

44. Synthese und $^1\text{H-NMR}$ -Studie der vier unverzweigten peracetylierten β -D-Glucopyranosyl- β -gentiobiosen

von Martin Rychener¹⁾, Peter Bigler und Hanspeter Pfander*

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(24.VIII.83)

Synthesis and $^1\text{H-NMR}$ Study of the Four Unbranched Peracetyl- β -D-glucopyranosyl- β -gentiobioses

Summary

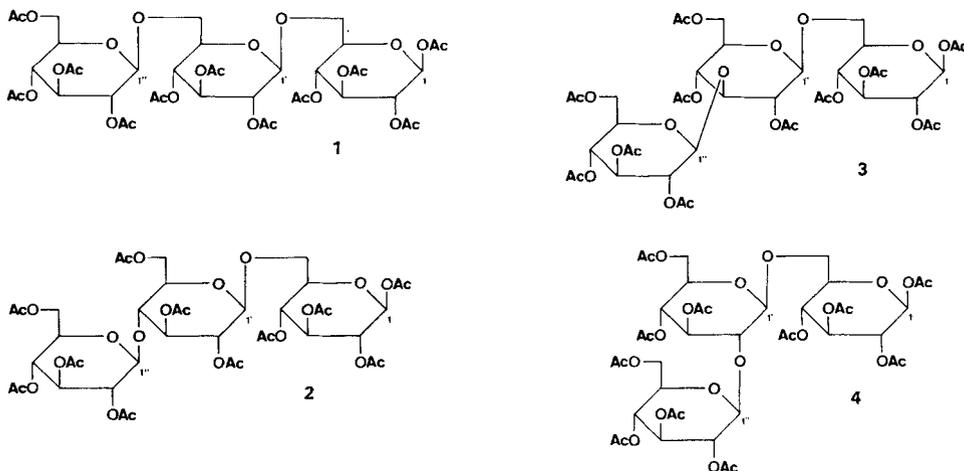
With regard to the structure elucidation of an unknown trisaccharide isolated from the stigmas of garden crocusses (*Crocus neapolitanus* var.), the four unbranched (1 \rightarrow 6)-, (1 \rightarrow 4)-, (1 \rightarrow 3)-, and (1 \rightarrow 2)-connected β -D-glucopyranosyl- β -gentiobiose peracetates were synthesized. A complete analysis of the $^1\text{H-NMR}$ spectra of the four trisaccharide peracetates was carried out.

Einleitung. – Aus den Stempeln der Gartenkrokus-Sorte «Blauer Vogel» (*Crocus neapolitanus* var.) konnten neben Crocetin-mono(β -gentiobiosyl)ester, Crocetin-(β -D-glucosyl)(β -gentiobiosyl)ester und Crocetin-di(β -gentiobiosyl)ester (Crocetin), die wir bereits früher auch aus Safran isoliert hatten [1], zwei neue Glycosylester von Crocetin (8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäure) isoliert werden [2][3]. Die ersten chromatographischen Untersuchungen gaben Hinweise, dass die beiden Glycosylester ein Trisaccharid enthalten, wobei gängige Trisaccharide wie Maltotriose, Raffinose und Melecitose ausgeschlossen werden konnten. Bei der vollständigen Hydrolyse des Trisaccharides konnte als Monosaccharid-Einheit lediglich Glucose nachgewiesen werden; die partielle Hydrolyse ergab Hinweise auf das Auftreten von Gentiobiose als Baustein des unbekanntes Trisaccharides. Aus den Kopplungskonstanten der anomeren Protonen von 8 Hz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des peracetylierten Crocetin-di(triglucosyl)esters konnte auf die β -Verknüpfung der drei Glucoseeinheiten geschlossen werden. Im Hinblick auf die Strukturaufklärung der isolierten Verbindung haben wir eine Reihe von Trisacchariden synthetisiert und einer systematischen $^1\text{H-NMR}$ -Studie unterzogen. Aufgrund der Vorversuche war es naheliegend, dass vorerst Trisaccharide mit Gentiobiose als Baustein untersucht wurden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und die $^1\text{H-NMR}$ -Studie der *unverzweigten*, peracetylierten β -D-Glucopyranosyl- β -gentiobiosen.

Resultate und Diskussion. – Die von uns synthetisierten β -D-Glcp 2,3,4,6Ac₄-(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp 2,3,4Ac₃-(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp 1,2,3,4Ac₄ (1), β -D-Glcp 2,3,4,6Ac₄-(1 \rightarrow 4)- β -D-Glcp 2,3,6Ac₃-(1 \rightarrow 6)- β -D-Glcp 1,2,3,4Ac₄ (2),

¹⁾ Teil der Dissertation von M. Rychener, Bern 1983.

β -D-Glcp 2,3,4,6Ac₄-(1→3)- β -D-Glcp 2,4,6Ac₃-(1→6)- β -D-Glcp 1,2,3,4Ac₄ (**3**) und β -D-Glcp 2,3,4,6Ac₄-(1→2)- β -D-Glcp 3,4,6Ac₃-(1→6)- β -D-Glcp 1,2,3,4Ac₄ (**4**) sind – auch in nicht-acetylierter Form – in der Natur bisher nicht gefunden worden.



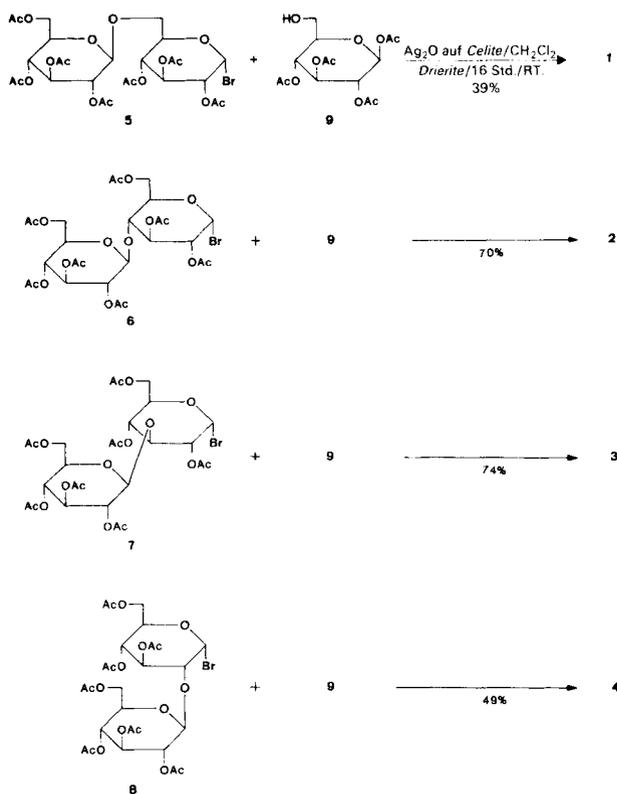
Gentiotriose (**1**; H anstelle von Ac) [4–14] wurde durch Partialhydrolyse von Pustulan [6] und Hefeglucan [16] erhalten. Die Synthese wurde von *Takiura et al.* [5] und *Helferich & Schäfer* [14] beschrieben, zudem existieren einige NMR-spektroskopische Untersuchungen [10–13]. Von der Verbindung **2** sind zwei Synthesen bekannt [14] [15], jedoch fehlen hier hochauflösende ¹H-NMR-Untersuchungen. Die Verbindung **3** wurde durch partielle Hydrolyse von Laminaran [16] und Hefeglucan [16] erhalten und von den gleichen Autoren synthetisiert. Über die Verbindung **4** ist unseres Wissens bisher nicht berichtet worden.

Die Synthese der peracetylierten β -D-Glucopyranosyl- β -gentiobiosen **1–4** erfolgte nach dem im *Schema* gezeigten Weg in Analogie zu den bereits beschriebenen Synthesen [5] [14] [15] [17]. Als Katalysator für alle durchgeführten *Koenigs-Knorr*-Reaktionen wurde Silberoxid, welches auf *Celite* aufgezogen worden war, verwendet²⁾.

Die zur Synthese der Per-*O*-acetyl-glucosylglucosyl-bromide **5–8** benötigten Glucosylglucose-octaacetate wurden wie folgt beschafft: β -Gentiobiose-octaacetat wurde durch *Koenigs-Knorr*-Reaktion von Per-*O*-acetyl- α -D-glucosylbromid mit 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose (**9**) nach *Talley* [20] hergestellt. Cellobiose-octaacetat ist käuflich. Laminaribiose-octaacetat wurde nach der Orthoester-Methode von *Kochetkov & Bochkov* [21] mit anschliessender Peracetylierung nach [22] synthetisiert. Sophorose-octaacetat wurde durch Glucosidierung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid mit Per-*O*-acetyl- α -D-glucosylbromid, gefolgt von einer Acetolyse, nach *Coxon & Fletcher* [23] hergestellt. Die anschliessende Bromierung der in CH₂Cl₂

²⁾ Dieses Reagenz wurde nach *Fétizon & Golfier* [18] sowie *Helferich & Klein* [19] hergestellt. Die Ausbeuten der Glucosidierungen sind gegenüber mit normalem Silberoxid durchgeführten Reaktionen nicht wesentlich höher, jedoch lässt sich das auf *Celite* aufgezogene Reagenz leichter filtrieren und trocknen. Ausserdem kann es im Exsikkator mehrere Wochen ohne Qualitätseinbusse aufbewahrt werden.

Schema



gelösten Glucosylglucose-octaacetate (diese können auch als α/β -Gemisch eingesetzt werden) erfolgte durch die Einwirkung von 33proz. HBr in AcOH während 2 Std. bei 0° . Unter diesen Bedingungen konnte die Glucosidspaltung, welche als Nebenreaktion auftritt, so stark eingedämmt werden, dass die Per-O-acetyl-glycosylglucosyl-bromide **5–8** in Ausbeuten von 61–81% erhalten wurden. Die physikalischen Daten stimmen mit der Literatur [5] [23–26] überein, und die spektroskopischen Daten bestätigen die jeweiligen Strukturen.

Die Synthese der β -D-Glucopyranosyl- β -gentiobiose-peracetate erfolgte durch *Koenigs-Knorr*-Reaktion der entsprechenden Per-O-acetyl-glycosylglucosyl-bromide **5–8** mit 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (**9**) als Hydroxykomponente und Silberoxid auf *Celite* als Katalysator in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Nach Reaktionszeiten von 12–16 Std. und Aufarbeiten (Filtern, zum Sirup eindampfen, Kristallisieren und Umkristallisieren aus EtOH/Aceton) wurden die gewünschten Verbindungen **1–4** in Ausbeuten zwischen 39 und 74% erhalten. Die Stereoselektivität der Reaktionen mit **5**, **6** und **7** beruht auf der Nachbargruppen-Aktivität der O-Acetylgruppe in 2-Stellung. Der Mechanismus entspricht also einer *Koenigs-Knorr*-Reaktion im herkömmlichen Sinn [27–29]. Dass mit dem β -(1 \rightarrow 2)-verknüpften **8** ebenfalls bevorzugt die β -Verknüp-

Tab. 1. ¹H-NMR-Verschiebungen [ppm] und charakteristische Kopplungskonstanten [Hz] von 5–8 (CDCl₃/TMS)

	5	6	7	8
H–C(1)	6,62, <i>J</i> = 4,0	6,53, <i>J</i> = 4,0	6,52, <i>J</i> = 4,0	6,44, <i>J</i> = 4,0
H–C(2)	4,79, <i>J</i> = 9,5	4,77, <i>J</i> = 9,5	4,81, <i>J</i> = 9,5	3,79, <i>J</i> = 9,5
H–C(3)	5,53, <i>J</i> = 9,5	5,53, <i>J</i> = 9,5	4,16, <i>J</i> = 9,5	5,47, <i>J</i> = 9,5
H–C(4)	5,07, <i>J</i> = 10,5	3,84, <i>J</i> = 10,5	5,10, <i>J</i> = 10,5	5,09, <i>J</i> = 10,5
H–C(5)	4,24	4,20	4,22	4,08
H–C(6a)	3,61	4,18	4,15	4,08
H–C(6b)	3,98	4,53	4,25	4,35
H–C(1')	4,54, <i>J</i> = 8,0	4,55, <i>J</i> = 8,0	4,69, <i>J</i> = 8,0	4,69, <i>J</i> = 8,0
H–C(2')	5,00, <i>J</i> = 9,5	4,94, <i>J</i> = 9,5	4,90, <i>J</i> = 9,5	4,98, <i>J</i> = 9,5
H–C(3')	5,20, <i>J</i> = 9,5	5,15, <i>J</i> = 9,5	5,15, <i>J</i> = 9,5	5,15, <i>J</i> = 9,5
H–C(4')	5,08, <i>J</i> = 10,5	5,08, <i>J</i> = 10,5	5,07, <i>J</i> = 10,5	5,10, <i>J</i> = 10,5
H–C(5')	3,67	3,68	3,74	3,68
H–C(6a')	4,14	4,06	4,09	4,17
H–C(6b')	4,25	4,37	4,38	4,25

fung gebildet wird, muss auf die Abschirmung der α -Seite durch die Glucoseinheit in 2-Stellung zurückgeführt werden. Die physikalischen Daten der Verbindungen 1–3 stimmen mit der Literatur [5] [14–17] überein, für diejenigen von 4 bestehen keine Vergleichsmöglichkeiten.

Die Zuordnung der Signale in den ¹H-NMR-Spektren der vier Per-*O*-acetyl-glucosylglucosyl-bromide 5–8 (s. Tab. 1) erfolgte durch Vergleiche von vicinalen Kopplungskonstanten unter Ausnutzung von Dacheffekten und aufgrund verschiedener Literaturangaben [11] [12].

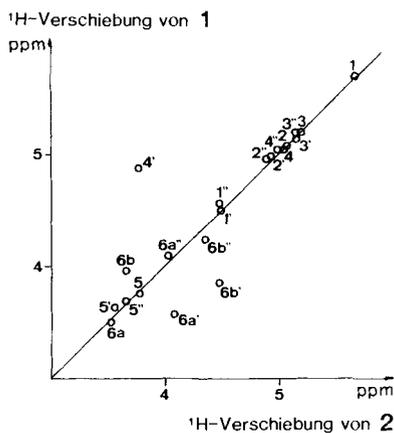
Tab. 2. ¹H-NMR-Verschiebungen [ppm] und charakteristische Kopplungskonstanten [Hz] von 1–4 (CDCl₃/TMS)

	1	2	3	4
H–C(1)	5,69, <i>J</i> = 8,0	5,68, <i>J</i> = 8,0	5,67, <i>J</i> = 8,0	5,71, <i>J</i> = 8,0
H–C(2)	5,09, <i>J</i> = 9,5	5,07, <i>J</i> = 9,5	5,07, <i>J</i> = 9,5	5,14, <i>J</i> = 9,5
H–C(3)	5,23, <i>J</i> = 9,5	5,22, <i>J</i> = 9,5	5,22, <i>J</i> = 9,5	5,26, <i>J</i> = 9,5
H–C(4)	5,05, <i>J</i> = 10,0	4,99, <i>J</i> = 10,0	4,98, <i>J</i> = 10,0	5,12, <i>J</i> = 10,0
H–C(5)	3,77	3,79	3,75	3,84
H–C(6a)	3,55	3,55	3,50	3,63
H–C(6b)	4,00	3,88	3,92	3,96
H–C(1')	4,49, <i>J</i> = 8,0	4,49, <i>J</i> = 8,0	4,40, <i>J</i> = 8,0	4,44, <i>J</i> = 8,0
H–C(2')	4,95, <i>J</i> = 9,5	4,89, <i>J</i> = 9,5	4,99, <i>J</i> = 9,5	3,62, <i>J</i> = 9,5
H–C(3')	5,17, <i>J</i> = 9,5	5,15, <i>J</i> = 9,5	3,87, <i>J</i> = 9,5	5,09, <i>J</i> = 9,5
H–C(4')	4,88, <i>J</i> = 10,0	3,76, <i>J</i> = 10,0	4,91, <i>J</i> = 10,0	4,94, <i>J</i> = 10,0
H–C(5')	3,64	3,57	3,62	3,63
H–C(6a')	3,59	4,04	4,13	4,06
H–C(6b')	3,86	4,48	4,18	4,23
H–C(1'')	4,58, <i>J</i> = 8,0	4,50, <i>J</i> = 8,0	4,60, <i>J</i> = 8,0	4,68, <i>J</i> = 8,0
H–C(2'')	4,97, <i>J</i> = 9,5	4,92, <i>J</i> = 9,5	4,90, <i>J</i> = 9,5	4,98, <i>J</i> = 9,5
H–C(3'')	5,21, <i>J</i> = 9,5	5,14, <i>J</i> = 9,5	5,13, <i>J</i> = 9,5	5,15, <i>J</i> = 9,5
H–C(4'')	5,07, <i>J</i> = 10,0	5,06, <i>J</i> = 10,0	5,06, <i>J</i> = 10,0	5,15, <i>J</i> = 10,0
H–C(5'')	3,71	3,66	3,67	3,71
H–C(6a'')	4,12	4,04	4,04	4,24
H–C(6b'')	4,27	4,37	4,36	4,32

Aus *Tab. 1* geht hervor, dass die Resonanzen von H-C(1) von **5–8** wegen des Br-Substituenten bei relativ tiefem Feld liegen. Die vicinalen Kopplungskonstanten von 4 und 8 Hz für H-C(1) bzw. H-C(1') beweisen die α -Stellung des Br-Atoms bzw. die β -Verknüpfung der beiden Glucoseeinheiten. Die chemischen Verschiebungen entsprechender Protonen der Tetra-*O*-acetyl-substituierten Glucoseeinheit sind bei allen vier Verbindungen **5–8** erwartungsgemäss sehr ähnlich (Unterschiede in der Grössenordnung von 0,1 ppm). Die formale Substitution eines Acetylrestes durch eine Glucoseeinheit im Br-substituierten Glucosering bewirkt dagegen für die Methinprotonen an der Verknüpfungsstelle (H-C(4) in **6**, H-C(3) in **7** und H-C(2) in **8**) eine Hochfeldverschiebung von 1,0–1,3 ppm bzw. für die Methylenprotonen an C(6) (in **5**) eine Hochfeldverschiebung von ungefähr 0,5 ppm (verglichen mit entsprechenden Protonen an acetylierten Zentren).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der peracetylierten Trisaccharide **1–4** (s. *Tab. 2*) sind wegen starker Überlagerung der Signale bedeutend schwieriger und selbst bei 400 MHz mit konventionellen Techniken kaum eindeutig zuzuordnen. Die Zuordnung sowohl der ^1H - als auch der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale gelang hier auf sichere und elegante Weise mit Hilfe des kürzlich entwickelten 2D-RELAY-Experimentes [30]. Der Einsatz dieses Experimentes sowie die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1–4** werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben [31]. Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der vier Trisaccharidperacetate **1–4** werden die bei den Per-*O*-acetyl-glucosylglucosyl-bromiden **5–8** gemachten Erfahrungen bestätigt.

So sind auch bei **1–4** durch die Anwesenheit des Glucosylrestes statt der Acetylgruppe die Methinprotonen an den Verknüpfungsstellen (H-C(4') in **2**, H-C(3') in **3** und H-C(2') in **4**) um 1,0–1,3 ppm bzw. die Methylenprotonen (an C(6')) um 0,5 ppm nach hohem Feld verschoben («Hochfeldverschiebung-Regel»). Dies ist in *Fig. 1* klar ersichtlich, wo die ^1H -Verschiebungen entsprechender Protonen von **1** und **2** gegeneinander aufgetra-



*Fig. 1. Chemische Verschiebungen ($^1\text{H-NMR}$) von **1** vs. diejenigen von **2***

gen sind. Die chemischen Verschiebungen der Protonen in 4'- und 6'-Stellung sind in den beiden Isomeren deutlich verschieden (Ausserdiagonalpunkte). Nicht an einer Verknüpfungsstelle liegende, sich entsprechende Protonen weisen dagegen in den beiden Isomeren nur geringe Verschiebungsunterschiede auf (Diagonalpunkte). Konformelle Unterschiede scheinen praktisch keinen Einfluss auf die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen zu haben. Die vicinalen Kopplungskonstanten von 7,5–10 Hz der Ringprotonen bestätigen schliesslich das Vorliegen von Glucoseeinheiten sowie deren β -glucosidischen Verknüpfungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die vorliegenden Ergebnisse die NMR-spektroskopische Strukturaufklärung unbekannter Trisaccharide erheblich vereinfachen. Im Anschluss an eine eindeutige Zuordnung der Signale, welche vorzugsweise

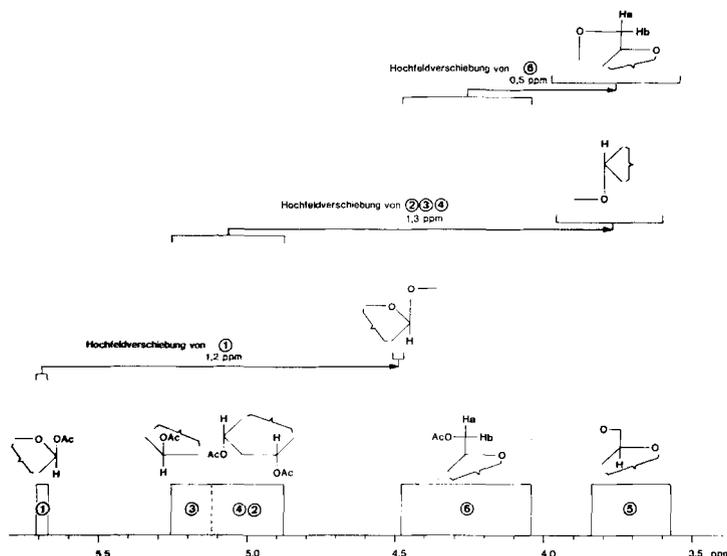


Fig. 2. Schematische Darstellung der «Hochfeldverschiebung-Regel» im $^1\text{H-NMR}$ von Trisacchariden. ① bis ⑥ bedeuten $\text{H-C}(1, 1' \text{ bzw. } 1'')$ bis $\text{H-C}(6, 6' \text{ bzw. } 6'')$.

mittels 2D-Techniken geschieht [30] [31], erlaubt die erwähnte «Hochfeldverschiebung-Regel» (in Fig. 2 schematisch dargestellt) eine rasche Entscheidung über den Ort der Verknüpfungsstellen in Trisacchariden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. *H. Mayer* und seiner Gruppe für die anregenden Diskussionen und den Herren Drs *G. Englert* und *W. Vetter* sowie Herrn *W. Meister* für die Aufnahme von Spektren. Ferner danken wir der Fa. *Varian*, Zug, für die Überlassung des *XL-200*-Spektrometers.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Sämtliche *Koenigs-Knorr*-Reaktionen wurden unter Lichtausschluss und unter Ar durchgeführt. Abs. CH_2Cl_2 wurde nach [32] bereitet und *Drierite* ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) wurde 6 Std. bei $200^\circ/0,01$ Torr getrocknet. Das 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -*D*-glucopyranosyl-bromid wurde nach [33] hergestellt, wobei das kristalline Rohprodukt (Ausbeute über 90%) mit 1% CaCO_3 stabilisiert, kühl gelagert und vor sämtlichen Anwendungen aus Diisopropyläther umkristallisiert und danach 2 Std. bei $0,01$ Torr getrocknet wurde. Die DC-Kontrolle der Kohlenhydratderivate erfolgte auf Kieselgel-60-Fertigplatten (*Merck*) in Toluol/AcOEt/*i*-PrOH 20:10:1. Die Flecken wurden durch Besprühen mit einer Lösung von 1 g Vanillin in 100 ml konz. H_2SO_4 und Erhitzen sichtbar gemacht. Schmelzpunkte (Schmp.) wurden auf der Apparatur nach *Tottoli*, Mod. 510 (*Büchi*), bestimmt und sind korrigiert. $[\alpha]_D^{20}$: Polarimeter *Perkin Elmer 241*. $^1\text{H-NMR}$: *XL-100* (Fa. *Varian*) bei 100 MHz; *WH-400* (Fa. *Bruker-Spectrospin*) bei 400 MHz; chemische Verschiebungen δ in ppm bzgl. Tetramethylsilan (= 0 ppm); Kopplungskonstanten J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett. MS: *Varian-MAT CH-7* mit direkter Probeeinführung. Ionisierungsspannung 70 V; Angabe von m/z (% relative Intensität).

Herstellung von Silberoxid auf Celite [18] [19]. In 200 ml H_2O wurden 20,0 g AgNO_3 gelöst und auf 86° erwärmt. Es wurde mit 17,6 g *Celite 545* (*Fluka AG*, Schweiz) versetzt und gerührt, bis eine homogene Suspension entstand. Eine Lösung von 4,6 g NaOH in 200 ml H_2O wurde bei 86° zugetropft. Dann wurde 15 Min. weitergerührt, abgenutscht, der Filterkuchen mit viel H_2O gewaschen, danach nacheinander in 2 Portionen

EtOH und einer Portion Et₂O aufgeschlämmt und jeweils scharf abgeseigt. Es wurde im Exsikkator über P₂O₅ i. V. getrocknet: homogenes, dunkelbraunes Pulver (1,90 mmol Ag₂O pro Gramm Reagenz).

1,2,3,4-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose (9). Nach [34]: Ausbeute 17% (bzgl. D-Glucose), Schmp. 128–129° ([33]: Schmp. 129–130°), $[\alpha]_D^{20} = +11,6^\circ$ ($c = 6,5$, CHCl₃) ([33]: $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ ($c = 6$, CHCl₃)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 5,73 (*d*, *J*_{1,2} = 8, 1H, H–C(1)); 5,31 (*dd*, *J*_{3,4} = 9,5, 1H, H–C(3)); 5,11 (*dd*, *J*_{2,3} = 9,5, 1H, H–C(2)); 5,09 (*dd*, *J*_{4,5} = 10,5, 1H, H–C(4)); 3,77 (*ddd*, 1H, H–C(6b)); 3,65 (*ddd*, 1H, H–C(5)); 3,58 (*ddd*, 1H, H–C(6a)); 2,27 (*br. dd*, 1H, OH); 2,1 (4 *s*, 12H, 4 Ac). MS: 289, 229, 215 (2), 157 (5), 155 (2), 140 (2), 138, 120 (2), 115 (18), 98 (12), 73 (8), 43 (100). Anal. ber. für C₁₄H₂₀O₁₀ (348,30): C 48,28, H 5,79; gef.: C 48,23, H 6,12.

Herstellung von 5–8. In 15 ml CH₂Cl₂ wurden 6,78 g (10 mmol) des betreffenden Glucosylglucose-octaacetats gelöst bzw. suspendiert. Bei 0° (Eisbad) wurden 35 ml 33% HBr/AcOH (techn.; Fluka AG, Schweiz) zugegeben und 2 Std. gerührt. Eventuell suspendierte Substanz ging dabei in Lösung, welche sich gelb färbte. Dann wurde auf genügend Eis/H₂O gegossen (Entfärbung) und mit 3 Portionen CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten CH₂Cl₂-Phasen wurden mit H₂O, ges. NaHCO₃ und wieder mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und auf ca. 25 ml eingengt. Beim Versetzen mit dem gleichen Volumen Et₂O kristallisierte das entsprechende Per-O-acetyl-glucosylglucosyl-bromid aus. Es wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Et₂O gewaschen und 2 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)-2,3,4-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl-bromid (= *Acetobromgentiobiose*; 5). Aus *O*-β-D-Glucopyranosyl-(1→6)-D-glucopyranose-octaacetat (= *Gentiobiose-octaacetat*) in einer Ausbeute von 61%, Schmp. 141–143° ([5]: Schmp. 143–144,5°), $[\alpha]_D^{20} = +101,2^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃) ([5]: $[\alpha]_D^{20} = +111,8^\circ$ (CHCl₃)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): s. *Tab. I*. MS: 485, 483, 353 (1), 351 (1), 331 (5), 317 (1), 271 (1), 257 (1), 229 (1), 215 (2), 211 (1), 200 (2), 197 (1), 187 (1), 169 (22), 155 (5), 139 (4), 109 (20), 97 (7), 81 (11), 43 (100). Anal. ber. für C₂₆H₃₃BrO₁₇ (699,45): C 44,65, H 5,04, Br 11,42; gef.: C 44,56, H 5,10, Br 11,28.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl-bromid (= *Acetobromcellobiose*; 6). Aus *O*-β-D-Glucopyranosyl-(1→4)-D-glucose-octaacetat (= *Cellobiose-octaacetat*; *puriss.*; Fluka AG, Schweiz) in einer Ausbeute von 74%, Schmp. 178–179° ([24]: Schmp. 183° (*Zers.*)), $[\alpha]_D^{20} = +96,3^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃) ([25]: $[\alpha]_D^{20} = +96,3^\circ$ (CHCl₃)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): s. *Tab. I*. MS: 510, 353 (1), 351 (1), 301 (4), 317, 271 (1), 242 (1), 229 (1), 211 (1), 200 (1), 187 (1), 169 (22), 145 (3), 127 (4), 109 (21), 97 (7), 81 (8), 43 (100). Anal. ber. für C₂₆H₃₃BrO₁₇ (699,45): C 44,65, H 5,04, Br 11,42; gef. C 44,61, H 5,11, Br 11,18.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→3)-2,4,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl-bromid (= *Acetobromlaminaribiose*; 7). Aus *O*-β-D-Glucopyranosyl-(1→3)-D-glucopyranose-octaacetat (= *Laminaribiose-octaacetat*, α/β-Gemisch; Sirup) in 81% Ausbeute, Schmp. 186–187° ([26]: Schmp. 189–190°), $[\alpha]_D^{20} = +82,8^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃) ([26]: $[\alpha]_D^{20} = +86,5^\circ$ ($c = 2,8$, CHCl₃)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): s. *Tab. I*. MS: 353 (2), 351 (1), 331 (4), 317 (1), 271 (1), 242 (1), 229 (2), 211 (1), 200 (2), 186 (1), 169 (24), 145 (3), 127 (3), 109 (23), 81 (5), 43 (100). Anal. ber. für C₂₆H₃₃BrO₁₇ (699,45): C 44,65, H 5,04, Br 11,42; gef.: C 44,56, H 5,08, Br 11,48.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl-bromid (= *Acetobromsophorose*; 8). Aus *O*-β-D-Glucopyranosyl-(1→2)-D-glucopyranose-octaacetat (= *Sophorose-octaacetat*, α/β-Gemisch; Sirup) in 75% Ausbeute, Schmp. 189–190° ([23]: Schmp. 190–191°), $[\alpha]_D^{20} = +95,1^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃) ([23]: $[\alpha]_D^{20} = +97,4^\circ$ ($c = 0,4$, CHCl₃)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): s. *Tab. I*. MS: 506, 353, 351, 331 (3), 317 (1), 271 (1), 242, 229 (1), 211 (1), 200 (1), 187 (1), 169 (23), 139 (3), 127 (6), 109 (20), 97 (11), 81 (8), 43 (100). Anal. ber. für C₂₆H₃₃BrO₁₇ (699,45): C 44,65, H 5,04, Br 11,42; gef.: C 44,39, H 4,91, Br 11,75.

Herstellung von 1–4. In 20 ml CH₂Cl₂ wurden unter wasserfreien Bedingungen 1,39 g (4 mmol) 9, 2,63 g (5 mmol) Ag₂O/*Celite* und 5 g *Drierite* 1 Std. bei RT. gerührt. Nach Zusetzen einer Spatelspitze I₂ (50–100 mg) wurden 2,24 g (3,2 mmol) des betreffenden Per-O-acetyl-glucosylglucosyl-bromids trocken und in einer Portion zugegeben. Das Gemisch wurde möglichst rasch wieder unter Ar gesetzt und 12–16 Std. im Dunkeln bei RT. gerührt. Danach wurde durch *Celite* filtriert, 3mal mit CH₂Cl₂ gewaschen, die fast farblosen CH₂Cl₂-Lösungen vereint und eingedampft. Der so entstandene schaumige Sirup konnte durch Lösen in EtOH/Aceton 6:1 an der Wärme und Abkühlen zur Kristallisation gebracht werden. Auf diese Weise erhielt man die betreffende peracetylierte β-D-Glucopyranosyl-β-gentiobiose als Rohprodukt.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose (= *Gentiotriose-peracetat*; 1). Umkristallisieren des Rohproduktes aus EtOH mit wenig Aceton lieferte 1,22 g (39%) chromatographisch einheitliches, kristallines 1, Schmp. 220–221° ([5]: Schmp. 221–223°), $[\alpha]_D^{20} = -8,0^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃) ([5]: $[\alpha]_D^{20} = -7,4^\circ$ ($c = 0,8$, CHCl₃)). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): s. *Tab. 2*. MS: u. a. 965 (*M*⁺ – 1), 907, 847, 745, 619, 605 (1), 531 (1), 457 (2), 331 (13), 169 (20), 59 (6), 43 (100). Anal. ber. für C₄₀H₅₄O₂₇ (966,85): C 49,69, H 5,63; gef.: C 49,48, H 5,60.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (2). Das Rohprodukt wurde 2mal aus EtOH/Aceton 6:1 umkristallisiert: 2,17 g (70%), chromatographisch einheitliche, feine Nadelchen, Schmp. 240–241° ([14]: Schmp. 245–247°), $[\alpha]_D^{20} = -9,7^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) ([14]: $[\alpha]_D^{20} = -10,2^\circ$ (CHCl_3)). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): s. Tab. 2. MS: u.a. 847, 787, 745, 619 (2), 605, 557, 531, 457 (1), 331 (10), 317 (2), 169 (23), 109 (12), 59 (6), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_{27}$ (966,85): C 49,69, H 5,63; gef.: C 49,47, H 5,56.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-(2,4,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (3). Einmaliges Umkristallisieren aus EtOH/Aceton ergab 2,29 g (74%) chromatographisch einheitliche Nadelchen, Schmp. 216–217° ([17]: Schmp. 216–217°), $[\alpha]_D^{20} = -27,5^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) ([17]: $[\alpha]_D^{20} = -27,4^\circ$ (CHCl_3)). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): s. Tab. 2. MS: u.a. 846, 787, 745, 619 (1), 605, 457 (3), 317 (1), 169 (17), 109 (8), 59 (5), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_{27}$ (966,85): C 49,69, H 5,63; gef. C 49,62, H 5,70.

O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose (4). Nach 2mal Kristallisieren aus EtOH und 1mal aus MeOH wurden 1,52 g (49%) chromatographisch einheitliches Material gewonnen, Schmp. 188–189°, $[\alpha]_D^{20} = +20,2^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): s. Tab. 2. MS: u.a. 965 ($M^+ - 1$), 847, 773, 745, 619 (1), 557, 457 (1), 331 (18), 317 (2), 109 (12), 59 (6), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_{27}$ (966,85): C 49,69, H 5,63; gef. C 49,42, H 5,59.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Pfander & F. Wittwer, *Helv. Chim. Acta* 58, 1608 (1975).
- [2] M. Rychener, Lizentiatsarbeit, Bern 1979.
- [3] M. Rychener, Dissertation, Bern 1983.
- [4] J. Kärkkäinen, *Carbohydr. Res.* 17, 1 (1971); *idem*, *ibid.* 17, 11 (1971).
- [5] K. Takiura, S. Hondo, T. Endo & K. Kakehi, *Chem. Pharm. Bull.* 20, 438 (1972).
- [6] B. Lindbergh & J. McPherson, *Acta Chem. Scand.* 8, 985 (1954).
- [7] P. S. O'Colla, E. E. Lee & D. McGrath, *Chem. Ind. (London)* 1962, 178.
- [8] D. McGrath, E. E. Lee & P. S. O'Colla, *Carbohydr. Res.* 11, 453 (1969).
- [9] S. Haq & W. J. Whelan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1956, 4543.
- [10] T. Usui, N. Yamaoka, K. Matsuda & K. Tuzimura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1973, 2425.
- [11] T. Usui, M. Yokoyama, N. Yamaoka, K. Matsuda & K. Tuzimura, *Carbohydr. Res.* 33, 105 (1974).
- [12] D. Bassieux, D. Gagnaire & M. Vignon, *Carbohydr. Res.* 56, 19 (1977).
- [13] R. C. Beier, P. B. Mundy & G. A. Strobel, *Can. J. Chem.* 58, 2800 (1980).
- [14] B. Helferich & W. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 450, 229 (1926).
- [15] S. Nichols Jr., W. L. Evans & H. M. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1754 (1940).
- [16] S. Peat, W. J. Whelan & T. E. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1958, 3862.
- [17] S. Peat, W. J. Whelan & J. M. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1960, 175.
- [18] M. Fétizon & M. Goffier, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C* 267, 900 (1968).
- [19] B. Helferich & W. Klein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 450, 219 (1926).
- [20] E. A. Talley, *Meth. Carbohydr. Chem.* 2, 337 (1963).
- [21] N. K. Kochetkov & A. F. Bochkov, *Meth. Carbohydr. Chem.* 6, 480 (1972).
- [22] V. C. Barry & J. E. McCormick, *Meth. Carbohydr. Chem.* 1, 328 (1962).
- [23] B. Coxon & H. G. Fletcher, *J. Org. Chem.* 26, 2892 (1961).
- [24] K. Freudenberg & W. Nagai, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 494, 63 (1932).
- [25] E. Fischer & G. Zemplén, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 43, 2537 (1910).
- [26] K. Takeo, *Carbohydr. Res.* 77, 245 (1979).
- [27] H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94, 184 (1982).
- [28] K. Igarashi, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 34, 243 (1977).
- [29] A. F. Bochkov & G. E. Zaitkov, 'Chemistry of the O-Glycosidic Bond-Formation and Cleavage', Pergamon Press, New York, 1979, S. 16.
- [30] P. Bolton, *J. Magn. Reson.* 48, 336 (1982).
- [31] P. Bigler, W. Ammann & R. Richarz, eingereicht.
- [32] R. K. Müller & R. Keese, «Grundoperationen der präparativen organischen Chemie», Juris, Zürich 1975.
- [33] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44, 1898 (1911).
- [34] R. L. Whistler, L. W. Doner & M. Kosik, *Meth. Carbohydr. Chem.* 6, 411 (1972).