

EINE WEITERE METHODE ZUR CHEMISCHEN SYNTHESE VON
POLYSACCHARIDEN

F. Micheel und G. Hallermann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster i.W.

(Received 22 December 1961)

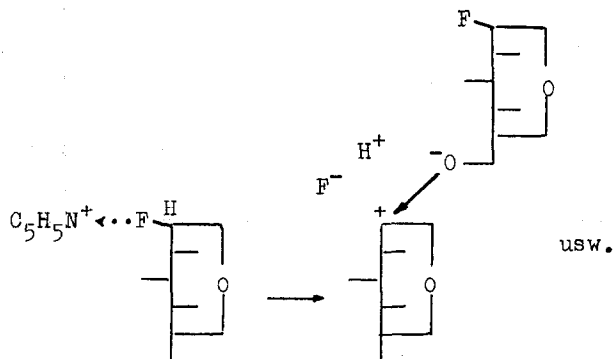
In früheren Mitteilungen wurden zwei Methoden für die chemische Synthese von Polysacchariden beschrieben: 1. Die Gleichgewichtsmethode in Dimethylsulfoxyd, die sich der H-Ionen-Katalyse bedient¹ und 2. die Epoxyd-Methode, die 1-Fluor-derivate (in starkem Alkali) verwendet.² Wir haben, ausgehend von den α - und β -1-Fluor-D-glucosen, der β -1-Fluor-D-arabinose und der α -1-Fluor-D-xylose einen weiteren Weg gefunden, der zu Polysacchariden führt und im sauren Milieu verläuft.³ Setzt man den genannten 1-Fluorzuckern Pyridinhydrofluorid (oder -hydrochlorid) zu, so tritt beim Stehen der Substanzen ohne Lösungsmittel im Vakuum-Exsikkator Abspaltung von Fluor-wasserstoff ein, und es entstehen Oligo- und Polysaccharide. Die Polysaccharide werden über eine Cellulose-säule von Pyridiniumsalz befreit und lassen sich durch Dialyse (Cellophan-membranen) von den Oligosacchariden trennen.

1. F. Micheel und W. Gresser, Chem. Ber. 91, 1214 (1958);
F. Micheel und A. Böckmann, Angew. Chem. 72, 209 (1960);
F. Micheel, A. Böckmann und W. Meckstroth, Makromol. Chem.
48, 1 (1961) und weitere Arbeiten.
2. F. Micheel und D. Borrman, Chem. Ber. 93, 1143 (1960).
3. vgl. Vortrag des einen von uns (M.) Leipzig 24.11.1961.

Sie haben die ihrer Bildung entsprechende Zusammensetzung und reduzieren Fehlingsche Lösung nicht. Bei der Hydrolyse geben sie die betreffenden Monosaccharide

Ausgangsstoff	Polysaccharid	
	Ausbeute %	$[\alpha]_D^{20}$
α -1-Fluor-D-glucose	72 %	+ 66°
β -1-Fluor-D-glucose	67 %	+ 68°
α -1-Fluor-D-xylose	81 %	+ 32°
β -1-Fluor-D-arabinose	66 %	-121°

Offenbar erfolgt die Verknüpfung der Monosaccharidreste über α - wie über β -Bindungen. Wir möchten folgenden Mechanismus für die Bildung in Betracht ziehen:



Das durch den Einfluß des Pyridinium-ions unter Abspaltung eines F^- gebildete 1-Carboniumion des Zuckers reagiert mit einem Hydroxyl eines zweiten Zuckerrestes usw.. Dabei tritt am C 1-Atom eine Isomerisierung ein, wie die Bildung des gleichen Polysaccharidgemisches aus der α - und der β -Form der 1-Fluor-D-glucose zeigt.