

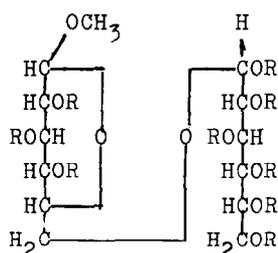
SYNTHESE EINES NEUEN TYP S VON DISACCHARIDEN
 (α -METHYL-4,6-D-GLUCOSYLIDEN-D-GLUCOPYRANOSE)

F. Micheel, E. Velker und E.A. Witte

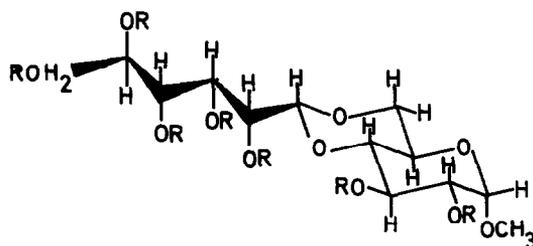
(Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster/W.)

(Received in Germany 23 November 1970; received in UK for publication 4 January 1971)

Vor einiger Zeit wurde über einen neuartigen Typ von Disacchariden berichtet¹⁾, bei dem ein D-Glucosylrest der al-Form mit einem Sauerstoffatom der al-Hydratform an einen zweiten Zuckerrest gebunden ist, während die zweite OH-Gruppe bei der Synthese acetyliert wurde (1). Wir haben nunmehr

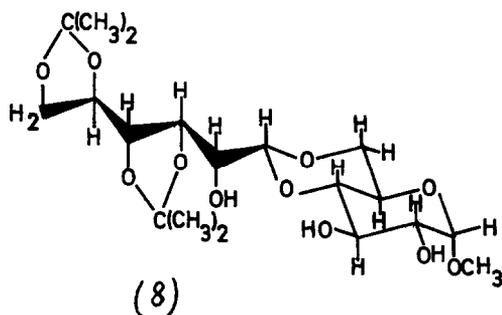


(1) $R = \text{OCOCH}_3$



- (2) $R = \text{H}$
 (7) $R = \text{-C-CH}_3$
 (9) $R = \text{-CH}_3$

auf 2 Wegen den Disaccharidtyp (2) synthetisiert und seine Konstitution bewiesen. Da das C-1-Atom des D-Glucosylidenrestes asymmetrisch wird, können 2 Isomere auftreten.



Hier ist lediglich die eine (gestrecktere) Form angegeben. Ausgangsstoffe sind bei Weg I das α -Methyl-D-glucosid(3) und das 2.3.4.5.6-Penta-O-acetyl-D-glucose-diäthyl-merkaptal(4), bei Weg II das α -Methyl-D-glucosid(3) und die 2.3.4.5.6-Penta-O-acetyl-D-glucose(5). Bei Weg I⁺ werden 2 Mol.(4) mit 3 Mol.(3) bei Gegenwart von 4 Mol. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in trockenem Tetrachloräthan/Dioxan 15 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennung der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe und der Quecksilbersalze, chromatographischer Reinigung an Kieselgel und katal. Verseifung der Acetylgruppen wird in einer Ausbeute von 15 % d.Th (bezogen auf das eingesetzte (4)) die α -Methyl-4,6-D-glucosyliden-D-glucopyranose(2) erhalten. Umkristallisiert aus Äthanol Schmp. 173-174°, $[\alpha]_D^{24} = +89,7^\circ$ (Methanol), Mol.-Gew. (osmometrisch) 347; C,H und CH_3O entsprechen der Formel. Bei Weg II⁺⁺ werden gleiche Gewichtsmengen von (3) und (5) bei Gegenwart von ca. 1/6 ihres Gewichtes an wasserfreiem CuSO_4 bei 145° im Vac. (0.2 Torr) ca. 45-50 min. geschmolzen. Auch hier erfolgt die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch Kieselgel-Chromatographie. Die Ausbeute an kristallinem α -Methyl-4,6-O-[2.3.4.5.6-penta-O-acetyl-al-D-glucosyliden]-D-glucopyranosid (6) beträgt 7 %, bezogen auf (5). Schmp. 130°, $[\alpha]_D^{20} = +60,5^\circ$ (Chlflm.) Mol.-Gew. C,H, OCH_3 und OCO-CH_3 entsprechen der Formel. (2) und (6) geben ein Hepta-O-acetat(7). Umkristallisiert aus Propanol-2 Schmp. 139-140°; $[\alpha]_D^{20} = +69,6^\circ$ (Benzol), Mol.-Gew., C,H, OCH_3 und OCOCH_3 entsprechen der Formel. Mit Aceton (H^+ -Katalyse) wird aus (2) eine kristalline Di-isopropylidenverbindung (8) erhalten. Schmp. 170-171°. Mol.-Gew., C,H und OCH_3 entsprechen der angegebenen Formel. Die Oxydation von (2) und von (8) mit Perjodsäure entspricht den angegebenen Formeln. (2) wird mit Dimethylsulfat und $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in Dimethylformamid oder besser mit Methyljodid und Natriumhydrid in Dimethylformamid zum kristallinen α -Methyl-2.3-di-O-methyl-4.6-O-[2.3.4.5.6-penta-O-methyl-al-D-glucosyliden]-D-glucosid(9) methyliert. Schmp. 76°, $[\alpha]_D^{22} = +89,6^\circ$ (Benzol). C,H, OCH_3 und Mol.-Gew. entsprechen der Struktur (9). Bei der Spaltung von

(9) mit Methanol-HCl werden 1.1.2.3.4.5.6-Hepta-O-methyl- α -D-glucose und 2.3-Di-O-methyl- α -methyl-D-glucopyranosid erhalten und identifiziert. Die Hydrolysegeschwindigkeit von (2) ist wesentlich größer als die der Disaccharide des üblichen pyranoiden Typs ($k = 1.005 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bei 60° , 0,1 n HCl für (2)).

Man erhält α -Methyl-D-glucosid und D-Glucose. Die leichte Hydrolysierbarkeit des neuen Disaccharids macht es unwahrscheinlich, daß ein aus Agar-Agar erhaltenes, gegen saure Hydrolyse sehr beständiges Disaccharid, dem C. Araki und K. Arai ²⁾ die Formel eines cyclischen Acetals geben, eine solche Struktur hat. Bei den Kondensationsreaktionen bilden sich als Nebenprodukte Oligosaccharide. Die nach Weg I entstandenen enthalten auf Grund der Geschwindigkeitskurve ihrer sauren Hydrolyse neben normalen Glykosidbindungen auch cyclische Acetalbindungen, wie das obige Disaccharid. Die nach Weg II erhaltenen, soweit sich aus der Hydrolysenkurve erkennen läßt, sind im wesentlichen aus normalen Glykosidbindungen aufgebaut.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes NRW und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten.

+) Dissertation E. Velker, Universität Münster (W.) 1970

++) Dissertation E.A. Witte, Universität Münster (W.) 1971

- 1) F. Micheel und H.J. Stimberg, Carbohydr. Res. 5, 218 (1967);
F. Micheel, W. Neier u. T. Riedel, Chem.Ber. 100, 2401 (1967);
- 2) Bull.Chem.Soc. Japan, 40, 1452, (1967).