

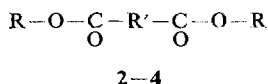
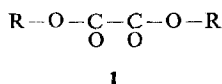
Burckhardt Helferich und Walter Manfred Müller

## Notiz zur Synthese von Glykosiden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. April 1970)

Disilbersalze der Oxalsäure, der Bernsteinsäure, der Maleinsäure und der Malonsäure, setzen sich in Äther oder anderen indifferenten Lösungsmitteln recht glatt beim Schütteln bei Raumtemperatur mit  $\alpha$ -Acetobromglucose zu den Bis-[2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-Derivaten der zweibasischen Säuren um.



R = 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-  
C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>

	R'
2	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –
3	–CH=CH–
4	–CH <sub>2</sub> –

Die Reaktion dieser Glucose-acyl-Derivate mit Alkoholen oder Phenolen führt zwar zu Glucosiden, meist  $\beta$ -Glucosiden, doch hat sich bisher kein Vorteil gegenüber den schon bekannten Methoden ergeben.

Dagegen können die Disilbersalze als Kondensationsmittel bei der Glucosidsynthese aus  $\alpha$ -Acetobromglucose und Alkoholen (oder partiell acylierten Zuckern) ebensogut oder besser als Ag<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Hg-Salze, Zn-Salze u. a. mit bemerkenswert hohen Ausbeuten verwandt werden. In der gleichen Weise lassen sich auch Salze aromatischer Carbonsäuren, vor allem solche mit einem *ortho*-ständigen Substituenten, verwenden. Darüber und wie weit dabei auch  $\alpha$ -Glucoside hergestellt werden können, soll im Einzelnen später berichtet werden.

Fräulein B. Hennemann sind wir für eifrige Hilfe zu Dank verpflichtet. Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

1. Die Silbersalze der Dicarbonsäuren wurden durch Eintropfen der wäßrigen Lösung der Natriumsalze in eine 80° heiße wäßrige Lösung der berechneten Menge AgNO<sub>3</sub> als farblose kristalline Niederschläge gewonnen. Nach gründlichem Waschen mit heißem und kaltem Wasser und Trocknen im Exsikkator sind sie analysenrein.

2. Die Glucosebestimmung der Kondensationsprodukte wurde an der Penta-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucose geprüft: ca. 0.4 g Substanz wurden in 5.0 ccm CHCl<sub>3</sub> + 5.0 ccm Natriummethylat-Lösung (1 g Na in 100 ccm absol. Methanol) 15 Stdn. gerührt. Nach Zusatz von 3 ccm *n* HCl wurde weitere 2 Stdn. intensiv gerührt, das Flüssigkeitsgemisch quantitativ — Nachspülen mit 3.0 ccm

Wasser — in eine Bürette übergeführt und darin umgeschüttelt. Nach 24 Stdn. — Mutarotation — wird in der wäßrigen Lösung (10.9 ccm) die Drehung und damit die Glucose bestimmt.  $\alpha_D$  0.89° (1 dm-Rohr). 0.40087 g Substanz: Glucose ber. 0.1850 g, gef. 0.1848 g.

3. *Bis-[2.3.4.6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-oxalat (1)*: 16.4 g (40 mMol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose* und 7.2 g (24 mMol) *Disilberoxalat* in 200 ccm absol. Benzol werden ca. 2 Tage geschüttelt, das Gemisch von Silbersalzen und dem Kondensationsprodukt abgesaugt, mit 200 ccm  $\text{CHCl}_3$  1 Stde. unter Rühren extrahiert, die Silbersalze abgesaugt, mit  $\text{CHCl}_3$  ausgewaschen und die vereinigten Lösungen i. Vak. eingedampft: 10.2 g kristalliner Rückstand. Durch dreimaliges Lösen in  $\text{CHCl}_3$  und Fällen mit Äther oder Petroläther erhält man 6.2 g reine Substanz als farblose Kristalle (41 %), Schmp. 189—190° unter Gasentwicklung.  $[\alpha]_D^{25}$ : —13.93° (in absol.  $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 4\%$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{22}$  (750.6) Glucose Ber. 48.00% Gef. 47.2%

Die Substanz ist leichtlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton, löslich in Essigester, schwer- bis unlöslich in Wasser, Petroläther, Äther und kaltem Methanol, Äthanol und Benzol. In Alkoholen löst sie sich allmählich unter Veränderung auf.

4. *Bis-[2.3.4.6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-succinat (2)*: 16.4 g (40 mMol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose* und 7.0 g (21.1 mMol) *Disilbersuccinat* in 200 ccm absol. Äther werden ca. 24 Stdn. geschüttelt, die bromfreie Lösung wird abgesaugt und aus dem Niederschlag das Kondensationsprodukt von den Silbersalzen mit  $\text{CHCl}_3$  (200 ccm, 1 Stde. Rühren, dann 3mal Auswaschen) extrahiert. Kristalliner Rückstand nach Eindampfen der Lösung i. Vak. 12.9 g. Durch Umkristallisieren einmal aus ca. 20 Vol.-Teilen absol. Methanol, dann zweimal durch Lösen in ca. 22 Vol.-Teilen heißem absol. Benzol und Fällen mit ca. 33 Vol.-Teilen Äther erhält man 6.72 g (43 %) reine Substanz. Schmp. 186.5°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +6.05° (in  $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 4.3\%$ ). Die Substanz ist leichtlöslich in  $\text{CHCl}_3$ , Aceton und Essigester, wenig in kaltem Methanol, Äthanol und Benzol, schwer- bis unlöslich in Wasser und Äther.

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_{22}$  (778.7) Ber. C 49.36 H 5.44 8 Acetyl 44.22 2 Glucose 46.26  
Gef. C 49.52 H 5.77 Acetyl 45.39 Glucose 45.64  
Mol.-Gew. 767.7 (dampfdruckosmometr.)

*Bis-[2.3.4.6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-maleinat (3)*: 8.2 g (20 mMol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose* werden mit 3.6 g (10.8 mMol) *Disilbermaleinat* in 150 ccm absol. Benzol ca. 36 Stdn. geschüttelt, die bromfreie Lösung wird abgesaugt und i. Vak. eingedampft, der kristalline Rückstand einmal aus Methanol (7 g Substanz, 30 ccm absol. Methanol, dann nochmals 4.5 g aus 25 ccm absol. Methanol) umkristallisiert. Ausb. etwa 50 %, Schmp. 190—191°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +13.39° (in absol. Chloroform,  $c = 4.6\%$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{22}$  (776.7) Ber. C 49.49 H 5.17 2 Glucose 46.39  
Gef. C 49.75 H 5.40 Glucose 46.07

Die Substanz ist schwer- bis unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in Benzol, leichtlöslich in Methanol und Äthanol in der Wärme und sehr leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$ .

*Bis-[2.3.4.6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-malonat (4)*: 8.2 g (20 mMol)  *$\alpha$ -Acetobromglucose* in 150 ccm absol. Benzol werden mit 3.5 g (11 mMol) *Disilbermalonat* ca. 7 Stdn. geschüttelt. Der Rückstand der dann bromfreien Lösung (7.6 g,  $[\alpha]_D^{25}$ : +14.08° in  $\text{CHCl}_3$ ) wird mehrfach aus Methanol (erst aus ca. 4, dann aus ca. 10 Vol.-Teilen) umkristallisiert: 2.9 g (38 %), Schmp. 110°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +2.41° (in  $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 5\%$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_{22}$  (764.6) Ber. C 48.7 H 5.27 8  $\text{CH}_3\text{CO}$  45.04  
Gef. C 48.55 H 5.5  $\text{CH}_3\text{CO}$  45.85

Die Substanz zeigt etwa die gleichen Löslichkeiten wie die anderen Verbindungen.

2.3.4.6-Tetraacetyl-*n*-propyl- $\beta$ -*D*-glucopyranosid: Eine Lösung von 2 g  $\alpha$ -Acetobromglucose und 1.2 g *n*-Propanol in 20 ccm Äther wird nach Zusatz von 1.66 g Disilbersuccinat ca. 20 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, die dann bromfreie Lösung filtriert und i. Vak. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit ca. 40 ccm Chloroform aufgenommen, die Lösung mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und erneut i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand (1.8 g) wird in 10 ccm Methanol in der Wärme gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur die Substanz durch langsamen Zusatz von 15 ccm Wasser ausgefällt. Ausb. 1.29 g (66%), Schmp. 102—103°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-20.7^\circ$  (in Chlf.,  $c = \text{ca. } 5\%$ ).

[149/70]