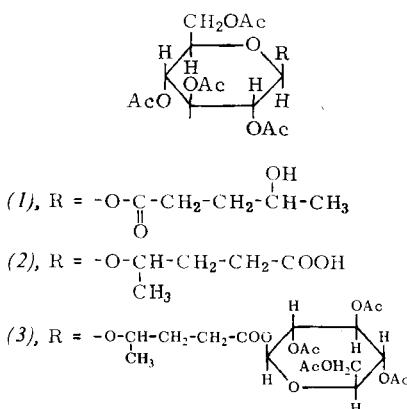


**Neue Methode zur Darstellung von Glykosiden<sup>[1] [\*\*]</sup>**

Von Günter Wulff, Gerhard Röhle und Wolfgang Krüger<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor R. Tschesche zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Acetobromglucose mit dem Silbersalz der  $\gamma$ -Hydroxy-valeriansäure in Benzol erhielten wir neben der recht instabilen 1-Acylglucose (1) die Glucosyloxysäure (2) und die 1-(Glucosyloxyacetyl)glucose (3).

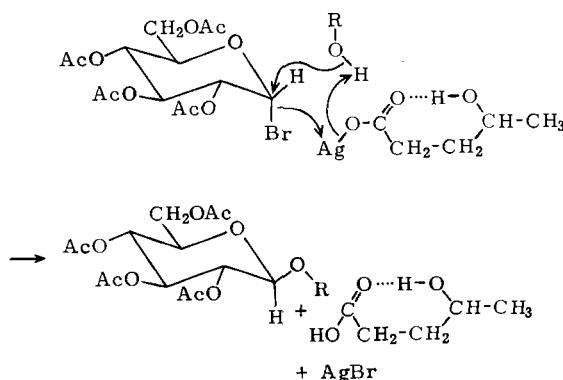


Andere  $\gamma$ - und  $\delta$ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalze ergaben analoge Reaktionsprodukte. Auch  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\epsilon$ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalze lieferten entsprechende Produkte, wobei aber die 1-Acylglucosen erheblich stabiler waren.

Bei dieser Reaktion findet also in erheblichem Umfang eine Glucosylierung der alkoholischen OH-Gruppe der Hydroxycarbonsäure statt. Es lag daher nahe zu prüfen, ob zugesetzte Alkohole ebenfalls glucosyliert werden können. Dabei wurde gefunden, daß Alkohole in Gegenwart von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hydroxy-carbonsäure-silbersalzen sowie auch von 1,3- und 1,4-Dicarbonsäure-silbersalzen mit Acetobromglucose in Diäthyläther in guten Ausbeuten zu 2,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosiden reagieren.

Als besonders günstig erwies sich das Ag- $\gamma$ -hydroxy-valeriat. So erhielten wir z.B. in 58-proz. Ausbeute das  $\beta$ -D-Glucosid von Cholesterin und in 65-proz. Ausbeute das Glucosid von Tigogenin (Ausbeute beim Cholesterin nach Königs-Knorr nur 33%<sup>[2]</sup> oder 43%<sup>[3]</sup> und nach Kochetkov<sup>[4]</sup> 45% bzw. beim Tigogenin nach Königs-Knorr 45–50%).

Die neue Methode ist außerordentlich einfach und schonend, da lediglich der Alkohol, das leicht zugängliche Silbersalz und z.B.  $\alpha$ -Acetobromglucose in trockenem Diäthyläther 30 min bei Raumtemperatur oder 4 Std. bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt werden müssen und bei der Reaktion kein Wasser entsteht, das entfernt werden müßte. So liefert Cholest-4-enol mit den üblichen Methoden fast nur Cholesta-3,5-dien, während wir in 36-proz. Ausbeute das Glucosid erhalten. Die Reaktion ist offenbar auf verschiedenartige Alkohole<sup>[5]</sup> anwendbar.



Andere *cis*-Halogenosen, z.B.  $\alpha$ -Acetobrom-D-galaktose und  $\beta$ -Acetobrom-D-arabinose, reagieren analog.

Die Reaktion zeigt eine hohe Lösungsmittelspezifität; in Diäthyläther verläuft sie am besten. Untersuchungen der Anionenabhängigkeit, der Reaktionsprodukte und der Kinetik stehen mit einem trimolekularen Synchronmechanismus im Einklang.

Dabei tritt diese Reaktion nur an festen Silbersalzen bifunktioneller Anionen besonderer Anordnung in erheblichem Maße ein. Dazu gehören die Anionen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Hydroxy-carbonsäuren sowie bestimmter Dicarbonsäuren, bei denen durch eine geeignete Nachbargruppenbeziehung die 1-Acyl-glykosebildung zugunsten der über einen trimolekularen Übergangszustand verlaufenden Glykosidbildung eingeschränkt ist. Ähnlich dürfte auch die Königs-Knorr-Synthese in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  verlaufen.

Eingegangen am 26. Februar 1970 [Z 173]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. G. Röhle und  
Dipl.-Chem. W. Krüger  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Universität  
53 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168

[\*\*] Untersuchungen zur Glykosidsynthese, 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Auszüge aus der Habilitationsschrift G. Wulff, Universität Bonn, 1970.

[2] H. Lettré u. A. Hagedorn, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 242, 210 (1936).

[3] C. Meystre u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 27, 231 (1944).

[4] N. K. Kochetkov, A. J. Khorlin u. A. F. Bochkov, Tetrahedron 23, 693 (1967).

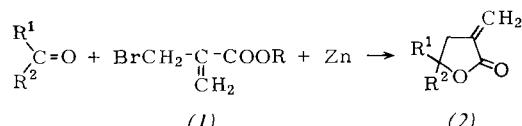
[5] Wie uns Herr Prof. B. Helferich, Bonn, nach Abschluß unserer Untersuchungen mitteilte, hat er in Gegenwart von Dicarbonsäure-silbersalzen aus  $\alpha$ -Acetobromglucose und Äthanol das entsprechende Äthyl- $\beta$ -D-glucosid erhalten (bisher unveröffentlicht).

**Einfache Synthese von  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -lactonen**

Von Elisabeth Öhler, Klaus Reininger und Ulrich Schmidt<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor O. Hromatka zum 65. Geburtstag gewidmet

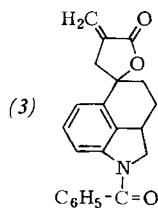
Im Zusammenhang mit Synthesever suchen in der Lysergsäurerreihe fanden wir einen einfachen Weg zu den bisher nur schwer zugänglichen  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -lactonen<sup>[1]</sup>.  $\alpha$ -Brommethyl-acrylsäureester (1)<sup>[2]</sup> bilden in Tetrahydrofuran leicht Organozinkverbindungen, die mit Aldehyden und Ketonen in sehr guter Ausbeute zu den Methylen-lactonen



$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ausb. (%) [a]	$\text{Fp}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{Kp}$ ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ) [b]
$-(\text{CH}_2)_4-$		66		70/0.3
$-\alpha\text{-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3-$		75	53–55	105–110/0.001
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	42		100–110/18
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	78		80–90/0.001
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	100	105–107	
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	100	49–54 [c]	80/0.01
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	76		120/13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH	$\text{CH}_3$	92		130/0.001

[a] Bezogen auf Carboxyverbindung. [b] Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation. [c] In [1b] als Öl beschrieben.

(2) reagieren. Besonders vorteilhaft ist das „Eintopfverfahren“, bei dem man den Bromester in Gegenwart der Carbonylverbindung mit Zink umsetzt. Viele höhere und polycyclische Ketone reagieren mit annähernd 100-proz. Ausbeuten [z. B. 1-Benzoyl-5-oxo-1,2,2a,3,4,5-hexahydrobenz-[cd]indol zu (3),  $F_p = 190\text{--}195^\circ\text{C}$ ]<sup>[3]</sup>. Mit Formaldehyd entsteht in schlechter Ausbeute ein Gemisch aus  $\alpha$ -Methylenbutyrolacton und  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha$ -methylene-buttersäureester.



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu 3.5 g (53.4 mmol) granuliertem Zink (Korngröße 20 mesh) und 45 mmol Carbonylverbindung in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran lässt man unter  $N_2$  eine Lösung von 50 mmol Brommethacrylsäureester (1)<sup>[2]</sup> in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei kräftigem Rühren tropfen. Nach Einsetzen der Reaktion wird die Zugabe so geregelt, daß 40–50 °C nicht überschritten werden. Man röhrt noch etwa 1 Std. bei 50 °C, kühlt und gießt dann das Reaktionsgemisch auf verdünnte, eiskalte Salzsäure. Je nach Löslichkeit des Lactons (2) wird sodann mit Äther oder Methylchlorid ausgeschüttelt oder das feste Lacton abgesaugt. Die Lösungen werden mit wäßriger  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und anschließend destilliert. Insbesondere die Methylen-lactone mit kleinen Substituenten polymerisieren sehr leicht, oft schon bei der Destillation.

Eingegangen am 9. Februar 1970 [Z 195]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dr. E. Öhler, K. Reininger und Prof. Dr. U. Schmidt  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich)

[1] a) E. R. H. Jones, T. Y. Shen u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1950, 230; E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, Brit. Pat. 640489 (1950); Chem. Abstr. 45, 642 (1951); W. J. McGraw, US-Pat. 2624723 (1953), Allied Chemical and Dye Corp.; Chem. Abstr. 47, P 11233 (1953); b) E. E. van Tamelen u. S. Rosenberg-Bach, J. Amer. chem. Soc. 77, 4683 (1955); c) ibid. 80, 3079 (1958).

[2]  $\beta,\beta'$ -Dibromisobuttersäure wurde nach A. F. Ferris, J. org. Chemistry 20, 780 (1955), dargestellt. Zur HBr-Abspaltung diente Äthyldiisopropylamin.

[3] Anmerkung bei der Korrektur (12. 5. 1970): Über die entsprechende Umsetzung von  $\beta$ -Bromtiglinsäureester mit Ketonen zu  $\alpha$ -Methylen- $\beta$ -methyl-butyrolactonen haben A. Löffler, R. Pratt, J. Pucknat, G. Gelbard u. A. S. Dreiding, Chimia 23, 413 (1969), unlängst berichtet.

#### Kristallisierte bleihaltige $\pi$ -Radikale – Anisotrope $^{207}\text{Pb}$ -ESR-Hyperfeinstruktur

Von Hartmut B. Stegmann, Klaus Scheffler und Fritz Stöcker [\*]  
Herrn Professer Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Versuche, Lösungen paramagnetischer Organobleiverbindungen – insbesondere durch Dissoziation von Hexaaryldiplumbanen<sup>[1]</sup> – herzustellen, blieben bisher erfolglos. Es ist uns nun gelungen, bleihaltige Radikale als Produkte der Reaktion von 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenoxy (1) mit Diarylbleidihalogeniden zu isolieren. Bei der Umsetzung des Aminoaroxys (1) z. B. mit Di-p-tolybleidichlorid in Äthanol entstehen violett-braune Kristalle,  $F_p = 143\text{--}145^\circ\text{C}$ . Das Ergebnis der Elementaranalyse und das Massenspektrum sprechen für die Struktur (2). Im festen Zustand zeigt (2b) ein intensives, austauschverschärftes ESR-Signal, in benzolischer Lösung hingegen ein Spektrum mit zahlreichen Komponenten.

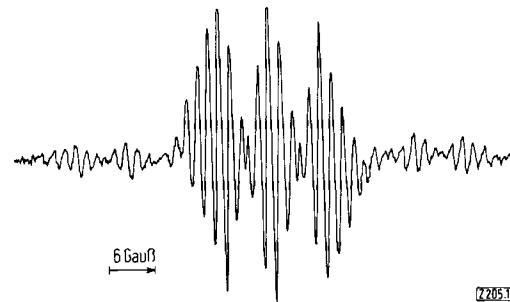
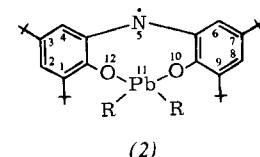


Abb. ESR-Spektrum des Di-p-tolyblei-Radikals (2b) in Benzol bei Raumtemperatur.

Die Hyperfeinstruktur (HFS) dieses Spektrums (Abb.) läßt sich im zentralen Teil aufgrund magnetischer Kopplung des freien Elektrons mit zwei Protonenpaaren und einem  $^{14}\text{N}$ -Kern interpretieren. Die links und rechts am Rande auftretenden weniger intensiven Komponenten sind auf die zusätzliche Kopplung mit einem  $^{207}\text{Pb}$ -Kern zurückzuführen. Dieses Isotop ( $I = 1/2$ ) ist im natürlichen Blei zu 22.62% enthalten. Damit befindet sich die aufgefundene HFS in sehr guter Übereinstimmung, wie die Simulation (CDC 3300) eines verstärkten Spektrums bestätigte.

Das Isotopenspektrum wird nur in seinem innenliegenden Teil vom Hauptspektrum, das den 77.38% unmagnetischen Bleikernen entspricht, überlagert, so daß bei Berücksichtigung beider Satellitengruppen die gesamte  $^{207}\text{Pb}$ -HFS beobachtet werden kann. Eine genaue Vermessung ergibt verschiedene Abstände der Satellitenzentren nach niedrigem und nach höherem Feld vom Schwerpunkt des Gesamtspektrums. Diese Unsymmetrie geht auf eine Verschiebung 2. Ordnung zurück, wie sie von uns bereits bei zinnhaltigen Radikalen<sup>[2]</sup> quantitativ nachgewiesen wurde.

In Einklang mit den übrigen Befunden weisen auch die ESR-Spektren die neuen Organobleiderivate als 11,11-disubstituierte 1,3,7,9-Tetra-tert.-butyl-dibenzo[*d,g*]-[1,3,6,2]dioxaza-plumbocin-5-yle aus. Die Kopplungsparameter haben wir vorerst in Analogie zu den entsprechenden Zinnverbindungen<sup>[2]</sup> zugeordnet.



ESR-Daten der Radikale (2) (Gauß), gemessen in Benzol bei Raumtemperatur;  $\Delta H$  = Linienbreite.

(2)	$a_{\text{H}_{4,6}}^{(2)}$	$a_{\text{H}_{2,8}}^{(2)}$	$a_{\text{N}}^{(1)}$	$a_{^{207}\text{Pb}}$	g	$\Delta H$
(a), R = $C_6H_5$	1.62	3.24	7.05	41.68	2.00081	0.76
(b), R = $p\text{-CH}_3\text{---}C_6H_4$	1.62	3.12	7.14	40.54	2.00093	0.70

Der Substituent R hat erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluß auf die Kopplungskonstanten. Die ungewöhnlich großen Linienbreiten ( $\approx 700$  mGauß) dürften entweder auf eine nichtaufgelöste Protonen-HFS oder ungünstige Relaxationsverhältnisse zurückzuführen sein. Innermolekulare Bewegungen scheiden als Ursache der Linienverbreiterung aus, da die Spektren zwischen  $-70$  und  $+120^\circ\text{C}$  praktisch unverändert bleiben. Die g-Faktoren der Verbindungen (2a) sowie (2b) sind bemerkenswert klein. Dies ist eine Folge der Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Pb-Kernen, die sich auch schon aus der HFS ableiten ließ.

Eingegangen am 16. Dezember 1969 [Z 205]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. B. Stegmann und F. Stöcker  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Dr. K. Scheffler  
z. Zt: Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire  
CH-1211 Genf-Meyrin (Schweiz)