

EPIMERISIERUNGSREAKTIONEN VON DISACCHARIDEN MIT MOLYBDÄNSÄURE

Wolfgang Voelter und Hermann Bauer

Chemisches Institut der Universität, 7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle

(Received in Germany 19 July 1974; received in UK for publication 28 August 1974)

Circulardichroismusuntersuchungen von Zucker-Molybdat-Komplexen ¹⁾ haben zum Auffinden einer neuen molybdänsäurekatalysierten Epimerisierungsreaktion bei Monosacchariden geführt ^{2,3)}. Auf Grund des circulardichroitischen Verhaltens ⁴⁾ von Disaccharid-Molybdatlösungen muß gefolgert werden, daß molybdatkatalysierte Epimerisierungen nur bei 6-O-Pyranosylpyranosen möglich sind. Dieses Postulat konnten wir nun mit Hilfe eines eigens dafür konstruierten und von der Fa. Biotronik (Frankfurt) weiterentwickelten Zuckeranalysators experimentell überprüfen.

Abbildung 1 zeigt, daß nach fünfstündiger Reaktion nur die 6-O-Pyranosylpyranose Melibiose zu 32 % in Epimelibiose umgewandelt wird. Die hier beschriebene Synthese eröffnet somit eine neue Möglichkeit, aus 6-O-Pyranosylpyranosen das entsprechende Isomere, das oft nur über viele Zwischenstufen gewonnen werden kann, in einem Einstufenprozeß herzustellen.

Epimelibiose: 5 g Melibiose und 100 mg Molybdänsäure werden in 50 ml Wasser 3 Stunden auf 95 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, mit Aktivkohle entfärbt und mit einem Ionenaustauscher (Dowex 1 x 4, OH-Form) deionisiert. Die Lösung wird eingeeengt und auf einer 2,5 x 180 cm Dowex-Ionenaustauschersäule (50 WX-8, 200-400 mesh, Ba-Form) durch Wasser-Elution aufgetrennt. Hierbei treten zwei Fraktionen auf. Die Fraktion I, nach Elution von 490 ml, enthält 2,5 g Melibiose; die Fraktion II nach Elution von 625 ml enthält 1,4 g Epimelibiose und einen geringen Anteil nicht identifizierter Kohlenhydrate. (Fp. 200-203 °C (Lit. ⁵⁾ 201-201,5 °C); $[\alpha]_D^{25} + 125,2^\circ$, mutarot., c=0,19 in Wasser; (Lit. ⁵⁾ 124,6° mutarot., c=2,15 in Wasser)).

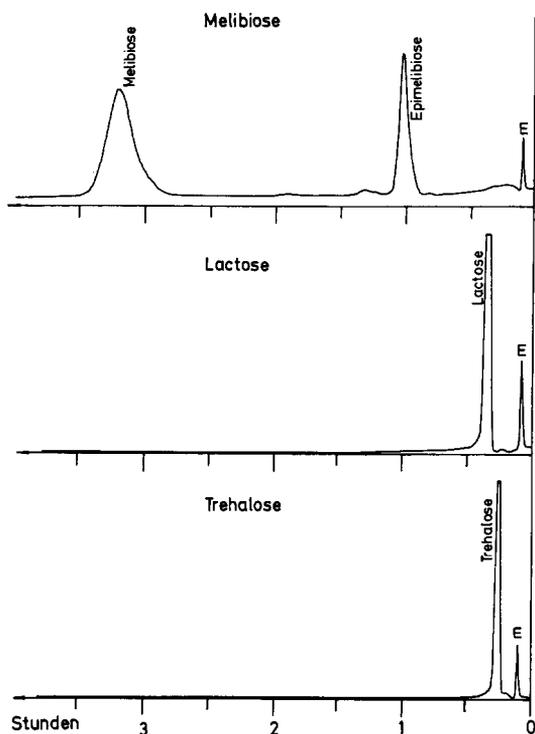


Abbildung 1: Säulenchromatographische Trennung von Melibiose, Lactose und Trehalose nach 5-stündiger Umsetzung mit Molybdänsäure bei 95 °C. (Boratlösung: 0,4 m/pH 9,0; Säule: 0,6 x 28 cm; Harz: DA-X4; Säulentemperatur: 50 °C, Puffergeschwindigkeit: 1 ml/Min.; E: Einspritzpeak).

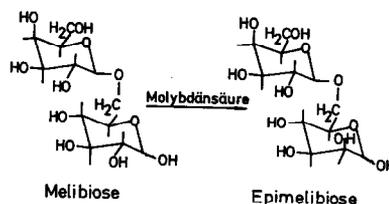


Abbildung 2: Molybdänsäurekatalysierte Epimerisierung von Melibiose.

Literatur

- 1) Die Literatur ist zusammengefaßt in den Abstracts des Tübinger Seminars, Methoden zur Trennung und Strukturaufklärung von Kohlenhydraten (Veranstalter W.Voelter), Z. Naturforsch. 29 b, 1 (1974)
- 2) V.Bilík, Chem. zvesti 26, 183 (1972)
- 3) V.Bilík, W.Voelter und E.Bayer, Angew. Chem. 83, 967 (1971); Angew. Chem. Intern. Ed. 10, 909 (1971)
- 4) W.Voelter, G.Kuhfittig, O.Oster und E.Bayer, Chem. Ber. 104, 1234 (1971)
- 5) R.L.Whistler und D.F.Durso, J.Amer.Chem.Soc. 73, 4189 (1951)