g (0.0025 Mol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose*<sup>10)</sup>. Der Sirup wird in einer Mischung von 5 ccm Aceton und 60 ccm Äthanol unter Erwärmen und Aktivkohlezusatz aufgenommen und filtriert; nach 2-tägigem Stehenlassen im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 1.2 g (57% d. Th.), Schmp. 150–152°, nach Umkristallisieren aus 10 ccm Aceton unter Zusatz von 75 ccm Äthanol Ausb. 1.0 g (47% d. Th.), Schmp. 174–175°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +23° (Chloroform,  $c = 2$ ) (Lit.<sup>13)</sup>: Schmp. 152°, ber.  $[\alpha]_D$ : +25°, unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2.3.4-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>15)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : +54.8° und von Methyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : –18.7°.

*Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid*: Aus 1.04 g (0.005 Mol) Silberperchlorat, 20 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.74 g (0.005 Mol) *Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid*<sup>17)</sup> und 2.06 g (0.005 Mol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose*<sup>10)</sup>. Der Sirup wird unter Erwärmen in 20 ccm Äthanol unter Aktivkohlezusatz aufgenommen und filtriert. Nach 1-tägigem Stehenlassen im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 2.4 g (57% d. Th.), Schmp. 150°, nach Umkristallisieren aus 50 ccm Äthanol Ausb. 2.1 g (50% d. Th.), Schmp. 172°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –10° (Chloroform,  $c = 2$ ), ber.  $[\alpha]_D^{20}$ : +6.7°, unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-6-trityl-2.3.4-tribenzoyl- $\beta$ -D-glucopyranosid  $[\alpha]_D$ : –16.6° und von Methyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : –18.7°.

C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>O<sub>18</sub> (836.8) Ber. C 60.28 H 5.30 OCH<sub>3</sub> 3.71 Gef. C 60.51 H 5.60 OCH<sub>3</sub> 3.85

*Methyl-heptaacetyl- $\beta$ -gentiobiosid*: Aus 1.04 g (0.005 Mol) Silberperchlorat, 20 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 2.81 g (0.005 Mol) *Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid*<sup>18)</sup> und 2.06 g (0.005 Mol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose*<sup>10)</sup>. Der Sirup wird in 30 ccm Methanol unter Erwärmen und Aktivkohlezusatz aufgenommen und filtriert. Nach 2-tägigem Stehenlassen im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, Ausb. 2.1 g (65% d. Th.), Schmp. 78–79°, nach Umkristallisieren aus 20 ccm Methanol Ausb. 1.9 g (58% d. Th.), Schmp. 84–85°. Bei weiterem Erhitzen erfolgt bei 100–120° Erstarren und bei 154–155° endgültiges Schmelzen. Nach je 2 stdg. Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 70°, danach 100° und schließlich 120° schmilzt die Verbindung sofort bei 154–155°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –18.2° (Chloroform,  $c = 2$ ), Lit.<sup>20)</sup>: Schmp. 81–83° und 150–151°,  $[\alpha]_D^{25}$ : –23.7° (Chloroform). Ber.  $[\alpha]_D$ : –23°, unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2.3.4-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>19)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : –13.6° und von Methyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : –18.7°.

*Methyl-6-[tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid*: Aus 1.04 g (0.005 Mol) Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 2 g Drierite, 2.81 g *Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid*<sup>21)</sup> (aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 139–140°, Lit.<sup>21)</sup>: Schmp. 138°) und 2.06 g (0.005 Mol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose*<sup>10)</sup>. Der Sirup wird in 40 ccm Äthanol unter Erwärmen und Aktivkohlezusatz aufgenommen und filtriert. Nach 1-wöchigem Stehenlassen im Kühlschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, Ausb. 1.1 g (34% d. Th.), Schmp. 115°, nach Umkristallisieren aus 25 ccm Äthanol Ausb. 0.8 g (25% d. Th.), Schmp. 122°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –15.1° (Chloroform,  $c = 2$ ), ber.  $[\alpha]_D$ : –18°, unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid<sup>12)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : –14.0° und von Methyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : –18.7°.

C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>18</sub> (650.6) Ber. C 49.84 H 5.89 OCH<sub>3</sub> 4.77 Gef. C 49.54 H 5.79 OCH<sub>3</sub> 4.38

*Methyl-6-[tetraacetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*: Aus 2.07 g (0.01 Mol) Silberperchlorat, 20 ccm absol. Nitromethan, 2 g Drierite, 5.63 g (0.01 Mol) *Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>11)</sup> (eingesetzt wurde die bei 146° schmelzende Modifika-

20) B. HELFERICH und H. MASAMUNE, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1257 [1931].

21) A. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1820 [1931].

tion<sup>22)</sup> und 3.67 g (0.01 Mol)  $\alpha$ -Acetochlormannose<sup>23)</sup>. Nach Absaugen von Silberchlorid und Tritylperchlorat wird 2mal mit insgesamt 5 ccm Nitromethan gewaschen, die vereinigten Filtrate werden 1mal mit 25 ccm bei 0° gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und – ohne die Phasen zu trennen – vom ausgeschiedenen Tritylcarbinol abgesaugt. Nach Abtrennen der Nitromethan-Phase wird die wäßrige Schicht mit 25 ccm Chloroform extrahiert, der Chloroform-Extrakt zusammen mit der Nitromethan-Lösung über Natriumsulfat getrocknet, und die Lösungsmittel werden am Rotationsverdampfer i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) abdestilliert. Der sirupöse Rückstand wird in 35 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 30 ccm Acetanhydrid versetzt, über Nacht stehengelassen, mit 50 ccm Chloroform versetzt und in 200 ccm Eiswasser eingerührt. Nach 2 stdg. Rühren wird die Chloroform-Schicht in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wäßr. Phase zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroform-Lösungen werden mit demselben Volumen verd. Kaliumhydrogensulfatlösung, danach mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms am Rotationsverdampfer i. Vak. bleiben 7.7 g sirupöser Rückstand, der, in wenig Benzol gelöst, an einer Silicagelsäule chromatographiert wird. Die Säule (4.5 cm  $\varnothing$ ) wird 33 cm hoch mit Silicagel (<0.08 mm) /Kieselgur im Verhältnis 3:1 mit Benzol eingeschlämmt, danach der in Benzol gelöste Sirup aufgegeben, mit Benzol nachgewaschen und 1 cm hoch mit Silicagel/Kieselgur – in Benzol aufgeschlämmt – aufgefüllt. Als Eluens wird Benzol mit 5% Aceton aufgegeben, nach Fraktionieren mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 23 Tropfen/Min. (= 7.5 ccm/10 Min.) in Mengen von 20 ccm erhält man in der 76.–180. Fraktion das Disaccharid. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Disaccharidfraktionen i. Vak. verbleiben 3.6 g Sirup, aus dem nach Lösen in Methanol 1.6 g (25% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 136° isoliert werden können. Nach Abdestillieren des Methanols aus der Mutterlauge i. Vak. und Aufnehmen des Rückstandes in Butanol kristallisieren weitere 1.8 g (28% d. Th.) vom Schmp. 137°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +116° (Methanol,  $c = 1$ ),  $[\alpha]_D^{25}$ : +111° (Chloroform,  $c = 1.2$ ), berechnet  $[\alpha]_D$ : +100°, unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-tetraacetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{25}$ : +49.2° und von Methyl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>8)</sup>  $[\alpha]_D^{20-5}$ : +148.8°.

$C_{27}H_{38}O_{18}$  (650.6) Ber. C 49.84 H 5.88  $CH_3CO$  46.31 Gef. C 49.47 H 5.48  $CH_3CO$  46.89

<sup>22)</sup> W. KORNICKER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1958.

<sup>23)</sup> E. PACSU, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1508 [1928].