

NEUARTIGE TOTALE RACEMISIERUNGEN IN DER ZUCKERREIHE

Fritz Micheel und Reinhold Böhm

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster /Westf.

(Received 29 December 1961).

Im Jahre 1935¹ wurde gezeigt, daß die 2.3.4.5-Tetra-acetyl-6-jod-D-galactose (I) und die 2.3.4.5-Tetra-acetyl-6-tosyl-D-galactose (II)² mit Essigsäure-anhydrid-Zinkchlorid in 1.1.2.3.4.5.6-Hepta-acetyl-D,L-galactose übergehen (III). Da eine Vertauschung von Kopf und Schwanz auf Grund von Redoxvorgängen bei II auszuschließen war, wurde für den Reaktionsmechanismus die Bildung eines wieder aufspaltbaren symmetrischen carbocyclischen Epoxydes vorgeschlagen (IV). Die Richtigkeit dieser Arbeitshypothese konnte durch Verwendung von D-Galactose-1-¹⁴C geprüft werden. War sie zutreffend, so mußte der Kohlenstoff ¹⁴C sich zu gleichen Teilen in den C-Atomen 1 und 6 der D,L-Galactose finden. Die Prüfung ergab jedoch, daß die erhaltene D,L-Galactose den gesamten ¹⁴C im C-Atom 1 enthielt.³ Neben dieser Hepta-acetyl-D,L-galactose entsteht bei der Reaktion ein optisch nahezu inaktives Gemisch von αl-Hepta-acetaten weiterer D,L-Hexosen. Die Auftrennung erfolgte nach Abspaltung der Acetylgruppen (Verseifung nach Zemplén) papierchromatographisch (Whatman-Nr.1-Papier; n-Butanol-Pyridin-Wasser 3:1:1). Folgende Flecken wurden erhalten:

1. F. Micheel, H. Ruhkopf u. F. Suckfüll, Ber.dtsch.Chem.Ges. 68, 1523 [1935].
2. F. Micheel u. H. Ruhkopf, Ber.dtsch.Chem.Ges. 70, 850 [1937].
3. R. Böhm, Diplomarbeit Universität Münster /Westf. 1959; Dissertation Universität Münster /Westf. 1961.

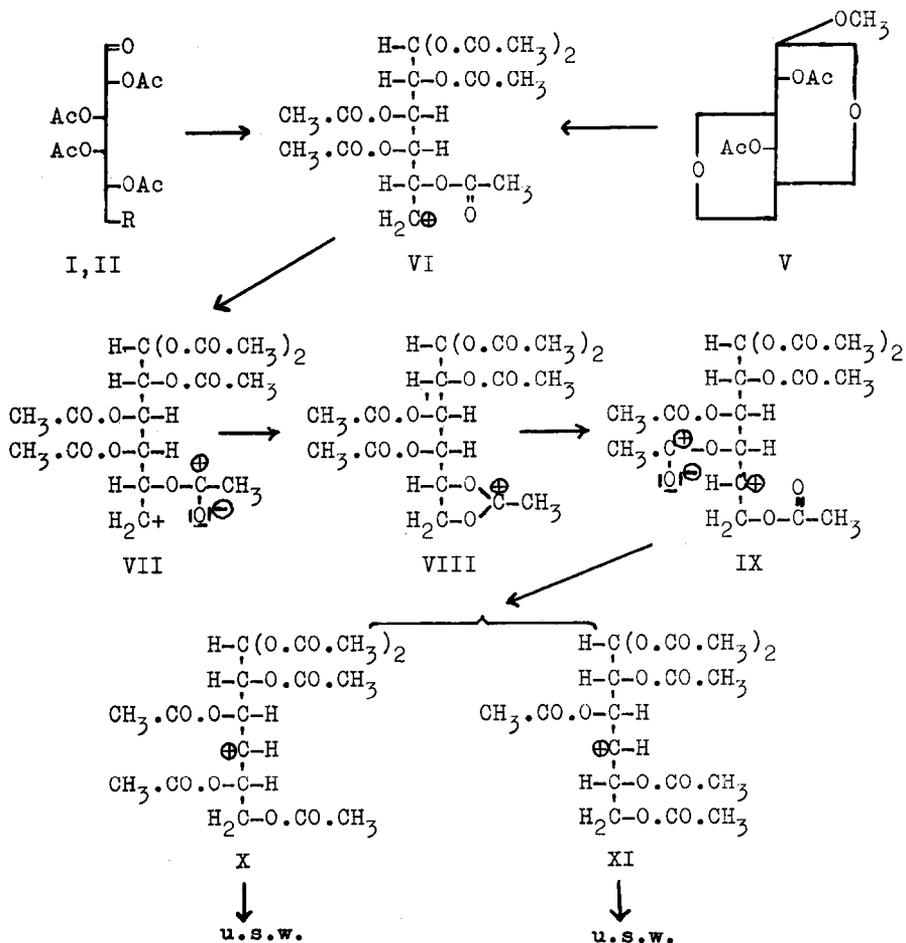
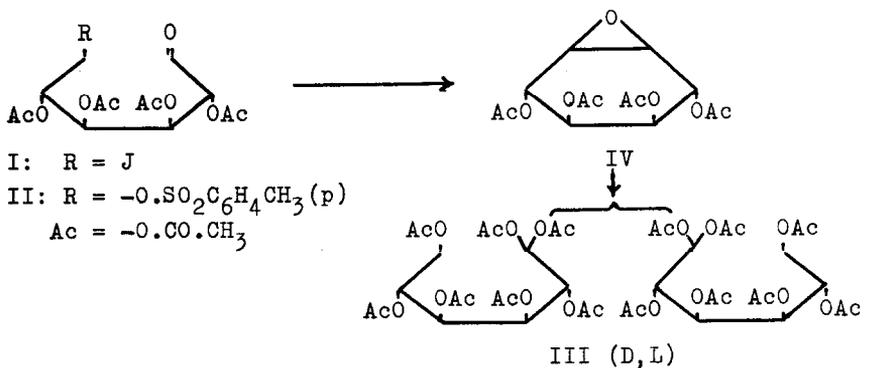
	R_f	
a.	0,17	Galactose
b.	0,20	Glucose, Allose
c.	0,24	Mannose, Gulose
d.	0,29	Altrose, Talose, Idose
e.	0,53	6-Chlor-galactose

Präparativ wurde an einer Säule von Cellulosepulver (Schleicher u. Schüll Nr. 123, n-Butanol-Pyridin-Wasser 4:1:1) getrennt und folgende mengenmäßige Verteilung erzielt:

	%	$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser
a.	41	- 3,5°
b.	7	+ 0,5°
c.	21	+ 2,5°
d.	31	+ 9,0°

Der Abbau der einzelnen Fraktionen über die Phenyl-osazone zeigte, daß der Kohlenstoff-14 am C-1-Atom aller Hexosen war. Aus den Fraktionen b und c wurde die D-Glucose bzw. die D-Mannose durch Vergären mit Hefe entfernt. Aus dem Rückstand der Vergärung von b wurde das Phenyl-L-glucosazon, $[\alpha]_D^{20} = + 1,5^\circ$ (Pyridin/Alkohol 1:1) und aus dem Rückstand der Vergärung von c das L-Mannose-phenyl-hydraxon, $[\alpha]_D^{20} = - 25^\circ$ (Pyridin); $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ (verd. HCl) gewonnen. Auf Grund des Volumens der bei der Gärung entwickelten Menge CO_2 berechnet sich für b ein Gehalt von 20 % D-Glucose und für c ein Gehalt von 50 % D-Mannose.

Daß es sich bei diesen Racemisierungen nicht um ein besonderes Verhalten der D-Galactose handelt, zeigen die analogen Umsetzungen der 2.3.4.5-Tetra-acetyl-6-tosyl-D-glucose und der 2.3.4.5-Tetra-acetyl-6-tosyl-D-mannose. In beiden Fällen wurde ein ähnlich zusammengesetztes Isomerengemisch wie aus dem entsprechenden D-Galactosederivat gewonnen, wie die chromatographische Untersuchung ergibt. In reiner Form wurde 1.1.2.3.4.5.6-Hepta-acetyl-D,L-galactose isoliert, ferner, wie oben, L-Mannose-phenylhydraxon und L-Glucosazon. Die gleichen Endprodukte wie aus I und II wurden auch aus α -Methyl-3.6-anhydro-2.4-diacetyl-D-galactose (V), wenn auch in geringerer Ausbeute, erhalten, während die Pentacetate der pyranoiden D-Galactose, die Tetracetate der α - bzw. β -Methyl-D-galactoside



<1,5> und der anderen Hexosen, wie bekannt, sich als stabil erweisen. Auch das 6-Tosyl-2.3.4-triacetyl-D-galactosid erfährt keine Isomerisierung.

Für den Reaktionsmechanismus halten wir folgendes für wahrscheinlich: Ausgangspunkt ist in jedem Falle ein C⁺-Ion am C-6-Atom, das durch Abdissoziation des Jods bzw. Tosylrestes bzw. Öffnung des Anhydrorings entsteht (VI). Die benachbarte Acetoxygruppe wandert über die Zwischenstufen VII und VIII zum C-6-Atom, wobei C-5 als Carboniumion zurückbleibt. An letzteres wandert in analoger Weise die Acetoxygruppe vom C-4(IX). Dabei werden, abhängig von der Lebensdauer der Konfiguration am C-5-Ion, beide möglichen Diastereomeren auftreten (X, XI). Setzt sich dieser Vorgang über die weiteren C-Atome der Kette fort, so müssen im Endzustand nicht nur alle möglichen isomeren Hexosen sondern auch deren D- und L-Formen vorhanden sein, und zwar in der Hepta-acetyl-al-form. Bei V dürfte die glykosidische Halbacetalform acetolytisch aufgespalten werden. Da andererseits z.B. das 2.3.4-Triacetyl-6-tosyl- α -methyl-D-galactosid diese Racemisierung nicht in erkennbaren Mengen erleidet, müssen bei V noch besondere Voraussetzungen vorliegen. Sie sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Daß es sich bei den Ergebnissen an den Hexosen um ein allgemeineres Phänomen handelt, zeigt das ganz analoge Verhalten der 7-Tosyl-al-heptosid-acetate.⁴ Die Umsetzung der entsprechenden al-Pentosederivate führte auf Grund von deren leichter Umwandlung in Furanabkömmlinge bisher zu keinen greifbaren Ergebnissen.

4. F. Micheel und H. Pftzing, unveröffentlicht.