

Zur Kenntnis des Natriumsucrats, 2. Mitt.

Von

F. Grundschober und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. Oktober 1961)

Bei der Umsetzung von einem Mol Saccharose mit einem g-Atom Natrium entsteht ein Mononatriumsucrat, dem die Konstitution eines Alkoholates zukommt.

Wie durchgeführte Untersuchungen zeigen, liefert dieses Natriumsucrat bei der Methylierung mit Methyljodid ein Gemisch von drei verschiedenen Monomethylsaccharosen, die jeweils an einer der drei primären Hydroxylgruppen substituiert sind. Dies legt den Schluß nahe, daß auch im Mononatriumsucrat ein Gemisch von drei verschiedenen Alkoholaten vorliegt.

Wir haben vor einiger Zeit über die Darstellung des Mononatriumsucrats¹ berichtet, konnten aber über den Sitz des Na im Saccharosemolekül keine exakten Angaben machen.

Dieses Na-Sucrat kann mit Methyljodid zu 60% in Monomethylsaccharose übergeführt werden. Man kann wohl annehmen, daß das Na bzw. die CH₃-Gruppe an eine der 3 primären OH-Gruppen gebunden sein wird.

Aus der Stellung der Methylgruppe kann über den Sitz des Na im Mononatriumsucrat eine Aussage getroffen werden. Unter der Annahme, daß das Mononatriumsucrat eine einheitliche Verbindung ist, sollte bei der Hydrolyse der Monomethylsaccharose eine einzige Methylglucose bzw. Methylfructose zu finden sein, im anderen Falle mehrere voneinander verschiedene Methylglucosen bzw. Methylfructosen.

Eine Trennung dieser einander sehr ähnlichen Verbindungen kann am besten chromatographisch durchgeführt werden. Die Verteilungschromatographie methylierter Glucosen mit Celiten und wassergesättigtem n-Butanol als Elutionsmittel wird von *R. U. Lemieux* u. a.² beschrieben. Durch Gas-

¹ *V. Prey* und *F. Grundschober*, *Mh. Chem.* **91**, 1185 (1960).

² *R. U. Lemieux*, *C. T. Bishop* und *G. E. Pelletier*, *Canad. J. Chem.* **34**, 1365 (1956).

chromatographie vollständig acetylierter Derivate der Monomethylglucosen gelingt nach *C. T. Bishop* u. a.³ eine Auftrennung der vier Monomethylglucosen. Eine papierchromatographische Trennung von Glucose, 2-O-Methylglucose, 3-O-Methylglucose und 6-O-Methylglucose beschrieben *R. W. Lenz* und *C. V. Holmberg*⁴ mit 2,4,6-Collidin—Äthylacetat—Wasser (2:5:5) als Laufmittel. Es wird absteigend chromatographiert und 65 Stdn. laufen gelassen, wobei das Chromatogramm alle 15 Stdn. aus der Kammer herausgenommen und getrocknet werden muß. Abgesehen davon, daß diese Methode nur unscharfe Trennungen mit langgezogenen Flecken liefert, ist eine Trennung von methylierten Glucosen neben methylierten Fructosen unmöglich.

Wir versuchten daher die Trennung dieser Verbindungen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie⁵. Die günstigste Trennung wurde nach *V. Prey* u. a.⁶ auf mit Borsäure imprägniertem Kieselgel-G (Merck) erzielt. Bei Anwendung einer abgeänderten Keilstreifentechnik können die in ihren R_f -Werten nahe beisammenliegenden Substanzen noch eindeutig voneinander getrennt werden.

Die Untersuchung eines Hydrolysates der Monomethylsaccharose mit Hilfe der oben beschriebenen Methodik ergibt fünf (im R_f -Wert) gut voneinander auftrennbare Substanzen I—V.

Vielen Vorteilen der Dünnschichtchromatographie steht als Nachteil die Konzentrationsabhängigkeit der R_f -Werte gegenüber, zu der bei der Keilstreifentechnik noch eine Inkonzanz der R_f -Werte kommt. Es ist daher notwendig, neben dem zu untersuchenden Gemisch ein Testgemisch annähernd gleicher Konzentration laufen zu lassen.

Ein Gemisch aus Fructose, 1-O-Methylfructose, Glucose, 6-O-Methylglucose, 6-O-Methylfructose gab in dieser Reihenfolge steigende R_f -Werte, die zueinander im gleichen Verhältnis wie die der Verbindungen I—V stehen.

Dies bedeutet, daß die bei der Hydrolyse gefundenen und chromatographisch aufgetrennten Substanzen in der Reihenfolge I—V mit Fructose, 1-O-Methylfructose, Glucose, 6-O-Methylglucose, 6-O-Methylfructose identisch sind.

Bei der Umsetzung von einem Mol Saccharose mit einem μ Atom Na entsteht ein Mononatriumsucrat, dem die Konstitution eines Alkoholates zukommt.

Wie durchgeführte Untersuchungen zeigen, liefert dieses Natriumsucrat bei der Methylierung mit Methyljodid ein Gemisch von drei verschiedenen Monomethylsaccharosen, die jeweils an einer der drei primären Hydroxylgruppen substituiert sind. Dies legt den Schluß nahe, daß auch im Mononatriumsucrat ein Gemisch von drei verschiedenen Alkoholaten vorliegt.

³ *C. T. Bishop* und *F. P. Cooper*, *Canad. J. Chem.* **38**, 388 (1960).

⁴ *R. W. Lenz* und *C. V. Holmberg*, *Anal. Chem.* **28**, 7 (1956).

⁵ *E. Stahl*, *Pharmazie* **11**, 633 (1956).

⁶ *V. Prey*, *H. Berbalk* und *M. Kausz*, *Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta* **1961**, 968.

Experimenteller Teil

Herstellung des Mononatriumsucrats¹ Herstellung der Monomethylsaccharose¹

6-O-Methylglucose.

Nach *C. L. Mehlretter* u. a.⁷ wird 1,2;5,6-Diisopropylidenglucofuranose aus Glucose und Aceton unter Zusatz von konz. H₂SO₄ hergestellt und anschließend mit konz. HCl zu 1,2-Isopropylidenglucofuranose hydrolysiert. Durch mehrstündiges Schütteln dieser Verbindung mit Benzaldehyd und wasserfreiem ZnCl₂ entsteht nach *P. Brigl* und *H. Gruener*⁸ die 1,2-Isopropyliden-3,5-benzalglucofuranose. Die Methylierung mit Silberoxyd und Methyljodid (ergibt die 1,2-Isopropyliden-3,5-benzal-6-O-methylglucofuranose. Nach *K. Freudenberg* und *G. Hüll*¹⁰ kann diese Verbindung mit 2 n H₂SO₄ zur 6-O-Methylglucose hydrolysiert werden, die schön kristallisiert. Schmp. 144—145° (Lit.⁹ 144—145°).

1-O-Methylfructose.

Nach *H. Ohle* und *I. Koller*¹¹ wird 2,3;4,5-Diisopropylidenfructopyranose aus Fructose durch Einwirkung von Aceton und Schwefelsäure erhalten. Nach *G. S. Myers* und *G. A. Grant*¹² wird diese Verbindung in Aceton gelöst und mit Dimethylsulfat und NaOH methyliert. Die 1-O-Methyl-2,3,4,5-diisopropylidenfructopyranose ergibt nach Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ die 1-O-Methylfructopyranose in Form eines Sirups. $[\alpha]_D^{20} = -50,9^\circ$ (CH₃OH; *c* = 1,9); Lit.¹² $[\alpha]_D^{20} = -49,8^\circ$ (CH₃OH; *c* = 2,16).

6-O-Methylfructose.

Nach *K. Freudenberg* und *G. Hüll*¹⁰ wird aus der 6-O-Methylglucose durch Einwirkung von Phenylhydrazin das 6-O-Methylglucosazon gebildet. Das 6-O-Methylglucosazon wird nach *F. Hartley* und *W. H. Linnel*¹³ mit konz. HCl zum 6-O-Methylglucoson gespalten, das nicht isoliert, sondern sofort mit Zinkstaub und Eisessig zur 6-O-Methylfructose reduziert wird. Die erhaltene reduzierte Lösung enthält eine chromatographisch einheitliche, im *R_F*-Wert von der 6-O-Methylglucose und dem 6-O-Methylglucosazon verschiedene Verbindung, welche der Fructosereihe angehört.

Hydrolyse der Monomethylsaccharose.

0,1 g Monomethylsaccharose werden in 2 ml Wasser gelöst, mit 0,02 g eines stark sauren Kationenaustauschers vom Typ IMAC C 12 versetzt und über Nacht auf 40° C erhitzt. Anschließend wird der Ionenaustauscher abfiltriert und die Lösung chromatographiert.

⁷ *C. L. Mehlretter, B. H. Alexander, R. L. Mellies* und *C. E. Rist*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 2424 (1951).

⁸ *P. Brigl* und *H. Gruener*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1433 (1932).

⁹ *Houben-Weyl*, *Methoden d. org. Chemie* **3**, S. 306, III. Auflage (1930).

¹⁰ *K. Freudenberg* und *G. Hüll*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 241 (1941).

¹¹ *H. Ohle* und *I. Koller*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1571 (1924).

¹² *G. S. Myers* und *G. A. Grant*, *J. Chem. Soc. [London]* **1951**, 2570.

¹³ *F. Hartley* und *W. H. Linnel*, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **13**, 150 (1940).

Dünnschichtchromatographie der hydrolysierten *Monomethylsaccharose*:

Plattenbelag: Kieselgel-G, mit 0,1 n Borsäure gepuffert, Laufmittel: n-Butanol:Aceton:Wasser (4:5:1), Laufzeit: 1 Stunde, Temp.: 22° C; Spray: Naphthoresorcin-Phosphorsäure.

	R_G -Werte (Glucose = 1,00)		R_G -Werte der Vergleichsubstanzen
I	0,57	Fructose	0,61
II	0,77	1-O-Methylfructose	0,70
III	1,00	Glucose	1,00
IV	1,15	6-O-Methylglucose	1,19
V	1,28	6-O-Methylfructose	1,36