

rhamnetin<sup>11)</sup> sowie Päonin<sup>12)</sup>. Ohne Neuzüchtung der betreffenden Mutanten und ohne erneute chemische Isolierung bleibt es fraglich, ob es sich um Inhaltsstoffe der Alge gehandelt hat. In Kulturfiltraten, die am Institut von M. HARTMANN in Tübingen hergestellt waren, konnten wir spektroskopisch kein Crocin nachweisen; nach der üblichen Umesterung war auch kein Crocetin-dimethylester feststellbar.

Als nicht gesichert haben ferner zu gelten Angaben über die Wirksamkeit auf *Chlamydomonas*-Zellen von: Pikrococin und Safranal<sup>13)</sup>, linksdrehendem 4-Hydroxy-2,6,6-trimethyl- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzaldehyd<sup>14)</sup>, Crocin<sup>10)</sup>, *cis*- und *trans*-Crocetin-dimethylester<sup>15)</sup>, Flavonolglykosid aus dem Pollen von *Crocus*<sup>16)</sup>, Isorhamnetin<sup>16, 17)</sup> und Borsäure<sup>18)</sup>. Es sei vermerkt, daß die rein chemischen Ergebnisse dieser Arbeiten, die sich auf die Methoden der Isolierung, Kristallisation und Konstitutionsaufklärung beziehen, von den gemachten Vorbehalten frei bleiben.

<sup>12)</sup> R. KUHN und I. LÖW, Naturwissenschaften 34, 374 [1947]; Chem. Ber. 82, 481 [1949]; H.-J. BIELIG, FIAT Review of German Science, Abtlg. Biochemie 1, 97 [1947].

<sup>13)</sup> R. KUHN, F. MOEWUS und G. WENDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1702 [1939].

<sup>14)</sup> R. KUHN und I. LÖW, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 219 [1941].

<sup>15)</sup> R. KUHN und F. MOEWUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 547, 559 [1940].

<sup>16)</sup> R. KUHN, I. LÖW und F. MOEWUS, Naturwissenschaften 30, 373 [1942]; R. KUHN und I. LÖW, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 196 [1944].

<sup>17)</sup> R. KUHN, F. MOEWUS und I. LÖW, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 219 [1944].

<sup>18)</sup> R. KUHN, I. LÖW und F. MOEWUS, Naturwissenschaften 30, 407 [1942].

---

BURCKHARDT HELFERICH und H. C. MITAL

## Notiz über die Synthese zweier $\alpha$ -D-Glucoside

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. Dezember 1959)

Die Darstellung der  $\alpha$ -D-Glucopyranoside des tert.-Butylalkohols und des Propylalkohols wird beschrieben.

Zur Untersuchung der  $\alpha$ -D-Glucosidase werden eine Reihe von  $\alpha$ -D-Glucopyranosiden benötigt. Im folgenden werden die Gewinnung des tert.-Butyl- $\alpha$ -D-glucopyranosids durch Entacylierung seines Tetraacetats<sup>1)</sup> und die Herstellung des n-Propyl- $\alpha$ -D-glucopyranosids<sup>2)</sup> durch Umlagerung des Tetraacetyl-n-propyl- $\beta$ -D-glucopyranosids nach B. LINDBERG<sup>1)</sup> mit  $\text{BF}_3$  und Entacylierung des Acetats zum freien  $\alpha$ -Glucosid beschrieben. In beiden Fällen gelang es, reine kristallisierte Substanzen zu erhalten.

Herrn JÜRGEN JOHANNIS sind wir für seine Mithilfe, dem FONDS DER CHEMIE für Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Acta chem. scand. 2, 534 [1948]; 3, 152 [1949].

<sup>2)</sup> E. BOURQUELOT, H. HÉRISSEY und M. BRIDEL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 1493 [1913].

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*tert.-Butyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid:* 0.45 g sehr sorgfältig gereinigtes *Tetraacetyl-tert.-butyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>1)</sup>, Schmp. 69°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +129° (in CHCl<sub>3</sub>), werden in 10 ccm absol. Methanol mit 0.5 ccm  $n/10$  Natriummethylat 8 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Der nach Eindampfen i. Vak. hinterbleibende amorphe Rückstand wird in 2.5 ccm Wasser gelöst und im Exsikkator über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> eingedunstet. Dabei kristallisiert das Glucosid im Lauf einiger Tage aus. Es wird aus Essigester/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (92% d. Th.). Feine farblose Kristalle, Schmp. 150–152°.  $[\alpha]_D^{22}$ : +132° in Wasser,  $c$  = ca. 1.8.



Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser, Methanol und Äthanol, mäßig in Aceton und Essigester, unlöslich in CHCl<sub>3</sub>, Benzol und Petroläther.

*Tetraacetyl-n-propyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid:* 6 g *Tetraacetyl-n-propyl- $\beta$ -D-glucopyranosid*<sup>3)</sup> werden in 75 ccm absol. CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur mit BF<sub>3</sub> gesättigt und 18 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Eingießen in eine eiskalte NaHCO<sub>3</sub>-Suspension in Wasser wird die CHCl<sub>3</sub>-Schicht abgelassen, diese nach Waschen mit Wasser mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und i. Vak. verdampft. Der Rückstand ergibt nach dem Auflösen in 5 ccm Methanol im Lauf einiger Stunden bei etwa 0° 2 g des krist. Tetraacetyl- $\alpha$ -glucosids. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol liegt der Schmelzpunkt bei 56–58°. Ausb. 1.8 g (30% d. Th.).  $[\alpha]_D^{23}$ : +137° in CHCl<sub>3</sub>,  $c$  = 0.5–1.0.



Die feinen, farblosen Kristalle lösen sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur mäßig in Methanol und Äthanol, in Wasser sind sie unlöslich.

*n-Propyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*<sup>2)</sup>: 1.7 g des reinen *Tetraacetats* werden in 25 ccm absol. Methanol mit 2 ccm  $n/10$  Natriummethylat 24 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Eindampfen i. Vak. hinterbleibt ein Sirup. Ein Teil dieses Sirups wird in wenig Wasser gelöst und im Exsikkator eingedunstet. Dabei bilden sich einige Kristalle. Der Hauptteil des Sirups wird in wenig Aceton aufgenommen und diese Lösung mit dem kristallhaltigen Material angeimpft. Die dabei entstandenen Kristalle werden aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Feine, farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 89–90°.  $[\alpha]_D^{23}$ : +142.1° in Wasser<sup>2)</sup>,  $c$  = 2.



Das Glucosid ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Propanol, schwer in Essigester, unlöslich in Petroläther.

<sup>3)</sup> B. LINDBERG, Acta chem. scand. 3, 154 [1949].