

stoff geschüttelt. Dabei wurden bei 20°/760 Torr im Verlaufe von 12 Stdn. 3.75 l Wasserstoff (ber. 3.76 l) aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Methanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand gründlich mit 50 ccm Aceton durchgearbeitet. Der ungelöste Anteil wurde abgesaugt und aus viel Aceton umkristallisiert. Farblose Plättchen vom Schmp. 148°<sup>9)</sup>. Ausb. 6.2 g (60 % d. Th.). — Tribenzoylderivat: Schmp. 142° (Lit.<sup>5)</sup>: 142°).

**$\beta$ -Pyrogallit (X):** Das  $\beta$ -Isomere befindet sich im acetonlöslichen Anteil des obigen Hydrieransatzes. Beim Abdampfen des Acetons blieb jedoch ein Sirup zurück, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Er wurde daher in seiner Gesamtheit mit Benzoylchlorid/Pyridin acyliert. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung öligter Beimengungen mit Äthanol digeriert und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 184° (Lit.<sup>5)</sup>: 184°). Ausb. 10.2 g. Diese Ausbeute an Tribenzoylverbindung entspricht einem etwa 30-proz. Umsatz von Dihydropyrogallol zu  $\beta$ -Pyrogallit.

Die Tribenzoylverbindung ließ sich mit methanol. 2n NaOH nach den Angaben von H. LINDEMANN und A. DE LANGE<sup>5)</sup> zum krist.  $\beta$ -Pyrogallit (X) vom Schmp. 124–125° verseifen.

ALMUTH KLEMER

## Synthese eines Trisaccharides mit verzweigter Struktur (4- $\alpha$ ,6- $\beta$ -Bis-D-glucosido-D-glucose)\*)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 10. Oktober 1958)

$\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-D-glucosid ergibt auch mit einem Überschuß an  $\alpha$ -Aceto-brom-D-glucose das Disaccharid  $\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-2'.3'.4'.6'-tetraacetyl-gentiobiosid in ca. 75-proz. Ausbeute. Aus  $\beta$ -Benzyl-2.3.2'.3'-tetraacetyl-4'.6'-benzal-maltosid und  $\alpha$ -Aceto-brom-D-glucose wird nach Verseifen der Acetylgruppen und hydrierender Abspaltung des Benzylrestes 6- $\beta$ -D-Glucosido-4'.6'-benzal-maltose und daraus durch nochmalige Hydrierung das freie verzweigte Trisaccharid 4- $\alpha$ ,6- $\beta$ -Bis-D-glucosido-D-glucose erhalten.

Noch vor einigen Jahren waren Oligosaccharide mit verzweigter Struktur, im folgenden „verzweigte“ Oligosaccharide<sup>1)</sup> genannt, unbekannt. Inzwischen zeigte sich, daß einige Alkaloidglykoside aus Solanum-Arten verzweigte Strukturen besitzen<sup>2)</sup>.

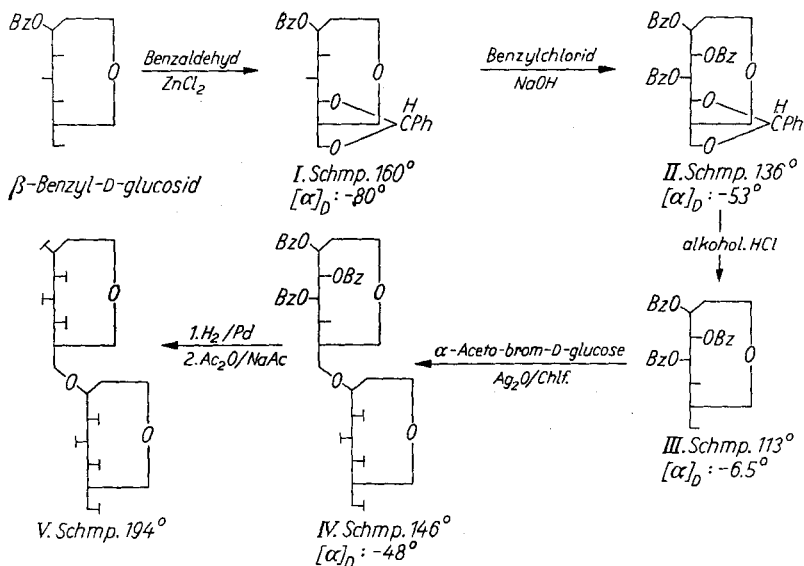
\*) Auszug aus der Habilitationsschrift A. KLEMER, Münster 1958.

<sup>1)</sup> Oligosaccharide, bei denen zwei oder mehr Monosaccharid-Reste mit den alkoholischen Hydroxylgruppen eines Monosaccharides verbunden sind, werden als „verzweigt“ bezeichnet. Der Begriff „verzweigt“ bezieht sich also nicht auf die Kohlenstoffketten der einzelnen Monosaccharid-Reste, sondern auf die Anordnung der Monosaccharid-Bausteine.

<sup>2)</sup> R. KUHN, I. LÖW und H. TRISCHMANN, Chem. Ber. **88**, 1492, 1690 [1955]; ebenda **90**, 203 [1957]; Angew. Chem. **68**, 212 [1954].

Außerdem wurden drei fucosehaltige Oligosaccharide dieses Typs in der Frauenmilch gefunden<sup>3)</sup>.

Von besonderem Interesse sind diese Trisaccharide auf Grund ihrer Bedeutung als Strukturelemente der zahlreichen verzweigten Polysaccharide. Sie konnten aber bisher weder durch den chemischen noch durch den enzymatischen Abbau verzweigter Polysaccharide erhalten werden, obwohl unter den Hydrolysenprodukten systematisch nach ihnen gesucht wurde<sup>4)</sup>. Ihre Synthese war von hohem Interesse, denn die Kenntnis der Eigenschaften solcher Stoffe, insbesondere ihrer Hydrolysegeschwindigkeit und der dabei auftretenden Spaltprodukte, ließe möglicherweise Rückschlüsse darauf zu, weshalb solche Oligosaccharide noch niemals beim sauren Abbau der Poly-



Die freien Hydroxylgruppen sind durch horizontale Striche, die acetylierten durch vertikale Striche am Ende der horizontalen bezeichnet. Trit. = Trityl-; Bz = Benzyl-; Ph = Phenyl-.

(Legende zu den Formeln I–XI)

saccharide erhalten wurden. 1956 gelang erstmalig die Synthese eines Derivates eines verzweigten Trisaccharids, des  $\beta$ -Methyl-6-[ $\beta$ -D-glucosido(1.5)]-4',6'-äthyliden-cellobiosids<sup>5)</sup>, und 1957 wurde in einer kurzen Mitteilung über die Synthese von 6- $\beta$ -D-Glucosido-maltose<sup>6)</sup> berichtet. Ferner erhielten G. O. ASPINALL und R. J. FERRIER<sup>7)</sup> kürzlich als Nebenprodukt  $\beta$ -Benzyl-3,4-[bis-D-xylosido(1.5)]-L-arabinosid. Auf en-

<sup>3)</sup> R. KUHN und Mitarbb., Angew. Chem. **67**, 184 [1955]; Chem. Ber. **91**, 394 [1958]; Liebigs Ann. Chem. **611**, 249 [1958]; J. MONTREUL, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **242**, 192, 828 [1956].

<sup>4)</sup> M. L. WOLFROM, E. N. LASSETTTE und A. N. O'NEILL, J. Amer. chem. Soc. **73**, 595 [1951]; A. THOMPSON und M. L. WOLFROM, ebenda **73**, 5849 [1951]; M. L. WOLFROM, J. T. TYREE, T. T. GALKOWSKI u. A. N. O'NEILL, ebenda **73**, 4927 [1951].

<sup>5)</sup> A. KLEMER, Chem. Ber. **89**, 2583 [1956].

<sup>6)</sup> A. KLEMER, Angew. Chem. **69**, 638 [1957].

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] **1958**, 1501.

zymatischem Wege sind zwei weitere verzweigte Trisaccharide aufgebaut worden. Diese enthalten  $\beta$ -1.4- und  $\alpha$ -1.2-Bindungen<sup>8)</sup>.

Ein einfacher Weg, um zu einem Trisaccharid des 4.6-Bis-D-glucosido-Typs zu gelangen, sollte in der Reaktion eines D-Glucose-Derivates mit freien Hydroxylgruppen am C-4 und C-6 mit 2 Moll.  $\alpha$ -Acetobrom-D-glucose bestehen. Dieser Weg führte jedoch nur zum Gentiobiose-Derivat. Dazu wurde  $\beta$ -Benzyl-D-glucosid zum  $\beta$ -Benzyl-4.6-benzal-D-glucosid (I) umgesetzt und sodann seine noch freien Hydroxylgruppen mit Benzylchlorid in Gegenwart von Kaliumhydroxyd veräthert (II). Ohne Schädigung der Glucosidbindung ließ sich der Benzalrest mit methanol. Salzsäure abspalten, und man erhielt in guten Ausbeuten  $\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-D-glucosid (III). Die Kondensation mit  $\alpha$ -Acetobrom-D-glucose wurde in Chloroform in Gegenwart von Silberoxyd und wasserfreiem Calciumsulfat vorgenommen<sup>9)</sup>, wobei pro Mol. III mindestens 2 Moll.  $\alpha$ -Acetobrom-D-glucose verwendet wurden. Statt des gewünschten Trisaccharid-Derivates wurde jedoch in einer Ausbeute bis zu 75% das  $\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-tetraacetyl-gentiobiosid (IV) isoliert. Zur Identifizierung von IV wurden seine Benzylgruppen hydrierend abgespalten und das Produkt in  $\beta$ -Octaacetyl-gentiobiose (V) übergeführt. Letztere war identisch mit auf anderem Wege dargestelltem Material. Dieses Ergebnis zeigt, daß offenbar die Hydroxylgruppe am C-4 in IV bzw. III nicht zur Reaktion mit Acetobromglucose befähigt ist.

Nach den bisherigen Untersuchungen<sup>5,6)</sup> sind jedoch verzweigte Trisaccharide des 4.6-Bis-D-glucosido-Typs über geeignet substituierte 1.4-verknüpfte Disaccharide mit freier Hydroxylgruppe am C-6 zugänglich. Letztere sind über die 4'.6'-Aldehydverbindungen der Disaccharid-glykoside erhältlich.

Es zeigte sich, daß Aldehyde in Analogie zu ihrer Reaktion mit Monosacchariden in 1.4-verknüpften Disacchariden die Hydroxyle am C-4' und C-6' verschließen. Die Aldehydverbindungen dürften ganz allgemein für Synthesen von C-6-Derivaten dieser Disaccharide von Nutzen sein.

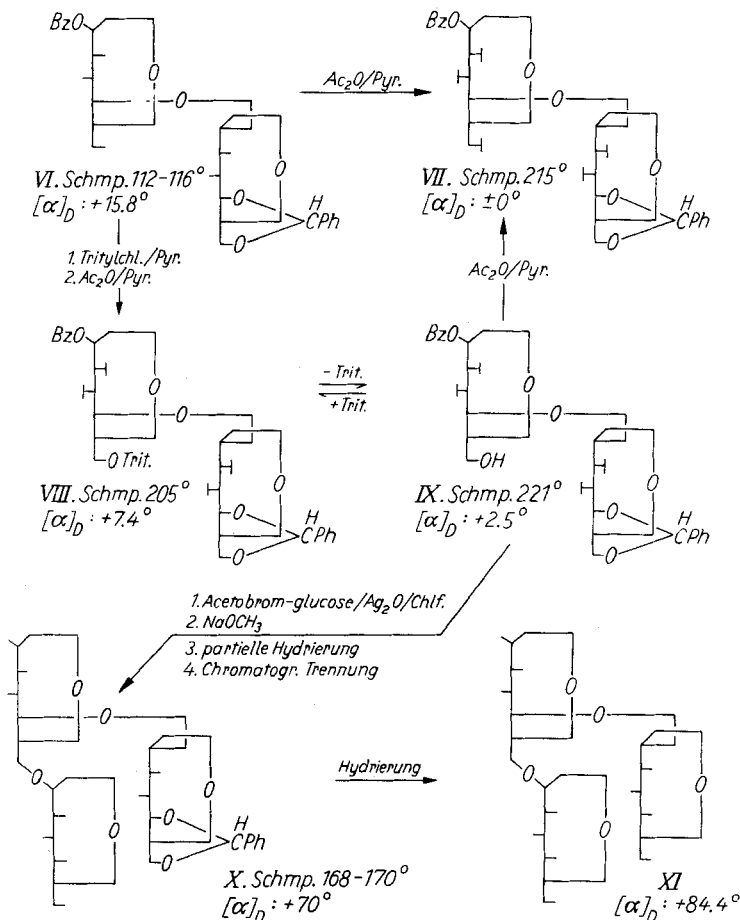
Zur Synthese von 4- $\alpha$ , 6- $\beta$ -Bis-D-glucosido-D-glucose (vgl. I. c.<sup>6)</sup>) wurde aus  $\beta$ -Benzyl-maltosid unter den üblichen Bedingungen  $\beta$ -Benzyl-4'.6'-benzal-maltosid (VI) dargestellt. Die Acetylierung führte zu dem Pentaacetat VII. Die Stellung des Benzalrestes ergab sich aus der Methylierung von VI und der anschließenden Hydrolyse. Nach chromatographischer Trennung an einer Cellulosesäule<sup>10)</sup> wurden 2.3.6-Trimethyl-D-glucose und 2.3-Dimethyl-D-glucose in etwa äquimolekularen Mengen in reiner Form erhalten. Mit diesem Ergebnis ist nur die Struktur VI vereinbar<sup>5)</sup>. Die noch freie primäre Hydroxylgruppe am C-6-Atom von VI wurde durch den Tritylrest verschlossen und das Produkt ohne Isolierung in das Tetraacetat (VIII) übergeführt. Die Abspaltung des Tritylrestes aus VIII gelang ohne Schädigung der Benzalgruppierung in guten Ausbeuten mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bromwasserstoff in Äther. Durch Anwendung bestimmter Lösungsmittelgemische (s. Versuchsteil) wurde

<sup>8)</sup> R. W. BAILEY, S. A. BARKER, E. J. BOURNE und M. STACEY, *Nature* [London] **176**, 1164 [1955]; S. A. BARKER, E. J. BOURNE, P. M. GRANT und M. STACEY, *ebenda* **178**, 1221 [1956].

<sup>9)</sup> Vgl. W. T. HASKINS, R. M. HAN und C. S. HUDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1725 [1941].

<sup>10)</sup> L. HOUGH, J. K. N. JONES und W. H. WADMAN, *J. chem. Soc.* [London] **1949**, 2511.

erreicht, daß das Spaltprodukt IX aus der Reaktionslösung ausfiel und somit vor weiterem Angriff des Bromwasserstoffes geschützt war. Triphenylbrommethan blieb dabei im wesentlichen in Lösung. Eine Acylwanderung wurde, ebenso wie früher an dem analog gebauten Cellobiose-Derivat<sup>5)</sup>, nicht beobachtet. Die Struktur von IX wurde durch die Rücktritylierung zu VIII und durch die Acetylierung zu VII bewiesen.



Die Kondensation mit  $\alpha$ -Aceto-brom-D-glucose wurde, wie bei III beschrieben, durchgeführt. Für die Isolierung des Reaktionsproduktes wurde die chromatographische Reinigung seines Benzal-Derivates an Cellulosepulver herangezogen. Dieser Weg wurde gewählt, weil nur ein Trisaccharid, in dem sich noch der Benzal-Rest befindet, nach dem Gang der Synthese mit Sicherheit eine verzweigte Struktur besitzt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch nach ZEMPLÉN verseift. Der Benzyl-Rest ließ sich dann hydrogenolytisch mit Pd-Mohr<sup>11)</sup> in Tetrahydrofuran/Wasser bei  $p_H$  6.6—6.8 ab-

<sup>11)</sup> G. TAUSZ und N. v. PUTNOKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1576 [1919]; N. K. RICHTMYER, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1633 [1934].

spalten, ohne daß die Benzalgruppe angegriffen wurde. Die genaue Einstellung des  $p_H$ -Wertes war von großer Wichtigkeit. Hydrierte man bei  $p_H$ -Werten über 7, so erfolgte die Abspaltung des Benzyl-Restes nur sehr langsam und unvollständig, im stärker sauren Gebiete fand andererseits zusätzlich eine merkliche Abspaltung des Benzal-Restes statt. 6- $\beta$ -D-Glucosido-4'.6'-benzal-maltose (X) wurde in reiner kristalliner Form erhalten. Daraus wurde das freie Trisaccharid 4- $\alpha$ ,6- $\beta$ -Bis-D-glucosido-D-glucose (6- $\beta$ -D-Glucosido-maltose; 4- $\alpha$ -D-Glucosido-gentiobiose) (XI) durch nochmalige Hydrierung mit Pd-Mohr<sup>12)</sup> in Methanol/Essigester, nunmehr bei  $p_H$  5–6, analytisch und papierchromatographisch rein gewonnen. Sie ist ein weißes Pulver mit dem spezif. Drehwerte von +84.4° in Wasser. Ihre Löslichkeitseigenschaften entsprechen denen anderer Maltotrisaccharide.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*$\beta$ -Benzyl-4.6-benzal-D-glucosid (I):* 5 g  *$\beta$ -Benzyl-D-glucosid*<sup>13)</sup> werden mit 13ccm Benzaldehyd und 4 g Zinkchlorid 18 Stdn. geschüttelt. Sodann wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung überschüss. Benzaldehyds 2mal mit je 30ccm Petroläther behandelt. Der zurückbleibende Sirup erstarrt beim Eingießen in Eiswasser. Das Rohprodukt wird mit Eiswasser und dann mit Petroläther gewaschen. Es wird in 30ccm heißem Methanol, dem 2 Tropfen konz. Ammoniak zugesetzt sind, gelöst und mit ca. 10ccm Wasser bis zu eben beginnender Trübung versetzt. Im Eisschrank kristallisieren 4.7 g (71 % d. Th.) *I* aus. Schmp. 159–160°,  $[\alpha]_D^{25}$ : –80° (Dioxan;  $c = 1$ ).

$C_{20}H_{22}O_6$  (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 Gef. C 66.93 H 6.10

*$\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-4.6-benzal-D-glucosid (II):* Die Verbindung wird entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von  *$\beta$ -Phenyl-2.3-dibenzyl-4.6-benzal-D-glucosid*<sup>14)</sup> gewonnen. Ausb. 65 % d. Th., Schmp. 135–136°,  $[\alpha]_D^{25}$ : –53° (absol. Chlf.;  $c = 2$ ).

$C_{34}H_{34}O_6$  (538.6) Ber. C 75.81 H 6.36 Gef. C 75.51 H 6.14

*$\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-D-glucosid (III):* Die Darstellung erfolgt entsprechend der Vorschrift für die  *$\beta$ -Phenyl-Verbindung*<sup>14)</sup>. Ausb. ca. 75 % d. Th., Schmp. 112–113°,  $[\alpha]_D^{25}$ : –6.5° (Aceton;  $c = 2$ ).

$C_{27}H_{30}O_6$  (450.5) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.81 H 6.80

*$\beta$ -Benzyl-2.3-dibenzyl-2'.3'.4'.6'-tetraacetyl-gentiobiosid (IV):* In einer braunen Schliff-Flasche werden 2.25 g i. Hochvak. bei 40° getrocknetes *III* in 20ccm alkoholfreiem, trockenem Chlf. gelöst, mit 6 g Silberoxyd<sup>15)</sup>, 12 g wasserfreiem Calciumsulfat und einigen Glasperlen versetzt und das Ganze ca. 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Sodann werden 0.5 g Jod hinzugefügt und dann eine Lösung von 4 g  *$\alpha$ -Acetobrom-D-glucose* in 10ccm absol. Chlf. in 3 Portionen  $\frac{1}{2}$  stündlich unter ständigem Schütteln. Nach 5 tägigem Schütteln hat sich stets die gesamte  *$\alpha$ -Acetobrom-D-glucose* umgesetzt. Zur Prüfung wird 1 Tropfen der Lösung auf Abwesenheit von  $Br^\ominus$  geprüft. Die anorg. Salze werden abgesaugt und mit Chlf. gewaschen. Die vereinigten Chlf.-Filtrate werden erst mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und die Chlf.-Lösung i. Vak. bei 35°

12) O. TH. SCHMIDT und W. STAAB, Chem. Ber. **87**, 388 [1954].

13) E. FISCHER und B. HELFERICH, Liebigs Ann. Chem. **383**, 71 [1911].

14) F. MICHEEL und A. KLEMER, Chem. Ber. **91**, 663 [1958]; vgl. auch K. FREUDENBERG und E. PLANKENHORN, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 621 [1940].

15) B. HELFERICH und W. KLEIN, Liebigs Ann. Chem. **450**, 225 [1926].

Badtemp. eingedampft. Man erhält einen Sirup, der am besten nach dem Animpfen\*) aus Äthanol kristallisiert. Aus dem gleichen Lösungsmittel wird umkristallisiert. Ausb. ca. 2.8 g (70–75 % d. Th.). Schmp. 145–146°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-48^\circ$  (Chlf.;  $c = 1.1$ ).

$C_{41}H_{48}O_{15}$  (780.8) Ber. C 63.07 H 6.20 Gef. C 62.85 H 5.52

*$\beta$ -Octaacetyl-gentiobiose (V)*

1. *Hydrierende Spaltung von IV*: Etwa 200 mg  $PdCl_2$  werden in einer Hydrierbirne in 30 ccm Methanol/Essigester (1:1) suspendiert und hydriert. Das Pd-Mohr wird einmal mit Methanol gewaschen und davon dekantiert. Auf den Katalysator gibt man die Lösung von 1 g IV in 30 ccm des obigen Lösungsmittelgemisches und hydriert wie üblich. Die *Wasserstoff*-Aufnahme ist im Durchschnitt nach 3 Stdn. beendet. Nach dem Abfiltrieren werden Birne und Katalysator mit Methanol gewaschen und die vereinigten Lösungen i. Vak. zum Sirup eingedampft. Der Rückstand ist papierchromatographisch einheitlich (2'.3'.4'.6'-*Tetraacetyl-gentiobiose*),  $R_F$ -Wert 0.60 (Whatman I, Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:1), aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung).

2. *Acetylierung zu V*: Der exsikkatortrockene Sirup wird mit 500 mg wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm *Acetanhydrid* im Verlaufe von 1 Stde. unter häufigem Umschütteln auf 100° erhitzt und 4 Stdn. auf dieser Temp. gehalten. Zum Schluß wird 20 Min. auf 120° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Rohprodukt 2 mal aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 615 mg (78 % d. Th.). Schmp. 193–194°. Schmp. einer auf anderem Wege dargestellten  $\beta$ -Octaacetyl-gentiobiose 194–195°. Misch-Schmp. 194°.

*$\beta$ -Benzyl-4'.6'-benzal-maltosid (VI)*: 15 g  *$\beta$ -Benzyl-maltosid*<sup>16)</sup> werden mit 50 ccm frisch dest. *Benzaldehyd* und 10 g wasserfreiem Zinkchlorid 20 Stdn. geschüttelt. Sodann läßt man das viskose Reaktionsgemisch in 250 ccm Eiswasser eintropfen. Die erhaltene Suspension wird zentrifugiert und die wäßr. Schicht abgehebert. Den zurückbleibenden Sirup läßt man nochmals in 100 ccm Eiswasser tropfen. Nach dem Zentrifugieren und Entfernen der wäßr. Schicht wird der Sirup 2 mal mit je 50–100 ccm Ligroin 5–10 Min. geschüttelt und das Ligroin abgehebert und verworfen. Das so gereinigte Rohprodukt wird in 50 ccm Äthanol gelöst, der  $p_H$ -Wert mit konz. Ammoniak auf 8–9 gebracht und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 30 ccm absol. Äthanol verrieben. Dabei kristallisiert die Benzalverbindung aus. (Die ersten Impfkristalle wurden durch die Reinigung des Rohproduktes über das krist. Acetat (vgl. VII) und dessen Verseifung nach ZEMPLÉN erhalten.) Nach dem Absaugen wird gut mit absol. Petroläther gewaschen. Zum Umkristallisieren wird die Substanz mit 50–75 ccm heißem absol. Äthanol aufgenommen. Im Eisschrank kristallisieren 10 g (55 % d. Th.) VI aus, die durch Trocknen i. Hochvak. bei 40° von noch anhaftendem Benzaldehyd befreit werden. Schmp. unscharf zwischen 112 und 116°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+15.8 \pm 1^\circ$  (Pyridin;  $c = 1.2$ ).

$C_{26}H_{32}O_{11}$  (520.5) Ber. C 59.99 H 6.20 Gef. C 59.33 H 6.28

*$\beta$ -Benzyl-2.3.6.2'.3'-pentaacetyl-4'.6'-benzal-maltosid (VII)*: 1 g VI wird mit einem Gemisch aus 7 ccm *Acetanhydrid* und 14 ccm Pyridin 2 Tage bei Raumtemp. acetyliert. Die Lösung läßt man in ein Gemisch aus 100 ccm Eiswasser und 20 ccm Chlf. eintropfen, schüttelt die wäßr. Schicht noch einmal mit Chlf. aus, wäscht die vereinigten Chlf.-Lösungen wie üblich säurefrei und arbeitet auf. Es wird ein Sirup erhalten, der aus Äthanol kristallisiert.

\*) Die ersten Impfkristalle wurden durch chromatographische Auftrennung des Sirups an Magnesol mit Benzol/Äthanol (100:1) erhalten, vgl. W.H. MC.NEELY, W.W. BINKLEY und M.L. WOLFROM, J. Amer. chem. Soc. 67, 527 [1945].

<sup>16)</sup> B. HELFERICH und W. SPEICHER, Liebigs Ann. Chem. 579, 106 [1953].

Umkristallisiert wird aus dem gleichen Lösungsmittel. Ausb. 1.18 g (84% d. Th.); Schmp. 215°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $\pm 0^\circ$  (Chlf.;  $c = 2$ ;  $c = 4$ ).

$C_{36}H_{42}O_{16}$  (730.7) Ber. C 59.17 H 5.79 Gef. C 59.17 H 5.78

$\beta$ -Benzyl-2.3.6.2'.3'-pentamethyl-4'.6'-benzal-maltosid: 1.5 g VI werden in 18ccm Dimethylformamid mit 7ccm Methyljodid und 7 g Silberoxyd methyliert und aufgearbeitet<sup>17)</sup>. Der erhaltene Sirup kristallisiert beim Verreiben mit absol. Äther. Es wird abgesaugt und das Rohprodukt aus 3ccm absol. Äther umkristallisiert. Bei 0° kristallisieren ca. 600 mg reines Pentamethylderivat aus. Die Mutterlaugen werden vereinigt, eingedampft und das teilweise krist. Produkt ein zweites Mal in 12ccm Dimethylformamid mit 4.5ccm Methyljodid und 4.5 g Silberoxyd methyliert und aufgearbeitet. Gesamtausb. 1.14 g (67% d. Th.). Schmp. 141–142°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+37.2^\circ$  (Chlfm.;  $c = 1$ ).

$C_{31}H_{42}O_{11}$  (590.6) Ber. C 63.03 H 7.17  $OCH_3$  26.27 Gef. C 63.32 H 7.28  $OCH_3$  26.20

*Hydrolyse*: 750 mg der vorstehenden Pentamethylverbindung werden in 35ccm 1*n*  $H_2SO_4$  suspendiert und auf dem Dampfbade unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 Stdn. ist die gesamte Substanz in Lösung gegangen. Nach weiteren 5 Stdn. werden mit Wasserdampf Benzylalkohol und Benzaldehyd entfernt und die Lösung mit Bariumhydroxylösung neutralisiert. Das Bariumsulfat wird abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und die vereinigten wäßr. Lösungen i. Vak. zum Sirup eingeengt.

Eine Probe wird papierchromatographisch ausgewertet. Es werden 2 Flecken gefunden, die durch Vergleichssubstanzen als 2.3-Di- und 2.3.6-Trimethyl-D-glucose identifiziert werden. (Whatman I, aufsteigend, Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:1)). Zur präparativen Trennung der beiden Methylzucker wird der Sirup an einer Cellulosesäule mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers mit Lignoïn (Sdp. 100–120°)/*n*-Butanol/Wasser (60:38:2) chromatographiert<sup>18)</sup>. Die ablaufende Flüssigkeit wird in 6-ccm-Anteilen in Reagenzgläsern aufgefangen. Diese werden mit Anilinphthalat ausgetestet. Der Nachweis ist deutlich positiv in Röhrcchen 7–18 (Frakt. 1) und 38–70 (Frakt. 2).

Frakt. 1 wird i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Äther. Schmp. 113°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+69.5^\circ$  (Wasser; Endwert). Die Daten stimmen mit denjenigen auf anderem Wege dargestellter 2.3.6-Trimethyl-D-glucose überein.

Frakt. 2 hinterläßt nach dem Eindampfen einen Sirup, der nach dem Animpfen mit 2.3-Dimethyl-D-glucose aus Essigester rasch kristallisiert. Schmp. 109–111°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+50^\circ$  (Wasser; Endwert). Identifizierung durch Misch-Schmp. und die optische Drehung mit authent. Material.

$\beta$ -Benzyl-6-trityl-2.3.2'.3'-tetraacetyl-4'.6'-benzal-maltosid (VIII): 10 g getrocknetes VI werden in 50ccm absol. Pyridin suspendiert, mit 6 g (10% Überschuß) Tritylchlorid versetzt und 7 Stdn. bei 90–100° gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° wird ein gekühltes Gemisch aus 50ccm Acetanhydrid und 90ccm absol. Pyridin hinzugefügt und 1½ Tage bei Raumtemp. belassen. Sodann läßt man die gelbrote Lösung unter Rühren einem Gemisch aus ca. 100ccm Chlf. und ca. 2 l Eiswasser zutropfen, trennt die Chlf.-Schicht im Scheidetrichter ab und schüttelt die wäßr. Phase noch einmal mit 50ccm Chlf. aus. Die Chlf.-Lösungen werden mit kalter Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen, getrocknet und i. Vak. bei 35° Badtemp. eingedampft. Der Rückstand wird mit absol. Äthanol aufgenommen und dieses i. Vak. wieder abdestilliert. Dabei kristallisiert VIII aus. Die Kristallisation wird durch Zugabe von 100ccm absol. Äthanol vervollständigt. Das Rohprodukt wird nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. abgesaugt, in ca. 50ccm warmem Chlf. gelöst und die 3fache Menge

<sup>17)</sup> R. KUHN, H. TRISCHMANN und J. LÖW, Angew. Chem. 67, 32 [1955].

<sup>18)</sup> L. HOUGH, J. K. N. JONES und W. H. WADMAN, J. chem. Soc. [London] 1949, 2511.

heißes absol. Äthanol hinzugefügt. Die beim Abkühlen auf Raumtemp. ausgefallene Fraktion ist im Durchschnitt zur Weiterverarbeitung genügend rein (Schmp. 198–203°). Durch Abkühlen der Mutterlauge im Eisschrank läßt sich noch eine zweite Fraktion gewinnen, die in der 4fachen Menge Chlf. gelöst wird und durch Zugabe der 12fachen Menge an heißem Äthanol wieder zur Kristallisation gebracht wird. Ausb. 12–14 g (ca. 75 % d. Th.). Nochmaliges Umkristallisieren liefert das fast schmelzpunktreine Produkt. Schmp. 204–205°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +7.4° (Chlf;  $c = 2.5$ ). VIII ist leicht löslich in Chlf. und Benzol, ziemlich gut löslich in Äther und sehr schwer löslich in Äthanol oder Methanol.

$C_{53}H_{54}O_{15}$  (931.0) Ber. C 68.37 H 5.84 Gef. C 67.29 H 5.35

*β*-Benzyl-2.3.2'.3'-tetraacetyl-4'.6'-benzal-maltosid (IX): 2 g i. Vak. bei 80° getrocknetes VIII werden bei Raumtemp. in 4ccm trockenem, alkoholfreiem Chlf. gelöst. Sodann werden 10ccm absol. Äther hinzugefügt und die Lösung *vorsichtig* im Eisbad abgekühlt. Nach Zugabe von 4ccm einer 0.57*n* äther. Bromwasserstofflösung\*) (3 % mehr als die äquiv. Menge) wird das Reaktionsgemisch 1½ Min. bei Raumtemp. geschüttelt. Dabei beginnt IX auszufallen. Die Abscheidung wird durch Zugabe eines eiskalten Gemisches aus 10ccm Äther und 3ccm Petroläther (Sdp. 60–80°) und ca. 1 min. Abkühlen im Eis/Kochsalzbad vervollständigt. Der Niederschlag wird auf einem schnellaufenden Filter rasch abgesaugt und einmal mit kaltem Äther/Petroläther-Gemisch (1:1) gewaschen. Das Rohprodukt trägt man in ein Gemisch aus 15ccm Chlf., ebensoviel Eis und 4ccm Natriumhydrogencarbonatlösung ein und läßt letztere im Scheidetrichter unter häufigem Schütteln ¼ Stde. einwirken, um mitausgefallenes Tritylbromid zu hydrolysieren. Anschließend wäscht man noch einmal mit Wasser, trocknet die Chlf.-Lösung über Natriumsulfat und verdampft das Chlf. i. Vak. bei 30° Badtemp. Der Rückstand wird mit 2ccm Chlf. aufgenommen und unter Reiben die 3–4fache Menge absol. Äther hinzugefügt. Dabei erstarrt das Gemisch. Nach kurzem Abkühlen bei 0° wird das Produkt scharf abgesaugt und durch Lösen in 3ccm warmem absol. Chlf. und Zugabe von 6ccm absol. Äther krist. erhalten. Die Ausbeuten schwanken zwischen 550 und 750 mg. Schmp. 213–216°.

Je nach Gebrauch werden mehrere Spaltungen bis zu dieser Stufe getrennt durchgeführt. Die Rohprodukte werden vereinigt und aus Chlf. mit Äther umkristallisiert. Ausb. aus 5 Ansätzen: im Durchschnitt 3 g (40 % d. Th.), Schmp. 220–221°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +2.5 ± 0.1° (Chlf.;  $c = 2$ ). IX ist leicht löslich in Chlf. und Benzol, weniger gut in Alkoholen und schwerlöslich in Äther und Äthanol/Wasser-Gemisch (1:10) (vgl. X).

$C_{34}H_{40}O_{15}$  (688.7) Ber. C 59.32 H 5.86 Gef. C 59.41 H 6.09

*β*-Benzyl-6-trityl-4'.6'-benzal-2.3.2'.3'-tetraacetyl-maltosid (VIII) aus IX: 150 mg IX werden mit 65 mg Tritylchlorid in 0.5ccm absol. Pyridin 6 Stdn. bei 90–100° umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser gegossen, wobei VIII als weiße Masse ausfällt, die alsbald durchkristallisiert. Nach 2 Stdn. wird diese abgesaugt und nach dem Trocknen aus Chlf. und Äthanol umkristallisiert. Ausb. 123 mg VIII; Schmp. 206°.

Aus der Mutterlauge können noch 48 mg eines weniger reinen Produktes vom Schmp. 199–203° isoliert werden. Gesamtausb. 171 mg (85 % d. Th.), Misch-Schmp. mit VIII aus VI: 205–206°.

*β*-Benzyl-2.3.6.2'.3'-pentaacetyl-4'.6'-benzal-maltosid (VII) aus IX: 125 mg IX werden mit einem Gemisch aus 1ccm Acetanhydrid und 2ccm Pyridin durch 16stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. acetyliert und aufgearbeitet, wie bei VII angegeben ist. Ausb. 103 mg (77 % d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit VII aus VI: 215–216°.

\*) Die äther. Bromwasserstofflösung soll etwa 0.5*n* sein.



4'.6'-Benzal-6- $\beta$ -D-glucosido-maltose (X)

1. *Kondensation von IX mit  $\alpha$ -Aceto-brom-D-glucose*: 2 g IX werden in 14 ccm absol. Chlf. gelöst und in Gegenwart von 14 g wasserfreiem Calciumsulfat, 2,8 g Silberoxyd und etwas Jod mit 1,2 g *Acetobrom-D-glucose* in 6 ccm absol. Chlf., wie bei IV beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Nach dem Eindampfen der Chlf.-Lösung wird ein teilweise krist. Produkt erhalten. Zur Entfernung von 2,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucose löst man es in 50 ccm heißem absol. Äthanol weitgehend und läßt es heiß in 500 ccm Wasser von ca. 20° eintropfen. Man läßt 5 Min. stehen, saugt von dem ausgefallenen weißen, flockigen Produkt ab und trocknet es im Exsikkator. Ausb. ca. 2,5 g.

2. *Das Produkt wird zur Verseifung der Acetylgruppen* in einem Gemisch aus 20 ccm absol. Methanol und 8 ccm  $n_{10}$  NaOCH<sub>3</sub> suspendiert. Nach 4 stdg. Schütteln ist Lösung eingetreten. Man läßt noch 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen und dampft sodann i. Vak. zur Trockne ein.

3. *Hydrierende Abspaltung der Benzylgruppe*: Das entacetylierte Reaktionsgemisch wird in einem Gemisch aus 20 ccm Tetrahydrofuran und 25 ccm Wasser gelöst und der  $p_H$ -Wert mit verd. Säure genau auf 6,6–6,8 eingestellt. Diese Lösung wird mit 150 mg Pd-Mohr<sup>11)</sup> versetzt und wie üblich hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist in den meisten Fällen nach 6–8 Stdn. beendet. Sodann wird vom Katalysator abfiltriert, mit Tetrahydrofuran/Wasser gewaschen, der  $p_H$ -Wert des Filtrates mit verd. Ammoniak auf 7,5 gebracht und die Lösung bei höchstens 35° Badtemp. i. Vak. zum Sirup eingeeengt.

4. *Die chromatographische Trennung*: Der Sirup wird in einigen ccm Methanol gelöst, mit Cellulosepulver angeteigt, getrocknet und auf eine Cellulosepulver-Säule (Länge 35 cm;  $\varnothing$  4 cm) gebracht (vergl.<sup>18)</sup>). Entwickelt wird zunächst mit 200 ccm eines Gemisches von Ligroin/n-Butanol/Wasser (60:38:2), dann mit ca. 300 ccm eines Gemisches von n-Butanol/Pyridin/Wasser (6:1:1). Die ersten 40 ccm der durchlaufenden Flüssigkeit werden verworfen, sodann fängt man in 8-ccm-Fractionen mit Hilfe eines automatischen Fraktionssammlers auf.

Diese werden auf dem Papier mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getestet. Der Nachweis ist stark positiv in den Röhrchen 30–48, wird dann schwach und wieder deutlich positiv in den Röhrchen 52–70.

In den Röhrchen 30–48 befindet sich reine 4'.6'-Benzal-maltose, in den Röhrchen 52–70 die Benzalverbindung des Trisaccharides X, ebenfalls in papierchromatographisch reiner Form. Die Fractionen 52–70 werden vereinigt und die Lösung bei 30° Badtemp./1 Torr zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wird in der Wärme in sehr wenig Äthanol/Wasser gelöst. Im Eisschrank kristallisiert X aus. Ausb. 150–170 mg (ca. 10% d. Th.). Schmp. 168–170°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +70° (Methanol/Wasser (2:1);  $c = 0,8$ ). (Eine Mutarotation kann nicht beobachtet werden.)

C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>16</sub> (592,5) Ber. C 50,67 H 6,12 Gef. C 50,50 H 6,62

4- $\alpha$ ,6- $\beta$ -Bis-D-glucosido-D-glucose (6- $\beta$ -D-Glucosido-maltose; 4- $\alpha$ -D-Glucosido-gentiobiose) (XI): Eine Lösung von 100 mg X in absol. Methanol/Essigester (1:1) wird auf Pd-Mohr aus 50 mg PdCl<sub>2</sub> gegeben (s. V). Außerdem gibt man eine Spur PdCl<sub>2</sub> hinzu. Dadurch stellt sich während der Hydrierung ein  $p_H$ -Wert von 5–6 ein. Nach ca. 10 Stdn. ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Der Katalysator wird abfiltriert und mit heißem Methanol gewaschen. Die durch Zugabe eines Tropfens Ammoniak neutralisierte Lösung wird i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird aus wenig heißem Methanol/Wasser umgefällt. Es ist analytisch und papierchromatographisch rein. Ausb. 77 mg (90,5% d. Th.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +84,4° (Wasser;  $c = 0,85$ ).  $R_F$ -Wert: 0,04 (Whatman I), n-Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:1), aufsteigend, entwickelt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. ( $R_F$ -Wert von Maltose unter diesen Bedingungen: 0,10).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> (504,4) Ber. C 42,86 H 6,39 Gef. C 42,97 H 6,86