

Überführung ein- und zweiwertiger Phenole in acetylierte β -d-Glucoside mit β -Pentaacetyl-d-glucose und Borfluorid.

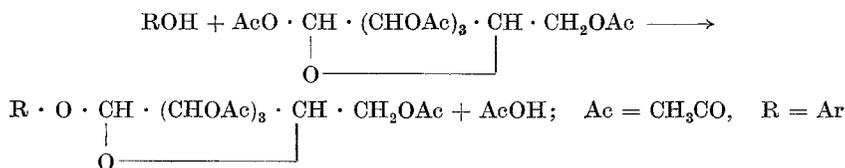
Von

H. Bretschneider und K. Beran.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.¹

(Eingelangt am 18. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Okt. 1948.)

Die früher nur mit Hilfe der teuren Acetobromglucose zugänglichen einfacheren Phenolglucoside² wurden durch das Verfahren von *Helferich*³ leicht darstellbar gemacht. *Helferich* schmilzt die stets im *Überschuß* angewendeten Phenole mit Pentaacetylglucose in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei 100 bis 125° zusammen, wobei unter Abspaltung von Essigsäure Bildung des Tetraacetylglucosides erfolgt, dessen sterische Konfiguration durch die Wahl des Kondensationsmittels beeinflussbar ist. So erhält man mit Toluolsulfonsäure β -Glucoside, mit Chlorzink hingegen α -Glucoside:



Ziel dieser Arbeit war es, das Borfluorid auf seine Eignung als Kondensationsmittel für die unter Essigsäureabspaltung verlaufende Glucosidbildung zu untersuchen. Wir erhofften uns von Borfluorid,

¹ Diese Arbeit wurde in einem Laboratorium der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh., in den Jahren 1941 bis 1944 ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle der Direktion der Firma für die Genehmigung zur Veröffentlichung gedankt.

² *Michael*, J. Amer. chem. Soc. **1**, 306 (1879). — *E. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2897 (1901); **42**, 1465 (1909).

³ *Helferich*, a) Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 378 (1933); b) J. prakt. Chem. **138**, 276 (1933); c) Liebigs Ann. Chem. **533**, 278 (1938); d) Thymolglucosid D. R. P. 597 925, Frdl. **1934 I**, 665.

welches in Form seiner Anisollösung bequem zu handhaben und zu dosieren ist, daß es eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 20° und eine Steigerung der Ausbeute gegenüber dem Toluolsulfonsäureverfahren gestatten würde. Dies ist in der Tat der Fall. Aus dem Ansatz von β -Pentaacetylglucose, dem jeweiligen Phenol, gelöst in Benzol oder Anisol und versetzt mit Borfluorid, können nach Stehen bei Zimmertemperatur und Entfernung der sauren Bestandteile durch Ausschütteln die gewünschten β -Glucosidacetate durch direkte Kristallisation des Eindampfrückstandes in sehr reiner Form isoliert werden. Die Ausbeuten (58 bis 70%, bezogen auf Pentaacetylglucose) übertreffen dabei durchwegs die nach der ursprünglichen Toluolsulfonsäuremethode gemeldeten beträchtlich; sie liegen etwa gleich hoch als die Ausbeuten nach der von *Sishido*⁴ und *Hudson*⁵ verbesserten Methode, bei welcher die gebildete Essigsäure durch Vakuumdestillation aus dem Ansatz entfernt wird. Eine eventuell mögliche weitere Ausbeutesteigerung bei unseren Versuchen durch Entfernung der gebildeten Essigsäure aus dem Gleichgewicht konnte nicht mehr untersucht werden. Einen Vorzug dürfte die Borfluoridmethode besitzen, nämlich den, daß es auch bei Einsatz *molarer* Mengen des Phenols gelingt, das gesuchte Phenolglucosidacetat nach obiger einfacher Aufarbeitung zu isolieren, während nach den anderen Methoden stets ein beträchtlicher *Überschuß* des Phenols (2 bis 4 Mole pro Mol Pentaacetylglucose) auch nach unseren Erfahrungen notwendig ist (s. Versuch 1f). Dieser Umstand ist natürlich nur bei relativ teuren Phenolen von Wichtigkeit.

Nachstehend seien die an mehreren einwertigen Phenolen und an einem zweiwertigen Phenol gemachten Beobachtungen sowie die über das Isomerisierungsvermögen des Borfluorids an β -Pentaacetylglucose und β -Phenolglucosidtetraacetat zusammengefaßt.

Einwertige Phenole. Dargestellt wurden die Tetraacetyl- β -d-Glucoside des Phenols^{3a, 5} (Versuche 1a bis 1e), Guajacols^{3a} (Versuch 2), Thymols^{3a} (Versuch 3) und α -Naphthols^{3a} (Versuch 4) und ihre Konstanten in Übereinstimmung mit den genannten Literaturangaben gefunden. Die besten Ausbeuten nach oben geschildeter einfacher Aufarbeitung wurden bei Anwendung der doppelten bis vierfachen Molarmenge Phenol, bezogen auf Pentaacetylglucose, in Gegenwart von etwa 0,1 Mol Borfluorid erhalten (Versuche 1a, 2, 3, 4). Es gelang aber auch bei *gleicher* Aufarbeitung und Einsatz von nur 1 Mol Phenol, das Glucosidacetat leicht zu isolieren, wenn entweder halbmolare bis molare Mengen Borfluorid kurze Zeit (Stunden, Versuch 1b, 1d, 1e) oder 0,1 molare Mengen längere Zeit (Tage, Versuch 1c) zur Einwirkung kamen. Nach der Toluolsulfon-

⁴ *Sishido*, Chem. Abstr. **30**, 7118 (1936).

⁵ *Hudson*, *Montgomery* und *Richtmyer*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 690 (1942).

säuremethode konnte bei molarem Verhältnis der beiden Reaktionspartner kein Glucosidacetat durch direkte Kristallisation isoliert, sondern nur Pentaacetylglucose regeneriert werden (Versuch 1f). An Lösungsmittel wurde Benzol, Anisol, Äther und Dioxan als geeignet befunden, die beiden letztgenannten aber nur bei Anwendung einer auf sie bezogenen molaren Borfluoridmenge. Chloroform bewährte sich nicht.

Zum Isomerisierungsvermögen des Borfluorids. Dieses wurde sowohl von Borfluorid als auch Borfluorid-Essigsäure an β -Pentaacetylglucose und β -Phenolglucosidtetraacetat geprüft. Es zeigte sich, daß beide Verbindungen von Borfluorid und etwas rascher von Borfluorid-Essigsäure verändert werden, und zwar in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur; dies ist nicht überraschend, vermag doch auch Chlorzink, welches gleichfalls als Kondensationsmittel benützt wird, eine Isomerisierung der α - und β -Pentaacetylglucose⁶ und des Tetraacetyl- β -phenolglucosides⁵ herbeizuführen. — Nach *42tägiger* Einwirkung von 0,1 Mol Borfluorid (bis zum Abklingen der ansteigenden Drehwertänderung) auf β -Pentaacetylglucose wurden 38% reines α -Isomeres isoliert, bei *41stündiger* Einwirkung von 1 Mol Borfluorid-Essigsäure hingegen 30% an dieser Verbindung (Versuche 5a und 5b). — β -Phenolglucosidtetraacetat wird, wie die ebenfalls ansteigende Drehungsänderung einer mit Borfluorid versetzten Benzollösung anzeigt, ebenso angegriffen. Bei der Aufarbeitung, welche nur die Spitzenfraktion der Kristallisation berücksichtigte, wurde aber nur Ausgangsmaterial regeneriert (Versuche 6a und 6b). Die Mutterlaugen, welche stark rechts drehten, dürften das isomere Glucosidacetat enthalten haben. — In diesem Zusammenhang ist auch noch ein Versuch zu erwähnen, bei welchem α -Pentaacetylglucose auf Phenol zur Einwirkung kam. In der Spitzenfraktion der Aufarbeitung wurde jedoch reines Phenol- β -glucosidtetraacetat aufgefunden, das seine Entstehung einer Isomerisierung der eingesetzten α -Pentaacetylglucose oder des gebildeten α -Glucosides verdanken muß (Versuch 7). — Diese Beobachtungen zeigen, daß einer Ausbeutesteigerung an β -Glucosidacetat bei unseren Versuchen sicher durch die isomerisierende Wirkung des Kondensationsmittels Grenzen gezogen sind.

Zweiwertige Phenole. Dargestellt wurden das Brenzcatechin- β -monoglucosid-tetraacetat und das Brenzcatechin- β -bis-glucosid-octoacetat. Beide Verbindungen sind in der Literatur beschrieben, und zwar wurde das Monoglucosid-tetraacetat^{3b, 3c} nach der Toluolsulfosäuremethode bereitet, das Bisglucosid-octoacetat^{3c} durch weiteren Umsatz der Monoglucosidverbindung mit Acetobromglucose und Lauge erhalten. — Wie am Phenol, zeigte sich auch hier, daß die Isolierung des Monoglucosid-tetraacetats am leichtesten bei Anwendung eines Überschusses der Phenol-

⁶ Königs, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1464 (1889).

komponente (2 Mol) gelingt. Es wurde durch direkte Kristallisation des von leichtwasserlöslichen Verbindungen befreiten Ansatzes 65% (bezogen auf Pentaacetylglucose) an Mono- β -glucosid-tetraacetat erhalten, dessen Identität mit dem literaturbeschriebenen Präparat aber zunächst unklar blieb; es zeigte nämlich trotz gut übereinstimmender Drehung und richtigen Analysenwerten einen Schmelzpunkt von 73 bis 75° im Gegensatz zu der Angabe von 114 bis 116°. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Wechsel des Kristallisationsmittels konnte jedoch die hochschmelzende Form erhalten werden (Versuch 8).

Die Isolierung des mit Hilfe der Borfluoridmethode aus 1 Mol Brenzcatechin und 2 Mol Pentaacetylglucose gebildeten Brenzcatechin-bis- β -glucosid-octoacetats gelang nicht durch direkte Kristallisation, wohl aber durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Aus den schwächer adsorbierenden Anteilen konnte analysenreines Bis- β -glucosidacetat in einer Ausbeute von 14%, bezogen auf Brenzcatechin, isoliert werden, während das oben erwähnte Monoglucosidacetat in den fester haftenden Anteilen enthalten war und in etwa gleicher Ausbeute anfiel (Versuch 9.)

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von K. Beran.)

Phenol- β -d-glucosid-tetraacetat.^{3a}

Versuch 1a. 8 g β -Pentaacetylglucose (1 Mol) und 7,72 g Phenol (4 Mol), in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0,1 ccm Borfluorid-Anisol (1 ccm enthält 0,32 g BF_3 , 0,1 entspricht daher $\frac{1}{50}$ Mol BF_3) in 10 ccm Benzol versetzt und 113 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde viermal mit je 50 ccm $n/2$ NaOH, dreimal mit je 100 ccm Wasser geschüttelt und im Vak. zum Sirup verdampft. 8,23 g aus 12 ccm 95%igem Alkohol kristallisiert, ergaben 6,15 g (70,5% d. Th.) an Phenolglucosidtetraacetat vom Schmp. 126° und der Drehung von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21,4^\circ$ ($E = 0,238$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_{\text{D}} = -0,51^\circ$). Die Mischprobe mit einem nach *Helferich*^{3a} dargestellten Präparat bewies die Identität der Verbindung. Aus der abgedampften Mutterlauge konnten durch Kristallisation aus 2 ccm 95%igem Alkohol 0,32 g noch nicht ganz reine β -Pentaacetylglucose vom Schmp. 127 bis 131° und der Drehung $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4,1^\circ$ regeneriert werden.

Versuch 1b. 16 g β -Pentaacetylglucose (1 Mol) und 3,86 g Phenol (1 Mol), in 120 ccm Benzol gelöst, wurden in 9 ccm Borfluorid-Anisol (1 Mol BF_3) in 50 ccm Benzol versetzt. Es entstand ein Niederschlag, der sich nach 2stündigem Schütteln fast gelöst hatte. Darauf wurde viermal mit je 100 ccm $n/2$ NaOH, dreimal mit je 150 ccm Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und zum Rohkristallisat (20,0 g) abgedampft. Dieses ergab aus 50 ccm Alkohol ungelöst 9,05 g Phenolglucosidtetraacetat vom Schmp. 125 bis 126° und der $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -20,6^\circ$ ($E = 0,311$ g ad 10 ccm mit Chloroform;

$\alpha_D = -0,64^\circ$). Aus der Mutterlauge konnte noch 1,05 g desselben Reinheitsgrades gewonnen werden. Gesamtausbeute: 10,1 g (58% ber. auf Ansatz).

Versuch 1c. 16 g β -Pentaacetylglucose (1 Mol) und 3,86 g Phenol (1 Mol), gelöst in 120 ccm Benzol, wurden mit einer Lösung von 0,9 ccm Borfluorid-anisol (0,1 Mol BF_3) in 80 ccm Benzol versetzt. Gesamtvolumen 218 ccm. Bei diesem Versuch wurde die Essigsäureabspaltung gasvolumetrisch verfolgt, indem Proben der Lösung in einem *Zerewitinoff*-Apparat mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und die abgegebene Menge CO_2 gemessen wurde. Aus dem Gasvolumen ließ sich berechnen, daß nach 46 Stunden rund 55% der vorhandenen β -Pentaacetylglucose in das Glucosid umgewandelt wurden. 107 ccm der ursprünglichen Lösung wurden nach dieser Zeit auf Phenolglucosidtetraacetat, wie üblich, aufgearbeitet und 3,55 g (42% d. Th.) vom Schmp. 122 bis 125° , $[\alpha]_D^{20} = -19,2^\circ$ ($E = 0,172$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,33^\circ$) erhalten. Die zum Sirup abgedampfte Mutterlauge zeigte starke Rechtsdrehung von $+39,5^\circ$.

Versuch 1d. 3,86 g Phenol (1 Mol) und 20 g β -Pentaacetylglucose (1,25 Mol) wurden in 11,3 ccm Äther suspendiert und unter ständigem Rühren und Kühlen mit Eis zu diesem Gemisch 32 ccm Borfluorid-Anisollösung entsprechend 11,1 g Borfluorid (= äquimolare Menge, bezogen auf Pentaacetylglucose- und Äthermenge) zugetropft. Das Gemisch ging in Lösung und wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden nach dem Ansetzen in üblicher Weise aufgearbeitet. Aus dem Abdampfrückstand (19,5 g) konnten durch Kristallisation aus 40 ccm Alkohol 7,40 g (43% d. Th.) β -Phenolglucosid-tetraacetat vom Schmp. 125 bis 126° und $[\alpha]_D^{20} = -20,6^\circ$ ($E = 0,224$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,46^\circ$) isoliert werden.

Versuch 1e. 10 g β -Pentaacetylglucose (1,25 Mol) und 1,93 g Phenol (1 Mol), in 30 ccm Anisol suspendiert, wurden unter Rührung mit einer Lösung von 2 ccm Borfluorid-Anisol (0,5 Mol Borfluorid) in 10 ccm Anisol tropfenweise versetzt. Die Suspension ging nach 3stündigem Rühren in Lösung. Darauf wurde die Lösung in üblicher Weise neutral gewaschen, getrocknet und zum Sirup abgedampft (9,51 g). Aus 20 ccm Alkohol kristallisiert wurden 2,67 g (30,7% d. Th.) Phenol- β -glucosid-tetraacetat erhalten. Schmp. 124 bis 126° . $[\alpha]_D^{20} = -21,4^\circ$ $\alpha_D = -0,45^\circ$ ad 10 ccm mit Chloroform, ($E = 0,2105$ g).

Versuch 1f (Versuch der Phenolglucosid-tetraacetat-Darstellung nach der Toluolsulfosäuremethode bei einem Molverhältnis von 1 Mol Phenol und 1,25 Mol β -Pentaacetylglucose). 1,93 g Phenol und 0,13 g p-Toluolsulfonsäure wurden auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und dazu 10 g β -Pentaacetalglucose gegeben. Man erhitzte $1\frac{1}{2}$ Stunden die vor dem Zutritt vor Feuchtigkeit bewahrte Schmelze unter häufigem Umschütteln. Darauf wurde in 60 ccm Benzol aufgenommen und, wie üblich, die Neutralteile hergestellt (7,85 g). Die durch Umkristallisation aus 20 ccm 95%igem Alkohol erhaltene Spitzenfraktion (1,60 g) stellte nach ihrem Schmp. 115 bis 121° , Mischprobe und der Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +5,0^\circ$ ($E = 0,4384$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = +0,22^\circ$) unreine β -Pentaacetylglucose vor.

Guajacol- β -d-glucosid-tetraacetat.^{3a}

Versuch 2. 100 g Guajacol (2 Mol) wurden in 800 ccm Benzol gelöst, 156 g β -Pentaacetylglucose (1 Mol) zugegeben und die Lösung mit

7,6 ccm Borfluorid-Anisollösung versetzt (1 ccm = 0,361 g Borfluorid). Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wurden durch gründliches Schütteln mit Wasser, verd. NaOH und nochmals mit Wasser die Lösung der neutralen Anteile hergestellt, welche 195 g Eindampfrest zurückließ. 187 g dieses Rohproduktes ergaben nach zweimaliger Kristallisation aus 95%igem und anschließend aus absol. Alkohol 88 g Guajacol- β -glucosid-tetraacetat vom Schmp. 157 bis 158° und der Drehung $[\alpha]_D = -30,3^\circ$ ($E = 0,4474$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -1,35^\circ$) in Übereinstimmung mit der Literaturangabe. Aus der zur Trockne verdampften Mutterlauge konnten durch dreimaliges Umkristallisieren des Rückstandes (51 g) aus absol. Alkohol 24,4 g β -Pentaacetylglucose rein regeneriert werden. Ausbeute an Glucosid auf Pentaacetylglucose ber. etwa 58%.

Thymol- β -d-glucosid-tetraacetat.^{3d}

Versuch 3. 193 g Thymol (2 Mol) und 250 g β -Pentaacetylglucose (1 Mol), in 1000 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 13,6 ccm Borfluorid-Anisol in 200 ccm Benzol (= 0,1 Mol Borfluorid) versetzt. Nach 50stündigem Stehen wurden die Neutralteile des Ansatzes durch Ausschütteln mit Wasser, $n/2$ NaOH und wiederum mit Wasser hergestellt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde auf ein Gewicht von 534 g abgedampft. Nach Zusatz von 300 ccm Alkohol trat Kristallisation ein. Man isolierte 115,8 g vom Schmp. 115 bis 118° und einer Drehung $[\alpha]_D^{20} = -22,7^\circ$ ($E = 0,308$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,70^\circ$) in Übereinstimmung mit der Literaturangabe. Die auf 265 g eingeeengte Mutterlauge ergab aus 250 ccm Alkohol kristallisiert, noch 86,3 g an etwas weniger reinem Thymolglucosidacetat (Schmp. 114 bis 117°; $[\alpha]_D^{20} = -19,3^\circ$; 0,275 g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha = -0,53^\circ$). Die Gesamtausbeute beträgt somit 202 g entsprechend 65,6% d. Th.

α -Naphthol- β -d-glucosid-tetraacetat.^{3a}

Versuch 4. 5,91 g α -Naphthol (2 Mol) und 8 g β -Pentaacetylglucose (1 Mol), gelöst in 60 ccm Benzol, wurden mit 0,5 ccm Borfluorid-Anisol (0,1 Mol Borfluorid) in 10 ccm Benzol versetzt. Nach 48stündigem Stehen wurde die mit Äther verdünnte Benzollösung mit verd. NaOH und Wasser entsäuert. Der Eindampfrest der neutralen Anteile (9,0 g) ergab aus einem Gemisch von 30 ccm 95%igem und 50 ccm absol. Alkohol sowie 15 ccm Aceton ungelöst 5,6 g (57,6% d. Th.) an α -Naphthol- β -d-glucosid-tetraacetat, dessen Konstanten mit den Literaturangaben übereinstimmen. Schmp. 173 bis 175° und $[\alpha]_D^{20} = -72,3^\circ$ ($E = 0,112$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,81^\circ$).

Zum Isomerisierungsvermögen des Borfluorids.

Versuch 5a. Isomerisierung von β -Pentaacetylglucose zur α -Form. 10,3 g β -Pentaacetylglucose wurden in 70 ccm Benzol fast gelöst, mit einer Lösung von 0,5 ccm Borfluorid-Anisol, entsprechend 0,18 g Borfluorid, in 20 ccm Benzol versetzt und geschüttelt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Nach 42tägigem Stehen bei Zimmertemp., wobei der Drehwinkel sich von $+0,86^\circ$ auf $+6,50^\circ$ erhöhte, wurde siebenmal mit je 200 ccm Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der Eindampfrete hergestellt (8,68 g). Nach zweimaliger Kristallisation aus absol. Alkohol resultierten 3,93 g (38,2% d. Th.) an α -Pentaacetylglucose vom Schmp. 112 bis 113° und einem $[\alpha]_D = +100^\circ$.

Versuch 5b. 8 g β -Pentaacetylglucose wurden in 60 ccm Anisol gelöst und mit 40 ccm einer Anisollösung, welche 1 Mol Borfluorid und 2 Mol Eisessig enthielt, versetzt. Nach 41stündigem Stehen, wobei sich der Drehwinkel von $+1,20$ auf $+5,15^\circ$ veränderte, wurde die Lösung entsäuert und zum Sirup verdampft (8,53 g). Aus 10 ccm Alkohol kristallisiert, resultierten 2,48 g (31% d. Th.) an α -Pentaacetylglucose vom Schmp. 111 bis 113° und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$ ($E = 0,170$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha = +1,70^\circ$). Die zum Sirup verdampfte Mutterlauge (4,56 g) zeigte starke Rechtsdrehung vom $[\alpha]_D^{20} = +51,6^\circ$.

Versuch 6a. Isomerisierungsversuch von Phenol- β -glucosid-tetraacetat. 10,85 g des Glucosidacetats wurden in 70 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 ccm Borfluorid-Anisol (0,1 Mol) in 20 ccm Benzol versetzt. Nach 42tägigem Stehen hatte sich der Drehwinkel von $-3,17^\circ$ auf $+1,75^\circ$ verändert. Durch direkte, zweimalige Kristallisation der neutralen Anteile des Ansatzes (9,88 g) aus Methanol konnte kein einheitliches Kristallisat isoliert werden.

Versuch 6b. 10,85 g Phenolglucosidtetraacetat (1 Mol), in 52 ccm Benzol gelöst, wurden mit 25 ccm Borfluorid-Anisollösung (1 Mol) und 13,8 ccm Eisessig (2 Mol) versetzt. Die Lösung wurde alsbald so dunkel, daß eine optische Verfolgung der Reaktion unmöglich war. Man unterbrach daher nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemp. durch Ausschütteln mit Wasser und erhielt aus den Neutralteilen (10,87 g) durch Umkristallisation aus Alkohol 6,84 g noch nicht ganz reines, unverändertes Glucosidacetat vom Schmp. 125 bis 127° und einem $[\alpha]_D^{20} = -14,4^\circ$ ($E = 0,181$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,26^\circ$) zurück. Aus der Mutterlauge wurden durch erneute Kristallisation unreine, stark rechtsdrehende Kristallisate erhalten. 1,22 g, Schmp. 106 bis 107° unscharf, $[\alpha]_D^{20} = +62,16^\circ$ ($E = 0,185$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = +1,15^\circ$).

Versuch 7. Einwirkung von Borfluorid auf α -Pentaacetylglucose und Phenol. 4 g α -Pentaacetylglucose (1 Mol) und 0,97 g Phenol (1 Mol), in 30 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2,25 ccm Borfluorid-Anisol, entsprechend 1 Mol Borfluorid, in 20 ccm Benzol versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der auch nach 5stündigem Schütteln nicht in Lösung ging. Die übliche Aufarbeitung ergab 3,70 g Neutralteile, welche aus Alkohol kristallisiert, 0,34 g (8% d. Th.) Phenol- β -glucosid-tetraacetat als Spitzenfraktion lieferten. Mischprobe und Drehung ($[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$; $E = 1,00$ g

ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha = -0,19^\circ$) bestätigten das Vorliegen einer Isomerisierungsreaktion.

Brenzcatechin- β -monoglucosid-tetraacetat.^{3b, 3c}

Versuch 8. 14 g Brenzcatechin (2 Mol) und 25 g β -Pentaacetylglucose wurden in 300 ccm Benzol gelöst und ein Gemisch von 3 ccm Borfluorid-Anisol (1,08 g Borfluorid = 0,25 Mol, bezogen auf Pentaacetylglucose) und 50 ccm Benzol zugesetzt. Nach 3stündigem Schütteln bei Zimmertemp. war bis auf einen geringen Rückstand alles in Lösung gegangen. Darauf wurde die Lösung siebenmal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup verdampft (23,8 g). Aus 24 ccm Methanol kristallisiert, resultierten 22,09 g vom Schmp. 64 bis 74°, welche nach zweimaliger Kristallisation aus der gleichen Menge Methanol 18,2 g (65% d. Th., bezogen auf Pentaacetylglucose) an rohem Monoglucosid-tetraacetat ergaben. Der Schmp. der aus Methanol kristallisierten Präparate lag auch nach 10stündigem Trocknen im Hochvak. bei 50° bei 73 bis 75° im Gegensatz zu dem in der Literatur angegebenen von 114 bis 116,5°. Die Drehung dieses Produktes stimmte jedoch mit der Literaturangabe überein ($[\alpha]_D^{20} = -14,6^\circ$; $E = 0,3546$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,517^\circ$). Die Analyse des Produktes vom Schmp. 73 bis 75° stimmt genau auf die Formel des lösungsmittelfreien Glucosids.

$C_{20}H_{24}O_{11}$ (440,39). Ber. C 54,54, H 5,49. Gef. C 54,49, H 5,53.

Wird jedoch die Substanz über ihren Schmelzpunkt erhitzt (Mikroschmelzpunktapparat nach *Kofler*), so tritt bei 80 bis 83° wieder kristallines Erstarren ein und dieses Material schmilzt dann bei 115 bis 116° in Übereinstimmung mit der Literaturangabe. Den gleichen Schmp. zeigt die wiederum erstarrte Probe. Wird das tiefschmelzende Kristallisat aus Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt, so wurde sofort das hochschmelzende Material gewonnen. Die Mischprobe mit einem nach der Literatur dargestellten Präparat ergab keine Depression.

Brenzcatechin-bis-(β -d-glucosid-octaacetat).^{3c}

Versuch 9. 2,2 g Brenzcatechin (1 Mol) wurden in 20 ccm absol. Anisol gelöst, mit 15,6 g β -Pentaacetylglucose (2 Mol) versetzt und bei 70° in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten schied sich die Pentaacetylglucose wieder aus. Nach Zugabe von 1,4 ccm Borfluorid-Anisollösung (entsprechend etwa 0,2 Mol, bezogen auf Pentaacetylglucose) und 1stündigem Schütteln trat jedoch allmähliche Lösung ein. Man ließ über Nacht bei 20° stehen und stellte darauf den Eindampfrest her (bei 50 bis 60° und 1 Torr). Nun wurde in 100 ccm aufgenommen und mit Wasser bis zum lackmusneutralen Ablauf gewaschen, mit Natriumsulfat ge-

trocknet und neuerlich verdampft (15,70 g). Dieses Rohprodukt wurde in 15 ccm Benzol gelöst und an 150 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Durch Aufgabe von 380 ccm Benzol erschienen 9,7 g Material im Filtrat (Fraktion I), worauf nach Aufgabe von 150 ccm Äther eine Zwischenfraktion (0,52 g) isoliert wurde. Der Rest erschien nach Aufgabe von 300 ccm Äther mit 10% Methanolgehalt im Filtrat, 3,9 g (Fraktion II). Fraktion I ergab nach Kristallisation aus Äther-Petroläther und zweimaliger aus Methanol 1,83 g Brenzcatechin-bis-(β -d-glucosid)-octoacetat vom Schmp. 185 bis 186° und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -50,4^\circ$ ($E = 0,1530$ g ad 10 ccm mit Chloroform; $\alpha_D = -0,77^\circ$). In der Literatur sind die Werte für den Schmp. mit 175 bis 177° und für die Drehung mit $[\alpha]_D = -53,2^\circ$ angegeben.

$C_{31}H_{42}O_{20}$ (770,68). Ber. C 52,98, H 5,49. Gef. C 53,08, H 5,49.

Fraktion II lieferte nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol 1,19 g Brenzcatechin-mono- β -d-glucosid-tetraacetat vom Schmp. 70°. Die Substanz erwies sich durch ihr Verhalten beim Schmp. und nach der Mischprobe als ident mit der im vorhergehenden Versuch beschriebenen.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von *Borfluorid* zu benzolischen Lösungen von β -Pentaacetylglucose und ein- und zweiwertigen Phenolen eine schon bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute vor sich gehende Bildung von Phenol- β -pentaglucoacidacetaten eingeleitet wird. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren, bei welchen stets ein *Überschuß* der Phenolkomponente verwendet werden muß, ließen sich bei Verwendung von Borfluorid auch bei Einsatz äquimolekularer Mengen der beiden Reaktionspartner in einfacher Weise die gewünschten Glucosidacetate isolieren. An einem zweiwertigen Phenol (Brenzcatechin) wurde sowohl die Einführung eines als auch zweier Zuckerreste vorgenommen. Wie bei den anderen sauren Kondensationsmitteln dürften auch bei der Borfluoridmethode die Ausbeuten am gewünschten Reaktionsprodukt durch das Isomerisierungsvermögen des Kondensationsmittels auf Pentaacetylglucose bzw. gebildetes Glucosid begrenzt sein.