

Oligomerización de aldohexosas en DMF-HCl.

Estudio del mecanismo

POR

Pedro A. García Ruiz y Alberto Tárraga Tomás

RESUMEN

Basándose en los datos obtenidos en reacciones de oligomerización catalizadas por ácidos de D-glucosa, D-galactosa, D-manosa y L-rhamnosa en DMF-HCl se proponen esquemas mecanísticos para cada caso.

ABSTRACT

On the basis of the obtained data for acid catalysed oligomerization reactions of D-glucose, D-galactose, D-mannose and L-rhamnose in DMF-HCl, mechanistic schemes are proposed.

INTRODUCCION

Los resultados anteriormente obtenidos para la oligomerización de aldohexosas catalizada por ácidos, en disolventes como agua (1) (2), alcoholes (3) y DMF-HCl (4) proporcionan los datos suficientes que permiten proponer mecanismos de reacción para las oligomerizaciones en DMF-HCl (que no han sido descritos).

En el presente trabajo se da un resumen de los resultados cuantitativos (4) obtenidos para las oligomerizaciones de D-glucosa, D-manosa, D-galactosa y L-rhamnosa (ver tablas 1, 2 y 3).



TABLA I
COMPARACION DE RESULTADOS

		% de:	<i>D-glucosa</i>	<i>D-galactosa</i>	<i>D-manosa</i>	<i>L-rhamnosa</i>
1,6-anhidridos	b →	5-hydroximetil-2-furaldehido	7,94	2,62	4,95	—
		1,6-anhídridos	62,50	43,89	53,80	—
		aldohexoses	—	—	—	37,48
		Anhidro-disacáridos	14,90	48,60	3,21	—
		Disacáridos:	12,65	4,89	38,04	62,52
		Uniones 1-2	12,65	—	—	15,00
		Uniones 1-4	—	—	—	—
		Uniones 1-6	—	—	20,75	—
		Otros productos	1,99	—	—	—
		Aldohexosa	c →	5-hydroximetil-2-furaldehido	1,33	1,47
Aldohexosa	44,40			1,47	47,60	—
Disacáridos:	48,92			38,06	49,48	71,78
Uniones 1-2	—			—	—	25,87
Uniones 1-4	19,73			15,98	22,45	45,91
Uniones 1-6	29,19			22,08	27,03	—
Otros productos	5,35			8,27	1,96	—

a: Temperatura de reflujo durante 1 h.; temperatura de reflujo durante 23 h.
c: 65° C mm. Hg durante 3 h.

TABLA II
NOMBRE DE LOS COMPUESTOS CITADOS

Número	Letra	Nombre
1	a	D-glucosa
1	b	D-galactosa
1	c	D-manosa
1	d	D-rhamnosa
1	e	D-fructuosa
2	—	5-hidroximetil-2-furaldehído
3	a	1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa
3	b	1,6-anhidro- β -D-galactopiranososa
2	c	1,6-anhidro- β -D-manopiranososa
4	a	1,6-anhidro- β -D-glucofuranosa
4	b	1,6-anhidro- α -D-galactofuranosa
4	c	1,6-anhidro- β -D-manofuranosa
5	a	2-O- α -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa (Soforosa)
5	b	2-O- α -L-rhamnopiranosil-L-rhamnopiranososa
6	a	2-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa (Kojibiosa)
6	b	2-O- β -L-rhamnopiranosil-L-rhamnopiranososa
7	a	4-O- α -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa (Maltosa)
7	b	4-O- α -D-galactopiranosil-D-galactopiranososa
7	c	4-O- α -D-manopiranosil-D-manopiranososa
7	d	4-O- α -L-rhamnopiranosil-L-rhamnopiranososa
8	a	4-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa (Cellobiosa)
8	b	4-O- β -D-galactopiranosil-D-galactopiranososa
8	c	4-O- β -D-manopiranosil-D-manopiranososa
8	d	4-O- β -L-rhamnopiranosil-L-rhamnopiranososa
9	a	6-O- α -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa (Isomaltosa)
9	b	6-O- α -D-galactopiranosil-D-galactopiranososa
9	c	6-O- α -D-manopiranosil-D-manopiranososa
10	a	6-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranososa (Gentiobiosa)
10	b	6-O- β -D-galactopiranosil-D-galactopiranososa
10	c	6-O- β -D-mannopiranosil-D-manopiranososa
11	a	6-O- α -D-glucopiranosil-1,2-anhidro- α -D-glucopiranososa
11	b	6-O- α -D-galactopiranosil-1,4-anhidro- β -galactopiranososa
12	a	6-O- β -glucopiranosil-1,2-anhidro- α -D-glucopiranososa
12	b	6-O- β -D-galactopiranosil-1,4-anhidro- β -D-galactopiranososa
13	a	2-O- α -D-glucopiranosil-1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa
13	b	4-O- α -D-galactopiranosil-1,6-anhidro- α -D-galactopiranososa
13	c	4-O- α -D-manopiranosil-1,6-anhidro- β -D-manopiranososa
14	a	2-O- β -D-glucopiranosil-1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa
14	b	4-O- β -D-galactopiranosil-1,6-anhidro- α -D-galactopiranososa
14	c	4-O- β -D-manopiranosil-1,6-anhidro- β -D-manopiranososa
15	a	Isomaltotriosa
16	a	Isomaltotetraosa
17	a	Isomaltopentaosa
18	a	D-glucopiranosotriosa con uniones 1-2
19	a	D-glucopiranosotetraosa con uniones 1-2

TABLA III

RESULTADOS CUANTITATIVOS

Compuesto Número	D-glucosa (a)		D-galactosa (a)	
	I (b)	II (b)	I (b)	II (b)
1	44,40	—	52,20	—
1 c	0,90	—	—	—
1 e	0,40	—	—	—
2	1,33	1,33	7,94	2,32
3	0,74	35,40	0,86	4,79
4	1,13	27,10	7,41	39,10
5	—	5,06	—	—
6	—	7,59	—	—
7	13,62	—	8,73	2,42
8	6,11	—	7,25	2,47
9	19,60	—	12,86	—
10	9,59	—	9,22	—
11	—	3,25	—	12,40
12	—	3,13	—	9,01
13	—	3,70	—	9,95
14	—	4,81	—	17,24
15-16-17	2,19	—	—	—
18-19	—	0,99	—	—

	D-manosa		L-rhamnosa	
	I (b)	II (b)	I (b)	II (b)
1	47,70	—	28,22	37,48
2	0,96	4,95	—	—
3	0,91	40,36	—	—
4	1,05	13,44	—	—
5	—	—	10,02	6,72
6	—	—	15,85	8,28
7	15,80	13,15	28,22	31,90
8	6,65	4,14	17,96	15,62
9	18,53	15,82	—	—
10	8,50	2,31	—	—
13	—	2,31	—	—
14	—	0,90	—	—

(a) Abundancias relativas en % para los compuestos de letra a (para D-glucosa), b (para D-galactosa), c (para D-manosa) y d (para L-rhamnosa).

(b) Reacciones I bajo la acción de la presión reducida. Reacciones II a presión normal.

Basándonos en estos resultados y los datos obtenidos de una revisión bibliográfica sobre los antecedentes de estas reacciones sobre compuestos análogos, se hace una discusión sobre los intermedios y mecanismos de reacción para cada caso.

DISCUSION E INTERPRETACION

Para mayor claridad realizaremos por separado la interpretación en el caso de cada aldohexosa.

D-GLUCOSA

En primer lugar, hay que determinar qué especie monómera origina los oligómeros obtenidos.

Si procedieran de D-glucosa inicial se obtendrían los disacáridos con uniones glicosídicas 1-4 y 1-6, que son las típicas de la reversión ácida de D-glucosa, y, sin embargo, éstas no se detectan en absoluto, lo que implica que los oligómeros obtenidos no proceden de D-glucosa.

Por otra parte, si comparamos los ensayos a distintos tiempos de reacción, observamos que a partir de una muestra que no contiene D-glucosa pero sí los 1,6-anhidridos y cantidades mínimas de oligómeros, por tratamiento más prolongado, la oligomerización aumenta considerablemente. Este hecho y la existencia de gran número de procesos en los que los 1,6-anhidridos de D-glucosa y de otras aldohexosas dan reacciones de oligomerización catalizadas por ácidos (5-18) o no, nos llevan a la conclusión de que son estos 1,6-anhidridos las especies monómeras a partir de las cuales se produce la oligomerización.

Además, consideramos que es 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa la especie de partida en la oligomerización, pues, según los datos de las tablas 2 y 3, los aumentos de porcentajes de disacáridos 1-2, se efectúan a expensas del 1,6-anhidro- β -glucopiranososa, permaneciendo prácticamente constante el porcentaje de la forma furanosa. Esto viene apoyado por el hecho de que las formas furanosas son especies muy poco reactivas, como comprobaremos en el caso de D-galactosa, y son incapaces de originar especies del tipo 2B que, según veremos posteriormente, en el esquema A-1, son las responsables de la formación del tipo de unión formado en estos tratamientos.

Conocidas las especies de partida, cabe preguntarse cuáles son las verdaderas especies reactivas en la transformación. Para el conocimiento de

estas especies proponemos que puedan darse, en las condiciones de reacción los equilibrios que desarrollamos en el esquema A-1.

La justificación teórica de esta hipótesis la basamos en los siguientes argumentos:

1. Goldstein (19) indica que los 1,6-anhidroazúcares del tipo levoglucosano, en presencia de catalizadores ácidos, bien minerales o de Lewis, están protonados indudablemente en el oxígeno del puente éter 1-6, y en equilibrio con el catión en el C-1, afirmación que viene refrendada por los trabajos de otros investigadores (5, 14, 17).

2. Se conocen ejemplos de reacciones que transcurren con interconversión de las estructuras 1,6-anhidro y 1,2-anhidro, en forma piranosas (20-21).

3. La apertura del anillo 1-6 protonada 2A, debe estar asistida por el OH del C-2, aunque Winstein indica que dicha asistencia puede ser poco importante en algunos casos (13, 14, 15). Análogamente, la apertura del anillo 1,2-anhidro protonado 2B puede estar asistida por el OH del C-6 (13).

4. La asistencia del OH del C-6 o cualquier ataque mediante una S_N2 , para abrir el puente 1,2-anhidro protonado (2B) en piranosas, sólo tiene lugar en una conformación media silla, en la que los grupos reaccionantes estén en trans-diaxial, (conformación C_4^1) (20), aunque la forma más estable de esta especie sea la 2C, por tener la conformación C_1^4 (17).

Una vez puestas las especies reactivas que pueden estar implicadas en la reacción, discutiremos su reactividad e importancia relativa en el proceso de polimerización.

I. Especies electrofílicas.

Los sustratos susceptibles de ataques nucleofílicos serán, en principio, todas las especies con carga positiva, es decir, las especies 2 y 3, exceptuando la 2C que no posee la conformación adecuada (17), pero los resultados estereoquímicos a que conducirán cada una de ellas serán bien distintos. Así, la especie 2A conducirá exclusivamente a uniones glicosídicas alfa, la 2B a uniones beta únicamente, y a partir de las especies 3 deberá esperarse igual porcentaje de uniones alfa que de beta: esquema A-2.

Dado que en nuestros ensayos predominan los disacáricos con uniones glicosídicas beta a las alfa, es evidente que debe intervenir la especie 2B, preferentemente para la formación de esas uniones beta.

En la formación de uniones alfa caben cuatro posibilidades:

1. Que se formen a partir de la especie 2A y las especies 3 contribuyan muy poco o nada a la reacción.

2. Que se den a partir de las especies 3 y la 2A contribuya poco o nada.

3. Que contribuyan por igual ambos tipos de especies 2A y 3.

4. Que se formen a partir de otras especies no descritas.

Sin embargo, la formación de uniones beta es debida a la presencia de especies del tipo 2B, que son las más reactivas, como se demuestra por los siguientes hechos:

1. En todos los casos estudiados (D-glucosa, D-manosa y L-rhamnosa) se obtienen proporciones mucho mayores de uniones glicosídicas correspondientes a estas especies.

2. Cuando las especies 2B no pueden formarse, los rendimientos son bajísimos y casi no ocurre la reacción como en el caso de estructuras 1,6-anhidrofuranosas (caso de D-galactosa).

3. Cuanto más estabilizadas están estas especies, existirá menos reactividad para la reacción total, y así los rendimientos para D-glucosa y D-manosa son menores que para L-rhamnosa, como veremos después, cuya estructura del tipo 2B puede estabilizarse únicamente con un OH de C-4, cosa que no ocurre en los otros dos casos y que determina su mayor reactividad.

Además de estas razones, numerosos casos existentes en la bibliografía justifican los resultados estereoquímicos mediante especies del tipo 2A y 2B. Así, la especie 2B interviene en la reacción de metanol y etanol catalizada por ácidos, con el anhídrido de Brigl a temperatura ambiente, en la que se obtienen glicósidos con uniones beta (21, 22) según una S_N2 , y en otras reacciones, catalizadas por ácidos, del anhídrido Brigl con nucleófilos que transcurren con inversión de la configuración (23, 24).

Por otra parte, Lumieux y Huber (25) explican la tendencia del anhídrido de Brigl a dar glicósidos con unión alfa, con alcoholes voluminosos mediante un intermedio del tipo 2A, el cual es el responsable también, según Goldstein (13), de la formación de uniones alfa a partir de 1,6-anhidro- β D-glucopiranosas, en presencia de ácidos Lewis, y según Pictet (6), de las uniones alfa resultantes en las polimerizaciones catalizadas por ácidos, del levoglucosano. Sin embargo, hay también algunos autores que afirman que las aldohexopiranosas sólo polimerizan si es posible la conversión en sus 1,2-anhídridos, lo que implicaría no reactividad de la especie 2A (15, 18).

II. *Especies nucleofílicas.*

De todas las especies posibles que puedan actuar como nucleofílicas para dar dímeros y polímeros, podemos proponer como responsables de los resultados obtenidos en nuestros ensayos, los siguientes:

1. La especie 1C (conformación preferida a la 1B), conducirá a uniones glicosídicas 1-2 por ataque nucleofílico del oxígeno del puente 1,2-anhidro sobre una especie protonada (a, 2B ó 3), esquemas A-3 y A-4.

2. La especie 1A, por ataque nucleofílico del oxígeno del puente 1,6-anhidro, sobre una especie protonada, conducirá a uniones glicosídicas 1, 6 (esquemas A-3 y A4).

3. Por ser más reactiva la especie 1C que la 1A, se obtienen mayor proporción de uniones glicosídicas 1-2.

Estas propuestas podemos justificarlas de la siguiente manera:

1. En 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa, todos los grupos OH están en posición axial, y es sabido (26) que la reactividad como nucleófilos de los OH axiales es menor, comparada con la de los OH ecuatoriales. Sin embargo, en el caso del 1,6-anhidro- β -D-manopiranososa, como veremos después, a pesar de tener el OH del C-2 en posición ecuatorial, no se detectan uniones glicosídicas 1-2, lo que muestra la baja reactividad de este OH del C-2, aun en posición ecuatorial. Esto excluye el que las uniones glicosídicas 1-2, obtenidas como mayoritarias en nuestros ensayos, puedan deberse a la intervención de un OH en C-2 y mucho menos si es axial.

2. Las uniones glicosídicas 1-6 no pueden proceder tampoco de un OH en C-6, pues el 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa no lo contiene, y a partir de alguna de las otras especies que probablemente puedan estar presentes en las condiciones de reacción, se obtendrían proporciones análogas de uniones 1-4 y 1-6 a las obtenidas a partir de D-glucopiranososa, y de hecho no se detectan uniones 1-4.

3. Para la formación de uniones 1-6, a partir de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa, está admitido en los más diversos tipos de tratamientos, que es el oxígeno del puente anhidrido el que actúa como nucleófilo (12) (6, 11) siguiéndose un mecanismo análogo al postulado para la polimerización de los éteres cíclicos (27, 28, 29).

4. Está admitido también que el anhidrido de Brigl polimeriza fácilmente en presencia de ácidos minerales o Lewis, actuando el oxígeno del puente como nucleófilo (30, 31).

5. También se ha indicado la posibilidad de que el anhidrido de Brigl esté presente en los tratamientos ácidos del 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa y tome parte en sus reacciones. Así, Schuerch (6) afirma que la polimerización de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa, probablemente ocurra vía algún intermedio relacionado con el 1,2-anhidro-glucopiranososa, pues la apertura del anillo 1,6, permite una conformación más estable y, por tanto, esa transformación a un estado de menor energía asiste la polimerización.

6. Schuerch (14, 16) en sus trabajos sobre polimerización, catalizada por ácidos, de derivados de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa y 1,6-anhidro-

β -D-galactopiranososa, indica que la conversión de un anillo 1,6 relativamente poco reactivo en un 1,2-anhidro, facilita la reacción, constituyendo una especie indicadora del proceso, por ello cuando el OH del C-2 esté bloqueado, la polimerización no se produce.

Por nuestra parte, interpretamos estas afirmaciones como una evidencia del ataque nucleofílico del epóxido en estas reacciones, pues se exige la pérdida del protón del OH del C-2, que en caso de que esté sustituido, no es posible.

III. Especies resultantes de la sustitución nucleofílica.

Debido a que en los productos finales se identifican tanto dímeros y polímeros reductores como no reductores, proponemos para la evolución posterior de las especies $2A'$ y $2C'$ las siguientes consideraciones:

1. Los productos dímeros obtenidos con uniones glicosídicas 1-2, y carácter reductor (kojibiosa y soforosa) deben proceder del ataque nucleofílico de una molécula de agua sobre cualquiera de las especies en que puede interconvertirse $2C_R$ (esquema A-5), aunque por analogía con las especies protonadas monomeras deberá ocurrir preferentemente sobre las especies $2B'_R$.

2. Los productos dímeros con uniones glicosídicas 1-6 y carácter no reductor deberán tratarse de los 1,2-anhidridos de genciobiosa e isomaltosa, que procederían de la pérdida de un protón de la especie $2A_R$ (conformación preferida a la $2B_R$) (esquema A-6).

3. No se detectan disacáridos reductores con uniones 1-6 (genciobiosa e isomaltosa) probablemente debido a la alta reactividad de la especie $2B_R$ y las especies cargadas positivamente, con ella relacionada (esquema A-6), que conducirán preferentemente a polímeros.

4. Los productos dímeros con uniones glicosídicas distintas de la 1-6 y con carácter no reductor, deberán tratarse de los 1,6-anhidridos de kojibiosa y soforosa, que procederían de la pérdida de un protón de la especie $2A_R$ (esquema A-5).

5. Se detectan anhidro-1,2-disacáridos (en pequeña proporción y con el anhidrido de Brigl, lo que probablemente es debido a la menor reactividad de $2C_R$ frente a la de $2C$, ya que la especie $2C_R$ debe tener más dificultades para pasar a $2B_R$ que la que tiene $2C$ para pasar a $2B$, pues contiene un grupo muy voluminoso (otra unidad de monosacáridos) en posición ecuatorial.

Puesto que los esquemas propuestos para la evolución de las especies resultantes del primer ataque nucleofílico son idénticos, incluso en la reactividad asignada a cada especie, a los dados anteriormente para las

especies monómeras, la interpretación de estos resultados no requiere mayor justificación. No obstante, indicaremos que existen una serie de aportaciones de comportamientos análogos:

1. Schuerch (14) en un trabajo sobre polimerización de 1,6-anhidro- β -D-galactopiranososa, afirma que los intermedios de polimerización que en otros trabajos no especifican los autores, muy probablemente son dímeros 1,6, con un anillo reactivo 1-2 anhidro.

2. En trabajos sobre polimerización del anhídrido de Brigl catalizadas por ácidos de Lewis (30) y en otras polimerizaciones (13, 25) se identifican 1,2-anhídridos de disacáridos y oligosacáridos.

3. Para la obtención de 1,6-anhídridos de disacáridos y polímeros con uniones 1,2 y otras, a partir de levoglucosano, existen un gran número de aportaciones, identificándose dímeros, trímeros, tetrámeros, hexámeros, octámeros y hasta polímeros de 20 unidades (12, 6, 11, 16, 17, 18).

D-MANOSA

Algunas de las especies monómeras y posibles equilibrios implicados en estas reacciones son los expresados en el esquema 1B, análogos a los expresados para D-glucosa pero con diferencias significativas.

1. Sustratos susceptibles de ataque nucleolítico.

a) La especie 2C conduciría a uniones alfa.

b) Dicha especie 2C es mucho más reactiva que la correspondiente de D-glucosa, pues no puede estabilizarse con la especie 2A más que a través de las especies 3 ó 2A; en el caso de que se admita implicado en el proceso un α -(1-4)-anhídrido, y en ningún caso podría estabilizarse con el hidróxilo del C-3.

c) Análogamente, la especie 2A es más reactiva que la correspondiente a D-glucosa, pues tampoco puede estabilizarse más que con las especies 3 ó 2A.

d) Las uniones beta que puedan formarse en la reacción, tendrían que hacerlo a expensas de las especies 3 o bien de las 2A', pero nunca a partir de otras especies del tipo 2.

2. Especies nucleofílicas.

a) Los nucleófilos pueden ser los hidróxilos libres del monosacárido de partida (especies 4) o cualquiera de las especies que los contengan, pero no de forma exclusiva, pues en este caso se obtendrían relaciones 1-4/1-6 análogas a las obtenidas en ClH O, 1N, y, sin embargo, los valores de éstas son mayores.

b) En varios trabajos anteriores (12, 32) se ha propuesto que el hidróxilo axial del C-4, en las especies 1A actúe como nucleófilo, aunque

esta explicación parece menos probable por implicar competencia con los ecuatoriales de las especies 4.

c) El oxígeno del puente anhídrido en la especie 1A probablemente intervenga también como nucleófilo, originando uniones 1-6 de manera análoga al caso de D-glucosa.

d) Como ya hemos indicado anteriormente podemos admitir que esté implicado en el proceso un α -(1-4)-anhídrido (especie 1A) que sería el responsable de las uniones 1-4.

e) Las especies 1B y 1C no deberán estar presentes al menos en proporción significativa, en el medio de reacción, por las siguientes razones: no detectamos uniones glicosídicas 1-2, y la especie 2C, que no puede estabilizarse con hidróxilos vecinales ni del C-6 es muy reactiva, y, por tanto, reaccionará casi simultáneamente a su formación.

f) Si los sustratos del tipo 2 son más reactivos que los correspondientes en D-glucosa, sus respectivas especies sin protonar, 1, será menos reactivas que sus análogas en D-glucosa.

Todas las especies propuestas en el mecanismo de reacción a excepción de las A', son análogas a las propuestas para D-glucosa, y entonces ya fueron justificadas por lo que no volveremos a hacerlo en este caso.

En lo que se refiere a la especie 1-4-anhídrido y su correspondiente protonado, se han descrito anteriormente empleándose en síntesis de polisacáridos catalizados por ácidos (10). Así, pues, podemos admitir que estos compuestos se encuentren como intermedios en el proceso de oligomerización.

D-GALACTOSA.

En el esquema 2B proponemos las posibles especies monomeras y los posibles equilibrios que están implicados en esta reacción, apreciablemente distintos a los propuestos para D-glucosa (1) y D-manosa, toda vez que en este proceso es el 1,6-anhidro- β -D-galactofuranosa el producto origen de la polimerización.

Se observa en esta reacción rendimiento muy bajo en cuanto a síntesis de disacáridos, lo que está motivado precisamente por el predeiminio de la forma furanosa, muy poco reactiva, debido a que su protonación es menos importante, puesto que las especies protonadas no pueden estabilizarse, porque no es posible la asistencia del hidróxilo vecino del C-2, pues éste no está en la conformación adecuada, ya que la forma furanosa es imposible la planaridad, además la asistencia de otros hidróxilos de la molécula tampoco es posible, por no poseer la conformación necesaria.

1. Sustratos susceptibles de ataque nucleofílico.

a) La especie 2A conduciría a uniones con configuración beta, si bien su escasa reactividad provocará que este tipo de configuración sea minoritario.

b) La especie 2C originada por interconversión de la especie 1A en su forma 1,4-anhidro- α -D-galactopiranososa y posterior protonación provocará la formación de uniones alfa, proceso mucho más favorecido que el anterior.

De hecho comprobamos que, al producirse la hidrólisis el porcentaje de uniones alfa detectado (14, 14 %) es muy superior al de uniones beta (9, 33 %). Ambos tipos deben estar formados antes de la hidrólisis, pues las condiciones en que transcurre ésta son tan débiles que, como ya explicamos en el caso de D-glucosa, es imposible que se formen entonces. Además, este hecho también justifica la disminución de los picos 5-11, en cantidad casi equivalente al aumento de los correspondientes disacáridos, α -(1-4) y α -(1-6).

c) La interconversión propuesta para la forma furanosa y su intervención en procesos de polimerización, se ha puesto de manifiesto en trabajos anteriores.

2. Especies nucleofílicas.

a) Si bien todas las especies 1 pueden actuar como nucleofílicas, es presumible que, puesto que la especie 2A es muy poco reactiva, sea la 1A la que reaccionará con mayor facilidad.

b) También podrán actuar como nucleófilos en estas especies bien los oxígenos de los anillos o los de hidróxilos. Aunque en este caso deben ser los oxígenos de los anillos los que provoquen el ataque nucleofílico y se obtendrán disacáridos y preferentemente anhidro-disacáridos.

L-RHAMNOSA.

La L-rhamnosa (6-deoxi-L-manosa) presentará unos equilibrios y especies reactivas totalmente análogas a la D-manosa, por la similitud existente entre sus estructuras (esquema 3B). La única diferencia es que en este caso no aparecerán las estructuras en las que se forme un puente anhidro-1,6, totalmente imposibles en L-rhamnosa.

1. Especies electrofílicas.

a) Las especies 2B y 2C, presentes en estos equilibrios, son mucho más inestables que las análogas a las de D-manosa y, por tanto, mucho más reactivas, pues en este caso no existe la posibilidad, como en D-manosa, de que puedan estabilizarse mediante un equilibrio con el 1,6-anhidrido.

Así pues, estas especies reaccionarán nada más formarse y darán rápidamente y en gran proporción los disacáridos.

b) La mayor reactividad de las especies 2C provocaría la aparición de gran cantidad de disacáridos con configuración alfa, lo cual está totalmente acorde con los resultados experimentales (61, 6 %).

c) Aunque las configuraciones beta formadas en la reacción podrán proceder de las especies 3, que darán mezclas de alfa y beta, deberán hacerlo a partir de las 2A', admitiendo que en el proceso interviene un α -1,4-anhidrido, de igual forma que en el caso de D-manosa.

2. Especies nucleofílicas.

a) Las especies reactivas en este caso deberán ser especies 1.

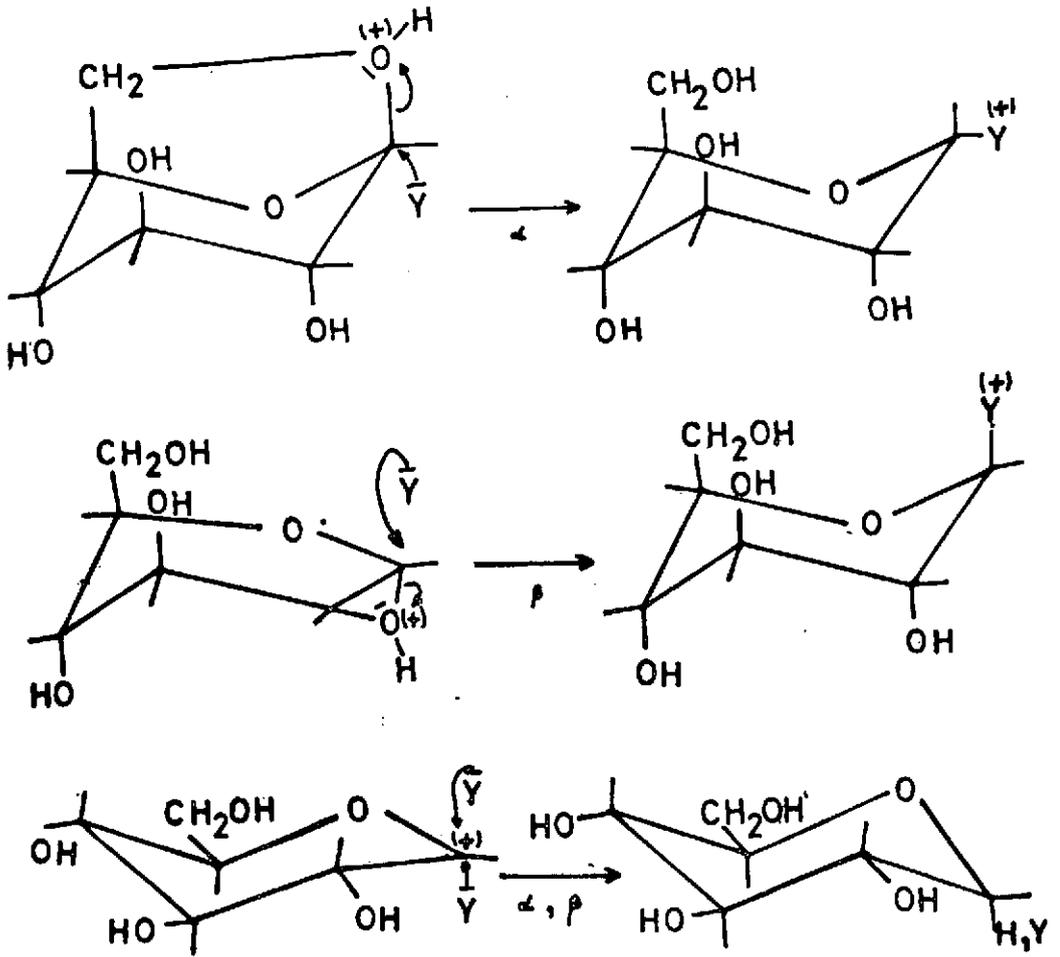
a.1) Las 1B y 1C provocarán uniones 1-2, y al encontrarse presentes en pequeña cantidad debida a la gran reactividad de sus correspondientes protonados, la proporción de uniones 1-2 será pequeña, lo cual está totalmente de acuerdo con los resultados experimentales.

a.2) Las especies 1A' serán las responsables de la formación de uniones 1-4, en cantidad muy apreciable debido a que ésta será la especie nucleofílica más reactiva.

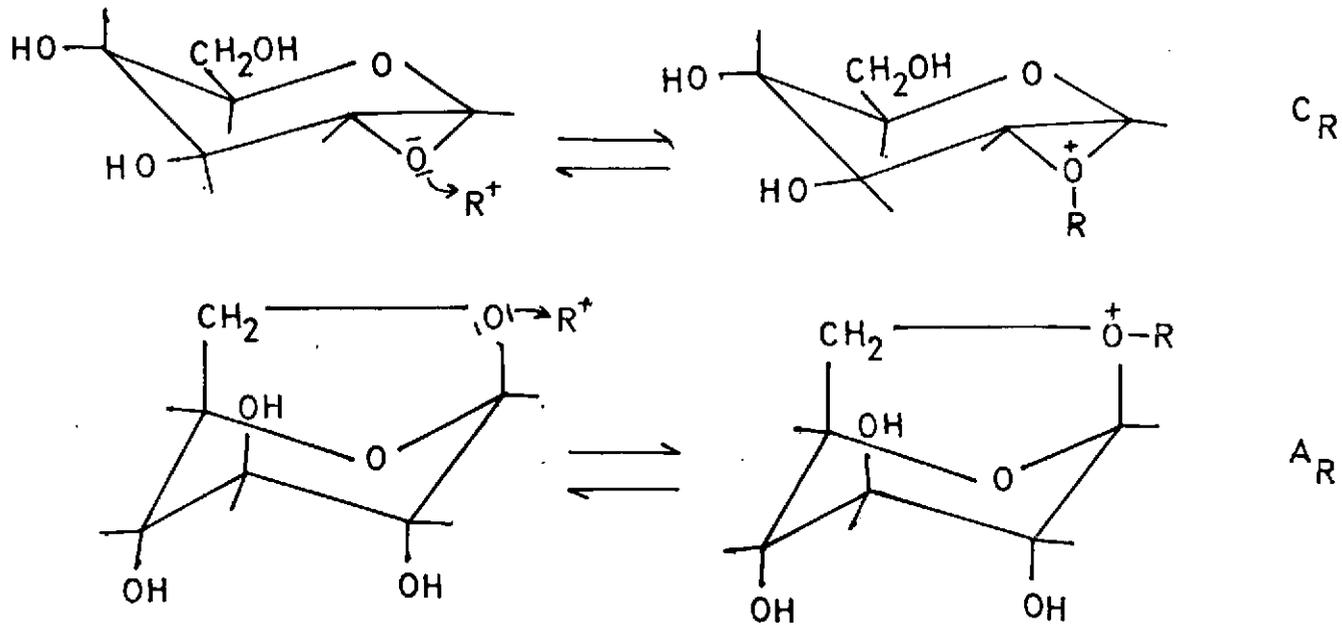
BIBLIOGRAFIA

- (1) SOLER MARTÍNEZ, A.; GARCÍA RUIZ, P. A., y MARTÍNEZ SÁNCHEZ, M. C., *An. Quím.*, 72, 957 (1976).
- (2) SOLER MARTÍNEZ, A.; GARCÍA RUIZ, P. A., y TÁRRAGA TOMÁS, A., *An. Quím.*, 74, 1097 (1978).
- (3) SOLER MARTÍNEZ, A.; GARCÍA RUIZ, P. A., y MARTÍNEZ SÁNCHEZ, M. C., *An. Quím.*, 72, 961 (1976).
- (4) GARCÍA RUIZ, P. A.; TÁRRAGA TOMÁS, A., y SOLER MARTÍNEZ, A., *An. Quím.*, 78, 415 (1982).
- (5) A. PICET y SRASIB, J., *Helv. Chim. Acta*, 5, 376 (1922).
- (6) CARBALHO, S.; PRINS, W., y SCHUERCH, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4054 (1959).
- (7) NICOSKEY, C. M., y COLEMAN, G. H., *J. Org. Chem.*, 10, 184 (1945).
- (8) BARDOLPH, M. P., y COLEMAN, G. H., *J. Org. Chem.*, 15, 156 (1950).
- (9) DYBERMAN, A., y LINDBERG, B., *Acta Chem. Scand.*, 4, 378 (1958).
- (10) LEMIEUX, R. U.; BRICE, C., *Can. J. Chem.*, 30, 295 (1952).
- (11) WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A.; EARD, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4623 (1959).
- (12) WILLIAMS, N. R., *Adv. Carbohydr. Chem.*, 25, 120 (1970).
- (13) LEMIEUX, R. U., *Methods in Carbohydr. Chem.*, 6 (1971).
- (14) BHATTACHARAYA, A.; SCHUERCH, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 2101 (1961).
- (15) EINSTEIN, S.; GRUNNWARD, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 828 (1948).
- (16) MIAN, A. J., E. J. QUINN, SCHUERCH, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 27 (1895).
- (17) EOLFROM, M. L.; THOMPSON, A.; WARD, P. B.; HORTON, D.; MCORE, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 4617 (1961).
- (18) ABE, H.; PRINS, W.; *Makromol. Chem.*, 42, 216 (1961).
- (19) GOLDSTEIN, J. J., y JULLAR, T. L., *Adv. Carbohydr. Chem.*, 21, 478-491 (1966).
- (20) BARDOPH, M. P., y COLEMAN, G. H., *J. Org. Chem.*, 15, 169 (1950).
- (21) EILLIAMS, N. R., *Adv. Carbohydr. Chem.*, 25, 163-67 (1970).
- (22) KARAWASA, I., R. ONISHI, *Chem. Abstracts*, 54, 315 (1960).
- (23) JARDEGGER, E.; PASCUAL TERESA, J., *Helv. Chim. Acta*, 31, 281 (1948).
- (24) STEVENS, C. L., y HARMON, R. E., *Carbohydr. Res.*, 11, 99 (1969).
- (25) LEMIEUX, R. U., y G. HUBER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4117 (1956).
- (26) HOUGH, L., y RICHARDSON, A. C., *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, I, part. F, cap. 23, Elsevier Publishing Company (1967).
- (27) KORSHAK, V. V.; GOLOVA, O. P.; SERGEEV, V. A.; MERLINS, N. M., y SCHNEER, R., *Chem. Abstracts*, 56, 83 (1962).
- (28) RUCKEL, E. R.; SCHUBERCH, C., *J. Org. Chem.*, 31, 2233 (1966).
- (29) FURUKAWA, J., y SAEGUSA, T., *Polimerización de aldehídos y óxidos*, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1963, caps. III-V.
- (30) ZACHOVAL, J., y SCHUERCH, C., *J. Polym. Sci.*, 28, 187 (1969).
- (31) WUINN, E.; NEVIN, R. S.; SCHUERCH, C.; SARKANENE, K., «Abstracts Papers», *Am. Chem. Soc.*, 138, 4D (1960).
- (32) THOMPSON, A., y WOLFROM, M. L., *J. A. Chem. Soc.*, 80, 6618 (1958).

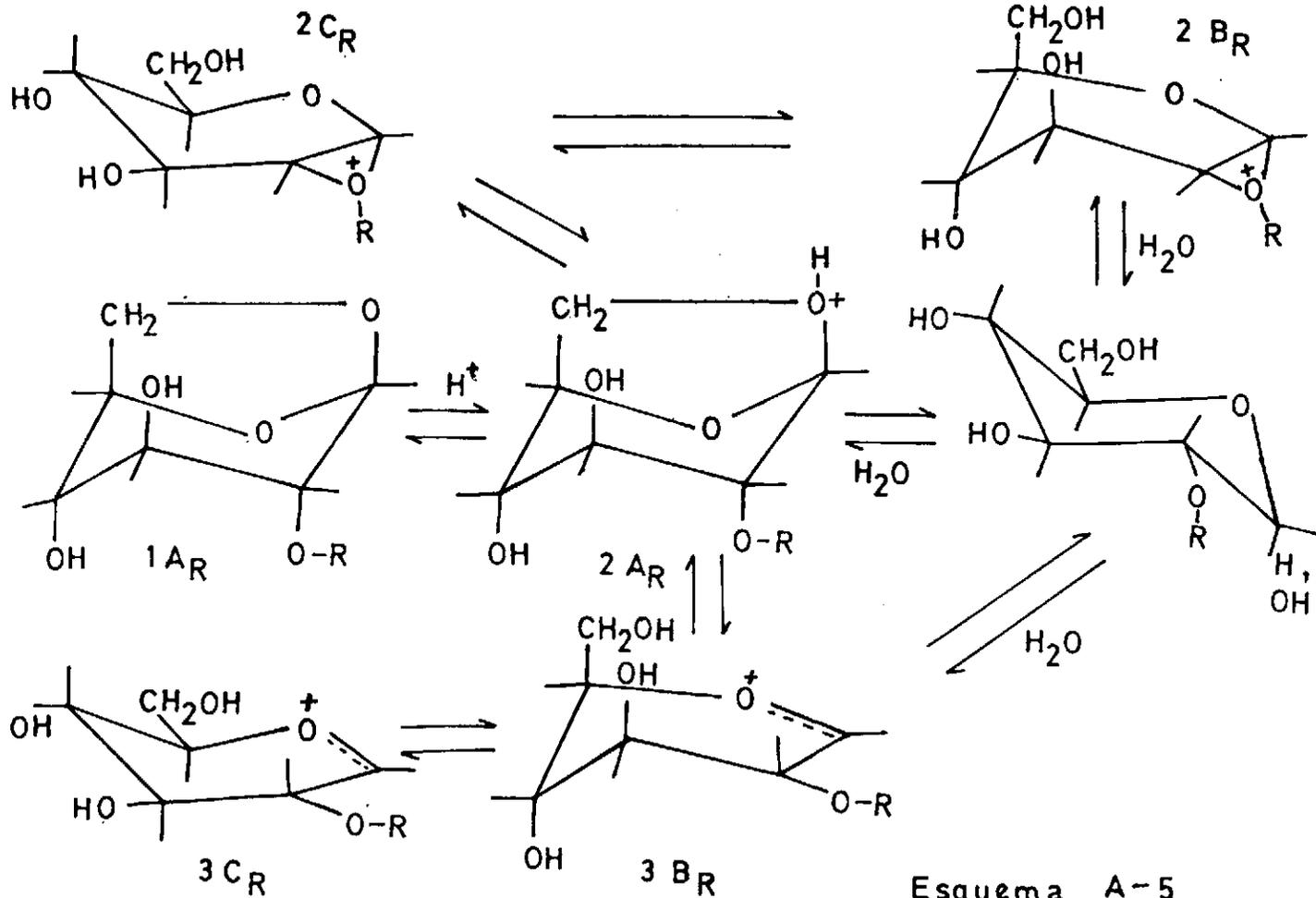




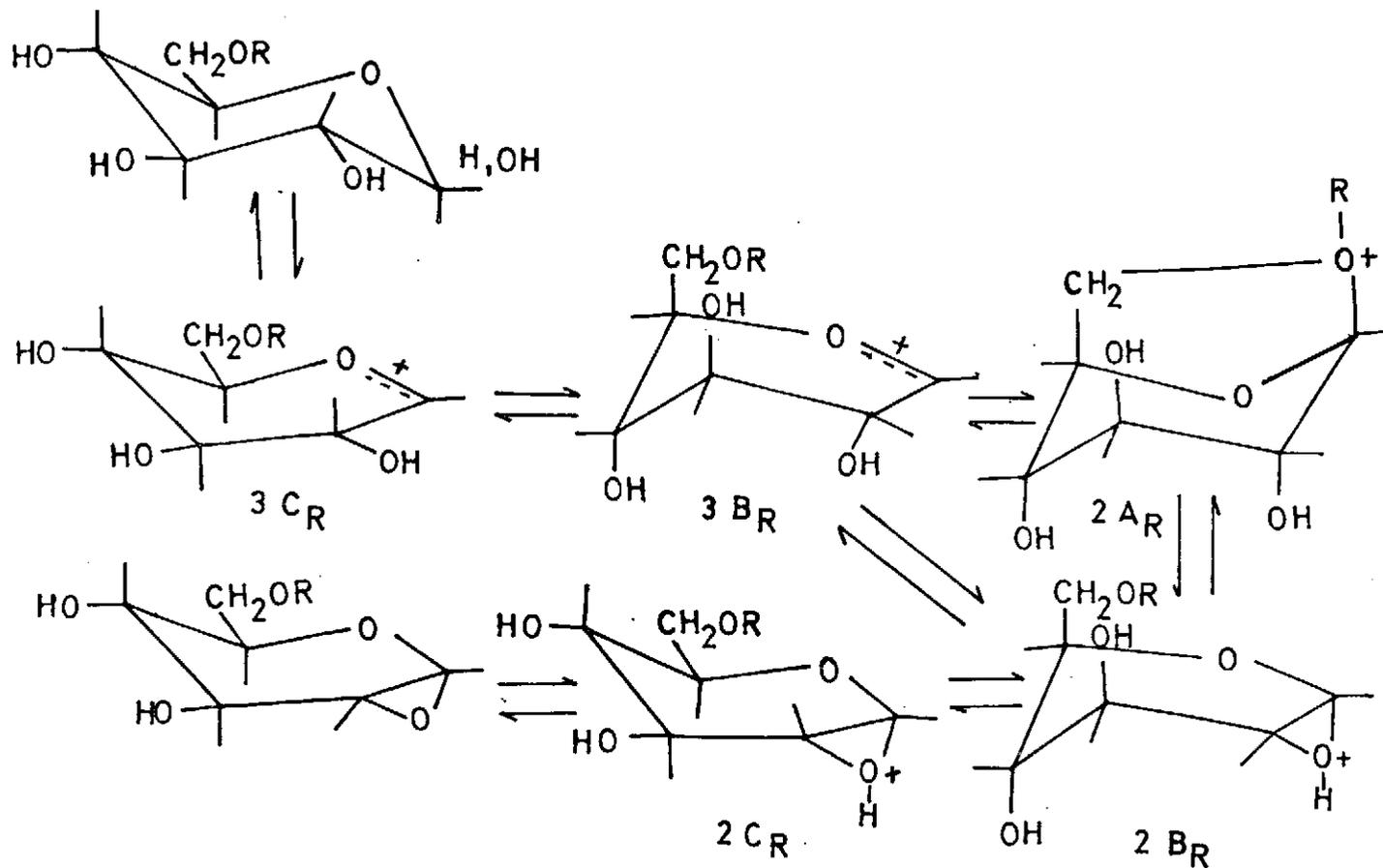
Esquema A-2



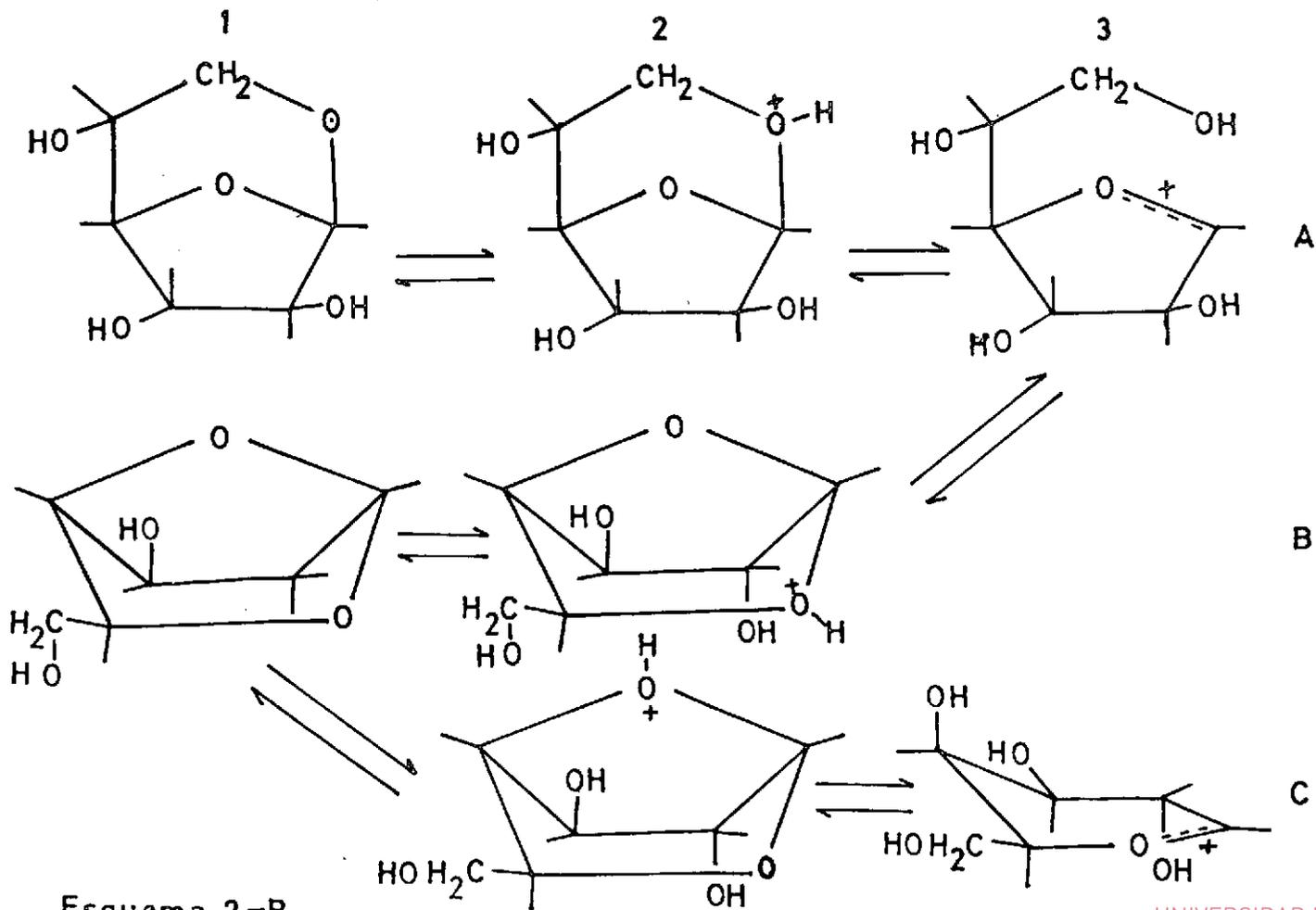
Esquema A-4



Esquema A-5



Esquema A-6



Esquema 2-B

