

BURCKHARDT HELFERICH und KARL LUDWIG BETTIN

Notiz zur Synthese nichtreduzierender Disaccharide

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Vor einiger Zeit ist die Synthese nichtreduzierender Disaccharide durch Umsetzung von Acetohalogenosen und partiell acetylierten Aldosen mit freiem Lactolhydroxyl in Nitromethan mittels $Hg(CN)_2$ beschrieben worden¹⁾. Daß die Reaktionsprodukte, auch wenn sie kristallisieren, konstitutionell und sterisch nicht einheitlich sein müssen, ist schon damals diskutiert worden. Es hat sich aber noch eine weitere Komplikation herausgestellt. Unter Umständen reagiert das $Hg(CN)_2$ direkt mit der Acetohalogenose zu einer 1-Cyan-Verbindung, die sich dann manchmal nur sehr schwer von dem gesuchten Disaccharid trennen läßt.

So gelang es, durch Umsetzung von Acetobromgalaktose in Nitromethan mit $Hg(CN)_2$ eine schön kristallisierte 1-Cyan-2.3.4.6.-tetraacetyl-galaktopyranose, sehr wahrscheinlich die β -Verbindung, zu gewinnen.

Die Konstitution wird, abgesehen von der Analyse einschließlich der Acetylbestimmung (4 Acetylgruppen), dadurch bewiesen, daß Fehlingsche Lösung weder vor noch nach dem Kochen mit Säuren reduziert wird. Als Nitril spaltet die Substanz beim Kochen mit Lauge Ammoniak ab. Die Entacetylierung führt zu einem bisher amorphen Produkt, bei dem wahrscheinlich auch schon die Verseifung der Cyangruppe begonnen hat. Reacetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid führt nicht wieder zu dem kristallinen Tetraacetyl derivat zurück.

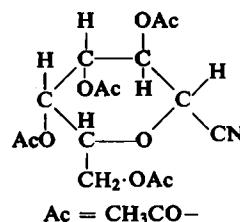
Eine analoge 1-Cyan-2.3.4.6-tetraacetyl-glucopyranose ist schon früher auf einem etwas robusteren Weg hergestellt und beschrieben worden²⁾.

Die Gewinnung von acetylierten, nichtreduzierenden Disacchariden unter Berücksichtigung dieser Komplikation wird später beschrieben werden.

Dem FONDS DER CHEMIE des VERBANDES DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Cyan-2.3.4.6-tetraacetyl- β -(β)-D-galaktopyranose: In eine Lösung von 4.1 g (0.01 Mol) Acetobromgalaktose in 20 ccm absol. Nitromethan werden 2.4 g (0.01 Mol) über P_2O_5 getrocknetes, fein zerriebenes $Hg(CN)_2$ eingetragen und die Mischung — das $Hg(CN)_2$ löst sich nur zum Teil auf — unter Ausschluß von Feuchtigkeit 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die ungelösten Hg-Salze werden über Kieselgur abgesaugt, 3 mal mit je 2 ccm Nitromethan ausgewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. bei einer Badtemperatur von ca. 30° zur Trockne eingedampft. Der weiße krist. Rückstand wird in 90 ccm Methanol gelöst und



¹⁾ B. HELFERICH und K. WEIS, Chem. Ber. 89, 314 [1956]; B. HELFERICH und R. STEINPREIS, ebenda 91, 1794 [1958].

²⁾ L. R. BUERGER, J. Amer. chem. Soc. 56, 2494 [1934].

diese Lösung in eine Mischung von 50 ccm *n* KBr-Lösung mit 50 ccm Eiswasser eingerührt. Dabei fällt das Reaktionsprodukt kristallin aus, die Hauptmenge der Hg-Salze bleibt komplex gebunden in Lösung. Das Rohprodukt wird sorgfältig mit Wasser gewaschen — 3.15 g — und aus 30 ccm Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.75 g (49% d. Th.), Schmp. 168—169° (Kupferblock). Fehlingsche Lösung wird weder vor noch nach dem Kochen mit Säure reduziert. $[\alpha]_D^{25}$: +37.2° (in Chloroform, *c* = 2.5).

C15H19NO9 (357.3) Ber. C 50.42 H 5.36 N 3.92 O 40.30
Gef. C 50.45 H 5.18 N 3.79 O 40.30

Zur Acetylbestimmung wurden 0.35731 g (1 mMol) nach dem Auflösen in 30 ccm warmem Methanol und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10 ccm Wasser und dann mit 60 ccm *n*/10 NaOH versetzt, 15 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und mit *n*/10 H₂SO₄ zurücktitriert (Phenolphthalein).

Ber. 4 CH₃CO 48.19 Gef. 48.98

Die nach dem Aufarbeiten isolierte Substanz reduziert weder vor noch nach dem Kochen mit Säure Fehlingsche Lösung, spaltet in der Hitze mit Natronlauge Ammoniak ab, lässt sich aber durch Acetylieren mit Pyridin/Acetanhydrid nicht wieder in das kristalline Tetraacetylprodukt überführen (Verseifung der —CN-Gruppe?).

© Verlag Chemie, GmbH. 1961 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3. Fernsprecher Sammelnummer 3635. Fernschreiber 04 — 65 516 chemieverl wnh.

Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlsruhe 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 1453 14, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 1087 50, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. — Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr., Hardy & Co. GmbH., Berlin W 30, Konto Nr. 820 26. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahrs. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.