

162. Fritz Micheel und Karl-Otto Hagel: Eine einfache Darstellungsmethode für die α,β -Trehalose

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 29. April 1952)

Es wird ein einfaches Verfahren beschrieben, das es gestattet, die schwer zugängliche α,β -Trehalose als Oktaacetat zu gewinnen. Acetobromglucose wird bei Gegenwart von $1/2$ Äquiv. Wasser und Quecksilbercyanid umgesetzt.

Während die β,β -Trehalose nach dem Verfahren von E. Fischer¹⁾ nur in wenigen Prozenten Ausbeute, nach dem Verfahren von Schlubach²⁾ jedoch in wesentlich besserer Ausbeute zugänglich ist, kann die α,β -Trehalose nach Haworth³⁾ nur recht umständlich über das Triacetyl-*d*-glucosan $\alpha<1.2>$, $\beta<1.5>$ ⁴⁾ gewonnen werden.

Es seien hier zwei weitere Oktaacetate genannt, die ebenfalls als α,β -Trehalose-Derivate angesprochen werden und die in ihren Daten unter sich und von dem von Haworth beschriebenen und dem von uns synthetisierten erheblich abweichen.

Die folgende Tafel zeigt alle bisher bekannten Oktaacetate.

α,β -Oktaacetyl-trehalose

	Schmp.	$[\alpha]_D$ in Chlf.
H. V. Vogel u. H. D. Debowska-Kuřnicka*)	68–70°	+68.1°
V. E. S. Sharp u. M. S. Stacey**)	118°	+64°
	120°	+67°
Haworth u. Hickinbottom***)	140–141°	+82°
Eigene Werte	140°	+80°

*) Helv. chim. Acta 11, 910 [1928].

**) Journ. chem. Soc. London 1951, 285.

***) s. Fußn. 2).

Die Frage, worauf diese Differenzen zurückzuführen sind, bedarf weiterer Untersuchung. Keineswegs handelt es sich um Stoffe mit anderer Konfiguration an den glykosidischen C-Atomen, da die Oktaacetate der α,α -Trehalose und der β,β -Trehalose Schmelzpunkte von 100–102° bzw. 181° und Drehwerte von +162.3° bzw. –18.6° haben. Auch müssen alle Isomeren auf Grund ihrer Synthese pyranoid Ringe enthalten.

Bei Versuchen zur Synthese von Disacchariden fanden wir ein verhältnismäßig einfaches Verfahren, um dieses Disaccharid aus Acetobrom-*d*-glucose als Oktaacetat zu gewinnen. Es beruht darauf, daß man unter geeigneten Bedingungen auf ein Gemisch von Acetobromglucose und 2.3.4.6-Tetraacetylglucose in der Schmelze Quecksilbercyanid einwirken läßt. Dabei ist es nicht erforderlich, die Tetraacetylglucose darzustellen, sondern man stellt das für die Kondensation erforderliche Gemisch von letzterer mit Acetobromglucose

1) E. Fischer u. K. Delbrück, B. 42, 2776 [1908].

2) H. H. Schlubach u. W. Schetelig, Ztschr. physiol. Chem. 218, 83 [1932]; C. M. McClosky, R. E. Pyle u. G. H. Coleman, Journ. Amer. chem. Soc. 66, 349 [1940].

3) W. N. Haworth u. W. J. Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London 1931, 2847.

4) P. Brigl u. W. J. Hickinbottom, Ztschr. physiol. Chem. 122, 245 [1922].

her, indem man zur Reaktionslösung so viel Wasser gibt, daß annähernd die Hälfte der Acetobromglucose hydrolysiert wird. Neben dem Oktaacetat der α,β -Trehalose entstehen das Oktaacetat der β,β -Trehalose und ein Gemisch stickstoffhaltiger Monosaccharid-Derivate. Die Trennung der Reaktionsprodukte wird am besten durch chromatographische Adsorption an Magnesol⁵⁾ vorgenommen. Man erhält so aus der leicht zugänglichen Acetobromglucose (1.25 g) neben 100 mg β,β -Oktaacetyl-trehalose 185 mg α,β -Oktaacetyl-trehalose.

Wir halten es für möglich, daß durch systematische Durcharbeitung des Verfahrens die Ausbeute an α,β -Form noch verbessert werden kann, da bei der Hydrolyse der α -Acetobromglucose zunächst die β -2.3.4.6-Tetraacetyl-glucose entsteht, die ihrerseits mit α -Acetobromglucose zum β,β -Trehalose-Derivat kondensiert wird, während die durch Mutarotation aus der β -Tetraacetyl-Verbindung entstehende α -Verbindung zur α,β -Trehalose führt. Andererseits ist anzunehmen, daß Quecksilbercyanid, ähnlich wie Quecksilberacetat⁶⁾, die Bildung des α,β -Disaccharides begünstigt. Dafür spricht die gegenüber der β,β -Form bevorzugte Bildung der α,β -Form des Trehalose-acetates und die Tatsache, daß in Gegenwart von Silbercarbonat an Stelle von Quecksilbercyanid ausschließlich die β,β -Form entsteht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Eine Lösung von 1.25 g Acetobromglucose und 0.372 g Quecksilbercyanid in 10 ccm Aceton und 0.022 ccm Wasser wird einige Minuten auf 50° erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand 3 Stdn. auf 90–100° erhitzt. Die stark dunkel gefärbte Schmelze wird sodann noch warm mit 30 ccm Benzol extrahiert, die Benzol-Lösung mit wenig Magnesol geklärt, mehrfach mit schwacher Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser ausgeschüttelt, und das noch vorhandene Halogen mit Silbercarbonat entfernt. Ausb. an wasserunlöslicher, halogenfreier Substanz 650 mg, davon 160 mg Kristalle (aus Alkohol). Die chromatographische Trennung des nicht kristallisierenden Anteiles (490 mg) wird an einer Säule von 40 g Magnesol (\varnothing 28 mm, Höhe 140 mm) durchgeführt. Entwicklungs-Lösung: 400 ccm Benzol-Äthanol (120:1), Elutionsmittel: absol. Aceton. Zum Nachweis der Zonen dient alkal. Permanganat-Lösung, die als schmaler Streifen aus einem Capillarrohr längs der ausgestoßenen Säule aufgetragen wird. Die Abgrenzung der Zonen gelingt jedoch nicht scharf. Eluiert werden: aus der oberen Zone 200 mg nicht kristallisierende, stickstoffhaltige Substanz, aus der mittleren Zone 90 mg, davon 55 mg β,β -Oktaacetyl-trehalose vom Schmp. 181° und $[\alpha]_D$: -19° (Chlf.) und aus der unteren Zone 140 mg, davon 80 mg α,β -Oktaacetyl-trehalose vom Schmp. 140° und $[\alpha]_D$: +78° (Chlf.). Das vor der chromatographischen Aufarbeitung abgetrennte Kristallisat (160 mg) kann entweder durch fraktionierte Kristallisation oder auch chromatographisch getrennt werden, im ersten Chromatogramm an einer Säule von 20 g Magnesol (\varnothing 28 mm, Höhe 70 mm) mit 180 ccm Entwicklungs-Lösung Benzol-Äthanol (110:1), allerdings nur unvollständig. Man erhält nach der Trennung 105 mg α,β -Oktaacetyl-trehalose und 45 mg β,β -Oktaacetyl-trehalose. Gesamtausb., bez. auf Acetobromglucose, 185 mg α,β -Oktaacetyl-trehalose (18 % d. Th.) und 100 mg β,β -Oktaacetyl-trehalose (9.7 % d. Th.).

α,β -Oktaacetyl-trehalose

$C_{28}H_{38}O_{19}$ (678.6) Ber. C 49.56 H 5.64 Gef. C 49.44 H 5.83

β,β -Oktaacetyl-trehalose

$C_{28}H_{38}O_{19}$ (678.6) Ber. C 49.56 H 5.64 Gef. C 49.03 H 5.64

⁵⁾ Wir verdanken dieses seinerzeit in Deutschland nicht erhältliche Adsorbens der Liebenswürdigkeit von Hrn. Wolfrom, Columbia (Ohio), U.S.A.

⁶⁾ G. Zemplén, B. 74, 75 [1941].