

Nuevo método de preparación de soforosa y kojibiosa a partir de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa

POR

P. A. García Ruiz y A. Térraga Tomás

RESUMEN

Se describe un nuevo método para la preparación de los disacáridos soforosa y kojibiosa por tratamiento en condiciones suaves de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa en DMF-HCl 0,03 N.

ABSTRACT

A new method for the preparation of the dissaccharides sophorose and kojibiose by treatment of the 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose in DMF-HCl 0,03 N under mild conditions is reported.

INTRODUCCION

Si bien durante los últimos años se han desarrollado una gran variedad de métodos de preparación de disacáridos a partir de monosacáridos, estos procedimientos de laboratorio, a menudo exigen la utilización de reactivos muy sofisticados, caros y poco accesibles desde el punto de vista preparativo. Hasta el punto de que la extracción a partir de plantas (método tradicional) sigue siendo el método más adecuado para su obtención. Este procedimiento, aunque es adecuado para los más abundantes en la naturaleza, no lo es tanto para aquellos presentes en menor proporción.



En este trabajo describimos un método de síntesis de los disacáridos soforosa y kojibiosa, de elevado precio comercial y poco accesibles, mediante tratamiento de los 1,6-anhídridos de D-glucosa obtenidos como productos puros a partir de pirolisis de almidón siguiendo el método de Ward (1).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los 1,6-anhídridos de D-glucosa fueron sometidos a los siguientes tratamientos:

a) Calentamiento a temperatura de reflujo durante 24 h. seguido de concentración en rotavapor hasta sirupo.

b) Calentamiento a temperatura de reflujo 24 h. seguido de neutralización con carbonato de plomo y concentración del filtrado en rotavapor hasta sirupo.

c) Tratamiento a 65° C y 40 mm Hg durante 3 h. y concentración hasta sirupo.

d) Tratamiento idéntico al anterior, pero con neutralización con carbonato de plomo previa a la concentración a sirupo.

En todos los tratamientos realizados se detectó la formación de los disacáridos soforosa y kojibiosa junto a otros productos poliméricos, si bien la proporción de unos y otros variaba según las condiciones ensayadas (tabla I) observándose que son los tratamientos c) y d) los que conducen a mayor % de disacáridos con unión glucosídica 1-2.

La formación de soforosa y kojibiosa, así como los productos poliméricos obtenidos se producen única y exclusivamente a expensas del 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa, toda vez que en la mezcla de reacción la proporción de éste disminuye en cantidad comparable a la de aparición de productos de reacción, mientras que la forma 1,6-anhidro- β -D-glucofuranosa permanece totalmente inalterada, tal y como se desprende de los resultados cuantitativos expresados en la tabla I.

Si bien, de todos los procesos utilizados, son el c) y el d) los que conducen a mayor proporción de productos poliméricos, no deseable, también es cierto que es precisamente en estas condiciones de reacción cuando se produce mayor transformación a los disacáridos deseados y una menor proporción en productos de deshidratación, lo cual justifica la elección de las condiciones c) o d) como las más idóneas para esta reacción.

La diferencia prácticamente inapreciable en los rendimientos en soforosa y kojibiosa es una indicación del hecho de que es la presión y no la

temperatura el factor más importante del proceso de oligomerización, toda vez que en los procesos a) y b) donde se mantuvo la temperatura de reflujo como temperatura de reacción, son los procesos de deshidratación y no los de oligomerización, los que resultan favorecidos.

Los disacáridos obtenidos en la reacción se aislaron mediante cromatografía en papel y se identificaron tanto por coincidencia de sus distancias de retención en cromatografía en papel como por las de sus trimetilsilil derivados en cromatografía de gases con los de patrones adquiridos comercialmente (tabla II), así como por coincidencia de los espectros de masas de tales derivados.

Los productos secundarios de reacción corresponden a dímeros de 1,6-anhidro-β-D-glucopiranososa, toda vez que en cromatografía en papel presentan carácter no reductor y por hidrólisis conducen a los disacáridos deseados principalmente.

TABLA I
RESULTADOS CUANTITATIVOS %

PRODUCTOS	ENSAYOS		
	A) y B)	C)	D)
5-hidroximetil-2-furaldehído	7,87	5,97	5,60
1,6-anhidro-β-D-glucopiranososa	35,05	23,61	25,82
1,6-anhidro-β-D-glucofuranosa	26,83	23,22	26,33
Soforosa	5,01	11,21	10,48
Kojibiosa	7,51	15,06	14,20
Otros oligómeros	17,73	20,93	17,57

TABLA II
DATOS DE RETENCION (R-GLUCOSA)

Productos	Cromatografía en papel			Eluyentes
	A	B	C	D
Soforosa	0,64	0,29	0,47	0,33
Kojibiosa	0,64	0,27	0,47	0,33
Otros oligómeros	—	0,10	—	0,11

Cromatografía gas-liquido T. M. S. derivados

5-hidroximetil-2-furaldehído	0,19
1,6 anhidro-β-D-glucopiranososa	0,60
1,6-anhidro-β-D-glucofuranosa	0,67
Kojibiosa	2,51 y 2,59
Soforosa	2,56
Otros oligómeros	2,33, 2,35, 2,44 y 2,47



Resumiendo, este nuevo método ofrece la ventaja de que permite la preparación de los disacáridos soforosa y kojibiosa (poco accesibles por otros métodos) mediante la utilización de materiales de partida baratos tales como almidón o DMF, en tiempos de reacción muy cortos. Como principal desventaja de este método podríamos señalar que si bien los rendimientos son moderados, son excelentes comparados con los obtenidos en otros procesos de obtención de estos compuestos.

EXPERIMENTAL

Obtención de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranos.—Se preparó por pirólisis de almidón, siguiendo el método de Ward (1) descrito en la literatura como usual.

Cromatografía en papel.—Se utilizó la técnica descendente con navetas de alimentación continua, a temperatura ambiente y con los siguientes disolventes de desarrollo:

- A) N-butanol: piridina: agua (3 : 2 : 1,5).
- B) Acetona: N-butanol: agua (7 : 2 : 1).
- C) Acetato de etilo: Ac. acético: agua (9 : 2 : 1).
- D) N-butanol: Ac. acético: agua (4 : 1 : 1).

Los cromatogramas se revelaron con los reactivos usuales (2) (3), tales como ftalato ácido de anilina, orcina-ClH, nitrato de plata amoniacal o cloruro de trifetil-tetrazolio, etc.

Cromatografía gas-liquido.—El estudio de los productos resultantes de la reacción se realizó sobre sus trimetilsilil derivados obtenidos a partir de la mezcla de reacción por el procedimiento de Makita y col. (4). Tales derivados se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer mod. F-30 con doble detector de llama, empleándose columnas rellenas de fase estacionaria SE-52 de 2,5 m. de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno a temperatura programada de 125 a 250° C a una velocidad de calentamiento de 2° C/minuto y flujo de gas portador (N₂) de 30 ml./minuto.

Los datos de retención se dan referidos a D-glucosa, en su forma de alfa $R_{glucosa} = 1$. El análisis cuantitativo se realizó utilizando el método de Bartlet y Smith (5).

Espectrometría de masas.—Los correspondientes espectros de masas de los trimetilsilil derivados se realizaron en un espectrómetro Hewlett-Packard mod. 5980-A, con cromatógrafo Hewlett-Packard 5710-A, acopla-

do. Las muestras se inyectaron por cromatógrafo utilizando las mismas condiciones de cromatografía de gases y programa descritos en el apartado anterior.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) WARD, R. B., *Methods in carbohydr. Chem.*, II. 395 (1963).
- (2) GARCÍA RUIZ, P. A.; MARTÍNEZ SÁNCHEZ, M. C., y SOLER MARTÍNEZ, A., *An. Quím.*, 72, 957 (1976); *An. Quím.*, 72, 961 (1976); *An. Quím.*, 73, 908 (1977) y *An. Quím.*, 73, 910 (1977).
- (3) GARCÍA RUIZ, P. A.; TÁRRAGA TOMÁS, A., y SOLER MARTÍNEZ, A., *An. Quím.*, 74, 1097 (1978), y *An. Quím.*, 78, 415 (1982).
- (4) SWEELEY, C. C.; BENTLEY, R.; MAKITA, M., y WELLS, W. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2497 (1963).
- (5) BARTLET, J. C., y SMITH, D. M., *Can. J. Chem.*, 38, 2057 (1960).