

Note

Eine neue Synthese von (1→6)-2,3,4-Tri-*O*-methyl- α -D-glucan

A. KLEMER UND CH. APOSTOLIDES

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, 44 Münster (Deutschland)

(Eingegangen am 9. September 1971; angenommen in revidierter Form am 22. November 1971)

Über die Polymerisation von 1,6-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-methyl- β -D-glucopyranose (**1**) mit Bortrifluorid-Ätherat^{1,2} und insbesondere mit Phosphorpentafluorid² als Katalysator ist mehrfach berichtet worden. Mit letzterem wurde in hoher Ausbeute stereoreguläres (1→6)-2,3,4-Tri-*O*-methyl- α -D-glucan (**2**) erhalten². Wie wir fanden, ist Chlorsulfonsäure ebenfalls ein geeigneter Katalysator für die stereospezifische α -(1→6)-Polymerisation, die unter einfachen Bedingungen durchgeführt werden kann. Ausgehend von **1** erhielten wir **2** in kristalliner Form in einer Ausbeute von bisher 55 %. Verbindung **2** ist lediglich in Ameisensäure und Chloroform gut und in Methylenchlorid begrenzt kolloidal löslich. In allen übrigen Lösungsmitteln, u. a. auch in Acetonitril oder Dimethylsulfoxid ist **2** unlöslich. Die Hydrolyse von **2** — zuerst mit 90-proz. Ameisensäure bei 100° und dann mit 0,25M Schwefelsäure — lieferte neben Spuren von **1** ausschließlich 2,3,4-Tri-*O*-methyl-D-glucopyranose, wie die gaschromatographische Identifizierung des Bis(trimethylsilyl)derivates ergab. Es wurden keine persilylierten Di- oder Mono-*O*-methyl-D-glucosen gefunden. Methyläther-Spaltung tritt demgemäß mit Chlorsulfonsäure unter den angewandten Bedingungen nicht ein, wogegen mit Perchlorsäure als Katalysator bei Raumtemp. Methylätherspaltung beobachtet wird³. Das mittlere Molekulargewicht von **2** beträgt etwa 29.000. Dies ergibt sich aus der Endgruppenbestimmung nach der Methylierungsmethode (Nachmethylierung von **2** und quantitative gaschromatographische Ermittlung der Hydrolysenprodukte als Trimethylsilyläther ergab ein Verhältnis von 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-D-glucose:2,3,4-Tri-*O*-methyl-D-glucose = 1:141). Die α -D-Konfiguration von **2** ergibt sich aus dem hohen positiven Drehwert $[\alpha]_D^{20} + 204^\circ$ (Chloroform), verglichen mit dem des von Ruckel und Schuerch² synthetisierten **2** $[\alpha]_D^{20} + 199$ – 208° (Chloroform) und dem Drehwert eines natürlichen linearen methylierten Dextrans (95 % α -(1→6)- und 5 % α -(1→3)-Bindungen)⁴ $[\alpha]_D^{20} + 200^\circ$ (Chloroform). Das n.m.r.-Spektrum von **2** stützt diesen Befund. Es zeigt ein Signal für das H-1 (äquatorial) bei δ 5,05 (Dublett, $J_{1,2}$ 3 Hz)^{5,6}. Das Signal für das H-1 (axial) bei δ 4,5–4,6 ist nicht vorhanden. Das i.r.-Spektrum von **2** hat die gleichen charakteristischen Banden wie das des natürlichen linearen methylierten Dextrans.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Das Einengen von Lösungen erfolgte im Rotations-

verdampfer bei 40–50°. Die Drehwerte wurden an einem Perkin–Elmer Polarimeter, Modell 141 mit einer 1 dm-Küvette bestimmt. I.r.-Spektren wurden mit dem Perkin–Elmer-Spektrophotometer 157, n.m.r.-Spektren mit dem Varian A-56/60 Spektrometer aufgenommen. Dünnschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel G (0,08 mm; Merck) bei 0,25 mm Schichtdicke in Cyclohexan–2-Isopropoxypropan–Pyridin (2:2:1) ausgeführt und die Flecken durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und anschließendes Erhitzen der Platten auf 110° sichtbar gemacht. Die Gaschromatogramme wurden mit dem Gerät Perkin–Elmer F7 unter folgenden Bedingungen aufgenommen: (A) Säule, Silikongummi SE 52, Säulentemp. 155°, Trägerstrom 100 ml He/Min., Detektor: H-D. (B) Säulentemp. 140°, die anderen Daten wie bei (A).

(1→6)-2,3,4-Tri-O-methyl- α -D-glucan (2). — 1,6-Anhydro-2,3,4-tri-O-methyl- β -D-glucopyranose^{7,8} (1, 5,1 g) wurde in trockenem Dichlormethan (20 ml) bei Raumtemperatur gelöst. Bei –78° und unter Gegenstrom von trockenem Stickstoff wurde Chlorsulfonsäure (0,10 ml) [pro Mol 1 0,0598 Mol Chlorsulfonsäure] zugegeben und die Lösung bei –80° 168 Std. unter Stickstoff gerührt. Sodann wurde mit einer gekühlten (0°) Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, zur Trockne gedampft und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde 2 aus dem zurückbleibenden Sirup mit Aceton ausgefällt, abfiltriert, in Wasser suspendiert und zentrifugiert. Nach dem Trocknen wurde 2 in Chloroform (2,5 ml) gelöst und durch tropfenweises Einrühren in Petroläther (2,5 ml) gefällt (vgl. Zit. 2). Verbindung 2 ist mikrokristallin, wie das Röntgendiagramm zeigt (Abb. 1). Ausb. 2,76 g (55%); $[\alpha]_D^{20} +204^\circ$ (c 1,2, Chloroform); n.m.r.-Spektrum (Chloroform-*d*): 5,05 p.p.m. (Dublett, $J_{1,2}$ 3 Hz, H-1); i.r.-Spektrum: identisch mit dem des natürlichen linearen methylierten Dextrans.

Anal. Ber. für (C₉H₁₆O₅)_n: C, 52,94; H, 7,84, Gef.: C, 51,62; H, 7,90.

Hydrolyse von (1→6)-2,3,4-Tri-O-methyl- α -D-glucan (2). — Verbindung 2 (50 mg) wurde zunächst mit 90-proz. Ameisensäure (15 ml) 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde 2 mit 0,25M Schwefelsäure (15 ml) bei 100° 12 Std. hydrolysiert. Die Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und filtriert. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Hydrolysats ergab neben Spuren von 1 (R_F 0,47) ausschließlich 2,3,4-Tri-O-methyl-D-glucose (R_F 0,23).

Trimethylsilylierung des Hydrolysats. — Das Hydrolysenprodukt (ca. 40 mg) wurde in trockenem Pyridin (0,8 ml) mit Hexamethyldisilazan (0,4 ml) und Trimethylchlorsilan (0,4 ml) nach Sweeley *et al.*¹⁰ bei 80° umgesetzt und aufgearbeitet. Das i.r.-Spektrum des trimethylsilylierten Hydrolysats zeigte keine OH-Bande. Die gaschromatographische Untersuchung (Bedingung A) ergab 2,3,4-Tri-O-methyl-1,6-di-O-trimethylsilyl- α , β -D-glucosid (3), R_T 9,66 und 10,53, das gaschromatographisch durch Zumischen authentischer Substanz identifiziert wurde.

Ermittlung des Molekulargewichtes von 2. — Verbindung 2 (250 mg) wurde in absolutem Chloroform (15 ml) gelöst und mit Methyljodid (4,5 ml) und portionsweise zugegebenem Silberoxyd (2 g) 2 Tage bei Raumtemp. unter Rühren methyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Prozeß wiederholt. Die Hydrolyse

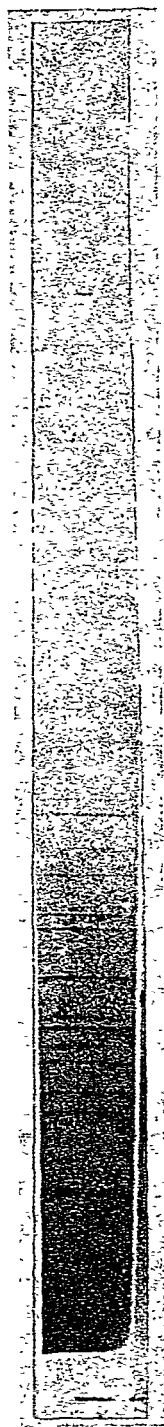


Abb. 1. Röntgenaufnahme von (1 \rightarrow 6)-2,3,4-Tri-*O*-methyl- α -D-glucan nach Guinier, CuK α .

und die Trimethylsilylierung erfolgte wie vor. Die gaschromatographische Untersuchung (Bedingung B) des trimethylsilylierten Hydrolysats ergab Trimethylsilyl-2,3,4,6-tetra-*O*-methyl- α -D-glucosid (**4**) und **3**, die gaschromatographisch mit authentischen Substanzen identifiziert wurden (R_T von **4**:11,32; R_T von **3**:18,29 und 19,98). Die Integration der Peakflächen ergab, daß **4** und **3** im Verhältnis 1:141 vorliegen (Molekulargewicht = 29.000).

LITERATUR

- 1 V. V. KORSHAK, V. A. SERGEEV, Y. A. SURNA UND R. Y. PERNIKIS, *Chem. Abstr.*, 61 (1964) 3285.
- 2 E. R. RUCKEL UND C. SCHUERCH, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2233.
- 3 A. KLEMER, E. BUHE UND R. KUTZ, *Ann.*, 739 (1970) 192.
- 4 J. W. VAN CLEVE, W. C. SCHAEFER UND C. E. RIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4435.
- 5 G. KEILICH, E. SEIFERT UND H. FRIEBOLIN, *Org. Magn. Resonance*, 3 (1971) 31.
- 6 W. M. PASIKA UND L. H. CRAGG, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 293.
- 7 A. PICTET UND J. SARASIN, *Helv. Chim. Acta.*, 1 (1918) 87.
- 8 T. C. IRVINE UND T. W. H. OLDHAM, *J. Chem. Soc.*, (1925) 2903.
- 9 T. C. IRVINE UND T. W. H. OLDHAM, *J. Chem. Soc.*, (1921) 1744.
- 10 C. C. SWEeley, R. BENTLEY, M. MAKITA UND W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2497.

Carbohydr. Res., 22 (1972) 432-435