

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, DIETER GEISSEL und HERMANN OTT

Oligosaccharidsynthesen, IV¹⁾

Synthesen α - und β -konfigurierter Disaccharide

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

(Eingegangen am 27. Juni 1962)

Bei der Umsetzung von Tritylzuckern mit 2-Trichloracetyl-triacetyl-gluco-
pyranosyl-chlorid in Gegenwart von Silberperchlorat erhält man trennbare Ge-
mische von α - und β -konfigurierten Disacchariden im Verhältnis 1:1.

Die bisher von uns durchgeführten Disaccharidsynthesen¹⁻³⁾ — Umsetzung von
Tritylzuckern mit Acylhalogenzuckern in Gegenwart von Silberperchlorat — lassen
sich in der Weise deuten, daß zunächst aus dem Acylhalogenzucker unter dem Ein-
fluß des Silberperchlorats ein Glykosylperchlorat entsteht. Die positive Ladung an
C-1 des Glykosylkations tritt dann in Wechselwirkung mit der Acylgruppe an C-2
unter Ausbildung einer Art Acetalstruktur an C-1 (zur Formulierung s. III. Mit-
teilung¹⁾). Die Stellung der Acylgruppe an C-2 bestimmt somit die Konfiguration des
entstehenden Disaccharids.

Führt man nun diese Umsetzung mit einem Acylhalogenzucker durch, dessen Sub-
stituent am C-2-Atom nicht zur Ausbildung einer solchen Acetalstruktur befähigt
ist, so ist ein Gemisch α - und β -glykosidisch verknüpfter Verbindungen zu erwarten.
So erhielten R. U. LEMIEUX und G. HUBER⁴⁾ bei der Umsetzung von 3.4.6-Triacetyl-
 β -D-gluco-pyranosyl-chlorid (mit einer OH-Gruppe an C-2) mit Silberacetat in Essig-
säure ein Gemisch von α - und β -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-gluco-pyranosen.

Ein ähnliches Ergebnis müßte eine Trichloracetylgruppe am C-2 zeigen. Wir
setzten daher zahlreiche Tritylzucker mit 2-Trichloracetyl-triacetyl-gluco-pyranosyl-
chlorid um. Dabei erhielten wir kristalline β -verknüpfte Disaccharide neben solchen
mit α -Konfiguration, die mit Ausnahme des 6-[2-Trichloracetyl- α -D-gluco-pyranosyl]-
 β -D-mannopyranose-heptaacetats jedoch nur als Sirup isoliert werden konnten. Es
ist bekannt, daß α -konfigurierte Oligosaccharide schwer kristallisieren bzw. nur
amorph vorliegen.

Zum Konstitutionsbeweis wurden die erhaltenen Verbindungen nach der Methode
von G. ZEMPLÉN⁵⁾ entacyliert und anschließend wiederum acetyliert bzw. benzoiliert.
Aus den dabei entstandenen Disacchariden konnte auf die Konfiguration der bei der
Synthese erhaltenen Disaccharide geschlossen werden.

¹⁾ III. Mitteil.: H. BREDERECK, A. WAGNER, D. GEISSEL, P. GROSS, U. HUTTEN und H. OTT,
Chem. Ber. **95**, 3056 [1962], vorstehend.

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

³⁾ H. BREDERECK, A. WAGNER, H. KUHN und H. OTT, Chem. Ber. **93**, 1201 [1960].

⁴⁾ Canad. J. Chem. **31**, 1040 [1953]; C. A. **48**, 11351 [1954].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1254 [1926].

Übersicht über die bei der Umsetzung von Tritylzuckern mit
2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid erhaltenen Verbindungen

Tritylzucker	Disaccharid	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Drehwert gef. ber. [α] _D	nach Entacylieren u. Acylieren erh. Verbindung	
6-Trityl- tetraacetyl- β -D-glucopyranose	6-[2-Trichloracetyl- β -D-glucopyranosyl]- β -D-glucopyranose-heptaacetat +	201	22	+1.4°	--	Octaacetyl- β -gentiobiose
	Sirup	--	—	+79.4°	—	Octaacetyl- β -isomaltose (Sirup) nach Entacylieren als Osazon kristallin
6-Trityl- tetraacetyl- β -D-mannopyranose	6-[2-Trichloracetyl- β -D-glucopyranosyl]- β -D-mannopyranose-heptaacetat +	185	18	-7.2°	-8°	Octaacetyl- β -epi-gentiobiose
	6-[2-Trichloracetyl- α -D-glucopyranosyl]- β -D-mannopyranose-heptaacetat	168	17	+65°	+53°	Sirup
Methyl- 6-trityl- tribenzoyl- α -D-glucopyranosid	Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- α -D-glucopyranosid +	183—184	21	+28.5°	+33.5°	Methylhepta-benzoyl- α -gentiobiosid
	Sirup					Methylhepta-benzoyl- α -isomaltosid
Methyl- 6-trityl- triacetyl- α -D-glucopyranosid	Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-triacetyl- α -D-glucopyranosid +	153—154	24	+58.8°	+68°	Methylhepta-benzoyl- α -gentiobiosid
	Sirup					Methylhepta-benzoyl- α -isomaltosid

Fortsetzung der Übersicht

Tritylzucker	Disaccharid	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Drehwert gef. ber. [α] _D	nach Entacylieren u. Acylieren erh. Verbindung
Methyl- 6-trityl- triacetyl- β -D-glucopyranosid	Methyl-6- [2-trichlor- acetyl-tri- acetyl- β -D- glucopyranosyl]- triacetyl- β -D-glucopyranosid	188—189	21	-- 5.1° -- 3.2°	Methyl-hepta- benzoyl- β -gentio- biosid
	Sirup				Methyl-hepta- benzoyl- β - isomaltosid

Die Ausbeuten an α - und β -glucosidisch verknüpften Disacchariden sind etwa gleich, was auf die intermediäre Bildung eines Carbeniumions hinweist. Die Trichloracetylgruppe am C-2-Atom tritt, da infolge des induktiven Effektes der Cl-Atome die Polarisierung der Carbonylgruppe stark zurückgedrängt ist, in keine Wechselwirkung mit der positiven Ladung am C-1-Atom. Die glykosidische Verknüpfung kann daher sowohl von der *trans*- als auch von der *cis*-Seite her erfolgen, was zu α - und β -verknüpften Disacchariden führt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid mit 6-Trityl-tetraacetyl- β -D-glucopyranose: Aus 4.1 g Silberperchlorat — gelöst in der gerade ausreichenden Menge absol. Nitromethan unter leichtem Erwärmen —, 2 g CaSO₄ (Drierite), 11.8 g 6-Trityl-tetraacetyl- β -D-glucopyranose⁶⁾ und 9.4 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosylchlorid⁷⁾ nach l. c.³⁾ Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer i. Vak. wurde der sirupöse Rückstand in absol. Äther gelöst, einige Tage bei --10° aufbewahrt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Ausb. 3.4 g (22% d. Th.) 6-*2-Trichloracetyl- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranose-heptaacetat*, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 201°, [α]_D²⁰: --1.4° (Chlf.).

C₂₈H₃₅Cl₃O₁₉ (781.9) Ber. C 43.00 H 4.51 Cl 13.60 Gef. C 43.08 H 4.57 Cl 13.34

Nach Entacylieren und Acetylieren nach l. c.³⁾ blieb *Octaacetyl- β -gentiobiose*, Schmp. und Misch-Schmp. 194° (Lit.⁸⁾: Schmp. 195—196°). Aus der äther. Mutterlauge des Heptaacetats wurde der Äther abdestilliert; der sirupöse Rückstand wurde weder aus verschiedenen Alkoholen noch aus Äther/Chloroform/Petroläther-Gemischen kristallin erhalten. Ausb. 11 g Sirup, [α]_D: --79.4° (Chlf.). Nach fraktionierter Destillation bei 0.001 Torr wurden erhalten: 1. Frakt. bis 130°: geringe Mengen *Pentaacetyl- β -D-glucopyranose*, 2. Frakt. 155—170°: Sirup, aus dem nach Anreiben in Äthanol geringe Mengen krist. *Octaacetyl- β -gentiobiose* abgesaugt werden konnten. Nach Abdestillieren des Äthanols aus dem Filtrat blieb als Sirup *Octaacetyl- β -isomaltose* zurück, [α]_D²⁰: +92° (Chlf.) (Lit.⁹⁾: [α]_D²⁰: +98°,

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

7) P. BRIGL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **116**, 1 [1921].

8) Z. B.: D. D. REYNOLDS und W. L. EVANS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2559 [1938].

9) B. LINDBERG, Nature [London] **164**, 706 [1949]; C. A. **44**, 1913 [1950].

Chlf.), wovon 1 g mit 1.5 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Nach Erkalten wurde der gelbe Niederschlag (= β -Isomaltosazon) abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 158° (Lit.¹⁰⁾: 160°).

Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid mit 6-Trityl-tetraacetyl- β -D-mannopyranose: Aus 2.1 g Silberperchlorat, in der gerade ausreichenden Menge absol. Nitromethan gelöst, 2 g Drierite, 5.9 g 6-Trityl-tetraacetyl- β -D-mannopyranose¹¹⁾ und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid⁷⁾ nach l. c.³⁾. Das sirupöse Reaktionsprodukt wurde fraktioniert kristallisiert. Nach Aufnehmen in absol. Äthanol und Anreiben bei Raumtemperatur fiel ein krist. Niederschlag aus, der abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 1.4 g (18% d. Th.) 6-[2-Trichloracetyl- β -D-glucopyranosyl]- β -D-mannopyranose-heptaacetat, Schmp. 185°, $[\alpha]_D^{25}$: -7.2° (Chlf., $c = 1.2$); nach der Superpositionsregel von C. S. HUDSON¹²⁾ berechnet: $[\alpha]_D$: -8° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosid⁴⁾ $[\alpha]_D^{20}$: +8° und Pentaacetyl- β -D-mannopyranose¹³⁾ $[\alpha]_D^{20}$: -25°.

$C_{28}H_{35}Cl_3O_{19}$ (781.9) Ber. C 43.00 H 4.51 Cl 13.60 Gef. C 43.23 H 5.08 Cl 13.52

Nach Verseifen und Acetylieren nach l. c.³⁾ erhielt man Octaacetyl- β -epigentiobiose, Schmp. und Misch-Schmp. 132° (Lit.³⁾: 132°).

Aus der Mutterlauge des 6-[2-Trichloracetyl- β -D-glucopyranosyl]- β -D-mannopyranose-heptaacetats bildeten sich nach Stehenlassen im Kühlschrank und Anreiben erneut Kristalle, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 1.3 g (17.0% d. Th.) 6-[2-Trichloracetyl- α -D-glucopyranosyl]- β -D-mannopyranose-heptaacetat, Schmp. 168°, $[\alpha]_D$: +65° (Chlf., $c = 1.688$), ber. $[\alpha]_D$: +53° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- α -D-glucopyranosid $[\alpha]_D$: +110° (ber. aus 2-Trichloracetyl-tetraacetyl- α -D-glucopyranose⁴⁾ $[\alpha]_D$: +93°, 2-Trichloracetyl-tetraacetyl- β -D-glucopyranose⁴⁾ $[\alpha]_D$: +17.9° und Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosid⁴⁾ $[\alpha]_D$: +8°) und Pentaacetyl- β -D-mannopyranose¹³⁾ $[\alpha]_D^{20}$: -25°.

$C_{28}H_{35}Cl_3O_{19}$ (781.9) Ber. C 43.00 H 4.51 Cl 13.60 Gef. C 43.33 H 4.63 Cl 13.46

Nach Verseifen und Acetylieren nach l. c.³⁾ wurde ein Sirup erhalten.

Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid mit Methyl-6-trityl-tribenzoyl- α -D-glucopyranosid: Aus 2.07 g Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 7.48 g Methyl-6-trityl-tribenzoyl- α -D-glucopyranosid¹⁴⁾ und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosylchlorid⁷⁾ nach l. c.³⁾. Das sirupöse Reaktionsprodukt wurde in 25 ccm Äthanol unter Erwärmen und Aktivkohlezusatz aufgenommen, filtriert, das Filtrat 1 Woche im Kühlschrank aufbewahrt; die ausgefallenen Kristalle (2.8 g = 30% d. Th.) wurden abgesaugt (Schmp. 177°) und aus 80 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (21% d. Th.) Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- α -D-glucopyranosid, Schmp. 183—184°, $[\alpha]_D^{20}$: +28.5° (Chlf., $c = 2$), ber. $[\alpha]_D$: +33.5° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosid⁴⁾ $[\alpha]_D^{20}$: +8° und Methyl-2,3,4-tribenzoyl- α -D-glucopyranosid¹⁵⁾ $[\alpha]_D^{20}$: +54.8°.

$C_{42}H_{41}Cl_3O_{18}$ (940.1) Ber. C 53.65 H 4.40 Cl 11.32 OCH₃ 3.30
Gef. C 53.41 H 4.32 Cl 11.43 OCH₃ 3.35

¹⁰⁾ A. GEORG und A. PICTET, Helv. chim. Acta 9, 612 [1926].

¹¹⁾ D. D. REYNOLDS und W. L. EVANS, J. Amer. chem. Soc. 62, 66 [1940].

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 31, 66 [1909].

¹³⁾ C. S. HUDSON und J. K. DALE, J. Amer. chem. Soc. 37, 1280 [1915].

¹⁴⁾ B. HELFERICH und J. BECKER, Liebigs Ann. Chem. 440, 1 [1924].

¹⁵⁾ D. J. BELL, J. chem. Soc. [London] 1934, 1177.

Nach Entacylieren von 0.5 g nach l. c.³⁾ und Benzoylieren nach l. c.¹⁾ wurde der erhaltene Sirup in 10 ccm Aceton unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, abfiltriert und das Filtrat mit 50 ccm Äthanol versetzt. Der krist. Niederschlag wurde abgesaugt; Ausb. 0.4 g (69% d. Th.), Schmp. 187–188°, nach Umkristallisieren aus 3 ccm Aceton unter Zusatz von 15 ccm Äthanol Ausb. 0.3 g (52% d. Th.) *Methyl-heptabenzoyl- α -gentiobiosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 192–193° (Lit.¹⁾: 192–193°).

Aus der Mutterlauge des Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- α -D-glucopyranosids wurde das Äthanol i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) abgesaugt, der sirupöse Rückstand i. Wasserstrahlvak. gut getrocknet, in 80 ccm absol. Methanol gelöst, mit 25 ccm n_{10} Natriummethylat verseift (s. l. c.³⁾), der trockene Rückstand 2mal mit je 20 ccm dest. Wasser extrahiert, filtriert und das Wasser wieder entfernt, der Rückstand in 40 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 20 ccm *Benzoylchlorid* benzoyliert (s. l. c.¹⁾). Der erhaltene Sirup wurde in Äthanol unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, filtriert und 14 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die ausgefallenen gelbroten gefärbten Kristalle wurden abgesaugt (2.6 g = 24% d. Th., Schmp. 170°) und aus einer Lösung von 7 ccm Aceton und 60 ccm Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (21% d. Th.) *Methyl-heptabenzoyl- α -isomaltosid*, Schmp. 188–189°, $[\alpha]_D^{20}$: +108° (Chlf., $c = 2$), ber. $[\alpha]_D$: +73° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-tetrabenzoyl- α -D-glucopyranosid¹⁶⁾ $[\alpha]_D$: +84° und Methyl-2.3.4-tribenzoyl- α -D-glucopyranosid¹⁵⁾ $[\alpha]_D$: +54.8°.

$C_{62}H_{52}O_{18}$ (1085.0) Ber. C 68.62 H 4.83 OCH₃ 2.86 Gef. C 68.55 H 4.81 OCH₃ 2.94

Das Abweichen des gefundenen vom berechneten Drehwert kann auf die Vicinalwirkung der Benzoylgruppen zurückgeführt werden.

Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid mit Methyl-6-trityl-triacetyl- α -D-glucopyranosid: Aus 2.07 g Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 3.0 g Drierite, 5.62 g Methyl-6-trityl-triacetyl- α -D-glucopyranosid¹⁷⁾ und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid⁷⁾ nach l. c.³⁾. Das sirupöse Reaktionsprodukt wurde in 30 ccm Äthanol unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, filtriert, nach 2tägigem Stehenlassen des Filtrates wurden nach Animpfen die ausgefallenen Kristalle abgesaugt (2.0 g = 27% d. Th., Schmp. 151–152°) und aus 30 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (24% d. Th.) *Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-triacetyl- α -D-glucopyranosid*, Schmp. 153–154°, $[\alpha]_D^{20}$: +58.8° (Chlf., $c = 2$), ber. $[\alpha]_D$: +68° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosid⁴⁾ $[\alpha]_D^{20}$: +8° und Methyl-2.3.4-triacetyl- α -D-glucopyranosid¹⁸⁾ $[\alpha]_D^{20}$: +148.8°.

$C_{27}H_{35}Cl_3O_{18}$ (753.9) Ber. C 43.01 H 4.68 Cl 14.12 OCH₃ 4.12

Gef. C 42.94 H 4.76 Cl 14.16 OCH₃ 4.07

Nach Entacylieren von 0.5 g nach l. c.³⁾ und Benzoylieren nach l. c.¹⁾ 0.55 g (76% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 187–189°, nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von 5 ccm Aceton und 25 ccm Äthanol Ausb. 0.45 g (62% d. Th.) *Methyl-heptabenzoyl- α -gentiobiosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 192–193°, Lit.¹⁾: Schmp. 192–193°.

Aus der Mutterlauge des Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-triacetyl- α -D-glucopyranosids wurde das Lösungsmittel i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) abdestilliert, der sirupöse Rückstand i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) gut getrocknet, in 50 ccm absol. Methanol gelöst, mit 10 ccm n_{10} Natriummethylat verseift (s. l. c.³⁾), der trockene Rückstand

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

17) B. HELFERICH, W. KLEIN und W. SCHÄFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 79 [1926].

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

2 mal mit je 20 ccm dest. Wasser extrahiert, filtriert und das Wasser wieder entfernt, der Rückstand in 40 ccm trockenem Pyridin mit 10 ccm *Benzoylchlorid* und 5 ccm trockenem Chloroform umgesetzt (s. I. c. ¹⁾). Der erhaltene Rückstand wurde in 20 ccm Aceton unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf 5 ccm eingeeengt und mit 60 ccm Äthanol versetzt. Nach 2 tägigem Stehenlassen wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt (2.0 g = 18% d. Th., Schmp. 175–180°), aus 5 ccm Aceton unter Zusatz von 40 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (17% d. Th.) *Methyl-heptabenzoyl- α -isomaltosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 188–189°.

Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid mit Methyl-6-trityl-triacetyl- β -D-glucopyranosid: Aus 2.07 g Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 3.0 g Drierite, 5.62 g Methyl-6-trityl-triacetyl- β -D-glucopyranosid ¹⁹⁾ und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid ⁷⁾. Das sirupöse Reaktionsprodukt wurde in 40 ccm Äthanol unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, filtriert, nach 2 tägigem Stehenlassen des Filtrates im Kühlschrank wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt (1.8 g = 24% d. Th., Schmp. 188°) und aus 5 ccm Aceton unter Zusatz von 40 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (21% d. Th.) *Methyl-6-(2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl)-triacetyl- β -D-glucopyranosid*, Schmp. 188–189°, $[\alpha]_D^{20}$: -5.1° (Chlf., $c = 2$), berechnet $[\alpha]_D$: -3.2° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosid ⁴⁾ $[\alpha]_D^{20}$: $+8^\circ$ und Methyl-2.3.4-triacetyl- β -D-glucopyranosid ²⁰⁾ $[\alpha]_D^{19}$: -13.6° .

$C_{27}H_{35}Cl_3O_{18}$ (753.9) Ber. C 43.01 H 4.68 Cl 14.12 OCH₃ 4.12

Gef. C 43.32 H 4.48 Cl 14.52 OCH₃ 3.99, 4.29

Aus 0.5 g nach Entacylieren nach I. c. ³⁾ und Benzoylieren nach I. c. ¹⁾ Ausb. 0.45 g (62% d. Th.) *Methyl-heptabenzoyl- β -gentiobiosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 211° (Lit. ¹⁾: 211°). Aus der Mutterlauge des Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- β -D-glucopyranosyl]-triacetyl- β -D-glucopyranosids wurde das Lösungsmittel i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) abdestilliert, der sirupöse Rückstand i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) gut getrocknet, in 50 ccm absol. Methanol gelöst, mit 10 ccm n_{10} Natriummethylat verseift (s. I. c. ³⁾), der trockene Rückstand 2 mal mit je 20 ccm dest. Wasser extrahiert, filtriert und das Wasser wieder entfernt. Der Rückstand (1.8 g) wurde im Kölbchen pulverisiert, 0.9 g wurden in 20 ccm trockenem Pyridin mit 10 ccm Benzoylchlorid in 5 ccm trockenem Chloroform umgesetzt (s. I. c. ¹⁾), der erhaltene Sirup in 50 ccm Äthanol unter Erwärmen und Zusatz von Aktivkohle aufgenommen, filtriert und nach 4 tägigem Stehenlassen im Kühlschrank die ausgefallene amorphe Substanz (1.2 g = 22% d. Th.) abgesaugt; nach Umlösen in 50 ccm Methanol Ausb. 1.0 g (18% d. Th.) amorphes *Methyl-heptabenzoyl- β -isomaltosid*, das nach nochmaligem Umlösen aus 30 ccm Methanol 0.9 g (16% d. Th.) amorph blieb; Schmp. 125° (nach Sintern bei 100–110°) $[\alpha]_D^{20}$: $+56.4^\circ$ (Chlf., $c = 2$) (Lit. ²¹⁾: Schmp. 85° nach Sintern bei 75°, $[\alpha]_D^{18}$: $+54.7^\circ$, Chlf.).

¹⁹⁾ B. HELFERICH und A. SCHNEIDMÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2002 [1927].

²⁰⁾ G. ZEMPLÉN und Z. CSÜRÖS, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 993 [1929].

²¹⁾ G. ZEMPLÉN und Z. BRUCKNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1852 [1931].