

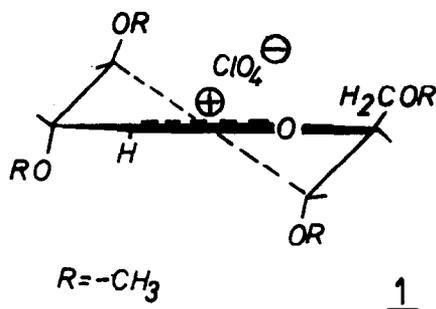
SYNTHESE VON OCTA-O-METHYL-DISACCHARIDEN DES TREHALOSETYPS DURCH  
PERCHLORSÄURE-KATALYSE

Almuth Klemer und Roland Kutz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster (W.)

(Received in Germany 24 March 1969; received in UK for publication 2 April 1969)

Obwohl die durch Säuren katalysierte Reaktion von Monosacchariden im wesentlichen zu  $\alpha$ -verknüpften Kondensationsprodukten führt <sup>1)</sup>, sind bisher auf diesem Wege nur  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\beta$ -Trehalose in nennenswerter Ausbeute erhalten worden <sup>2)</sup>. Nur in Spuren konnte gelegentlich das  $\alpha,\alpha$ -Isomere nachgewiesen werden <sup>3,4)</sup>. Die vorstehend <sup>5)</sup> beschriebene Synthese der  $\alpha,\alpha$ -Trehalose und ihres Octa-O-methyl-Derivates aus Trimethylsilyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid- und D-Glucopyranosyl-chlorid-Derivaten in Gegenwart von Silberperchlorat war der Anlaß, das Problem neu aufzugreifen. In dem in l.c. <sup>5)</sup> skizzierten Reaktionsmechanismus wird als Zwischenstufe das Ionenpaar 1 diskutiert, welches nahezu ausschließlich unter Bildung einer  $\alpha$ -glykosidischen Bindung zur  $\alpha,\alpha$ -Trehalose reagiert.



Da 1 auch direkt aus 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucopyranose und Perchlorsäure entstehen kann, sollten auf diesem Wege ebenfalls überwiegend  $\alpha$ -verknüpfte Disaccharide entstehen. Es wurde das Verhalten von 2,3,4,6-Tetra-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranose in absol. Toluol mit katalytischen Mengen 70 %iger Perchlorsäure und Drierite als wasserbindendem Mittel untersucht. Nach

16-stündiger Reaktionszeit war weitgehend Kondensation zu Octa-O-methyl- $\alpha,\alpha$ - und  $-\alpha,\beta$ -trehalose erfolgt. Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt ließ sich durch Ausschütteln mit Wasser oder besser durch Chromatographie an Sephadex LH-20 abtrennen. Die Disaccharid-Fraktion hatte das erwartete Molekulargewicht und die richtigen analytischen Werte (Ausb.: 82 %).

Die Zusammensetzung der Disaccharid-Fraktion wurde gaschromatographisch ermittelt (Perkin Elmer F 7, Säule SE 52, 100 ml Helium/min.). Es wurden 72 % Octa-O-methyl- $\alpha,\alpha$ - und 27 %  $-\alpha,\beta$ -trehalose gefunden. Die Identifizierung erfolgte durch Zumischen authentischer Proben, sowie durch präparative Gaschromatographie (Perkin Elmer F 21) mit Ermittlung der Drehwerte der erhaltenen Disaccharide. Octa-O-methyl- $\beta,\beta$ -trehalose wurde nicht erhalten.

- 1) vgl. I.J. Goldstein u. T.C. Hullar, Adv. Carbohydr. Chem. 21, 431 (1966)
- 2) vgl. G. Birch, ebenda 18, 201 (1963)
- 3) S. Haq u. W.J. Whelan, J. Chem. Soc. [London] 1958, 1342
- 4) F. Zerhusen, Diss. Münster (W.), 1964
- 5) A. Klemer u. E. Buhe, Tetr. Lett. 1969.