

SYNTHESE EINES TRANS-2,3-ZUCKERCARBONATS

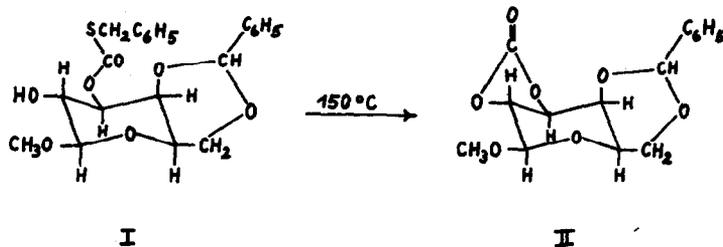
W. Sibrál und L. Schmid

Lehrkanzel für Lebensmittelchemie  
der Universität Wien

(Received in Germany 17 July 1967)

Bei Versuchen zur Ermittlung der Stabilität und des Verhaltens der Benzylthiocarbonylgruppe im 4,6-Benzyliden- $\beta$ -benzylthiocarbonyl- $\beta$ -methyl-D-galaktopyranosid-1,5 (I) (1) wurde diese Verbindung erhitzt. Dabei erhält man ein trans-2,3-Zuckercarbonat, und zwar das 4,6-Benzyliden- $\beta$ -methyl-D-galaktopyranosid-2,3-carbonat (II). Soweit aus der Literatur zu ersehen ist, sind Verbindungen dieser Art bisher unbekannt. L. Hough, J. E. Priddle und R. S. Theobald (2) versuchten, ein trans-2,3-Zuckercarbonat herzustellen, indem sie Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid und Methyl- $\alpha$ -D-Mannopyranosid mit Diphenyl-carbonat umsetzten. Sie erhielten dabei jedoch aus Methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid das Di(methyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid)=tricarbonat, aus Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid das Poly(methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosidcarbonat) und nicht jene cyclischen Carbonate, die aus Diphenylcarbonat und trans-ständigen Hydroxylgruppen, die benachbarten Kohlenstoffatomen angehören, gebildet werden sollten.

Zur Darstellung von II wurde I etwa drei Stunden bei  $10^{-3}$  mm auf  $150^{\circ}$  C erhitzt. Es sublimierte dabei eine Substanz über, die bei  $254-257^{\circ}$  C schmolz. Ausbeute 63 % der Theorie.



Die Struktur wurde mit Hilfe von IR- und Massenspektrum aufgeklärt. Das IR-Spektrum zeigt keine Hydroxylbande und keine Bande bei  $1700\text{ cm}^{-1}$ , was bei Vorhandensein der Benzylthiocarbonylgruppe der Fall wäre. Es weist jedoch eine Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  auf, die für Carbonate typisch ist. Wie L. Haugh und Mitarbeiter (3) feststellten, ist eine Bande mit einem Absorptionsmaximum nahe  $1800\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für fünfgliedrige organische cyclische Carbonate, während lineare und sechsgliedrige cyclische Carbonate bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  absorbieren.

Das Massenspektrum gibt die dem 4,6-Benzyliden- $\beta$ -methyl-D-galaktopyranosid-2,3-carbonat (II) entsprechende Masse 308 an, wodurch ebenfalls bewiesen wird, daß weder ein intermolekulares, noch ein polymeres, sondern ein monomeres Carbonat entstanden ist. Dies folgt auch aus den Massenzahlen für

die Molekülbruchstücke 293 (Abspaltung von  $-\text{CH}_3$ ) und 265 (Abspaltung von  $-\text{CO}-$  und  $-\text{CH}_3$ ).

Da bei II die beiden Sauerstoffatome, die an benachbarte Kohlenstoffatome des Pyranringes, nämlich an C-2 und C-3 gebunden sind, in Transstellung stehen, erscheint die Bildung eines trans-2,3-Zuckercarbonats bemerkenswert. Dies umso mehr, als trans-Carbonate unseres Wissens nicht bekannt sind. Denn eine Umlagerung des Hydroxyls und Wasserstoffs am Kohlenstoffatom 2 ist deshalb unwahrscheinlich, weil je die Hydroxylgruppe nicht abgespalten und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung am Kohlenstoffatom 2 bei der Carbonatbildung nicht gelöst wird.

Die Analysenwerte stimmten mit den berechneten überein.

Das IR-Spektrum wurde von einem KBr-Preßling aufgenommen.

Dem Österreichischen Forschungsrat danken wir für die Bereitstellung finanzieller Mittel.

#### LITERATUR

- 1) W. Sibrál, H. Libert und L. Schmid, Mh. Chem. im Druck
- 2) L. Hough, J. E. Priddle und R. S. Theobald, J. Chem. Soc. 1962, 1934.
- 3) L. Hough, J. E. Priddle, R. S. Theobald, G. R. Barker, T. Douglas und J. W. Spoons, Chem. and Ind. (London) 1960, 148.