

# HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, DIETER GEISSEL und HERMANN OTT

## Oligosaccharidsynthesen, IV<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 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -konfigurierten Disacchariden im Verhältnis 1:1.

Die bisher von uns durchgeführten Disaccharidsynthesen<sup>1-3)</sup> — 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-  
teilung<sup>1)</sup>). 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -glykosidisch verknüpfter Verbindungen zu erwarten.  
So erhielten R. U. LEMIEUX und G. HUBER<sup>4)</sup> bei der Umsetzung von 3.4.6-Triacetyl-  
 $\beta$ -D-gluco-pyranosyl-chlorid (mit einer OH-Gruppe an C-2) mit Silberacetat in Essig-  
säure ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -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  $\beta$ -verknüpfte Disaccharide neben solchen  
mit  $\alpha$ -Konfiguration, die mit Ausnahme des 6-[2-Trichloracetyl- $\alpha$ -D-gluco-pyranosyl]-  
 $\beta$ -D-mannopyranose-heptaacetats jedoch nur als Sirup isoliert werden konnten. Es  
ist bekannt, daß  $\alpha$ -konfigurierte Oligosaccharide schwer kristallisieren bzw. nur  
amorph vorliegen.

Zum Konstitutionsbeweis wurden die erhaltenen Verbindungen nach der Methode  
von G. ZEMPLÉN<sup>5)</sup> entacyliert und anschließend wiederum acetyliert bzw. benzoiliert.  
Aus den dabei entstandenen Disacchariden konnte auf die Konfiguration der bei der  
Synthese erhaltenen Disaccharide geschlossen werden.

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

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

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

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

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1254 [1926].

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

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

## Fortsetzung der Übersicht

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

Die Ausbeuten an  $\alpha$ - und  $\beta$ -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  $\alpha$ - und  $\beta$ -verknüpften Disacchariden führt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid mit 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose:* Aus 4.1 g Silberperchlorat — gelöst in der gerade ausreichenden Menge absol. Nitromethan unter leichtem Erwärmen —, 2 g CaSO<sub>4</sub> (Drierite), 11.8 g 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>6)</sup> und 9.4 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylchlorid<sup>7)</sup> nach l. c.<sup>3)</sup> 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- $\beta$ -2-Trichloracetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]- $\beta$ -D-glucopyranose-heptaacetat*, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 201°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: --1.4° (Chlf.).

C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>19</sub> (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.<sup>3)</sup> blieb *Octaacetyl- $\beta$ -gentiobiose*, Schmp. und Misch-Schmp. 194° (Lit.<sup>8)</sup>: 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, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: --79.4° (Chlf.). Nach fraktionierter Destillation bei 0.001 Torr wurden erhalten: 1. Frakt. bis 130°: geringe Mengen *Pentaacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose*, 2. Frakt. 155—170°: Sirup, aus dem nach Anreiben in Äthanol geringe Mengen krist. *Octaacetyl- $\beta$ -gentiobiose* abgesaugt werden konnten. Nach Abdestillieren des Äthanols aus dem Filtrat blieb als Sirup *Octaacetyl- $\beta$ -isomaltose* zurück, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +92° (Chlf.) (Lit.<sup>9)</sup>: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +98°,

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

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

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

<sup>9)</sup> 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 (=  $\beta$ -Isomaltosazon) abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 158° (Lit.<sup>10)</sup>: 160°).

*Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid mit 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-mannopyranose:* Aus 2.1 g Silberperchlorat, in der gerade ausreichenden Menge absol. Nitromethan gelöst, 2 g Drierite, 5.9 g 6-Trityl-tetraacetyl- $\beta$ -D-mannopyranose<sup>11)</sup> und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid<sup>7)</sup> nach l. c.<sup>3)</sup>. 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- $\beta$ -D-glucopyranosyl]- $\beta$ -D-mannopyranose-heptaacetat, Schmp. 185°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -7.2° (Chlf.,  $c = 1.2$ ); nach der Superpositionsregel von C. S. HUDSON<sup>12)</sup> berechnet:  $[\alpha]_D$ : -8° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>4)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +8° und Pentaacetyl- $\beta$ -D-mannopyranose<sup>13)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : -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.<sup>3)</sup> erhielt man Octaacetyl- $\beta$ -epigentiobiose, Schmp. und Misch-Schmp. 132° (Lit.<sup>3)</sup>: 132°).

Aus der Mutterlauge des 6-[2-Trichloracetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]- $\beta$ -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- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]- $\beta$ -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- $\alpha$ -D-glucopyranosid  $[\alpha]_D$ : +110° (ber. aus 2-Trichloracetyl-tetraacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose<sup>4)</sup>  $[\alpha]_D$ : +93°, 2-Trichloracetyl-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>4)</sup>  $[\alpha]_D$ : +17.9° und Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>4)</sup>  $[\alpha]_D$ : +8°) und Pentaacetyl- $\beta$ -D-mannopyranose<sup>13)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : -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.<sup>3)</sup> wurde ein Sirup erhalten.

*Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid mit Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid:* Aus 2.07 g Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 7.48 g Methyl-6-trityl-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>14)</sup> und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylchlorid<sup>7)</sup> nach l. c.<sup>3)</sup>. 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- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\alpha$ -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- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>4)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +8° und Methyl-2.3.4-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>15)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +54.8°.

$C_{42}H_{41}Cl_3O_{18}$  (940.1) Ber. C 53.65 H 4.40 Cl 11.32 OCH<sub>3</sub> 3.30  
Gef. C 53.41 H 4.32 Cl 11.43 OCH<sub>3</sub> 3.35

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

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

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 31, 66 [1909].

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

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

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

Nach Entacylieren von 0.5 g nach l. c.<sup>3)</sup> und Benzoylieren nach l. c.<sup>1)</sup> 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- $\alpha$ -gentiobiosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 192–193° (Lit.<sup>1)</sup>: 192–193°).

Aus der Mutterlauge des Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-tribenzoyl- $\alpha$ -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.<sup>3)</sup>), 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.<sup>1)</sup>). 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- $\alpha$ -isomaltosid*, Schmp. 188–189°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +108° (Chlf.,  $c = 2$ ), ber.  $[\alpha]_D$ : +73° unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-tetrabenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>16)</sup>  $[\alpha]_D$ : +84° und Methyl-2.3.4-tribenzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>15)</sup>  $[\alpha]_D$ : +54.8°.

$C_{62}H_{52}O_{18}$  (1085.0) Ber. C 68.62 H 4.83 OCH<sub>3</sub> 2.86 Gef. C 68.55 H 4.81 OCH<sub>3</sub> 2.94

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

*Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid mit Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*: Aus 2.07 g Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 3.0 g Drierite, 5.62 g Methyl-6-trityl-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>17)</sup> und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid<sup>7)</sup> nach l. c.<sup>3)</sup>. 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- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -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- $\beta$ -D-glucopyranosid<sup>4)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +8° und Methyl-2.3.4-triacetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>18)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ : +148.8°.

$C_{27}H_{35}Cl_3O_{18}$  (753.9) Ber. C 43.01 H 4.68 Cl 14.12 OCH<sub>3</sub> 4.12

Gef. C 42.94 H 4.76 Cl 14.16 OCH<sub>3</sub> 4.07

Nach Entacylieren von 0.5 g nach l. c.<sup>3)</sup> und Benzoylieren nach l. c.<sup>1)</sup> 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- $\alpha$ -gentiobiosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 192–193°, Lit.<sup>1)</sup>: Schmp. 192–193°.

Aus der Mutterlauge des Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\alpha$ -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.<sup>3)</sup>), 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. <sup>1)</sup>). 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- $\alpha$ -isomaltosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 188–189°.

*Umsetzung von 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid mit Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid*: Aus 2.07 g Silberperchlorat, 30 ccm absol. Nitromethan, 3.0 g Drierite, 5.62 g Methyl-6-trityl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid <sup>19)</sup> und 4.7 g 2-Trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-chlorid <sup>7)</sup>. 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- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid*, Schmp. 188–189°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-5.1^\circ$  (Chlf.,  $c = 2$ ), berechnet  $[\alpha]_D$ :  $-3.2^\circ$  unter Verwendung der Drehwerte von Methyl-2-trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid <sup>4)</sup>  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+8^\circ$  und Methyl-2.3.4-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosid <sup>20)</sup>  $[\alpha]_D^{19}$ :  $-13.6^\circ$ .

$C_{27}H_{35}Cl_3O_{18}$  (753.9) Ber. C 43.01 H 4.68 Cl 14.12 OCH<sub>3</sub> 4.12

Gef. C 43.32 H 4.48 Cl 14.52 OCH<sub>3</sub> 3.99, 4.29

Aus 0.5 g nach Entacylieren nach I. c. <sup>3)</sup> und Benzoylieren nach I. c. <sup>1)</sup> Ausb. 0.45 g (62% d. Th.) *Methyl-heptabenzoyl- $\beta$ -gentiobiosid*, Schmp. und Misch-Schmp. 211° (Lit. <sup>1)</sup>: 211°). Aus der Mutterlauge des Methyl-6-[2-trichloracetyl-triacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-triacetyl- $\beta$ -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. <sup>3)</sup>), 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. <sup>1)</sup>), 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- $\beta$ -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. <sup>21)</sup>: Schmp. 85° nach Sintern bei 75°,  $[\alpha]_D^{18}$ :  $+54.7^\circ$ , Chlf.).

<sup>19)</sup> B. HELFERICH und A. SCHNEIDMÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2002 [1927].

<sup>20)</sup> G. ZEMPLÉN und Z. CSÜRÖS, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 993 [1929].

<sup>21)</sup> G. ZEMPLÉN und Z. BRUCKNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1852 [1931].