

## Notiz zur Synthese von $\alpha$ -D-Glucosiden

Burckhardt Helferich\* und Walter Manfred Müller

Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 2. Oktober 1972

Die neue Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -D-Glucosiden<sup>1)</sup> wurde an zwei komplizierteren Steroiden durchgeführt und hat sich auch dabei bewährt. Aus Cholesterin und Cortexon wurden die  $\alpha$ -D-Glucoside in Ausbeuten von 50 und 45% als Tetraacetate gewonnen.

Dem Herrn Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Landesamt für Forschung, sind wir für Gewährung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Dünnschicht-chromatographie (DC): Fertigfolien, Kieselgel Sil G (Fa. Macherey und Nagel), Laufmittel: Benzol/Aceton (4:1, V/V). Anfärbereagens: 20 proz. methanol. Schwefelsäure, 5 min Erhitzen auf 110°.

#### *Cortexon-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*

Eine Lösung von 2.4 g Cortexon (7.25 mmol) in 15 ml absol. Benzol wird nach Zusatz von 1.63 g 3,4,6-Tri-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylchlorid (5 mmol) und 0.9 g Quecksilbersuccinat (2.84 mmol) 20–50 h bei Raumtemp. gerührt, nach Verdünnen mit 30 ml Chloroform vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand noch 4 mal mit je 5 ml Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden einmal mit 15 ml Wasser, 3 mal mit je 15 ml N KBr, dreimal mit Wasser (je 15 ml) gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Eindampfen i. Vak. und nach zweimaligem Aufnehmen in absol. Benzol und erneutem Eindampfen bleiben 3.8 g Rohprodukt als gläseriger Sirup zurück. Nach Lösen in 10 ml absol. Benzol wird über eine Säule von Kieselgel (0.05–0.2 mm, Merck, Laufmittel: Benzol/Aceton, 9:1 V/V) eine Trennung von den Beimengungen durchgeführt. Die Fraktionen mit dem gesuchten Glucosid-triacetat (DC-Prüfung) werden i. Vak. zur Trockne verdampft: 1.8 g kristalliner Rückstand. Dieser wird durch 12stdg. Aufbewahren in 4 ml absol. Pyridin und 3.5 ml Acetanhydrid bei Raumtemp. zum Tetraacetat acetyliert, das durch Einröhren in 150 ml Eiswasser und 2 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp., Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gewonnen wird. Ausb. 1.8 g, nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 40 ml Aceton 1.45 g (45%). Schmp. 200–201° (unkorrigiert). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +160.2° (in CHCl<sub>3</sub>, c = ca. 1).

C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>12</sub> (660.8) Ber. C 63.62 H 7.32 Gef. C 63.58 H 7.34

#### *Cholesterin-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid*

Eine Lösung von 3.8 g reinem Cholesterin (10 mmol) in 25 ml absol. Benzol wird nach Zusatz von 1.63 g 3,4,6-Tri-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylchlorid (5 mmol) und von 0.9 g Quecksilbersuccinat (2.84 mmol) 20–50 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt

<sup>1)</sup> B. Helferich und W. M. Müller, Chem. Ber. 104, 671 (1971).

zunächst wie bei dem Cortexon-glucosid-triacetat beschrieben. Ausb. an *rohem* Triacetyl- $\alpha$ -D-glucosid nach Eindampfen der Chloroformlösung 5 g kristallinen Produktes. Zur Entacetylierung wird die Substanz in 30 ml Chloroform unter Zusatz von 4 ml einer ca. 2proz. Natriummethylat-Lösung 12 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Dabei fällt das rohe Cholesterin- $\alpha$ -D-glucosid kristallin aus. Es wird nach Verdünnen mit 40 ml absol. Äther abgesaugt, mehrfach mit Äther auf dem Filter gewaschen und noch dreimal in Äther aufgeschlämmt und abgesaugt. Ausb. 2.1 g.

Die Lösung des Glucosids in 10 ml absol. Pyridin und 9 ml Acetanhydrid wird 12 h bei Raumtemp. stehengelassen und dann in 300 ml Eiswasser eingerührt. Ausb. 1.95 g, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Essigester (20 ml + 10 ml) 1.8 g (50%) Cholesterin-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid, Schmp. 196–197°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +91° (in  $\text{CHCl}_3$ ,  $c$  = ca. 1.8). Lit.<sup>2)</sup>: Schmp. 195.5–196.5°,  $[\alpha]_D$ : +91° (in  $\text{CHCl}_3$ ).

<sup>2)</sup> J. J. Schneider, Carbohydrate Res. [Amsterdam] **12**, 386 (1970).

[370/72]