

Acetylesther: schuppenförmig gehäufte Platten, Schmp. 165° ( $\beta$ -Sitosterin-D-glucosid-tetraacetat).

Das fein pulverisierte Glykosidgemisch wird mit HCl-gesättigtem Äthanol (hundertfache Menge) 1 Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluß hydrolysiert. Nach Abdestillieren des Alkohols wird Wasser zugefügt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Phase erfolgt pc der Zuckernachweis. Papier: Schleicher u. Schüll 2043 b. Fließmittel: n-Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1). Sprühreagens: Anilinphtalat in wassergesättigtem n-Butanol, 10 Min. Erwärmen auf 105°. Die Ätherphase des Hydrolysats der Glykoside wird eingengt. Über eine Säule (Kieselgel Merok, Durchmesser 0,2–0,5 mm, Füllhöhe 26 cm, Durchmesser 1,3 cm) werden die Genine mit Äther-Petroläther (1 : 1) chromatographiert.

In den ersten 10 ml (!) Durchlauf ist nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein helles Öl enthalten. Es muß verschlossen unter Stickstoff aufbewahrt werden. Der Sdp. wird im Schmp.-röhrchen nach *Wiegand* zu 135° (Zers.) bestimmt. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt bei 3400  $\text{cm}^{-1}$  die Valenzschwingungsbande der Hydroxylgruppe. Banden bei 1450 und 1370  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf Methylgruppen hin, während die bei 1610, 1294, 980 und 961  $\text{cm}^{-1}$  für den ungesättigten Charakter der Molekel sprechen. Aus der „Rocking-Schwingung“ bei 720  $\text{cm}^{-1}$  kann auf eine Kohlenstoff-Kette von mindestens 4 C-Atomen geschlossen werden.

Die nächsten 10 ml Durchlauf geben eine intensive Liebermann-Burchard-Reaktion. Nach vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels werden weiße Kristalle erhalten. Schmp. 138,0°, Acetat: Schmp. 126°. Die Liebermann-Burchard-Reaktion zeigt das Farbspiel der Sterine. Im DC hat die kristalline Substanz den gleichen Rf-Wert wie Vergleichs-Sitosterin. Ein Mischschmp. mit  $\beta$ -Sitosterin des Handels weist keine Depression auf. Die IR-Spektren des isolierten Aglykons und des Vergleichs- $\beta$ -Sitosterins stimmen weitgehend überein.

Anschrift: Prof. Dr. C. H. Brieskorn, 87 Würzburg, Koellikerstraße 2.

2365. G. Wagner und P. Nuhn

## Synthese von Selenoglykosiden mit Acetyl-glykosylisosenonium-bromiden

### 4. Mitt. über „Selenoglykoside“<sup>1)</sup>

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Eingegangen am 6. März 1964)

Acetylierte Selenoglykoside waren bisher nur durch Umsetzung von Alkalisalzen von Selenolen mit Acetohalozuckern zugänglich<sup>2)</sup> 3). Dieses Verfahren kann nicht immer angewendet werden, da die für die Synthese benötigten Selenole nicht in jedem Falle darstellbar sind. Acetylierte Thioglucoside können außer durch Umsetzung von Alkalimercaptiden mit Acetobromglucose auch aus Tetraacetyl-glucosyl-

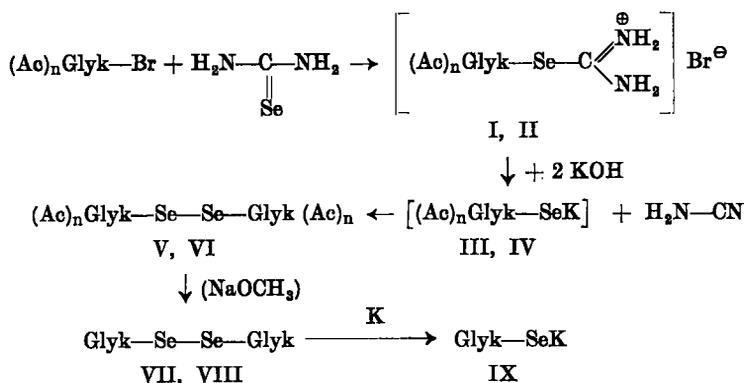
<sup>1)</sup> 3. Mitt. G. Wagner und P. Nuhn, Arch. Pharmaz. 297, 81 (1964).

<sup>2)</sup> W. A. Bonner und A. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 72, 354 (1950).

<sup>3)</sup> G. Wagner und G. Lehmann, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 100, 160 (1961).

mercaptiden und Halogenverbindungen dargestellt werden<sup>4</sup>). Diese Methode sollte auch auf die Synthese acetylierter Selenoglykoside übertragbar sein.

Zur Darstellung von acetylierten Selenoglycosiden gingen wir von (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-isoselenuronium-bromid (I) aus, das durch Erhitzen von  $\alpha$ -Acetobromglucose (ABG) mit Selenoharnstoff in Aceton dargestellt wurde. Durch alkalische Zersetzung von I mit KOH wurden unter Zerfall des als Zwischenprodukt anzunehmenden Isoselenuroniumhydroxids Tetraacetyl-glucosylselenol (III) und Cyanamid gebildet. III konnte nicht isoliert werden, da es außerordentlich oxydationsempfindlich ist und schnell zum Di-(tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-diselenid (V) oxydiert wird. Aus dem Ansatz konnten nur das acetylierte Diselenid (V) und Di-cyandiamid, das bei der Aufarbeitung aus Cyanamid entsteht, isoliert werden.



Bezeichnung	Glyk	n
I, III, V	Glucosyl ( $\beta$ )	4
II, IV, VI	Xylosyl ( $\beta$ )	3
VII, IX	Glucosyl ( $\beta$ )	—
VIII	Xylosyl ( $\beta$ )	—

In gleicher Weise wie die entsprechende Glucosylverbindung konnte durch Umsetzen von  $\alpha$ -Acetobromxylose mit Selenoharnstoff (Triacetyl-1- $\beta$ -D-xylosyl)-isoselenuronium-bromid (II) dargestellt und nach dessen Zersetzung mit KOH Di-(triacetyl-1- $\beta$ -D-xylosyl)-diselenid (VI) isoliert werden.

Durch katalytische Entacetylierung von V bzw. VI mit Natriummethylat in abs. Methanol nach *Zemplén* und *Pacsu*<sup>5</sup>) wurden die entsprechenden freien Diglykosyl-diselenide VII bzw. VIII erhalten.

Durch Reduktion von Di-(1- $\beta$ -D-glucosyl)-diselenid (VII) mit Kalium in abs. Methanol gelang die Darstellung des amorphen Kalium-glucosylselenolats (IX)<sup>6</sup>).

<sup>4</sup>) M. Černý und J. Pacák, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2566 (1959).

<sup>5</sup>) G. Zemplén und E. Pacsu, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1613 (1929).

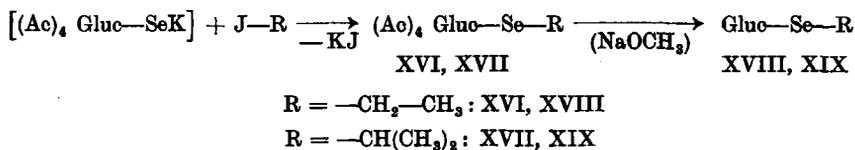
<sup>6</sup>) G. Wagner und P. Nuhn, Z. Chem. 3, 64 (1963).



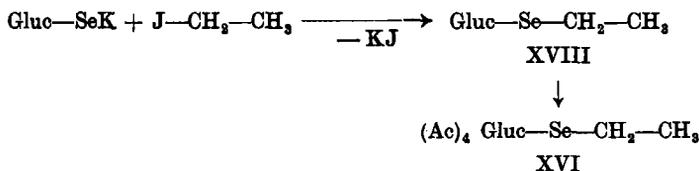
Da die Darstellung von acetylierten Diglykosylseleniden nach *Schneider* und *Wrede* unter Bedingungen erfolgt, unter denen bisher nur  $\beta$ -Glykoside erhalten wurden, ist damit auch der Beweis für die Konfiguration der aus Acetyl-glykosyl-selenuronium-bromid dargestellten Glykoside erbracht.

Bis auf das ebenfalls schon als Sirup beschriebene Glucosylgalaktosylselenid (XIV) wurden alle dargestellten Selenide kristallin erhalten.

Zur Darstellung acetylierter aliphatischer Selenogluco-side wurde 1 Mol Tetraacetyl-glucosyl-isoselenuronium-bromid mit 2 Mol KOH und 2–3 Mol eines Alkyljodids in einem Aceton/Wasser-Gemisch bei Raumtemperatur umgesetzt. Zum Einsatz kamen Äthyl- und Isopropyljodid.



Die acetylierten aliphatischen Selenogluco-side kristallisieren gut. Die durch katalytische Entacetylierung erhaltenen freien Gluco-side XVIII und XIX konnten nur in sirupöser Form gewonnen werden. Sie erwiesen sich jedoch als *po* einheitlich. Aus 1 Mol Kaliumglucosylselenolat (IX) wurde durch Umsetzen mit 2–3 Mol Äthyljodid in abs. Methanol bei Raumtemperatur (1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-äthan (XVIII) erhalten, das nach dem Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin das kristalline (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-äthan (XVI) ergab. Die Bildung von XVI aus IX ist gleichzeitig ein Strukturbeweis für das Kaliumglucosylselenolat.



Für die Darstellung alkaliempfindlicher aromatischer und heteroaromatischer Selenogluco-side konnte Kalium-glucosylselenolat nicht erfolgreich eingesetzt werden.

Zur Darstellung acetylierter Glucosylseleno-benzole erwiesen sich als Reaktionspartner für das intermediär entstehende Tetraacetyl-glucosylselenol Nitrochlorbenzole mit mindestens zwei zum Chloratom *o*- oder *p*-ständigen Nitrogruppen geeignet. Der Einsatz von Mononitrochlorbenzolen führte nicht zum Ziel, da die Oxydation des Tetraacetyl-glucosylselenols zum acetylierten Diglycosyldiselenid (V) unter diesen Bedingungen weitaus schneller verlief als die Glykosidbildung. Da-

gegen konnten 2- und 4-Fluor-nitrobenzol, bei denen das Halogenatom reaktionsfähiger ist, erfolgreich zur Synthese acetylierter Glucosylseleno-mononitrobenzole eingesetzt werden.

Die Ausbeuten konnten durch einen Überschuß an Halogenverbindung erhöht werden. Sie lagen zwischen 25% (Tetraacetyl-glucosylseleno-nitrobenzol XX bzw. XXI) und 60% (4-(Tetraacetyl-glucosylseleno)-1,3-dinitrobenzol).

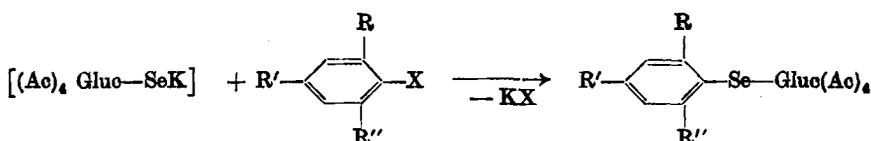


Tabelle 2

## Dargestellte Tetraacetyl-glucosylseleno-nitrobenzole

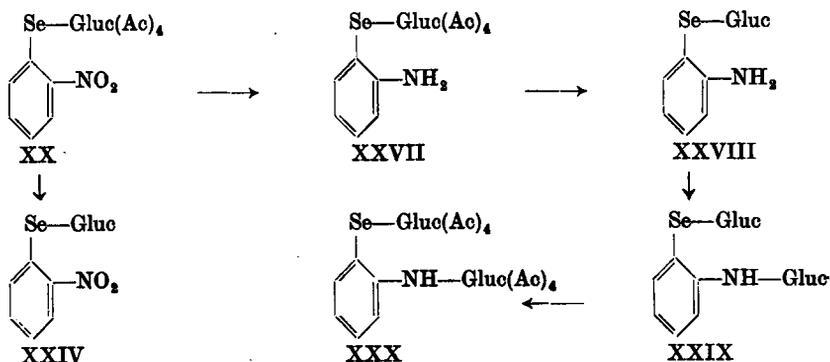
Bezeichnung	R	R'	R''	X
XX	NO <sub>2</sub>	H	H	F
XXI	H	NO <sub>2</sub>	H	F
XXII	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	Cl
XXIII	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl

Lediglich aus den acetylierten Mononitroderivaten XX und XXI konnten durch Entacetylierung mit Natriummethylat die freien Glucoside XXIV und XXV dargestellt werden. Über die Darstellung von XXV wurde schon an anderer Stelle berichtet<sup>10)</sup>. 4-(1-β-D-Glucosylseleno)-1,3-dinitrobenzol (XXVI) konnte durch Entacetylierung von XXII mit einer methanolischen Lösung von Chlorwasserstoff erhalten werden. 2-(1-β-D-Glucosylseleno)-1,3,5-trinitrobenzol konnte nach keinem der erwähnten Verfahren durch Entacetylierung von XXIII dargestellt werden.

Nachdem wir bereits früher 4-(Glucosylseleno)-(glykosylamino)-benzole dargestellt hatten<sup>10)</sup>, wurde in Fortführung der Arbeiten von Wagner und Lenk<sup>11)</sup> 2-(Glucosylseleno)-(glucosylamino)-benzol dargestellt. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 2-(Tetraacetyl-1-β-D-glucosylseleno)-nitrobenzol (XX) katalytisch zu 2-(Tetraacetyl-1-β-D-glucosylseleno)-anilin (XXVII) reduziert, das zu dem freien Glucosid XXVIII entacetyliert werden konnte.

<sup>10)</sup> G. Wagner und P. Nuhn, Arch. Pharmaz. 296, 374 (1963).

<sup>11)</sup> G. Wagner und Ch. Lenk, Arch. Pharmaz. 295, 415 (1962).



Aus dieser Verbindung wurde durch Erhitzen mit D-Glucose in abs. Methanol in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid als Katalysator<sup>12)</sup> das N,Se-Bisglucosid XXIX dargestellt. XXIX kristallisiert wie die isologe Schwefelverbindung als N- $\alpha$ -Anomeres aus, wie aus der Rechtsdrehung und dem pc Verhalten der Verbindung hervorgeht. Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridin konnte aus XXIX 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-(tetraacetyl-1- $\alpha$ -D-glucosylseleno)-benzol (XXX) erhalten werden.

Zur Darstellung von acetylierten Glucosylseleno-pyridinen konnten nur Verbindungen erfolgreich eingesetzt werden, die ein zum Heteroatom in 2- oder 4-Stellung stehendes Chloratom und mindestens eine dazu o- bzw. p-ständige Nitrogruppe enthalten. Die Umsetzung des bei der alkalischen Zersetzung von Tetraacetylglucosyl-isoselenuronium-bromid intermediär gebildeten Tetraacetylglucosylselenols mit 2-Chlor- bzw. 2-Fluorpyridin verläuft zu langsam, so daß in diesen Fällen nur das Diselenid V isoliert werden konnte. 2-Chlor-pyridin-1-oxid, das über ein sehr reaktionsfähiges Chloratom verfügt, ergab bei der Umsetzung mit Tetraacetylglucosylselenol wegen seiner oxydierenden Eigenschaften ebenfalls nur V.

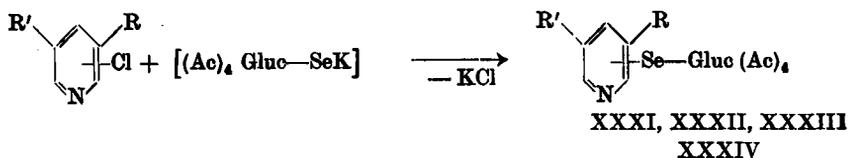


Tabelle 3

Dargestellte Tetraacetylglucosylseleno-pyridine

Bezeichnung	Stellung des Subst.	R	R'	Ausbeute %
XXXI	2	H	NO <sub>2</sub>	80
XXXII	2	NO <sub>2</sub>	H	50
XXXIII	2	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	40
XXXIV	4	NO <sub>2</sub>	H	30

<sup>12)</sup> B. Helferich und A. Mitrowski, Chem. Ber. 85, 1 (1952).

Tab. 3 informiert über die dargestellten (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-pyridine. Aus der Tabelle ist außerdem zu entnehmen, daß die Ausbeute bei Einsatz von 2-Chlor-5-nitropyridin mit 80% am größten war. 4-Chlor-3-nitropyridin ergab dagegen das acetylierte Selenoglucosid nur in einer Ausbeute von 30%.

Die Darstellung der entsprechenden nichtacetylierten Glucoside gelang nicht. Lediglich 2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-5-nitropyridin und 4-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-3-nitropyridin konnten nach dem Behandeln von XXXI bzw. XXXIV mit Natriummethylat in geringer Menge pc nachgewiesen, aber nicht isoliert werden.

### Zusammenfassung

1. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Acetobromglucose mit Selenoharnstoff in Aceton wurde (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-isoselenuronium-bromid dargestellt, aus dem bei der Zersetzung mit KOH über das Zwischenprodukt Tetraacetyl-glucosylselenol Di-(tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-diselenid erhalten wurde.

2. Zur Darstellung von acetylierten Selenoglucosiden wurde die alkalische Zersetzung des (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-isoselenuronium-bromids in Gegenwart von Verbindungen mit leicht beweglichem Halogenatom durchgeführt. Auf diese Weise gelang die Darstellung von acetylierten Diglykosylseleniden und acetylierten aliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Selenoglucosiden.

3. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-nitrobenzol wurde katalytisch hydriert und das entstandene 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-anilin mit Natriummethylat zu 2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-anilin entacetyliert, aus dem durch Umsetzen mit D-Glucose 2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-(1- $\alpha$ -D-glucosylamino)-benzol gewonnen werden konnte.

### Beschreibung der Versuche

#### I. Synthese der Verbindungen

##### 1. (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-isoselenuronium-bromid (I)

20,6 g  $\alpha$ -Acetobromglucose (ABG) und 6,2 g Selenoharnstoff<sup>13)</sup> wurden mit 100 ml Aceton unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht. Der Selenoharnstoff war nach etwa 10 Min. in Lösung gegangen. Etwa gleichzeitig begann I auszukristallisieren. Der Ansatz wurde noch 15 Min. erhitzt. I wurde nach dem Abkühlen abgesaugt und gründlich mit Aceton gewaschen. Das Salz ist schwach gelb. Die Lösung nimmt bald eine rötliche Farbe an. Eine Umkristallisation ist aus wenig Wasser oder viel Aceton möglich. Schmp. 187—189° (aus Aceton). Ausbeute: 60—70%.

$[\alpha]_D^{20}$  — 18,8° (c = 5,0; H<sub>2</sub>O).

C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se (534,2)	Ber.: C 33,73	H 4,34	N 5,25
	Gef.: C 33,97	H 4,62	N 5,35

<sup>13)</sup> H. J. Backer und H. Bos, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 62, 580 (1943); ref. Houben-Weyl, *Methoden der org. Chemie*, Stuttgart 1965, Bd. IX, S. 1188.

2. Di-(tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-diselenid (V)

a) 12,0 g I wurden mit einer Lösung von 4,7 g Natriumhydrogensulfid in 20 ml Wasser auf dem siedenden Wasserbad 10 Min. erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde dreimal mit je 20 ml  $\text{CCl}_4$  ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte nach Zugabe von wenig Methanol. Schwach gelbe Nadeln. Schmp. 158—159° (aus Methanol). Ausbeute 90%.

b) 5,3 g I wurden mit 20 ml Aceton und einer Lösung von 0,6 g KOH in 15 ml Wasser versetzt. Nach dem Umschütteln kristallisierte V in schwach gelben Nadeln aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 136—137°, erneute Kristallisation ab 140°, Durchschmelzen bei 158—159°. Ausbeute 90%.

$[\alpha]_D^{20} - 142^\circ$  ( $c = 5,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_{18}\text{Se}_2$ (820,5)	Ber.: C 40,99	H 4,67
	Gef.: C 41,10	H 4,36

3. Di-(1- $\beta$ -D-glucosyl)-diselenid (VII)

2,0 g V wurden in 50 ml abs. Methanol gelöst und mit 2 ml 0,5 m  $\text{NaOCH}_3$  versetzt. Die Lösung wurde 5 Min. im Sieden gehalten, nach dem Abkühlen mit Wofatit KPS p. a. neutralisiert, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der sirupöse Rückstand kristallisierte aus Äthanol in schwach gelben Drusen. Schmp. 173—175°. Ausbeute 95%.

$[\alpha]_D^{22} - 97,7^\circ$  ( $c = 2,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{Se}_2$ (484,2)	Ber.: C 29,77	H 4,58
	Gef.: C 30,02	H 4,81

4. Kalium-(1- $\beta$ -D-glucosyl)-selenolat (IX)

4,8 g VII wurden in 10 ml abs. Methanol gelöst und mit 0,8 g Kalium versetzt. Dabei kam es zur Abscheidung eines farblosen, amorphen Niederschlages, der unter Wasserstoffbegasung abgesaugt wurde. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und äußerst oxydationsempfindlich. Schmp. 60-70° (Zers.). Ausbeute 95%.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{SeK}$ (281,2)	Ber.: C 25,62	H 3,94
	Gef.: C 26,36	H 4,15

5. (Triacetyl-1- $\beta$ -D-xylosyl)-isoselenuronium-bromid (II)

16,8 g  $\alpha$ -Acetobromxylose wurden analog 1. umgesetzt. Schmp. 166—168° (Zers.) (aus Aceton). Ausbeute 70%.

$[\alpha]_D^{20} - 105^\circ$  ( $c = 5,0$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_7\text{Se}$ (462,2)	Ber.: C 31,18	H 4,14	N 6,06
	Gef.: C 31,40	H 4,32	N 6,34

6. Di-(triacetyl-1- $\beta$ -D-xylosyl)-diselenid (VI)

4,6 g II wurden analog 2b) umgesetzt. Schmp. 121—123° (aus Methanol). Ausbeute 90%.

$[\alpha]_D^{22} - 275^\circ$  ( $c = 5,0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{Se}_2$ (676,4)	Ber.: C 39,07	H 4,47
	Gef.: C 38,84	H 4,09

7. Di-(1- $\beta$ -D-xylosyl)-diselenid (VIII)

2,0 g VI wurden analog 3. entacetyliert und aufgearbeitet. Prismen. Schmp. 192—194° (aus Methanol). Ausbeute 95%.

$[\alpha]_D^{22} - 200^\circ$  ( $c = 2,5; H_2O$ ).

$C_{10}H_{18}O_8Se_2$  (424,2)

Ber.: C 28,32

H 4,04

Gef.: C 28,37

H 4,14

8. Di-(tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-selenid (X)

5,3 g I und 4,1 g ABG wurden mit 20 ml Aceton und einer Lösung von 1,1 g KOH in 5 ml Wasser versetzt. Nach 5 Min. wurde das Aceton abdestilliert, der Rückstand mit  $CHCl_3$  aufgenommen und die Chloroformlösung dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über  $CaCl_2$  wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit Methanol durch und konnte durch Umkristallisation aus Methanol leicht von mitgebildetem V abgetrennt werden. Nadeln. Schmp. 186—187° (aus Methanol). (Schmp. Lit.<sup>8</sup>) 186°. Ausbeute 80%.

9. (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-(tetraacetyl-1- $\beta$ -D-galaktosyl)-selenid (XI)

5,3 g I wurden analog 8. mit 4,1 g  $\alpha$ -Acetobromgalaktose umgesetzt. Nadeln. Schmp. 163—165° (aus Methanol), (Schmp. Lit.<sup>8</sup>) 161°. Ausbeute 60%.

$[\alpha]_D^{20} - 35,7^\circ$  ( $c = 5,0; CHCl_3$ ).

$C_{38}H_{38}O_{18}Se$  (741,5)

Ber.: C 45,36

H 5,17

Gef.: C 45,65

H 5,26

10. (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosyl)-(triacetyl-1- $\beta$ -D-xylosyl)-selenid (XII)

5,3 g I wurden analog 8. mit 3,4 g  $\alpha$ -Acetobromxylose umgesetzt. Die gleiche Substanz wurde durch Umsetzung von 4,6 g II mit 4,1 g ABG analog 8. erhalten. Nadeln. Schmp. 156—158° (aus Methanol). Ausbeute 75%.

$[\alpha]_D^{21} - 108^\circ$  ( $c = 5,0; CHCl_3$ ).

$C_{28}H_{34}O_{16}Se$  (669,5)

Ber.: C 44,84

H 5,12

Gef.: C 44,72

H 5,06

11. Di-(1- $\beta$ -D-glucosyl)-selenid (XIII)

2,0 g X wurden analog 3. entacetyliert und aufgearbeitet. Nadeln. Schmp. 193—194° (aus Äthanol), (Schmp. Lit.<sup>8</sup>) 193°. Ausbeute 95%.

12. (1- $\beta$ -D-Glucosyl)-(1- $\beta$ -D-xylosyl)-selenid (XV)

3,0 g XII wurden analog 3. entacetyliert und aufgearbeitet. Nadeln. Schmp. 115—117° (aus Methanol/Wasser). Ausbeute 85%.

$[\alpha]_D^{20} - 109^\circ$  ( $c = 2,5; H_2O$ ).

$C_{11}H_{20}O_9Se$  (375,2)

Ber.: C 35,21

H 5,38

Gef.: C 35,01

H 5,63

13. (Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-äthan (XVI)

a) 5,3 g I wurden mit 20 ml Aceton, 2,0 g Äthyljodid und einer Lösung von 1,1 g KOH in 5 ml Wasser versetzt. Der Ansatz wurde geschüttelt und nach 10 Min. analog 8. aufgearbeitet. Der Rückstand kristallisierte aus Methanol/Wasser. Eine Trennung von V war durch wiederholte Umkristallisation aus Benzin möglich. Nadeln. Schmp. 100—104° (aus Benzin). Ausbeute 40%.

b) 2,8 g IX wurden in 10 ml abs. Methanol suspendiert und mit 2,0 g Äthyljodid versetzt. Der Ansatz wurde 30 Min. geschüttelt, anschließend filtriert und die so erhaltene Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit 10 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml Pyridin versetzt. Die Lösung wurde nach 24 Std. in Eiswasser eingerührt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde analog a) kristallin erhalten. Ausbeute 20%.

$[\alpha]_D^{20} - 46,4^\circ$  (c = 5,0;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{Se}$  (439,3) Ber.: C 43,74 H 5,51  
Gef.: C 43,55 H 5,59

#### 14. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-propan (XVII)

5,3 g I wurden analog 13a) mit 2,5 g Isopropyljodid umgesetzt. Nadeln. Schmp. 100—102° (aus Benzin). Ausbeute 40%.

$[\alpha]_D^{20} - 28,5^\circ$  (c = 5,0;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{Se}$  (453,3) Ber.: C 45,04 H 5,78  
Gef.: C 44,74 H 5,97

#### 15. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-nitrobenzol (XX)

5,3 g I, 3,0 g 2-Fluor-nitrobenzol<sup>14)</sup> und 20 ml Aceton wurden mit einer Lösung von 1,1 g KOH in 3 ml Wasser versetzt. Der Ansatz wurde 5 Min. geschüttelt und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Das Aceton wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 50 ml Methanol versetzt. Die ausgefallenen anorganischen Salze wurden abfiltriert und mit wenig heißem Methanol ausgewaschen. Aus den vereinigten methanolischen Lösungen kristallisierte XX in gelben Nadeln aus. Schmp. 152—154° (aus Methanol). Ausbeute 25%.

$[\alpha]_D^{20} - 104^\circ$  (c = 5,0;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_{11}\text{Se}$  (532,4) Ber.: C 45,12 H 4,36 N 2,63  
Gef.: C 45,40 H 4,32 N 2,84

#### 16. 4-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-nitrobenzol<sup>10)</sup> (XXI)

5,3 g I wurden analog 15. mit 3,0 g 4-Fluor-nitrobenzol<sup>14)</sup> umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute 25%.

#### 17. 2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-nitrobenzol (XXIV)

5,0 g XX wurden analog 3. entacetyliert und aufgearbeitet. Gelbe Plättchen. Schmp. 196—198° (aus Wasser). Ausbeute 95%.

$[\alpha]_D^{22} - 208^\circ$  (c = 2,5;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_7\text{Se}$  (364,2) Ber.: C 39,57 H 4,15 N 3,85  
Gef.: C 39,96 H 4,48 N 4,15

#### 18. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-anilin (XXVII)

5,0 g XX wurden in 100 ml abs. Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 10,0 g Raney-Nickel (feucht gewogen) wurde unter normalem Druck bei Raumtemperatur hydriert. Nachdem die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde filtriert

<sup>14)</sup> G. C. Finger und C. W. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 78, 6034 (1956).

und die Lösung i. Vak. auf etwa 10 ml eingeengt. XXVII kristallisierte nach Zusatz von etwas Wasser aus. Nadeln. Schmp. 92—95° (aus Methanol/Wasser). Ausbeute 85%.

$$[\alpha]_D^{21} - 23,0^\circ \quad (c = 5,0; \text{CHCl}_3).$$

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_9\text{Se}$ (502,4)	Ber.: C 47,81	H 5,02	N 2,79
	Gef.: C 48,08	H 5,24	N 3,05

### 19. 2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-anilin (XXVIII)

5,0 g XXVII wurden analog 3. entacetyliert und aufgearbeitet. Es muß darauf geachtet werden, daß zur Neutralisation der alkalischen Verseifungslösung nur wenig mehr Ionenaustauscher verwendet wird, als zur Entfernung der Natriumionen notwendig ist. Nadeln Schmp. 78—81° (aus Wasser). Ausbeute 80%.

$$[\alpha]_D^{21} - 52,8^\circ \quad (c = 2,5; \text{Dimethylformamid}).$$

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{Se}$ (334,2)	Ber.: C 43,12	H 5,13	N 4,19
	Gef.: C 42,90	H 5,23	N 4,45

### 20. 2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-(1- $\alpha$ -D-glucosylamino)-benzol (XXIX)

1,5 g XXVIII und 0,8 g D-Glucose wurden in 30 ml abs. Methanol nach Zusatz einiger Kristalle wasserfreien Zinkchlorids 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. XXIX kristallisierte nach Tagen aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Methanol gründlich gewaschen. Schmp. 171—174° (Zers.) (aus Methanol/Wasser). Ausbeute 60%.

$$[\alpha]_D^{23} + 35,3^\circ \quad (c = 2,0; \text{Dimethylformamid}).$$

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_{10}\text{Se}$ (496,4)	Ber.: C 43,55	H 5,49	N 2,82
	Gef.: C 43,21	H 5,57	N 3,11

### 21. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-(tetraacetyl-1- $\alpha$ -D-glucosylamino)-benzol (XXX)

1,0 g XXIX wurde entsprechend 13b) acetyliert. Schmp. 100—104° (aus Methanol). Rohausbeute 95%.

$$[\alpha]_D^{23} + 107^\circ \quad (c = 5,0; \text{CHCl}_3).$$

$\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{NO}_{18}\text{Se}$ (832,7)	Ber.: C 49,04	H 5,20	N 1,68
	Gef.: C 49,09	H 5,49	N 1,95

### 22. 4-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-1,3-dinitrobenzol (XXII)

5,3 g I, 2,0 g 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol und 20 ml Aceton wurden mit einer Lösung von 1,1 g KOH in 5 ml Wasser versetzt. Der Ansatz wurde 5 Min. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und das Aceton i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 50 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Anschließend wurde die Chloroformlösung fünfmal mit Wasser ausgeschüttelt und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Der Rückstand wurde aus viel Methanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Schmp. 192—194° (aus Methanol). Ausbeute 60%.

$$[\alpha]_D^{20} - 100^\circ \quad (c = 5,0; \text{CHCl}_3).$$

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Se}$ (577,4)	Ber.: C 41,60	H 3,84	N 4,85
	Gef.: C 42,00	H 3,84	N 5,05

23. 4-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-1,3-dinitrobenzol (XXVI)

2,0 g XXII wurden 24 Std. mit 50 ml einer etwa 20proz. Lösung von HCl in abs. Methanol aufbewahrt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde über KOH im Exsikkator von noch anhaftendem HCl befreit und aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Schmp. 112—114°. Ausbeute 75%.

$[\alpha]_D^{20} - 155^\circ$  ( $c = 2,5$ ; Dimethylformamid).

$C_{12}H_{14}N_2O_6Se$ (409,2)	Ber.: C 35,22	H 3,45	N 6,85
	Gef.: C 35,20	H 3,62	N 7,06

24. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-1,3,5-trinitrobenzol (XXIII)

2,6 g Pikrylchlorid wurden analog 22. umgesetzt. Umkristallisation aus sehr viel Methanol. Gelbe Nadeln. Schmp. 198—200° (Zers.). Ausbeute 30%.

$[\alpha]_D^{20} - 74,3^\circ$  ( $c = 2,5$ ;  $CHCl_3$ ).

$C_{20}H_{21}N_3O_{15}Se$ (622,4)	Ber.: C 38,60	H 3,40	N 6,76
	Gef.: C 38,95	H 3,28	N 7,04

25. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-3-nitropyridin (XXXII)

1,5 g 2-Chlor-3-nitropyridin<sup>15)</sup> wurden analog 22. umgesetzt. Gelbe Nadeln. Schmp. 127—129° (aus Methanol/Wasser). Ausbeute 50%.

$[\alpha]_D^{20} - 88,4^\circ$  ( $c = 2,5$ ;  $CHCl_3$ ).

$C_{19}H_{22}N_2O_{11}Se$ (533,4)	Ber.: C 42,78	H 4,16	N 5,26
	Gef.: C 42,49	H 4,64	N 5,01

26. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-5-nitropyridin (XXXI)

1,5 g 2-Chlor-5-nitropyridin<sup>16)</sup> wurden analog 22. umgesetzt. Schwach gelbe Nadeln aus Methanol. Schmp. 176—178°. Ausbeute 80%.

$[\alpha]_D^{20} - 3,6^\circ$  ( $c = 5,0$ ;  $CHCl_3$ ).

$C_{19}H_{22}N_2O_{11}Se$ (533,4)	Ber.: C 42,78	H 4,16	N 5,26
	Gef.: C 43,10	H 3,99	N 5,50

27. 2-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-3,5-dinitropyridin (XXXIII)

2,1 g 2-Chlor-3,5-dinitropyridin<sup>17)</sup> wurden analog 22. umgesetzt. Gelbe Nadeln. Schmp. 211,5—213,5° (aus Methanol). Ausbeute 40%.

$[\alpha]_D^{20} + 22,7^\circ$  ( $c = 2,5$ ;  $CHCl_3$ ).

$C_{19}H_{21}N_3O_{13}Se$ (578,3)	Ber.: C 39,45	H 3,66	N 7,27
	Gef.: C 39,80	H 3,99	N 7,00

<sup>15)</sup> A. E. Tschitschibabin und I. G. Bylinkin, J. russ. physik.-chem. Ges. 50, 471 (1918); ref. C. 1923, III, 1020.

<sup>16)</sup> Ö. P. 112127; ref. C. 1929, II, 488.

<sup>17)</sup> T. Takahashi und Y. Yamamoto, J. pharmac. Soc. Japan 69, 409 (1949); ref. C. A. 44, 1977 (1950).

28. 4-(Tetraacetyl-1- $\beta$ -D-glucosylseleno)-3-nitropyridin (XXXIV)

1,5 g 4-Chlor-3-nitropyridin<sup>18)</sup> wurden analog 22. umgesetzt. Gelbe Nadeln. Schmp. 124—126° (aus Methanol). Ausbeute 30%.

$[\alpha]_D^{20} - 102^\circ$  ( $c = 2,5$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Se}$  (533,4)      Ber.: C 42,78    H 4,16    N 5,26  
Gef.: C 43,01    H 4,41    N 5,53

Sämtliche Schmp. wurden auf dem Heitzisch „Boetius“ bestimmt. Für die Ausführung der Mikroelementaranalysen danken wir Herrn R. Martin.

## II. Papierchromatographie

Die  $p_c$  Untersuchung der Verbindungen erfolgte aufsteigend auf dem Papier FN 4 (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag, Erzgeb.) nach einem schon früher publizierten Verfahren<sup>19)</sup>. Der Nachweis erfolgte, falls nicht anders angegeben, durch Aufbewahren der PC in einem mit Joddämpfen gesättigten Gefäß (braune Flecke) oder durch Besprühen mit 0,1 n  $\text{KMnO}_4$  (gelbe Flecke auf rosa Grund).

Tabelle 4

Rf-Werte von Selenoverbindungen

Verteilungsmittel:

- I: n-Butanol/Xylol/Eisessig/Wasser 7 : 3 : 2 : 8; v/v/v/v  
II: n-Butanol/Wasser 1 : 1; v/v  
III: n-Butanol/Ammoniak (10proz.)/Wasser 9 : 1 : 10; v/v/v  
IV: n-Butanol/Pyridin/Wasser 6 : 4 : 3; v/v/v

Substanz	Verteilungsmittel	Rf-Wert
2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-nitrobenzol	I	0,73
4-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-1,3-dinitrobenzol	I	0,81
2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-anilin	I	0,16
(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-äthan	I	0,42
2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-propan	I	0,58
2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-5-nitropyridin	II	0,55*)
4-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-3-nitropyridin	II	0,55*)
2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-(1- $\alpha$ -D-glucosylamino)-benzol	III	0,30**)
2-(1- $\beta$ -D-Glucosylseleno)-(1- $\beta$ -D-glucosylamino)-benzol	III	0,22**)
Di-(1- $\beta$ -D-glucosyl)-diselenid	IV	0,40
Di-(1- $\beta$ -D-xylosyl)-diselenid	IV	0,51
Di-(1- $\beta$ -D-glucosyl)-selenid	IV	0,28
(1- $\beta$ -D-Glucosyl)-(1- $\beta$ -D-galaktosyl)-selenid	IV	0,23
(1- $\beta$ -D-Glucosyl)-(1- $\beta$ -D-xylosyl)-selenid	IV	0,34

\*) Die Verbindung ist im UV-Licht als brauner Fleck zu erkennen.

\*\*\*) Nachweis durch Besprühen mit p-Dimethylaminobenzaldehydlösung als gelbe Flecke.

<sup>18)</sup> E. Koenigs und A. Fulde, Ber. dtseh. chem. Ges. 60, 2106 (1927).

<sup>19)</sup> G. Wagner, Pharmazie 9, 631 (1954).