

METHYLENBRÜCKEN BEI SYNTHETISCHEN OLIGO- UND
POLYSACCHARIDEN

F. Micheel, W. Nielinger u. F. Zerhusen

Organisch-Chemisches Institut
der Universität Münster / Westf.

(Received 24 May 1963)

Die aus Mono- oder Di-sacchariden in Dimethyl-sulfoxyd (DMSO) nach der Gleichgewichtsmethode ¹⁾ unter H-Ionen-Katalyse synthetisierten Polysaccharide enthalten, wie wir fanden, Formaldehydreste als Methylengruppen gebunden ²⁾. Der Formaldehyd bildet sich trotz der sehr milden Bedingungen der Synthese bei der langsamen Spaltung des Dimethylsulfoxyds mit Säure, (Primärvorgang: $H_3C-SO-CH_3 \rightarrow H_3C-SH + H_2CO$), wie sich durch unabhängige Versuche zeigen läßt ^{2,3)}. Ferner kann Poly-oxy-methylen in geringer Menge als Nebenprodukt beobachtet werden. Der Formaldehyd-Gehalt der Polysaccharide liegt je nach den für die Synthesen angewandten Bedingungen zwischen 0,5 % und mehr als 15 %. (Photometrisch bestimmt mit Chromotropsäure ⁴⁾ oder

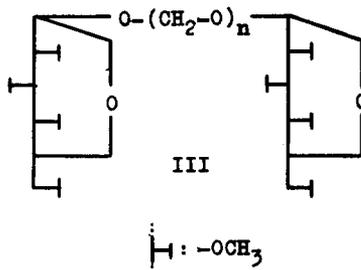
-
- 1) F.Micheel u. W.Gresser, Chem. Ber. **91**, 1214 (1958);
F.Micheel u. A.Böckmann, Angew. Chem. **72**, 209 (1960);
F.Micheel, A.Böckmann u. W.Meckstroth, Makromolek. Chem. **48**, 1 (1961);
F.Micheel u. R.Fuchta, Makromolek. Chem. **48**, 17 (1961);
F.Micheel u. D.Mempel, Makromolek. Chem. **48**, 24 (1961);
F.Micheel u. H.Alfes, Makromolek. Chem. **48**, 33 (1961);
F.Micheel u. A.Böckmann, Makromolek. Chem. **51**, 97 (1962);
F.Micheel u. A.Böckmann, Makromolek. Chem. **51**, 102 (1962),
- 2) Diplomarbeit W. Nielinger, Universität Münster 1962.
- 3) Diplomarbeit F. Zerhusen, Universität Münster.
- 4) E. Bremis, Ztschrift. analyt. Chem. **130**, 44 (1949);

gravimetrisch mit Dimedon nach Hydrolyse der Produkte mit $\frac{n}{7}$ Säure). Mit Phosphorsäure hergestellte Polysaccharide waren reicher an Methylengruppen als solche mit HCl und HBr gewonnene. Es konnte durch das I.R.-Spektrum und durch Löslichkeitsbestimmungen ausgeschlossen werden, daß den Präparaten Poly-oxy-methylen beigemischt ist. Die Formaldehydreste können grundsätzlich in verschiedener Art gebunden sein:

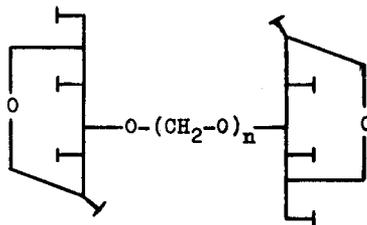
- a) als cyclische Acetale;
- b) als $-O-CH_2-O-$ Gruppen zwischen verschiedenen Zuckerresten eines einzelnen oder benachbarter Polysaccharidmoleküle;
- c) zwischen den glykosidischen und nichtglykosidischen Hydroxylgruppen der Zuckerbausteine kürzerer Saccharidketten, so daß $-O-CH_2-O-$ Reste die Reihe der Zuckerreste unterbrechen.

Auch längere Ketten $\dots-O-CH_2-O-CH_2-O-\dots$ können nach b) und c) eingebaut sein. Während mit $\frac{n}{50}$ Säure eine hydrolytische Abspaltung der Methylengruppen nicht erfolgt, gelingt dies mit $\frac{n}{10}$ Säure auf dem Wasserbade. Dabei findet eine z.T. starke Verkleinerung der Mol.-gewichte der "Polysaccharide" statt. Da Amylose oder Stärke unter den Bedingungen der Polysaccharidsynthese in DMSO keine Formaldehydreste aufnehmen, ist eine Struktur nach a) unwahrscheinlich, oder sie spielt nur eine untergeordnete Rolle. Um einen Einblick in die Struktur der Polysaccharide zu gewinnen, wurde 2.3.4.6-Tetramethyl- α -glucose (I) oder 2.4.6-Trimethyl- β -methyl- α -glucosid (II) mit DMSO und Säure unter den Bedingungen der Polysaccharidsynthese umgesetzt. Eine Polysaccharidbildung ist in beiden Fällen ausgeschlossen. Unter den Reaktionsprodukten aus I wurden neben Oktamethyl- α, α -trehalose ($[\alpha]_D^{20} = +199^\circ$ (Benzol)) und Oktamethyl- α, β -trehalose ($[\alpha]_D^{20} = +81^\circ$ (Benzol)) eine Reihe chromatographisch trennbarer, offenbar homologer Methylenverbindungen erhalten, deren einfachste ($n = 1$) nach ihrer analytischen Zusammensetzung Formel III hat und wegen ihres Drehwertes ($[\alpha]_D^{20} = +193^\circ$ (Benzol)) vermutlich α, α -Struktur

besitzt. Eine homologe Reihe $n = 2, 3 \dots$ läßt sich chromatographisch nachweisen.



Aus II entstehen ebenfalls mehrere Kondensationsprodukte eines ähnlichen Formeltyps, von denen IV ($n = 1$), V ($n = 2$) und VI ($n = 3$) in kristalliner Form erhalten werden.

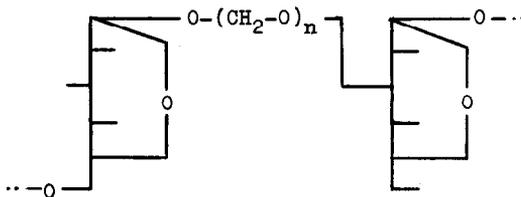


IV: $n=1$; V: $n=2$; VI: $n=3$

	Schmp.	$[\alpha]_D$ (Benzol)
IV	76 - 77°	-31,6°
V	77 - 78°	-18,8°
VI	78 - 79°	-18,3°

Es ist somit anzunehmen, daß die Methylenreste in den Polysacchariden im wesentlichen nach b) und c) gebunden sind. Wegen der größeren Reaktionsfähigkeit der glykosidischen

Hydroxygruppen gegenüber den alkoholischen könnte Typ c bevorzugt sein.



Beispiel eines möglichen Bauelements eines Methylen-poly-saccharids

Da auch von anderer Seite ⁵⁾ kürzlich Dimethylsulfoxyd unter ähnlichen Bedingungen bei Polysaccharidsynthesen als Lösungsmittel verwendet wurde, ist auch bei den so erhaltenen Produkten mit einem Gehalt an Methylenresten zu rechnen.

Verwendet man bei der Polysaccharidsynthese andere Lösungsmittel (z.B. Dimethylsulfon, Sulfolan, Eisessig u.a. oder deren Gemische), so erhält man natürlich Polysaccharide ohne Methylengruppen ⁶⁾.

5) E.Husemann u. G.J.M.Müller, Makromolek.Chem. **49**, 238 (1964);
Angew. Chem. **75**, 377 (1963);

6) F.Micheel und Mitarbeiter, unveröffentlicht.