

Günter Wulff, Wolfgang Krüger und Gerhard Röhle

Untersuchungen zur Glykosidsynthese, II¹⁾

Die Umsetzung von α -Acetobromglucose mit den Silbersalzen von Hydroxycarbonsäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

(Eingegangen am 14. Januar 1971)

Während die im Titel genannte Reaktion bei einfachen Carbonsäuren fast ausschließlich zu den entsprechenden 1-*O*-Acyl-2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucosen (**1**–**4**) führte, lieferten Hydroxycarbonsäuren zusätzlich die an der Hydroxylgruppe glucosylierten Produkte (**6b** bis **14b**) und die an Hydroxyl- und Carboxylgruppe glucosylierten Derivate (**6a**–**13a**). Die 1-*O*-Acyl-glucosen der Hydroxycarbonsäuren (**5c**, **6c**, **8c**, **13c**, **14c**) weisen in Abhängigkeit von der Stellung der Hydroxylgruppe eine sehr unterschiedliche Stabilität auf: die der γ - und δ -Hydroxysäuren sind infolge ihrer Lactonisierungstendenz am instabilsten.

Studies on Glycoside Synthesis, II¹⁾

The Reaction of α -Acetobromoglucose with Silver Salts of Hydroxycarboxylic Acids

Whereas the reaction mentioned in the title yields the corresponding 1-*O*-acyl-2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucoses (**1**–**4**) in the case of simple carboxylic acids, hydroxycarboxylic acids in addition are glucosylated at the hydroxyl group (**6b**–**14b**) as well as at the hydroxyl and carboxyl group (**6a**–**13a**). The 1-*O*-acylglucoses of the hydroxycarboxylic acids (**5c**, **6c**, **8c**, **13c**, **14c**) show very different stability depending on the position of the hydroxyl group; the γ - and δ -hydroxycarboxylic acids being the most unstable ones.

Im allgemeinen werden 1-Halogen-zucker oder neuerdings auch 1.2-Orthoester als aktivierte Zuckerderivate für die Glykosidsynthese benutzt. Da in einigen Fällen auch mit 1-*O*-Acyl-zuckern Glykosidierungen gelungen sind^{2–8)}, wurde geprüft, ob durch Variation des Säurerestes zur Glykosidsynthese besser geeignete Derivate erhalten werden können. Dazu wurden 1-*O*-Acyl-glucosen (**1**–**4**, **5c**, **6c**, **8c**, **13c**, **14c**) mit sehr unterschiedlichen Säureresten dargestellt.

Insbesondere 1-*O*-Acyl-glucosen von Hydroxycarbonsäuren zeigten interessante Unterschiede in ihrer Stabilität. Glykosidierungen von Steroidalkoholen gelangen

¹⁾ I. Mitteil.: G. Wulff, G. Röhle und W. Krüger, *Angew. Chem.* **82**, 480 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 455 (1970).

²⁾ B. Helferich und E. Schmitz-Hillebrecht, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 378 (1933).

³⁾ G. Zemplén, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 985 (1929).

⁴⁾ R. U. Lemieux und W. P. Skyluk, *Canad. J. Chem.* **31**, 528 (1953).

⁵⁾ W. Treibs, *Chimia [Aarau, Schweiz]* **21**, 537 (1967).

⁶⁾ B. Helferich und R. Gootz, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62 B**, 2788 (1929).

⁷⁾ B. Helferich und A. Gnüchtel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **71**, 712 (1938).

⁸⁾ B. Helferich und M. Feldhoff, *Chem. Ber.* **94**, 499 (1961) und frühere Arbeiten.

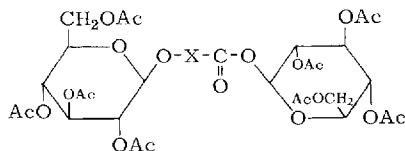
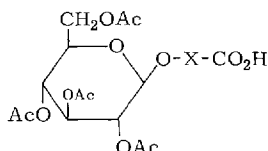
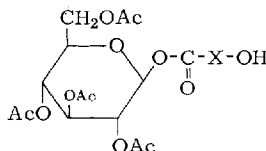
allerdings mit keiner dieser Verbindungen. Jedoch bieten die bei der Herstellung von 1-*O*-Acyl-glucosen der Hydroxycarbonsäuren neben oder anstelle der 1-*O*-Acyl-glucosen erhaltenen Reaktionsprodukte einen guten Zugang zu bisher noch nicht dargestellten oder sonst schwer zugänglichen Zuckerderivaten, über die im folgenden berichtet wird.

Zur Darstellung von acetylierten 1-*O*-Acyl- β -*D*-glucosen sind bisher zwei Verfahren beschrieben worden: die Umsetzung der Carbonsäuresilbersalze mit α -Acetobromglucose⁹⁾ und die Umsetzung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucose mit Acylhalogeniden¹⁰⁾. Bei unseren Versuchen erwies sich das erstgenannte Verfahren als am besten geeignet, wobei man zweckmäßig in einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol arbeitet; in polarerem nahm der Anteil an Nebenprodukten zu.

Die 1-*O*-Acyl-glucosen **1**–**4** sind bisher noch nicht dargestellt worden. Bei der Umsetzung verschiedener 1-Acylglucosen mit Alkoholen unter verschiedenartigen Bedingungen trat Glykosidbildung nicht in nennenswertem Umfang ein. Man erhielt statt dessen bevorzugt Acylspaltung am C-1 unter Bildung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-*D*-glucose¹¹⁾. Das trifft offenbar auch für die Verbindungen **1**–**3** zu, die u. U. auch unter Bildung cyclischer Säurederivate spalten könnten.

Etwas bessere Ergebnisse zeigte die 1-*O*-Tosyl-Verbindung⁶⁾. Es trat Bildung von Glykosiden ein, die Ausbeuten waren jedoch unbefriedigend.

Bei dem Versuch zur Darstellung von 1-*O*-Acyl-glucosen von Hydroxycarbonsäuren erhielt man bei der Reaktion von Hydroxycarbonsäure-silbersalzen mit α -Acetobromglucose überraschenderweise drei Hauptprodukte. Neben den erwarteten Acylglucosen (Typ **C**) erhielt man die Glucosyloxycarbonsäuren (Typ **B**) und die 1-*O*-Glucosyloxyacyl-glucosen (Typ **A**).

Typ **A**Typ **B**Typ **C**

Bei der näher untersuchten Reaktion von Silber-4-hydroxy-butyrat mit Acetobromglucose konnten wir die erwartete 1-*O*-Acyl-glucose nicht isolieren. Statt dessen wurden nach Chromatographie an Kieselgel drei Hauptprodukte erhalten: 2,3,4,6-

⁹⁾ G. Zemplén und E. D. László, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 915 (1915).

¹⁰⁾ E. Fischer und M. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1760 (1918).

¹¹⁾ G. Wulff, unveröffentlicht.

Tetra-*O*-acetyl-D-glucose ($\sim 35\%$), ein neutrales Glucosid **11a** ($\sim 20\%$) und ein saures Glucosid **11b** ($\sim 30\%$). Die Tetraacetylglucose ist bei der Aufarbeitung aus der zunächst vorhandenen 1-*O*-Acyl-glucose entstanden, wobei vermutlich γ -Butyrolacton abgespalten wird. Das Hydroxybuttersäure-diglucosid **11a** und die Glucosyloxybuttersäure **11b** waren noch nicht bekannt. Die Strukturaufklärung erfolgte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und durch Synthese.

11b ließ sich am besten aus dem Reaktionsansatz mit NaHCO_3 -Lösung ausschütteln und so leicht rein und kristallin gewinnen. Behandelte man diese Substanz oder auch das Reaktionsgemisch mit Diazomethan, so erhielt man den Monomethylester **11d**. Das NMR-Spektrum zeigte neben den Protonen des γ -Hydroxybuttersäurerestes die typischen Signale¹²⁾ einer β -glykosidisch gebundenen Tetra-*O*-acetyl-glucosyl-Gruppierung. Das Signal für das Proton an C-1 lag bei τ 5.47 (d, $J = 7$ Hz). Dabei spricht der τ -Wert für eine Verknüpfung mit einer alkoholischen Gruppe und die Kopplungskonstante für eine β -glykosidische Bindung. Das Diglucosid **11a** reagierte nicht mit Diazomethan und enthielt im IR-Spektrum keine OH-Bande. Die Integration des NMR-Spektrums zeigte im richtigen Verhältnis die Protonen eines γ -Hydroxybuttersäurerestes und die zweier Tetraacetyl-glucosylreste. Für 1-H der beiden Glucosylreste traten zwei Signale auf: das bei τ 5.47 (d, $J = 7$ Hz) entsprach dem H an C-1 von **11b** und **11d**, das bei τ 4.24 (d, $J = 7$ Hz) mußte an einem Glucosylrest sitzen, der einen 1- β -Acylrest trägt.

11d ließ sich auf unabhängige Weise durch modifizierte *Königs-Knorr*-Glykosylierung¹³⁾ von γ -Hydroxybuttersäuremethylester¹⁴⁾ synthetisieren. Die erhaltene Verbindung entsprach in allen untersuchten Eigenschaften **11d**. Zur Darstellung von **11a** wurde das Silber-salz von **11b** mit Acetobromglucose umgesetzt. Die erhaltene Verbindung war in allen Eigenschaften mit **11a** identisch.

Damit dürfte die Struktur dieser beiden Verbindungen und die im NMR-Spektrum getroffene Zuordnung der Protonen gesichert sein. Die übrigen Verbindungen gleichen Typs konnten infolgedessen direkt durch NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Bei dem Diglucosid **11a** und der Säure **11b** handelt es sich um Verbindungstypen, die durch diese einfache Reaktion erstmalig leicht zugänglich geworden sind.

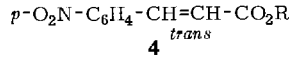
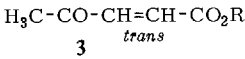
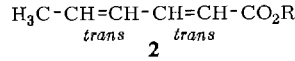
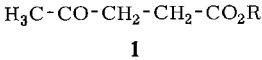
Offenbar ist die Reaktionsweise des Silber- γ -hydroxybutyrats für alle hier untersuchten Hydroxysäuren typisch (**5**–**10**, **12**–**14**). Die Ausbeuten der jeweiligen Zuckerderivate sind, wie zu erwarten, recht unterschiedlich. So erhielt man z. B. wegen der schlechteren Glykosidierbarkeit der sek. Hydroxylgruppe bei der γ -Hydroxyvaleriansäure wesentlich geringere Ausbeuten an **8a** und **8b** als bei den Verbindungen der Gruppe **11**.

Bei den Verbindungen **8** wie auch bei **5**, **7**, **12** und **13** wurde von der (*R,S*)-Form der Säuren ausgegangen. Es war daher bei den Reaktionsprodukten ein Diastereomeren-gemisch zu erwarten. So zeigte z. B. im NMR-Spektrum die δ - CH_3 -Gruppe in **8a** und **8b** jeweils das Auftreten von zwei Dubletts (**8a** τ 8.75 und 8.85; **8b** τ 8.75 und 8.85) mit Kopplungskonstanten von jeweils 7 Hz. Das Auftreten von zwei gleichstarken Dubletts zeigte, daß in **8a** und **8b** diastereomere Paare im Verhältnis $\sim 1:1$ vorliegen. **8a** und **8b** wurden nach verschiedenen Umkristallisationen in ihre Komponenten **9a** und **10a** bzw. **9b** und **10b** zerlegt. **9b** ist bereits in einer vielstufigen Syn-

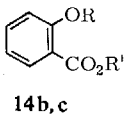
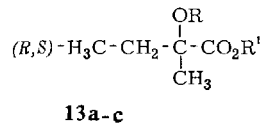
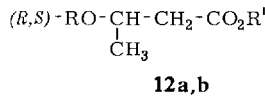
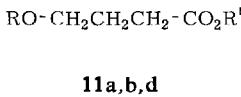
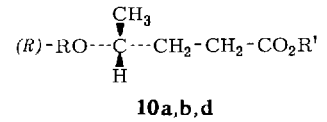
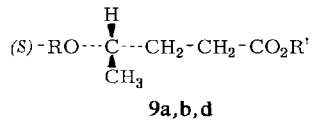
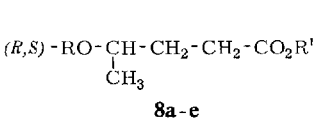
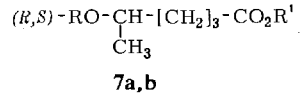
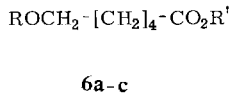
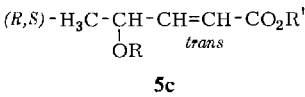
¹²⁾ R. U. Lemieux und J. D. Stevens, *Canad. J. Chem.* **43**, 2059 (1965).

¹³⁾ C. Meystre und K. Miescher, *Helv. chim. Acta* **27**, 231 (1944).

¹⁴⁾ H. C. Brown und K. A. Kebly, *J. org. Chemistry* **31**, 485 (1966).



R = 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl



5-14	R	R'
a	TAG	TAG
b	TAG	H
c	H	TAG
d	TAG	CH ₃
e	CH ₃ CO	TAG

TAG = 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl

these ohne Zuordnung der Konfiguration im Säureteil auf andere Weise dargestellt worden¹⁵⁾. Zur Aufklärung der Absolutkonfiguration am γ -C-Atom von **9b** wurde diese Verbindung sauer hydrolysiert, wobei sich ein optisch aktives γ -Valerolacton bildete, das den gleichen Drehwert wie das bekannte (*S*)- γ -Valerolacton¹⁶⁾ besitzt. Somit haben **9b** *S*- und **10b** *R*-Konfiguration. Die NMR-Spektroskopie ermöglichte danach diese Zuordnung auch für die Verbindungen **9a** und **10a**. Eine Bestätigung hierfür ergab sich aus dem Vergleich der gefundenen mit den über die Molrotationen berechneten Drehwerten.

Außer bei der Salicylsäure (nur Typ **B** und **C**) traten bei allen anderen Reaktionen die Verbindungen der Typen **A** und **B** auf¹⁷⁾. Im Gegensatz zu den 1-*O*-Acyl-glu-

¹⁵⁾ B. Helferich, W. Richter und H. Flehsig, Ber. dtsh. chem. Ges. **74 B**, 1019 (1941).

¹⁶⁾ P. A. Levene und H. L. Haller, J. biol. Chemistry **69**, 165 (1926).

¹⁷⁾ Im Falle von **5** wurden die wahrscheinlich gebildeten Verbindungen **5a** und **5b** nicht isoliert.

cosen der α -, β - und ϵ -Hydroxysäuren sind die der γ - und δ -Verbindungen offenbar wegen ihrer Tendenz zur Lactonbildung zu instabil, als daß sie durch Kieselgelchromatographie isoliert werden könnten. Es gelang aber, die instabile 1-*O*-Acylglucose **8c** der γ -Hydroxy-valeriansäure auf andere Weise darzustellen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß Lävulinsäure sich mit Pt/H₂ schonend zur Hydroxysäure hydrieren läßt¹⁸⁾. Man hydrierte daher die Acylglucose **1** in Äther mit Pt/H₂ und erhielt das vor allem gegen Säuren sehr empfindliche **8c** in reiner Form. Damit ist gezeigt, daß diese Verbindung existenzfähig ist, jedoch unter den Bedingungen der von uns angewandten Aufarbeitungsmethoden zersetzt wurde. Bei der Zersetzung bildet sich, wie die zweidimensionale Dünnschichtchromatographie und das NMR-Spektrum zeigten, 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetylglucose und γ -Valerolacton. Daß bei der Umsetzung von Acetobromglucose mit Silber- γ -hydroxy-valeriat auch **8c** gebildet wird, ließ sich jetzt dünnschichtchromatographisch im Vergleich mit authentischem **8c** nachweisen. Außerdem konnte **8c** im Reaktionsgemisch mit Acetanhydrid acetyliert werden, wodurch man die stabile Verbindung **8e** mit ca. 30% Ausbeute erhielt.

Im Gegensatz zu den Reaktionen der γ -, δ - und ϵ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalze mit α -Acetobromglucose sind die der α - und β -Hydroxy-carbonsäuren z. T. bereits untersucht worden. Verbindungen vom Typ **B** und **C** wurden von Salicylsäure, Mandelsäure, Glykolsäure und Milchsäure erhalten^{19, 20, 21)}.

Das Auftreten dieser Verbindungen wird von *Karrer*²⁰⁾ auf das Vorliegen eines inneren Komplexsalzes des Silbers mit Carboxyl- und OH-Gruppen zurückgeführt. Eine solche Erklärung kann jedoch in unserem Fall weder für das Auftreten von Verbindungen des Typs **A** noch für Reaktionen der Silbersalze von δ - und ϵ -Hydroxy-carbonsäuren zutreffend sein. Da auch die Möglichkeit einer Umglykosidierung der 1-*O*-Acyl-glucosen (Typ **C**) in Typ **B** oder **A** ausgeschlossen werden konnte, muß es unter den Reaktionsbedingungen zu einer direkten Glykosylierung von Hydroxygruppen kommen können. Bei der näheren Untersuchung dieser Frage stellten wir fest, daß zugesetzte Alkohole in sehr guten Ausbeuten glykosyliert werden, so daß auf dieser Basis eine neue Glykosidsynthese ausgearbeitet werden konnte¹⁾, über deren präparative Möglichkeiten und zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus in noch folgenden Mitteilungen berichtet werden wird.

Herrn Prof. *R. Tschesche* danken wir für sein stets förderndes Interesse, Frau *A. Fabis* und Herrn *H. D. Gatzke* für ihre interessierte und eifrige Mitarbeit. Für die Bereitstellung einer Sachbeihilfe gilt unser Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

18) *H. A. Schuette* und *R. W. Thomas*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3010 (1930).

19) *P. Karrer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **50**, 833 (1917).

20) *P. Karrer*, *C. Nägeli* und *H. Weidmann*, *Helv. chim. Acta* **2**, 242 (1919).

21) *P. Karrer*, *C. Nägeli* und *H. Weidmann*, *Helv. chim. Acta* **2**, 425 (1919).

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch nach *Kofler-Weygand*; optische Drehungen: Polarimeter 141 von Perkin-Elmer; IR-Spektren: in CHCl_3 und CCl_4 mit dem Perkin-Elmer, Modell 221; Kernresonanzspektren: Varian A 60, Tetramethylsilan interner Standard, $\tau = 10$; Gaschromatographie: Modell F 7 von Perkin-Elmer; Säulenchromatographie: Kieselgel, Gebr. Herrmann, Köln; Dünnschichtchromatographie: Kieselgel G (Merck), Ausführung wie üblich²²⁾; nach dem Trocknen (bei 150° , 5 Min.) sprühte man mit Chlorsulfonsäure/Eisessig (1 : 2) an und erhitze weitere 5 Min.; CH-Analysen: z. T. von der Mikroanalytischen Abteilung unseres Instituts, z. T. von der Firma F. Pascher, Bonn.

Darstellung der Natrium- und Silbersalze aus Lactonen

Natrium-4-hydroxy-valerat: Zu einer Lösung von 12.5 g (0.3 Mol) *NaOH* in 10 ccm Wasser wurde unter Rühren innerhalb 30 Min. ein Gemisch aus 12.5 ccm Äthanol und 25.0 g (0.25 Mol) γ -Valerolacton getropft²³⁾. Anschließend erhitzte man 30 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlung entstand eine hochviskose Masse, die 24 Stdn. bei 60° im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde. Sie wurde in der Wärme in 230 ccm Äthanol gelöst und die Lösung mit 30 ccm Isopropylalkohol versetzt. Nach einem Tag waren 21.0 g *Natriumsalz* als farbloses, körniges Produkt ausgefallen. Ausb. 60%.

Analog dargestellt wurden:

Natrium-4-hydroxy-butyrat: Aus γ -Butyrolacton, Kristallisationsmittel Methanol/Isopropylalkohol, Ausb. 67%.

Natrium-5-hydroxy-capronat: Aus δ -Caprolacton, nicht kristallisiert, Ausb. 76%.

Natrium-6-hydroxy-capronat: Aus ϵ -Caprolacton, Kristallisationsmittel: Isopropylalkohol/Äther, Ausb. 66%.

Silber-4-hydroxy-valerat: Die Lösung von 5.0 g (35.6 mMol) *Natriumsalz* in 34 ccm Wasser stellte man auf pH 7 ein (pH-Meter). Unter Rühren wurden 8.5 g (50 mMol) AgNO_3 in 22 ccm Wasser zugetropft, wobei das *Silbersalz* ausfiel (gedämpftes Licht). Den Niederschlag saugte man ab, wusch ihn nacheinander mit Wasser, Aceton und Äther und trocknete ihn im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} . Ausb. 6.0 g (75%). Zur Analyse wurde aus heißem Wasser umkristallisiert: Lange, farblose Stäbchen vom Zers.-P. 155° ²⁴⁾.

$\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_3$ (225.0) Ber. C 26.87 H 4.04 Gef. C 26.65 H 4.03

Analog dargestellt wurden:

Silber-4-hydroxy-butyrat, Ausb. 74%.

Silber-5-hydroxy-capronat, Ausb. 70%.

Silber-6-hydroxy-capronat, Ausb. 70%.

Darstellung der Silbersalze aus den Säuren

Silbersalicylat: 5.2 g (38 mMol) *Salicylsäure* wurden in 40 ccm Äthanol mit *NaOH* (in wenig Wasser) neutralisiert. Hierzu tropfte man unter Rühren 6.8 g (40 mMol) *Silbernitrat* in 20 ccm Äthanol/Wasser (1 : 1). Der gebildete farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 7.0 g (77%).

Nach diesem Schema wurden folgende Silbersalze aus den Säuren bzw. deren Natriumsalzen dargestellt:

²²⁾ R. Tschesche, W. Freytag und G. Snatzke, Chem. Ber. **92**, 3053 (1959).

²³⁾ A. P. Arendaruk, L. A. Serebryakow und A. P. Skoldinov, Med. Prom. SSSR **17**, 6 (1963). C. A. **59**, 11 234 d (1963).

²⁴⁾ R. Paul und S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France **1948**, 197.

a) Mit Wasser als Fällungsmedium: *Silber-lävulinat*-, *sorbinat*-, *-trans-4-oxo-penten-(2)-oat*-, *-2-hydroxy-2-methyl-butyrat* und *-3-hydroxy-butyrat*.

b) Mit Äthanol/Wasser (5 : 1): *p-Nitro-zimtsäure-silbersalz*.

c) Mit Dioxan/Wasser (2 : 1): *trans-4-Hydroxy-penten-(2)-säure-silbersalz*.

trans-4-Hydroxy-penten-(2)-säure: 3.6 g (31.5 mMol) *trans-4-Oxo-penten-(2)-säure*²⁵⁾ wurden in 30 ccm Wasser mit 1.9 g *Natriumborant* während 24 Stdn. reduziert. Nach Zerstören des Überschusses an Borant mit Aceton säuerte man auf pH 2 an und schüttelte die mit Kochsalz gesättigte Lösung dreimal mit Äther aus. Nach Rückwaschen, Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen der Ätherphase blieben 2.0 g Rückstand, der nach einiger Zeit kristallisierte. Ausb. 55%, Schmp. 69–71.5° (Essigester/Hexan).

NMR (D₂O): τ 8.58 (d; $J = 7$ Hz; 3H, CH₃); ABX-Spektrum: τ_A 2.89 ($J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 4.5$ Hz; 1H an C- β); τ_B 3.89 ($J_{BX} = 1.5$ Hz; 1H an C- α); τ_X 5.30 (m; 1H an C- γ).

Darstellung von 1-O-Acyl-glucosen

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[4-oxo-valeryl]- β -D-glucopyranose (1): 0.67 g (3.0 mMol) *Silberlävulinat* und 0.95 g (2.35 mMol) *α -Acetobromglucose* wurden in 10 ccm absol. Benzol 48 Stdn. gerührt. Das ausgefallene Silberbromid wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und die org. Phase eingedampft. Den Rückstand (1.07 g) trennte man an 100 g Kieselgel mit Benzol/Aceton (9 : 1), wobei 0.734 g **1** chromatographisch einheitlich erhalten wurden. Ausb. 70%, Schmp. 65–68° (Äther/Pentan), $[\alpha]_D^{20}$: -3.3° ($c = 0.9$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 7.83 (s; 3H, CH₃); 7.33 (m; 4H, an C- α und C- β). Zuckerteil: τ 7.95–8.01 (4s; 12H, Acetyl); 6.1 (m; 1H an C-5); 5.82 (m; 2H an C-6); 4.6–5.2 (m; 3H an C-2, C-3, C-4); 4.28 (d, $J = 6.5$ Hz; 1H an C-1).

C₁₉H₂₆O₁₂ (446.4) Ber. C 51.12 H 5.87 Gef. C 50.76 H 5.81

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[hexadien-(2t.4t)-oyl]- β -D-glucopyranose (2): Darstellung analog **1** mit *Silbersorbinat*. Ausb. 58%, Schmp. 131–132° (Äther/Pentan). $[\alpha]_D^{20}$: -20.2° ($c = 1.0$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.13 (d; $J = 4.5$ Hz; 3H, CH₃); 4.25 (d; $J = 15$ Hz; 1H an C- α); ~ 3.83 (m; 2H an C- γ , δ); ~ 2.7 (m; 1H an C- β). Zucker: τ 4.22 (d; $J = 7.0$ Hz; 1H an C-1).

C₂₀H₂₆O₁₁ (442.4) Ber. C 54.29 H 5.92 Gef. C 54.05 H 6.14

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[trans-4-oxo-penten-(2)-oyl]- β -D-glucopyranose (3): Darstellung analog **1** mit *Silber-trans-4-oxo-penten-(2)-oat*, Ausb. 48%, Schmp. 131.5–132.5° (Äther/Pentan). $[\alpha]_D^{20}$: -12.2° ($c = 1.0$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 7.65 (s; 3H, CH₃); 3.40 und 2.93 (AB-Spektrum, $J_{AB} = 16$ Hz; 2H an C- β und C- α). Zucker: τ 4.20 (d; $J = 6.5$ Hz; 1H an C-1).

C₁₉H₂₄O₁₂ (444.4) Ber. C 51.35 H 5.44 Gef. C 51.57 H 5.57

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[trans-4-hydroxy-penten-(2)-oyl]- β -D-glucopyranose (5c): Darstellung analog **1** mit *trans-4-Hydroxy-penten-(2)-säure-silbersalz*. Ausb. 33%, Schmp. 79.5–80.0° (Äther/Petroläther). $[\alpha]_D^{20}$: -8.5° ($c = 1.0$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.68 (d; $J = 7.0$ Hz; 3H, CH₃); ABX-Spektrum: τ_A 2.96 ($J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 4.5$ Hz; 1H an C- β); τ_B 4.0 ($J_{BX} = 1.5$ Hz; 1H an C- α); τ_X 5.5 (m; 1H an C- γ). Zucker: τ 4.22 (d; $J = 7.0$ Hz; 1H an C-1).

²⁵⁾ R. Scheffold und P. Dubs, Helv. chim. Acta **50**, 798 (1967).

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[p-nitro-cinnamoyl]- β -D-glucopyranose (4): Darstellung analog **1** mit *p*-Nitro-zimtsäure-silbersalz, Ausb. 12%, Schmp. 166–171° (Äther/Pentan). $[\alpha]_D^{20}$: –22.6° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 3.48 und 2.25 (AB-Spektrum, $J_{AB} = 16$ Hz; 2H an C- α und C- β); 2.35 und 1.79 (A_2B_2 -Spektrum, $J_{AB} = 9$ Hz; 4H am Aromaten). Zucker: τ 4.15 (d; $J = 7.0$ Hz; 1H an C-1).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_{13}$ (523.5) Ber. C 52.77 H 4.82 Gef. C 53.04 H 5.24

Umsetzungsprodukte von α -Acetobromglucose mit Hydroxy-carbonsäure-silbersalzen

Beispiel I: 10.6 g (50 mMol) Silber-4-hydroxy-butyrat und 17.3 g (42 mMol) α -Acetobromglucose wurden in einem dunklen Kolben mit 170 ccm absol. Benzol versetzt und gerührt. Nach 30 Min. war die Reaktion beendet²⁶⁾. Es wurde vom gebildeten Silberbromid abfiltriert und eingengt, wobei man 17.6 g eines öligen Rückstands erhielt, der nach Dünnschichtchromatographie im wesentlichen aus drei Produkten bestand. Der Rückstand wurde geteilt und auf drei verschiedene Weisen (a, b, c) aufgearbeitet.

a) 4.4 g des Öls wurden an 500 g Kieselgel (Laufmittel: Äther/Hexan 3:1) aufgetrennt. Dabei erhielt man neben 1.9 g 2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-D-glucose 0.89 g **11a**. Die polarste Substanz **11b** wurde besser nach Methode c) gewonnen.

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[4-(2.3.4.6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-butyryl]- β -D-glucopyranose (11a): Ausb. 21.8%, Schmp. 125.5–126.5° (Aceton/Äther). $[\alpha]_D^{20}$: –9.1° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.1 (m; 2H an C- β); 7.6 (m; 2H an C- α); 6.2 (m; 2H an C- γ). Zuckerteil: τ 7.91–8.00 (8s; 24H, Acetyl); ~ 6.1 (m; 2H an C-5, C-5'); 5.75 (m; 4H an C-6, C-6'); 5.47 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1); 4.7–5.2 (m; 6H an C-2, C-3, C-4, C-2', C-3', C-4'); 4.24 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1').

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{21}$ (764.7) Ber. C 50.26 H 5.80 Gef. C 50.44 H 5.64

b) 8.8 g des Öls wurden in 250 ccm Äther gelöst und mit Diazomethan versetzt, bis die Gelbfärbung gerade bestehen blieb. Anschließend wurde eingengt und der Rückstand an 800 g Kieselgel (Laufmittel Äther/Hexan 2:1) aufgetrennt. Man erhielt 1.73 g **11a** und 6.2 g einer Mischung von Tetra-O-acetyl-D-glucose und **11d**. Dieses Gemisch wurde zur Acetylierung des Tetraacetats mit 30 ccm Pyridin und 15 ccm Acetanhydrid 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Dann engte man i. Vak. ein, destillierte 3 mal mit Toluol zur Trockne, trennte den Rückstand an 400 g Kieselgel (Äther/Hexan 2:1) und erhielt 2.06 g 1.2.3.4.6-Penta-O-acetyl- α -D-glucose (mehrfach aus Äther/Pentan, Schmp. 110–112°; $[\alpha]_D^{20}$: +97°; CHCl_3 ; identisch mit authent. Verbindung) und 3.0 g **11d**, das bei –60° unter Pentan kristallin wurde.

4-[2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy]-buttersäure-methylester (11d): Darstellung nach Beispiel Ib (bzw. Ic bei nachträglicher Veresterung). Schmp. 48.5–52.0°, $[\alpha]_D^{20}$: –15.6° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.1 (m; 2H an C- β); ~ 7.6 (m; 2H an C- α); 6.32 (s; 3H, CO_2CH_3); ~ 6.3 (m; 2H an C- γ). Zuckerteil: τ 7.92; 7.95; 7.98; 8.00 (4s; 12H, Acetyl); ~ 6.1 (m; 1H an C-5); 5.78 (m; 2H an C-6); 5.47 (d; $J = 7.0$ Hz; 1H an C-1); 4.7–5.2 (m; 3H an C-2, C-3, C-4).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ (448.4) Ber. C 50.89 H 6.29 Gef. C 50.72 H 6.38

c) 4.4 g des Ansatzes löste man in 50 ccm CHCl_3 und schüttelte zweimal mit je 50 ccm wäßriger NaHCO_3 -Lösung aus. Die wäßrigen Phasen wurden zweimal mit CHCl_3 gewaschen,

²⁶⁾ Bei den anderen Silbersalzen war die Reaktionszeit unterschiedlich, z. T. bis zu 50 Stdn.

auf pH 3–4 angesäuert und dann zweimal mit CHCl_3 extrahiert. Nach Einengen der org. Phase erhielt man 1.3 g 4-[2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy]-buttersäure (**11b**), die nach kurzer Zeit auskristallisierten, Ausb. 29%, Schmp. 99–100°. $[\alpha]_D^{20}$: -13.7° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: $\tau \sim 8.1$ (m; 2H an C- β); 7.6 (m; 2H an C- α); ~ 6.2 (m; 2H an C- γ); 3.58 (s; 1H, CO_2H). Zuckerteil: τ 7.91; 7.94; 7.98; 8.00 (4s; 12H, Acetyl); 6.1 (m; 1H an C-5); 5.78 (m; 2H an C-6); 5.46 (d; $J = 7.0$ Hz; 1H an C-1); 4.7–5.2 (m; 3H an C-2, C-3, C-4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (434.4) Ber. C 49.77 H 6.03 Gef. C 50.20 H 6.07

Veresterung von **11b**: 100 mg **11b** wurden in 10 ccm Äther mit äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Einengen und Umkristallisieren erhielt man Kristalle, die sich mit **11d** als identisch erwiesen.

Darstellung von **11d** nach Königs-Knorr: 10 g Natrium-4-hydroxy-butyrate (Fluka) wurden in 90 ccm Methanol/Wasser (2:1) bei 0° mit 13.3 ccm 6*n* HCl schwach angesäuert und sofort mit 150 ccm äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die wäßrige Phase abgetrennt, mit NaCl gesättigt und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit NaHCO_3 -Lösung entsäuert, mit MgSO_4 getrocknet und dann eingengt. Ausb. an 4-Hydroxy-buttersäure-methylester: 1.6 g. — Der Ester wurde in 60 ccm absol. Benzol mit 4.0 g Ag_2CO_3 bei 50 Torr auf 40° erwärmt, wobei langsam Benzol abdestillierte. Gleichzeitig wurde während 1½ Stdn. eine Lösung von 5.0 g α -Acetobromglucose in 100 ccm Benzol zugetropft. Es wurde noch 1 Stde. ohne Vakuum auf 90° erhitzt, dann abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wurde über 500 g SiO_2 mit Benzol/Aceton (9:1) aufgetrennt, wobei u. a. 1.9 g des Glucosylbuttersäureesters (35%) isoliert wurden, identisch mit **11d**.

Darstellung von **11a** über das Silbersalz von **11b**: Die Lösung von 210 mg Glucosylsäure **11b** in 3 ccm Wasser/Aceton (2:1) wurde mit 1*n* NaOH auf pH 7 gebracht. Dann tropfte man unter Rühren 200 mg AgNO_3 in 0.5 ccm Wasser zu, wobei das Silbersalz von **11b** ausfiel. Dieses wurde abgesaugt, mit Aceton und Äther gewaschen und über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. 107 mg des Silbersalzes wurden mit 400 mg Acetobromglucose in absol. Benzol gerührt (24 Stdn.). Dann wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und der Rückstand über SiO_2 mit Äther/Hexan (3:1) aufgetrennt, wobei u. a. 42 mg (29%) des Diglucosids isoliert wurden, identisch mit **11a**.

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[6-(2.3.4.6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-hexanoyl]- β -D-glucopyranose (**6a**): Darstellung mit Silber-6-hydroxy-capronat, Isolierung (Laufmittel: Benzol/Aceton 19:1) analog Beispiel Ia. Ausb. 18%, Schmp. 124° (Äther/Petroläther), $[\alpha]_D^{20}$: -10.2° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.2–8.7 (m; 6H an C- β , - γ , - δ); 7.6 (m; 2H an C- α); 6.45 (m; 2H an C- ϵ). O-Alkyl-zucker: τ 5.45 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1); O-Acyl-zucker: τ 4.25 (d; $J = 7.5$ Hz; 1H an C-1').

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_{21}$ (792.7) Ber. C 51.55 H 6.10 Gef. C 51.39 H 6.09

6-[2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy]-capronsäure (**6b**): Darstellung mit Silber-6-hydroxy-capronat, Isolierung analog Beispiel Ic. Ausb. 33%, Schmp. 94–96°, $[\alpha]_D^{20}$: -17° ($c = 0.6$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.2–8.7 (m; 6H an C- β , - γ , - δ); 7.7 (m; 2H an C- α); 6.45 (m; 2H an C- ϵ). Zucker: τ 5.54 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ (462.4) Ber. C 51.94 H 6.54 Gef. C 51.41 H 6.42

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[6-hydroxy-hexanoyl]- β -D-glucopyranose (6c): Darstellung mit Silber-6-hydroxy-capronat, Isolierung (Laufmittel: Benzol/Aceton 19:1) analog Beispiel Ia. Ausb. 5%, Schmp. 84° (Äther/Petroläther); $[\alpha]_D^{20}$: +18.7° ($c = 0.9$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.2–8.7 (m; 6H an C- β , - γ , - δ); 7.7 (s; 1H, OH); 7.6 (m; 2H an C- α); 6.4 (m; 2H an C- ϵ). Zucker: τ 4.25 (d; $J = 7.5$ Hz; 1H an C-1).

IR (2 mg/5 ccm CCl₄): OH 3638/cm.

C₂₀H₃₀O₁₂ (462.4) Ber. C 51.94 H 6.54 Gef. C 51.82 H 6.57

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[5-(2.3.4.6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-hexanoyl]- β -D-glucopyranose (7a): Darstellung mit Silber-5-hydroxy-capronat, Isolierung analog Ia. Ausb. 19%, Schmp. 176–178° (Aceton/Hexan); $[\alpha]_D^{20}$: -10.6° ($c = 1.1$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.75 und 8.85 (zwei d etwa gleicher Intensität, $J = 6.5$ Hz; 3H, CH₃); 8.2–8.6 (m; 4H an C- β , - γ); 7.71 (m; 2H an C- α); ~6.2 (m; 1H an C- δ). O-Alkyl-zucker: τ 5.46 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1); O-Acyl-zucker: τ 4.26 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1').

C₃₄H₄₈O₂₁ (792.7) Ber. C 51.55 H 6.10 Gef. C 51.75 H 6.34

5-[2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy]-capronsäure (7b): Darstellung mit Silber-5-hydroxy-capronat, Isolierung analog Beispiel Ic. Ausb. 35%, Schmp. 106–107° (Äther/Hexan); $[\alpha]_D^{20}$: -18.1° ($c = 0.8$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.77 und 8.87 (zwei d etwa gleicher Intensität, $J = 6.5$ Hz; 3H, CH₃); ~8.4 (m; 4H an C- β , - γ); 7.65 (m; 2H an C- α); 6.25 (m; 1H an C- δ). Zucker: τ 5.45 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1).

C₂₀H₃₀O₁₂ (462.4) Ber. C 51.94 H 6.54 Gef. C 51.56 H 6.49

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[(R,S)-4-(2.3.4.6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy)-valeryl]- β -D-glucopyranose (8a): Darstellung mit Silber-4-hydroxy-valerat, Isolierung (Laufmittel: Benzol/Aceton 19:1) analog Beispiel Ib. Ausb. 10%, Schmp. 114–118° (Äther/Hexan 1:1); $[\alpha]_D^{20}$: -10.5° ($c = 0.8$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.75 (d; $J = 7$ Hz) und 8.85 (d; $J = 7$ Hz) (zwei d etwa gleicher Intensität, CH₃); 8.1 (m; 2H an C- β); 7.59 (m; 2H an C- α); 6.2 (m; 1H an C- γ). O-Alkyl-zucker: τ 5.45 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1); O-Acyl-zucker: τ 4.25 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1').

C₃₃H₄₆O₂₁ (778.7) Ber. C 50.85 H 5.93 Gef. C 51.03 H 5.80

(R,S)-4-[2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy]-valeriansäure (8b): Darstellung mit Silber-4-hydroxy-valerat analog Beispiel Ic. Ausb. 16%, Schmp. 89°, $[\alpha]_D^{20}$: -13.6° ($c = 1.1$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.75 und 8.85 (zwei d; $J = 7$ Hz; 3H, CH₃); 8.2 (m; 2H an C- β); 7.7 (m; 2H an C- α); 6.2 (m; 1H an C- γ). Zucker: τ 5.44 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1).

C₁₉H₂₈O₁₂ (448.4) Ber. C 50.89 H 6.29 Gef. C 50.46 H 6.31

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[(R,S)-4-hydroxy-valeryl]- β -D-glucopyranose (8c): 200 mg [4-Oxo-valeryl]-glucose **1** wurden in 16 ccm absol. Äther in Gegenwart von 200 mg vorhydriertem PtO₂ 20 Stdn. hydriert. Dünnschichtchromatographie an SiO₂ mit Äther/Hexan (2:1) zeigte drei Substanzen mit den R_F -Werten 0.065: **8c**, 0.10: **1** und 0.15: Tetra-O-acetyl-glucose. Demnach waren noch ~5% Ausgangssubstanz neben dem erwarteten **8c** und ~20% Tetra-acetylglucose vorhanden. Die zweidimensionale Dünnschichtchromatographie zeigte, daß **8c** auf der Platte z. T. in das Tetraacetat zersetzt wurde, so daß Säulenchromatographie an SiO₂ zur Isolierung nicht möglich war. Beim Stehenlassen in Äther/Petroläther bei -20° kristallisierte reines **8c** aus, das bei Raumtemp. in einen Sirup überging. Schmp. ca. -110°, $[\alpha]_D^{20}$: -1.6° ($c = 0.5$; Aceton).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.80 (d; $J = 6$ Hz; 3H, CH₃); 8.2 (m; 2H an C- β); 7.6 (m; 2H an C- α); \sim 6.1 (m; 1H an C- γ). Zucker: τ 4.22 (d; $J = 6.5$ Hz; 1H an C-1).

(*R,S*)-4-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-valeriansäure-methylester (**8d**): Darstellung mit Silber-4-hydroxy-valerat, Isolierung analog Beispiel Ib. Ausb. 8%, Schmp. 77–78° (Äther/Hexan 1:1); $[\alpha]_D^{20}$: -19° ($c = 0.68$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.75 (d; $J = 7$ Hz) und 8.87 (d; $J = 7$ Hz) (zwei d etwa gleicher Intensität, CH₃); 8.1 (m; 2H an C- β); 7.60 (m; 2H an C- α); 6.32 (s; 3H, CO₂CH₃); \sim 6.2 (m; 1H an C- γ). Zucker: τ 5.45 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1).

C₂₀H₃₀O₁₂ (462.4) Ber. C 51.94 H 6.54 Gef. C 51.95 H 6.51

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-*O*-[(*R,S*)-4-acetoxy-valeryl]- β -*D*-glucopyranose (**8e**): 1.0 g (2.4 mMol) α -Acetobromglucose und 0.7 g (3.1 mMol) Silber-4-hydroxy-valerat wurden 30 Min. in 10 ccm absol. Äther gerührt. Nach Abfiltrieren und Einengen der Lösung wurde der Rückstand an 100 g SiO₂ mit Benzol/Aceton (19:1) aufgetrennt. Neben den Verbindungen **8a** und Tetra-*O*-acetyl-glucose wurde als am wenigsten polare Substanz die Acetylverbindung **8e** isoliert: Ausb. 105 mg (9%), Schmp. 80° (Äther/Hexan 1:1); $[\alpha]_D^{20}$: $+3.5^\circ$ (CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.78 (d; $J = 6.5$ Hz; 3H, CH₃); 8.2 (m; 2H an C- β); 7.92 bis 8.00 (5s; 3H, OCOCH₃ und 12H von 4 Acetyl am Zucker); 7.62 (m; 2H an C- α); 6.2 (m; 1H an C- γ). Zucker: τ 4.27 (d; $J = 7$ Hz; 1H an C-1).

C₂₁H₃₀O₁₃ (490.5) Ber. C 51.43 H 6.16 Gef. C 51.69 H 6.13

Die Ausb. an **8e** konnte auf ca. 30% erhöht werden, indem die äther. Lösung des Reaktionsgemisches schnell in eine Mischung von 30 ccm Pyridin und 15 ccm Acetanhydrid dekanziert wurde, wodurch die instabile 1-*O*-Acyl-glucose **8c** zu **8e** acetyliert wird.

(*S*)-4-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-valeriansäure (**9b**): Die Substanz **8b** wurde dreimal aus Äther umkristallisiert, wodurch die *S*-Verbindung rein erhalten wurde. Schmp. 99°. $[\alpha]_D^{20}$: $+1.6^\circ$ ($c = 0.9$; CHCl₃) (Lit.¹⁶): Schmp. 92–93°, $[\alpha]_D^{20}$: 0° .

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.75 (d; $J = 7$ Hz; 3H, CH₃). Die übrigen Signale waren die gleichen wie bei **8b**.

Zum Nachweis der Konfiguration der Valeriansäure wurde diese in das γ -Valerolacton übergeführt. 60 mg **9b** wurden 5 Stdn. mit 3 ccm 2*n* HCl gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal ausgeäthert, die wäbr. Phase mit NaCl gesättigt und nochmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit K₂CO₃ neutralisiert, über MgSO₄ getrocknet und vorsichtig eingengt. Aus dem Rückstand wurden gaschromatographisch (2-m-Stahlsäule, \varnothing 4 mm, 20% SE 52 auf Celite 545; 140°, 25 ccm He/Min.) 1.04 mg (–)(*S*)- γ -Valerolacton isoliert. $[\alpha]_D^{20}$: -27° ($c = 0.09$; CHCl₃) (Lit.¹⁶): -27.5° .

(*R*)-4-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-valeriansäure (**10b**): Die Mutterlauge der ersten Kristallisation von **9b** wurde eingengt und der Rückstand viermal aus viel Hexan umkristallisiert, wodurch **10b** rein erhalten wurde. Schmp. 102–103°, $[\alpha]_D^{20}$: -26.5° ($c = 1.0$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 8.85 (d; $J = 7$ Hz; 3H, CH₃). Die übrigen Signale entsprachen denen von **8b**.

(*S*)-4-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-valeriansäure-methylester (**9d**): 100 mg der (*S*)-Glucosylsäure **9b** wurden in Äther mit äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Einengen wurde der Rückstand über 10 g Kieselgel mit Benzol/Aceton (19:1) gereinigt. Schmp. 94.5° (Äther/Hexan), $[\alpha]_D^{20}$: -0.4° ($c = 0.9$; CHCl₃).

C₂₀H₃₀O₁₂ (462.4) Ber. C 51.94 H 6.54 Gef. C 52.07 H 6.36

(*R*)-4-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-valeriansäure-methylester (**10d**): 100 mg der (*R*)-Glucosylsäure **10b** wurden analog umgesetzt. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach erneutem Eindampfen wurde aus Äther/Hexan umkristallisiert. Schmp. 86° (Äther/Hexan), $[\alpha]_D^{20}$: -35.6° ($c = 1.0$; CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{12}$ (462.4) Ber. C 51.94 H 6.54 Gef. C 51.66 H 6.38

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-*O*-[(*S*)-4-(2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy)-valeryl]- β -*D*-glucopyranose (**9a**): Substanz **8a** wurde dreimal aus Äther umkristallisiert. Dabei wurden die zuerst ausfallenden Fraktionen weiterverarbeitet, wodurch **9a** rein erhalten wurde. Schmp. 115–117° (Äther); $[\alpha]_D^{20}$: -2.5° ($c = 1.45$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.75 (d; $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3). Die übrigen Signale entsprachen denen von **8a**.

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-*O*-[(*R*)-4-(2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy)-valeryl]- β -*D*-glucopyranose (**10a**): Die Mutterlauge der ersten Kristallisation von **9a** wurde eingengt und der Rückstand viermal aus viel Hexan umkristallisiert, wodurch **10a** rein erhalten wurde. Schmp. 128–130°; $[\alpha]_D^{20}$: -18.3° ($c = 0.99$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.85 (d; $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3). Die übrigen Signale entsprachen denen von **8a**.

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-*O*-[3-(2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy)-butyryl]- β -*D*-glucopyranose (**12a**): Darstellung mit Silber-3-hydroxy-butyrat, Isolierung (Laufmittel: Benzol/Aceton 19 : 1) analog Beispiel Ia. Ausb. ca. 20%. Schmp. 159–162° (Äther); $[\alpha]_D^{20}$: -9° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.72 und 8.82 (zwei d etwa gleicher Intensität; $J = 6$ Hz; 3 H, CH_3); 7.5 (m; 2 H an C- α); ~ 6.2 (m; 1 H an C- β). *O*-Alkyl-zucker: τ 5.45 (d; $J = 7$ Hz; 1 H an C-1); *O*-Acyl-zucker: τ 4.25 (d; $J = 7$ Hz; 1 H an C-1').

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_{21}$ (764.7) Ber. C 50.26 H 5.80 Gef. C 50.11 H 5.94

3-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-buttersäure (**12b**): Darstellung mit Silber-3-hydroxy-butyrat, Isolierung analog Beispiel Ic.

NMR (CDCl_3): Säureteil: τ 8.70 (d; $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3); 7.5 (m; 2 H an C- α); ~ 6.2 (m; 1 H an C- β). Zucker: τ 5.37 (d; $J = 7.5$ Hz; 1 H an C-1).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ (434.4) Ber. C 49.77 H 6.03 Gef. C 49.54 H 6.06

Das Produkt mußte zur Reindarstellung mehrmals aus Äther umkristallisiert werden, wobei sich eine Komponente anreicherte, die wahrscheinlich am β -C-Atom *S*-Konfiguration hat. Schmp. 115–117°, $[\alpha]_D^{20}$: -3.7° ($c = 0.95$; CHCl_3).

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-1-*O*-[2-(2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy)-2-methyl-butyl]- β -*D*-glucopyranose (**13a**): Darstellung mit Silber-2-hydroxy-2-methyl-butyrate, Isolierung (Laufmittel: Äther/Petroläther 2 : 1) analog Beispiel Ia. Ausb. 7%, Schmp. 147 bis 150°; $[\alpha]_D^{20}$: 0° ($c = 1.0$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3): Säureteil: 9.15 und 9.18 (2 t; $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3 - γ); 8.57 und 8.62 (zwei s, α - CH_3); 8.26 und 8.30 (zwei q; je $J = 7$ Hz; 2 H an C- β). *O*-Alkyl-zucker: τ 5.45 (d; $J = 6.5$ Hz; 1 H an C-1); *O*-Acyl-zucker: τ 4.25 (d; $J = 7$ Hz; 1 H an C-1').

$\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_{21}$ (778.7) Ber. C 50.85 H 5.93 Gef. C 50.75 H 5.89

(*R,S*)-2-[2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyloxy]-2-methyl-buttersäure (**13b**): Darstellung mit Silber-2-hydroxy-2-methyl-butyrate, Isolierung analog Beispiel Ic. Ausb. 4%, Schmp. 158–162° (Äther/Hexan); $[\alpha]_D^{20}$: -4.8° ($c = 0.9$; CHCl_3).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 9.11 und 9.17 (zwei t; $J = 7$ Hz; 3H, CH₃- γ); 8.50 und 8.52 (zwei s; α -CH₃); 8.26 und 8.28 (zwei q; $J =$ je 7 Hz; 2H an C- β). Zucker: τ 5.23 (d; $J = 7.5$ Hz; 1H an C-1).

C₁₉H₂₈O₁₂ (448.4) Ber. C 50.89 H 6.29 Gef. C 50.76 H 6.31

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-[2-hydroxy-2-methyl-butryl]- β -D-glucopyranose (**13c**): Darstellung (mit Silber-2-hydroxy-2-methyl-butyrat) und Isolierung (Laufmittel: Äther/Petroläther 2:1) analog Beispiel Ia. Ausb. 35%, Schmp. 86° (Äther/Petroläther); $[\alpha]_D^{20}$: -16.0° ($c = 1.0$; CHCl₃).

NMR (CDCl₃): Säureteil: τ 9.12 und 9.16 (zwei t; je $J = 7$ Hz; 3H, CH₃- γ); 8.58 und 8.63 (zwei s; α -CH₃); 8.26 und 8.30 (2 q; je $J = 7$ Hz; 2H an C- β); 7.2 (m; 1H, OH). Zucker: τ 4.25 (d; $J = 7.5$ Hz; 1H an C-1).

IR (1 mg/5 ccm CCl₄): OH 3559/cm.

C₁₉H₂₈O₁₂ (448.4) Ber. C 50.89 H 6.29 Gef. C 51.21 H 6.05

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl-1-O-salicyloyl- β -D-glucopyranose (**14c**): 4.1 g α -Acetobromglucose (10 mMol) und 2.7 g (11 mMol) Silbersalicylat wurden mit 50 ccm Äther 2 Stdn. gerührt. Dann wurde abfiltriert und der Rückstand mit so viel Chloroform gewaschen, bis sich der im Filtrat bildende Niederschlag wieder löste. Die Lösung wurde in zwei Teile geteilt, die jeweils eingedampft wurden. Der Rückstand des einen Teils wurde in wenig CHCl₃ gelöst und die Lösung mit Äther versetzt, wobei **14c** auskristallisierte. Die Kristallisation wurde wiederholt. Ausb. ca. 40%, Schmp. 181–183° (CHCl₃/Äther); $[\alpha]_D^{20}$: -40.5° ($c = 1.0$; CHCl₃) (Lit.^{19,21}): Schmp. 186°; $[\alpha]_D^{20}$: -39.6° ; CHCl₃).

o-[2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyloxy]-benzoesäure (**14b**): Die zweite Hälfte des Ansatzes der Darstellung von **14c** wurde in CHCl₃ gelöst und analog Beispiel Ic weiterbehandelt. Ausb. ca. 25%, Schmp. 168.5–169.5° (Aceton/Wasser); $[\alpha]_D^{20}$: -32.4° ($c = 0.7$; CHCl₃) (Lit.^{19,21}): Schmp. 167°; $[\alpha]_D$: -28.2° ; Essigester).

[9/71]