

SYNTHESE DER OCTA-O-METHYL-SACCHAROSE

Almuth Klemer und Bernd Dietzel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster (W.)

(Received in Germany 3 December 1969; received in UK for publication 22 December 1969)

1953 beschrieben Lemieux und Huber ¹⁾ die erste reproduzierbare chemische Synthese der Saccharose, die auf der Umsetzung von 3.4.6-Tri-O-acetyl-1.2-anhydro- α -D-glucopyranose mit 1.3.4.6-Tetra-O-acetyl-D-fructofuranose beruht. Die Ausbeute beträgt 5,5 %.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Synthesen nicht reduzierender Disaccharide ^{2) 3) 4)} haben wir eine Synthese der Octa-O-methyl-saccharose entwickelt. Die ersten richtungsweisenden Ergebnisse sind folgende:

Ausgangsprodukte sind 2.3.4.6-Tetra-O-methyl- α -D-glucopyranose ⁵⁾

($[\alpha]_D^{22} + 118^\circ$ (Chlfm.)) und 1.3.4.6-Tetra-O-methyl- α , β -D-fructofuranose ⁶⁾

($[\alpha]_D^{22} + 22^\circ$ (Chlfm.)), die in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid zu

Octa-O-methyl-Derivaten der Disaccharide vom Typ der Saccharose, des Fructofuranosyl-fructofuranosids und der Trehalosen kondensiert werden können. Die Ausbeuten an den verschiedenen Disacchariden und die Zusammensetzung der betreffenden Isomerengemische hängen stark vom Konzentrationsverhältnis der Ausgangsprodukte und von den Reaktionsbedingungen ab, wie wir in Reihenversuchen ermittelten.

Für Octa-O-methyl-saccharose (Ausbeute bisher 6 - 8 %, bezogen auf eingesetzte Tetra-O-methyl-D-glucose) erwiesen sich die folgenden Bedingungen als am günstigsten:

Tetra-O-methyl-D-glucose und Tetra-O-methyl-D-fructose werden im Verhältnis 1 : 4 in Gegenwart sehr geringer Mengen wasserfreien Zinkchlorids bei einer Temperatur von höchstens 45° kondensiert. Es wird ein Disaccharidgemisch in einer Ausbeute von ca. 45 % d. Th. erhalten. Dieses besteht zu ca. 95 % aus den Disaccharid-Derivaten des Saccharose-Typs. Der Rest verteilt sich auf Isomere des Fructofuranosyl-fructofuranosids. Die Bildung von Trehalosen

wird durch den großen Überschuß an Fructose-Komponente praktisch ganz verhindert. Im einzelnen hat das erhaltene Disaccharidgemisch, wie gaschromatographische Auswertungen (vgl. Abb. 1) zeigen, folgende Zusammensetzung (bezogen auf Disaccharidgemisch = 100):

Peak 1	Octa-O-methyl- \underline{D} -fructofuranosyl- \underline{D} -fructofuranoside	ca. 5 %
Peak 2	Octa-O-methyl-saccharose	10 - 15 %
Peak 3	Octa-O-methyl- α - \underline{D} -glucopyranosyl- α - \underline{D} -fructofuranosid	55 - 60 %
Peak 4	Octa-O-methyl-isosaccharose + Octa-O-methyl- β - \underline{D} -glucopyranosyl- β - \underline{D} -fructofuranosid (?) +)	ca. 20 %

Alle Komponenten, bis auf das wahrscheinlich gebildete noch nicht bekannte β , β -Isomere der Saccharose, wurden auf gaschromatographischem Wege unter verschiedenen Bedingungen durch Zumischen authentischer Proben identifiziert (Abb. 2). Die Zuordnung der Octa-O-methyl- \underline{D} -fructofuranosyl- \underline{D} -fructofuranoside konnten wir eindeutig durch analoge Synthese, ausgehend von Tetra-O-methyl- \underline{D} -fructofuranose treffen. (Octa-O-methyl-trehalosen haben eine größere Retentionszeit als die Saccharose-Isomeren)

Abb. 1

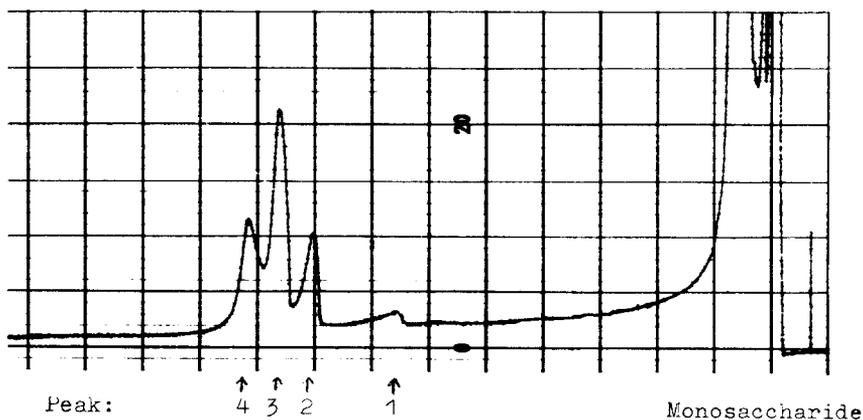
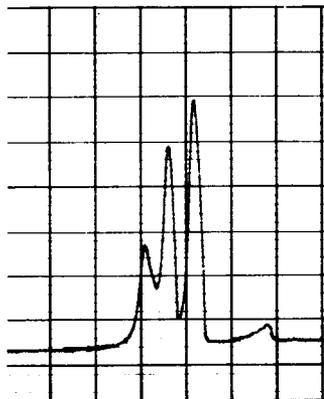
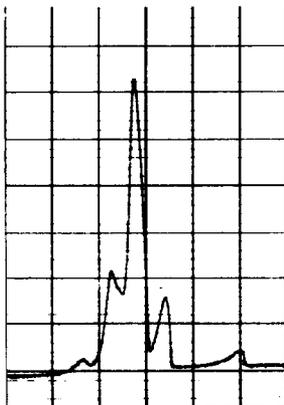


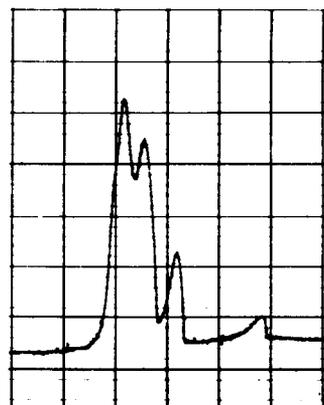
Abb. 2



Zumischung von Octa-O-methyl-saccharose



Zumischung von Octa-O-methyl- α -D-glucopyranosyl- α -D-fructofuranose 1.c.4) mit einer Spur Verunreinigung



Zumischung von Octa-O-methyl-isosaccharose

Zu Abb. 1 u. 2: Fraktometer Perkin Elmer F 7. Säule 2 x SE 52, 230°
25 mlHe, 1 Min. 9 sec., H.D. 300°, Integrator: D 24

Die Synthese der Saccharose nach diesem Prinzip, jedoch ausgehend von den Tetra-O-acetyl-Derivaten der D-Glucose und D-Fructose ist mehrfach, jedoch ohne Erfolg, versucht worden. 7) 8) 9) Stets wurde nur Isosaccharose erhalten.

Als wesentlicher Unterschied zu diesen Versuchen sind in unseren Ausgangsprodukten keine Acyl-Schutzgruppen enthalten, die einen für die Bildung der Saccharose-Konfiguration sterisch ungünstigen Nachbargruppeneffekt ausüben können.

Die präparative Isolierung der Octa-O-methyl-saccharose ist in Arbeit, desgleichen die Synthese der Saccharose mit geeigneten, jedoch wieder abspaltbaren Schutzgruppen.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes NRW für finanzielle Unterstützung.

+) Anm.: Der Knick im rechten Ast von Peak 4 weist auf eine weitere Komponente hin.

- 1) U. R. Lemieux u. G. Huber, J. Amer. chem. Soc. 75, 4118 (1953).
- 2) A. Klemer u. E. Buhe, Tetr. Lett. 1969, 1689.
- 3) A. Klemer u. R. Kutz, Tetr. Lett. 1969, 1693.
- 4) A. Klemer, K. Gaupp u. E. Buhe, Tetr. Lett. in Druck.
- 5) W. N. Haworth u. G. C. Leitch, J. chem. Soc. (London) 113, 188 (1918).
- 6) H. Brederbeck u. O. Müller, Chem. Ber. 93, 1246 (1960).
- 7) A. Pictet u. H. Vogel, Helv. chim. Acta 11, 436 (1928);
Ber. 62, 1418 (1929).
- 8) J. C. Irvine, J. Witt Oldham u. A. F. Skinner,
J. Amer. chem. Soc. 51, 1279 (1929).
- 9) W. W. Binkley u. M. L. Wolfrom,
J. Amer. chem. Soc. 68, 2171 (1946).