

SYNTHESE VON OCTA-O-BENZOYL-D-FRUCTOFURANOSYL-D-FRUCTOFURANOSID

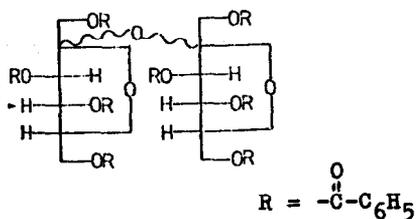
Almuth Klemer und Ulrich Buntrock

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster (W.)

(Received in Germany 26 April 1972; received in UK for publication 1 May 1972)

Disaccharide des Fructofuranosyl-fructofuranosid-Typs waren bisher unbekannt, obwohl sie als Nebenprodukte bei vielen der versuchten Saccharose-Synthesen auftreten könnten. Einen ersten Hinweis auf die Bildung von Fructosyl-fructosiden - allerdings nur auf gaschromatographischem Wege - erhielten wir 1970 bei der Synthese von Octa-O-methyl-saccharose (ZnCl₂-Schmelze von 2.3.4.6-Tetra-O-methyl-D-glucose mit 1.3.4.6-Tetra-O-methyl-D-fructofuranose) ¹⁾.

Wie wir fanden, ist eins der 3 isomeren Octa-O-benzoyl-D-fructofuranosyl-D-fructofuranoside (I) auf 2 verschiedenen Synthesewegen zugänglich.



A. Schmelze von 1.3.4.6-Tetra-O-benzoyl- α -D-fructofuranose (II) ²⁾ in

Gegenwart von wasserfreiem CuSO₄ im Vakuum:

Molverhältnis von II : CuSO₄ = 1 : 6; Temp.: 120 - 130^o, 20 Min.; 0,2 Torr.

Aufrechterhaltung des Vakuums ist wichtig, um Benzoesäure, die durch nicht vermeidbare Zersetzungsreaktionen gebildet wird, zu entfernen.

Nach der üblichen Aufarbeitung mit Chloroform und Ausschütteln mit NaHCO₃-

Lösung wird I durch präparative Chromatographie (Kieselgel 0.08 mm,

Fa. Merck; Laufmittel: Cyclohexan/Diisopropyläther/Pyridin (2:2:1))

isoliert (6 % d.Th.) und aus Äther/Petroläther in reiner kristalliner Form erhalten.

B. Umsetzung von II mit 1.3.4.6-Tetra-O-benzoyl- α -D-fructofuranosyl-bromid (III) (aus II in Äther mit HBr unter Zusatz von Drierite) in Gegenwart von Ag_2O und Drierite in Toluol:

II (4,15 mMol) wird in Toluol mit Ag_2O (20 mMol) und Drierite 60 Min. gerührt und III (ca. 5,03 mMol) in Toluol bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren langsam zugetropft zur Vermeidung von lokaler HBr-Bildung. Nach üblicher Aufarbeitung wird - wie bei A - I durch Kieselgel-Chromatographie erhalten (9,4 % d. Th.) und durch verlustreiches Umkristallisieren ebenfalls rein erhalten.

Schmp. 121 - 123 $^{\circ}$; Misch-Schmp. und alle anderen Daten von I aus Synthese A ebenso; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 7,5^{\circ} \pm 0,2$ (CHCl_3 ; c = 0,81);

Molgew. (osmometr.) 1.134

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ (1.174,4) Ber. C 69,42 % H 4,61 %

Gef. C 69,18 % H 4,53 %

Die chemischen Eigenschaften von I entsprechen der Struktur: Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Die Hydrolysegeschwindigkeit von I ist extrem groß. In H_2O gesättigtem Chloroform mit Spuren HCl tritt bei Zimmertemperatur innerhalb von 5 - 10 Min. vollständig Hydrolyse unter Bildung von II ein.

Untersuchungen zur Konfigurationsermittlung sind noch nicht abgeschlossen.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes NRW und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

1) A. Klemer u. B. Dietzel, Tetr. Lett., 1970, 275

2) J.W. van Cleve, in Methods of Carbohydr. Chem., Bd. II, 237, (1963)