

auf der Fritte mit 2 l Wasser und 0,5 l Boratpuffer pH 0,8 (ohne Cyanid!) gewaschen. Dann füllt man sie in eine Säule und wäscht mit Phosphatpuffer pH 6,9 neutral.

Lösung von Tosyl-adenosin: 100 mg Tosyl-adenosin werden mit 1 ml Methanol und 0,2 ml Eisessig 2 bis 3 min geschüttelt. Dann füllt man mit Methanol bis 5 ml auf, schüttelt ca. 3 min und filtriert von nicht

gelöstem Tosyl-adenosin ab. Die Umwandlung in die Coenzym-Form kann geprüft werden, indem man bei einer Probe mittels verdünnter KCN-Lösung Adenin freisetzt und dieses spektrophotometrisch bestimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für Personal- und Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

- <sup>1</sup> R. H. ALLEN u. P. W. MAJERUS, J. biol. Chemistry **247**, 7695, 7702 u. 7709 [1972].
- <sup>2</sup> P. CUATRECASAS, J. biol. Chemistry **245**, 3059 [1970].
- <sup>3</sup> W. FRIEDRICH u. K. BERNHAUER, Chem. Ber. **89**, 2030 [1956].
- <sup>4</sup> R. O. BRADY, E. G. CASTANERA u. H. A. BARKER, J. biol. Chemistry **237**, 2325 [1962].
- <sup>5</sup> K. BERNHAUER, O. MÜLLER u. G. MÜLLER, Biochem. Z. **336**, 102 [1962].

- <sup>6</sup> E. L. SMITH, L. MERVYN, A. W. JOHNSON u. N. SHAW, Nature [Lond.] **194**, 1175 [1962].
- <sup>7</sup> A. W. JOHNSON, L. MERVYN, N. SHAW u. E. L. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4146.
- <sup>8</sup> O. MÜLLER u. G. MÜLLER, Biochem. Z. **336**, 299 [1962].
- <sup>9</sup> R. R. SCHMIDT, U. SCHLOZ u. D. SCHWILLE, Chem. Ber. **101**, 590 [1968].

## Synthese von Glykosiden langkettiger Hydroxy-Fettsäuren

Synthesis of Glycosides  
of Long Chain Hydroxylated Fatty Acids

ANDRAS LIPTAK, PETER KAZMAIER und  
HILDEBERT WAGNER

Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre  
der Universität München

(Z. Naturforsch. **28 c**, 352–353 [1973]; eingegangen am  
28. Februar 1973)

Glycosides, fatty acids

Von den bisher strukturell aufgeklärten Glykolipiden aus *Torulopsis apicola*<sup>1</sup>, *Pseudomonas aeruginosa*<sup>2</sup>, *Ustilago zeae*<sup>3</sup> sowie *Ipomoea muricata*<sup>4</sup> und den anderen Convolvulaceenharzen<sup>5–7</sup>, Diglykoside oder Oligoside langkettiger (C<sub>14</sub>–C<sub>18</sub>) Mono- oder Dihydroxy-Fettsäuren, ist bisher noch keine Verbindung synthetisiert worden.

In der Literatur wurde bisher nur die Glykosidierung einiger kurzkettiger Fettsäuren mit einer Kettenlänge von maximal 5 C-Atomen beschrieben. So setzten KARRER u. Mitarb.<sup>7</sup> die Silbersalze kurzkettiger  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, WULFF und Mitarb.<sup>8,9</sup> die Silbersalze und Methylester kurzkettiger Hydroxycarbonsäuren in Anwesenheit von 1,3 bzw. 1,4-Dicarbon-säuresilbersalzen mit  $\alpha$ -Acetobromglucose um. Sie erhielten neben den gewünschten 1-O-Acylderivaten auch die O-Glucosidacetate und 1-O-Tetra-O-acetylglucosyloxy-acyl-tetra-O-acetyl-glucosen. Das Glucosid der Oleinsäure konnte unter diesen Bedingungen nicht dargestellt werden.

Für unsere Modellsynthesen verwendeten wir die natürlich vorkommende 12-OH-Stearinsäure, die 12-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. WAGNER, Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, D-8000 München 2, Karlstraße 29.

OH-Ölsäure (Ricinolsäure) und die häufig als Aglucon der Convolvulaceenglykolipide beschriebene 11-OH-Palmitinsäure (Jalpinolsäure). Als Zuckerkomponente wurde die Cellobiose eingesetzt, die in den Glykosidsäuren aus *Ustilago zeae*<sup>3</sup> vorkommt.

Versuche, die Glykosidierung der Fettsäuremethylester in Anwesenheit von Silberoxid, Silbercarbonat oder Bernsteinsäuresilbersalz zu erreichen, waren erfolglos.

Die Kupplung gelang jedoch in Ausbeuten zwischen 65 und 75 % in einem Benzol-Nitromethan (1:1) Lösungsmittelgemisch und mit Quecksilbercyanid als Katalysator. Die Glykosidierung von  $\alpha$ -OH-Fettsäuren gelang unter den genannten Bedingungen nicht.

Bei den Synthesen waren unter den gewählten Bedingungen laut Dünnschichtchromatographie  $\beta$ ,  $\alpha$ -Anomerengemische im Verhältnis von ca. 9:1 entstanden. Durch Kristallisation aus Methanol wurden in jedem Falle die reinen  $\beta$ -Glykoside erhalten. Zur Sicherung dieses Ergebnisses hydrierten wir das Ricinolsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiosid zum 12-OH-Stearinsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiosid ( $[\alpha]_D^{25} = -19,5$  i. CHCl<sub>3</sub>) und führten dieses durch Behandlung mit 3-proz. HBR in Eisessig in das entsprechende  $\alpha$ -Isomere ( $[\alpha]_D^{25} = +43,0$  i. CHCl<sub>3</sub>) über. Das dabei entstandene  $\alpha$ -Isomere verhielt sich dünnschichtchromatographisch wie das bei der Kupplung zu 10 % erhaltene Nebenprodukt.

### Glykosidierungsvorschrift

Äquimolare Mengen Oxyfettsäuremethylester,  $\alpha$ -Acetobromcellobiose und Hg(CN)<sub>2</sub> werden in einem Benzol-Nitromethan (1:1)-Gemisch bei 40–45 °C unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. gerührt. Anschließend wird zur Entfernung der Quecksilbersalze die Lösung eingengt, der Rückstand in ca. der 20fachen Menge CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, mit 2-proz. Natriumjodidlösung und Wasser gewaschen und eingengt. Der Hepta-O-acetyl-glykosid-säuremethylester wird über



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eine Kieselgelsäule oder durch präparative Dünnschichtchromatographie im Laufmittel Benzol-Methanol (95:5) gereinigt.

Zur Darstellung des Glykosidsäuremethylesters wird mit 0.01 M Natriummethylatlösung verseift, die Lösung mit Eisessig neutralisiert und mit Wasser verdünnt. Die Entfernung der nicht umgesetzten Fettsäuren erfolgt durch Ausschütteln mit Hexan.

Die freien Oxyfettsäurecellobioside wurden durch Ausschütteln mit  $\text{CHCl}_3$  oder Äther erhalten. Die Reinheitskontrolle erfolgte auf Kieselgel in  $\text{CHCl}_3$ -Methanol (9:2).

Die synthetisierten Verbindungen:

- (1) Ricinolsäuremethylester- $\beta$ -D-cellobiosid  
 (1a) Ricinolsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiosid  
 (2) 12-OH-Stearinsäuremethylester- $\beta$ -D-cellobiosid  
 (2a) 12-OH-Stearinsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiosid

Tab. 1

	Schmp. [°C]	$\alpha_D^*$	$R_f^{**}$	
			LM: A	B
1	—	+ 1,0	—	0,37
1a	136–137	— 13,6	0,73	—
2	—	— 8,9	—	0,38
2a	83–84	— 19,5	0,74	—
2b	—	+ 43,6	—	0,32
2c	114–115	+ 43,0	0,66	—
3	—	— 28,2	—	0,39
3a	103–104	— 20,25	0,72	—

\* Die optischen Drehwerte der Acetate wurden in  $\text{CHCl}_3$ , die der Glykosidsäuremethylester in Pyridin aufgenommen.

\*\* Kieselgel, Lösungsmittel: A = Benzol-Methanol 95:5, B =  $\text{CHCl}_3$ -Methanol 9:1. Die  $\beta$ -Isomeren besitzen stets die höheren  $R_f$ -Werte.

<sup>1</sup> A. P. TULLOCH, A. HILL u. J. F. T. SPENCER, *Canad. J. Chem.* **46**, 3337 [1968].

<sup>2</sup> F. G. JARVIS, M. J. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4124 [1949].

<sup>3</sup> R. U. LEMIEUX, G. A. THORN u. H. F. BAUER, *Canad. J. Chem.* **31**, 1054 [1963].

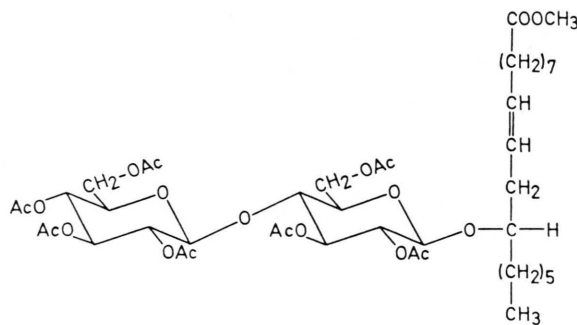
<sup>4</sup> S. N. KHANNA u. P. C. GUPTA, *Phytochemistry* **6**, 735 [1967].

<sup>5</sup> H. OKABE, u. T. KAWASAKI, *Tetrahedron Letters* [London] **36**, 3123 [1970].

- (2b) 12-OH-Stearinsäuremethylester- $\alpha$ -D-cellobiosid  
 (2c) 12-OH-Stearinsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\alpha$ -D-cellobiosid  
 (3) Jalapinolsäuremethylester- $\beta$ -D-cellobiosid  
 (3a) Jalapinolsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiosid

1a konnte durch Hydrierung mit Palladiumkohle als Katalysator direkt in 2a übergeführt werden.

Die Methode eröffnet die Synthese der unter 1 mit 7 genannten natürlichen Glykosidsäuren.



12-[4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-oxy-11-octadecensäuremethylester (Ricinolsäuremethylester-hepta-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiosid)

Dr. A. LIPTAK dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für das gewährte Stipendium.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Absendung des Manuskripts erhielten wir Kenntnis von einer Mitteilung von A. P. Tulloch u. J. F. T. Spencer (*J. Org. Chem.* **37**, 18 [1972]), in der die Synthese des Sophorosids der 17-Hydroxy-octadecensäure mit Hilfe der Koenigs-Knorr-Methode beschrieben wird.

<sup>6</sup> H. WAGNER u. P. KAZMAIER, *Tetrahedron Letters* [London], **35**, 3233 [1971].

<sup>7</sup> P. KARRER, C. NÄGELI u. H. WEIDMANN, *Helv. chim. Acta* **2**, 425 [1919].

<sup>8</sup> G. WULFF, G. RÖHLE u. W. KRÜGER, *Angew. Chem.* **82**, 480 [1970].

<sup>9</sup> G. WULFF, W. KRÜGER u. G. RÖHLE, *Chem. Ber.* **104**, 1387 [1971].