

SYNTHESE EINES NEUEN SACCHAROSE-ISOMEREN:

α -D-GLUCOPYRANOSYL- α -D-FRUCTOFURANOSID.

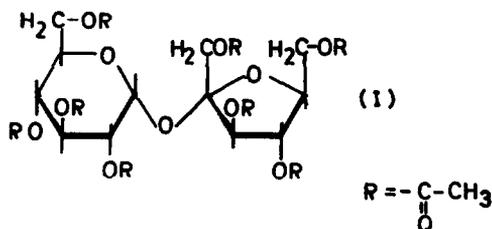
Almuth Klemer, Karl Gaupp und Eva Buhe

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster (W.)

(Received in Germany 21st July 1969; received in UK for publication 2nd October 1969)

Kürzlich berichteten wir über eine neue α, α -Trehalose-Synthese¹⁾, die auf der Umsetzung von Trimethylsilyl- α -D-glucosid- mit α -D-Glucosyl-halogenid-Derivaten beruht.

Die im folgenden skizzierte Synthese von Okta-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl- α -D-fructofuranosid (I) verläuft nach diesem Prinzip.



Ausgangsprodukt ist Trimethylsilyl-2.3.4.6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosid, welches aus 2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose²⁾ und N-Trimethylsilyl-acetamid³⁾ in Pyridin gewonnen wird (Ausb. 76% d.Th.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 100,4° (c=1;CHCl₃); Schmp. 87-88°). Die Umsetzung mit molaren Mengen 1.3.4.6-Tetra-O-benzoyl- α -D-fructofuranosyl-bromid⁴⁾ und Siberperchlorat in absolutem Toluol ist bei Zimmertemperatur nach 3 Stunden beendet. Nach Zemplén-Verseifung und Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin werden die gebildeten Okta-O-acetyl-disaccharide durch Kieselgelchromatographie abgetrennt.

Es werden isoliert:

- 1) Okta-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl- α -D-fructofuranosid (I):
Ausb. 6,5% d.Th.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 83,5° (c=1;CHCl₃); Schmp. 110-112°
- 2) Okta-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl- α -D-fructofuranosid:

Ausb. 7,2% d.Th.; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 19,7° (c=0,9;CHCl₃);Schmp. 131-132°;

Lit.⁵⁾: $[\alpha]_{\text{D}}$: + 19,2° (CHCl₃);Schmp. ebenso

Saccharose-oktacetat kann unter den Reaktionsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Die Einheitlichkeit und Struktur von (I) ergeben sich aus folgenden Untersuchungen:

Die analytische Zusammensetzung und das Molekulargewicht entsprechen der Struktur.

Die Verseifung nach Zemplén liefert das freie Disaccharid (Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: + 118,3° (c=0,8;Wasser)), welches sich im Kohlenhydratanalysator (Modell Technicon, Auto-Analyzer) als einheitlich erweist. Die saure Hydrolyse führt zu D-Glucose und D-Fructose im Verhältnis 1:1 (Bestimmung im Kohlenhydrat-Analysator).

Zur Ermittlung der Ringweiten der Bausteine wird das Disaccharid zu seinem Okta-O-methyl-Derivat methyliert⁶⁾ und die Einheitlichkeit auf gaschromatographischem Wege (Perkin Elmer F7, Säule SE 52, Helium 100 ml/Min., 210°) sichergestellt (Retentionszeit von (I) 7,7 Min., von Okta-O-methyl-saccharose 7,3 Min.).

Hydrolyse und Überführung der gebildeten Tetra-O-methyl-monosaccharide in ihre Trimethylsilyl-glykoside⁷⁾ ergeben Trimethylsilyl-2.3.4.6-tetra-O-methyl-D-glucopyranosid und Trimethylsilyl-1.3.4.6-tetra-O-methyl-D-fructofuranosid, die durch Gaschromatographie und Zumischen der aus Okta-O-methyl-saccharose auf gleichem Wege erhaltenen Vergleichssubstanzen identifiziert werden (Trimethylsilyl-1.3.4.5-tetra-O-methyl-D-fructopyranosid unterscheidet sich deutlich von der furanoiden Verbindung). (Säule SE 52, Helium 100 ml/Min., 145°).

Die α -D-fructofuranosidische Verknüpfung ergibt sich aus dem Drehwert und dem Verhalten des Disaccharids gegenüber β -D-Fructosidase (Serva-Heidelberg).

Es tritt keine Hydrolyse ein.

- 1) A. Klemer und E. Buhe, *Tetr. Lett.* 21, 1689 (1969).
- 2) O.T. Schmidt und J. Herok, *Liebigs Ann.Chem.* 587, 63 (1954).
- 3) L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, *Chem.Ber.* 96, 1473 (1963).
- 4) F. Klages und R. Niemann, *Liebigs Ann.Chem.* 529, 185 (1937).
- 5) J.C. Irvine, J.W.H. Oldham und A.F. Skinner, *J. Amer.chem.Soc.* 51, 1279 (1929).
- 6) R. Kuhn, H. Trischmann und I. Löw, *Angew.Chem.* 67, 32 (1955).
- 7) C.C. Sweeley, M. Makita, P. Benthley und W.W. Wells, *J. Amer.chem.Soc.* 85, 2497 (1963).