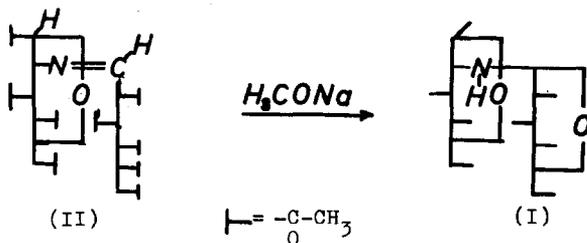


AMADORI-UMLAGERUNG VON N-DISACCHARIDEN; SYNTHESE EINES NEUEN
 N-DISACCHARID-TYPS

F. Micheel, K.H. Heinemann, K.H. Schwieger, A. Frowein
 Organisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

(Received 18 August 1965)

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Amadori-Umlagerung wurde ein N-Disaccharid aus α -Glucose und α -Glucosamin synthetisiert, die 2-Desoxy-2-amino-N-[β - α -glucopyranosyl]- α -glucopyranose (I) [1]. Zur Darstellung von (I) kondensiert man Penta-O-acetyl- α - α -glucose [2] und 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -glucosamin [3] in abs. Chloroform zur Schiffschen Base N-[2,3,4,5,6-Penta-O-acetyl- α -glucosyl]-1,3,4,6-tetra-O-acetyl- β - α -glucosamin (II); Schmp. 134 - 135°, $[\alpha]_D^{23}$: +48,5° (c=1,1; Chlform.) Die Abspaltung der Acetylgruppen aus (II) mit Natriummethylat in abs. Dioxan führt zur Verbindung (I). Ausbeute: 78% der Theorie, Schmp. 144 - 145° (Zers.), $[\alpha]_D^{23}$: +33,6 → +55,0° (c=1,0 in Wasser)



Behandelt man (I) unter den üblichen Bedingungen der Amadori-umlagerung mit wasserfreier Oxalsäure in abs. Äthanol, so entstehen in erster Linie α -Glucose und α -Glucosamin-oxalat.

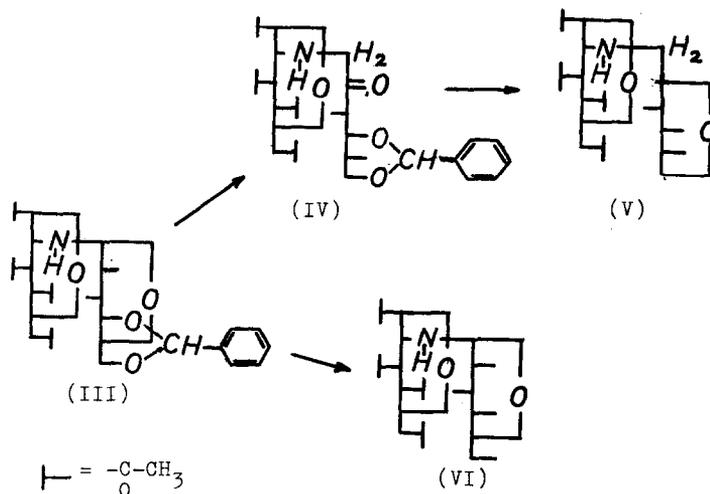
Ob daneben in geringem Maße ein Amadori-Produkt gebildet wird, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Unsere Untersuchungen zur Amadori-Umlagerung der aliphatischen 4,6-Benzal-N-D-glucoside führten zur Darstellung eines anderen N-Disaccharids, des N-[4,6-Benzal- β -D-glucopyranosyl]-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-glucosamins (III)[4]. (III) entsteht in übersichtlicher Weise beim Erhitzen von 4,6-Benzal-D-glucose [5] und 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-D-glucosamin [3] in abs. Isopropanol. Schmp. 148° (Zers.), $[\alpha]_D^{22}$: -28° (c=0,97, Pyridin). Versuche, (III) in abs. Dioxan mit wasserfreier Oxalsäure umzulagern schlugen fehl.

In neuerer Zeit konnten jedoch die zur Umlagerung von (III) geeigneten Bedingungen gefunden werden. Erhitzt man eine Suspension von (III) in abs. Äthanol mit molaren Mengen Triäthylamin und Eisessig, so erhält man eine Substanz von Schmp. 155° (Zers.), $[\alpha]_D^{22}$: -38° (c=0,98; Pyridin), der die Struktur einer 1-Desoxy-1-[N-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-glucosaminyl]-4,6-benzal-D-fructose (IV) zuzuschreiben ist. Wie alle Amadori-Produkte reduziert (IV) alkalische Methylenblau- oder o-Dinitrobenzol-Lösung.

Durch hydrogenolytische Abspaltung des Benzal-Restes aus (IV) mit S-Palladium-Schwarz-Katalysator[6] gelangt man zur 1-Desoxy-1-[N-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-glucosaminyl]-D-fructose (V). Schmp. 179° (Zers.); $[\alpha]_D^{23}$: -40,0° (nach 7 Min.), Enddrehwert: $[\alpha]_D^{23}$: -5,3° (c=0,76; Pyridin). (V) zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 3510 cm^{-1} . In diesem Bereich (3520 - 3570 cm^{-1}) liegen die von MICHEEL und HÜHNE [7] beschriebenen Banden der Amadori-Produkte, die neben einer NH-Gruppe eine freie glykosidische OH-Gruppe besitzen. Da in (IV) keine Bande bei 3510 cm^{-1} auftritt, ist darin eine offenkettige Struktur der Fructose anzunehmen. Die Carbonylbande der Ketogruppe der D-Fructose fällt in die Acetyl-Bande der D-Glucosamin-Komponente, so daß auf diese Weise keine Unterscheidung zwischen offenkettiger- oder Halbacetal-Form möglich ist. Daß die Bande bei 3510 cm^{-1} der Substanz (V) einem Amadoriprodukt entspricht, folgt daraus, daß das N-Glucosid (III) nach Abspaltung des Benzal-Restes zum N-[D-Glucopyranosyl]-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-glucosamin (VI), Schmp. 161° (Zers.); $[\alpha]_D^{22}$: +10,4° (nach 7 Min.),

Enddrehwert: $[\alpha]_D^{22}$: $+35,8^\circ$ ($c=0,4$; Pyridin) diese Bande bei 3510 cm^{-1} nicht mehr zeigt.

(IV) gibt mit Hydroxylamin in abs. Alkohol unter Abspaltung der Acetylgruppen ein Dioxim, das bisher nur in amorpher Form erhalten wurde. Dies zeigt im IR-Spektrum eine C=N-Doppelbindungsbande bei 1640 cm^{-1} , wie sie für die offenkettige Form des α -Fructoserestes zu fordern ist. Die Substanz gibt eine dunkelrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion. $[\alpha]_D^{22}$: $-60,3^\circ$ ($c=1,28$; Pyridin)



Literatur

1. F. Micheel u. K.H. Schwieger, Dissertation K.H. Schwieger, Universität Münster, 1961
2. E. Fischer, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 673 (1884)
F. Weygand, Chem.Ber. 91, 1040 (1958)
3. M. Bergmann u. L. Zervas, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 978 (1931)
4. F. Micheel u. A. Frowein, Dissertation A. Frowein, Universität Münster, 1959
5. L. Zervas, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 2289 (1931)
6. V.K. Kindler, E. Schärfe u. P. Henrich, Ann. 565, 51 (1949)
7. F. Micheel u. V. Hühne, Chem.Ber. 93, 2383 (1960)