

Zum Unterschied von Azirinderivaten der Phosphorsäure, die sich nur für intravenöse oder intramuskuläre Injektionen eignen, kann das neue Präparat subcutan eingeführt werden.

Dinaphthimin hat sich bei Ratten und Mäusen als sehr wirkungsvolles Mittel gegen Leukämie erwiesen. Wenn 15 mg des Präparates/kg Körpergewicht sechs oder sogar elf Tage nach Erzeugung der Krankheit subcutan injiziert wurden, waren alle untersuchten

Tiere nach 10–15 Injektionen geheilt, während Kontrolltiere nur 13–18 Tage überlebten. Am Ende der Behandlung waren im Blut der Versuchstiere fast keine Leukoblasten mehr erkennbar; krankhafte Veränderungen in anderen Organen waren ebenfalls verschwunden. Dabei konnten wir keine schädliche Wirkung von Dinaphthimin auf andere Organe beobachten.

Eingegangen am 8. April 1969 [A 696]

[106] G. I. Derkatsch u. A. A. Kissilenko, *Ž. obšč. Chim.* 34, 3060 (1964).

[107] L. I. Samaraj, O. I. Kolodjaznyj u. G. I. Derkatsch, im Druck.

[108] W. A. Schokol, W. F. Gamaleja u. G. I. Derkatsch, *Ž. obšč. Chim.*, im Druck.

[109] E. C. Britton u. E. M. Blair, US-Pat. 2874178 (1959).

[110] W. I. Schewtschenko, A. S. Stepanek u. A. W. Kirsanow, *Ž. obšč. Chim.* 32, 2595 (1962).

[111] G. I. Derkatsch u. E. I. Slussarenko, *Ž. obšč. Chim.*, im Druck.

[112] L. I. Kuzenko, A. D. Kissiljow u. S. N. Danilow, *Ž. prikl. Chim.* 2308 (1967).

[113] W. A. Schokol, W. W. Doroschenko, N. K. Michajlutschenko, L. Ju. Moljawko u. G. I. Derkatsch, *Ž. obšč. Chim.*, im Druck.

[114] M. W. Kolotilo, A. G. Matjuscha u. G. I. Derkatsch, *Ž. obšč. Chim.*, im Druck.

[115] L. I. Samaraj, O. I. Kolodjaznyj u. G. I. Derkatsch, *Ž. obšč. Chim.*, im Druck.

Synthesen seltener Zucker

Von J. S. Brimacombe[*]

Sekundäre Hydroxygruppen geeignet geschützter Zucker lassen sich mit Oxidationsmitteln wie Dimethylsulfoxid-Carbodiimid (Pfitzner-Moffatt-Reagens), Dimethylsulfoxid-Säureanhydrid-Gemischen oder Rutheniumtetroxid zur Carbonylstufe oxidieren. Die entstehenden Ketone sind wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung von Amino- und Desoxyzuckern und auch von verzweigten und anderen seltenen Zuckern, wie an einigen repräsentativen Synthesen gezeigt werden soll.

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden zahlreiche seltene Zucker in der Natur gefunden, die den Zuckerchemiker vor neue synthetische und analytische Probleme stellen. Von potentiell Wert für Synthesen von Desoxy- und Amino- und Zuckern mit verzweigter Kohlenstoffkette und anderen seltenen Zuckern sind die Osulosen, die meistens „Keto-“ oder „Oxozucker“ genannt werden. Die wichtigsten Vertreter dieser Substanzklasse mit glykosidierter oder ketalisierter Aldehydgruppe werden üblicherweise durch direkte Oxidation einer sekundären Hydroxygruppe eines im übrigen geschützten Zuckers erhalten^[1–4].

Hemmend wirkten sich bei früheren Synthesen die niedrigen Ausbeuten der bei der Oxidation entstehen-

den Ketozucker aus^[1,2]. Diese Situation änderte sich grundlegend, als man neue Methoden fand, mit denen „isolierte“ Hydroxygruppen geeigneter Zuckerderivate in hohen Ausbeuten zu Ketozuckern oxidiert werden können.

2. Oxidation

2.1. Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Carbodiimid

Bei Versuchen, Thymidin-5'-phosphat (1) mit Dicyclohexylcarbodiimid in Dimethylsulfoxid zu polymerisieren, beobachteten Pfitzner und Moffatt^[5] eine Spaltung der N-Glykosid- und der Phosphatesterbindung. Behandelt man Thymidin^[6] mit Dicyclohexylcarbodiimid und Dimethylsulfoxid in Gegenwart wasserfreier Phosphorsäure oder, weniger wirkungsvoll, mit Trifluoressigsäure, so wird ebenfalls die Base abgespalten. Andere Nucleotide mit unsubstituierter Hydroxygruppe an C-3' verhalten sich ähnlich. Aus 3'-O-Acetylthymidin (3) entsteht jedoch eine Carbonylverbindung, für die die Struktur eines 5'-Aldehyds

[5] K. E. Pfitzner u. J. G. Moffatt, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3027 (1963); 87, 5661 (1965).

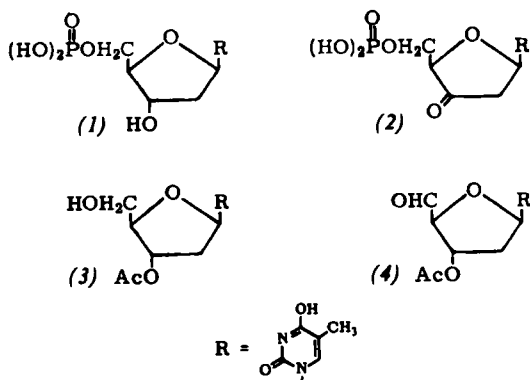
[*] Dr. J. S. Brimacombe
Department of Chemistry, University of Birmingham
P. O. Box 363
Edgbaston, Birmingham 15 (England)

[1] K. Heyns u. H. Paulsen, *Advances Carbohydrate Chem.* 17, 169 (1962).

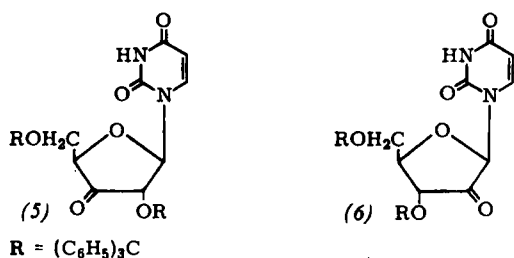
[2] O. Theander, *Advances Carbohydrate Chem.* 17, 223 (1962).

[3] W. G. Overend, *Chem. and Ind.* 1963, 342.

[4] J. S. Brimacombe, *Chem. in Britain* 1966, 99.

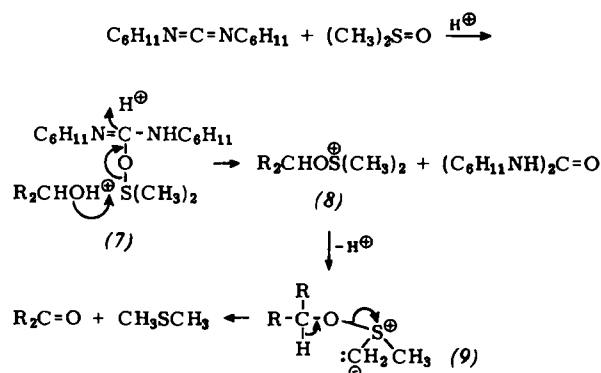


(4) vorgeschlagen wurde. Die Spaltung von Thymidin und Thymidin-5'-phosphat wurde als Oxidation der 3'-Hydroxyverbindung zum Keton, z. B. (2), und anschließende β -Eliminierung der Base bzw. der 5'-Phosphatgruppe gedeutet. Die Isolierung^[6] der Ketone (5) und (6) nach der Oxidation von 2',5'- bzw. 3',5'-Di-*O*-trityl-uridin mit Dimethylsulfoxid-Carbodiimid stützt diese Annahme. Das Pfitzner-Moffatt-Reagens



erwies sich als wirksames Oxidationsmittel für Steroid- und Alkaloidalkohole^[7]. Für Anwendungen in der Zuckerchemie ist es wichtig, daß die Oxidation bei Zimmertemperatur und in neutraler Lösung ausgeführt werden kann (z. B. mit Pyridiniumtrifluoracetat als Protonenquelle). Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß primäre Alkohole ausschließlich zu Aldehyden oxidiert werden.

Nach Isotopenversuchen^[8] bildet sich bei der Oxidation zuerst das Sulfoxid-Carbodiimid-Addukt (7). Angriff eines Alkoholmoleküls führt zum Alkoxysulfoniumion (8), das ein Proton abspaltet. Das entstehende Ylid (9) bildet in einer Einstufenreaktion die Carbonylverbindung und Dimethylsulfid.



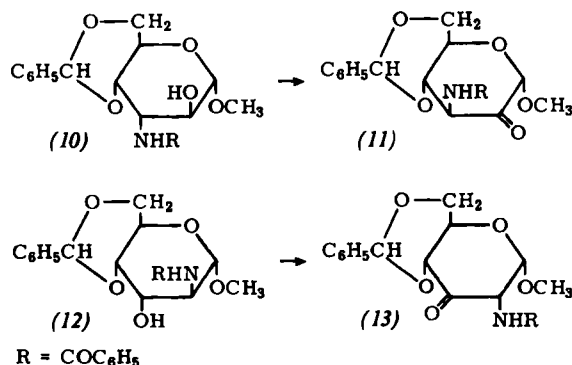
[6] A. F. Cook u. J. G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 89, 2697 (1967).

[7] K. E. Pfitzner u. J. G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 87, 5670 (1965).

[8] A. H. Fenselau u. J. G. Moffatt, J. Amer. chem. Soc. 88, 1762 (1966).

Dyer, McGonigal und Rice^[9] führten das Pfitzner-Moffatt-Reagens in die Zuckerchemie ein; sie oxidierten 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- β -L-arabinofuranose (50) zu 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- β -L-threo-pentofuranos-3-ulose (51) als Zwischenstufe bei der Darstellung von L-Streptose (53) (s. Abschnitt 3.6).

Baker und Buss^[10] oxidierten die „isolierten“ Hydroxygruppen von 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden-3-*O*-methylsulfonyl-D-mannit, von α -Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-*O*-*p*-tolylsulfonyl-D-glucopyranosid, von α -Methyl-3-benzamido-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy-D-glucopyranosid und von α -Methyl-2-benzamido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-glucopyranosid. Bei der Oxidation^[10] von α -Methyl-3-benzamido-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy-D-altropyranosid (10) entsteht jedoch das Keton (11), während man aus dem isomeren Altrosid (12) das Keton (13) erhält. Neben der Oxidation hat also eine Epimerisierung der Benzamidgruppe in die stabilere äquatoriale Position stattgefunden, vermutlich über eine säurekatalysierte Enolisierung^[11].



Andere Zuckeralkohole wie 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucufuranose (14), α -Methyl-3,5-*O*-isopropyliden-D-xylofuranosid und β -Methyl-3,4-*O*-isopropyliden-L-arabinopyranosid ließen sich nicht oxidieren^[10]; die Pfitzner-Moffatt-Reaktion hängt demnach von den sterischen Gegebenheiten ab. In einem Fall wurde eine primäre Hydroxygruppe eines Zuckerderivates oxidiert: 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galaktopyranose konnte in 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-aldehyd- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose umgewandelt werden^[12], die zur Kettenverlängerung von mit Lincomycin verwandten Zuckern benötigt wurde.

2.2. Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Säureanhydrid

Wie Albright und Goldman^[13] fanden, werden sterisch gehinderte Alkaloid- und Steroidalkohole von Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Säureanhydriden wie Acetanhydrid, Benzoesäureanhydrid oder Phosphorpentoxid glatt oxidiert. Man stellt sich vor^[13], daß auch diese Oxidation ähnlich wie bei der Pfitzner-Moffatt-Reaktion^[8] über ein Alkoxysulfoniumion (18) verläuft; dafür spricht auch die Isolierung von Methylthiomethyläthern (17). Diese Produkte können in einer Konkurrenzreaktion aus der intermediär gebildeten Acyloxysulfoniumverbindung (16) entstehen.

[9] J. R. Dyer, W. E. McGonigal u. K. C. Rice, J. Amer. chem. Soc. 87, 654 (1965).

[10] B. R. Baker u. D. H. Buss, J. org. Chemistry 30, 2304, 2308 (1965).

[11] Y. Ali u. A. C. Richardson, Carbohydrate Res. 5, 441 (1967).

[12] D. Horton, J. B. Hughes u. J. M. J. Tronchet, Chem. Commun. 1965, 481.

[13] J. D. Albright u. L. Goldman, J. Amer. chem. Soc. 87, 4214 (1965).

Tabelle 1. Beispiele für Ketozucker und Lactone, die durch Oxidation bereitet wurden.

Ketozucker	Ausb. (%)	Fp (°C)	[α] _D (°) [a]	Oxid.- Meth. [b]	Lit.
1,6-Anhydro-2,3- <i>O</i> -isopropyliden-β- <i>D</i> -lyxo-hexopyranos-4-ulose (35)	77 85–92 [c]	82.5–83	–76±1	A B	[15] [15, 35]
1,6-Anhydro-3,4- <i>O</i> -isopropyliden-β- <i>D</i> -lyxo-hexopyranos-2-ulose (32)	90 85 [c] 76 [c]	92–93 96–97	–89±1 –110±1	A B B	[16] [16] [35]
5- <i>O</i> -Benzoyl-1,3,4-tri- <i>O</i> -benzyl-keto- <i>D</i> -threo-pentulose	84		–38.8±0.5	A	[17]
2,3,5-Tri- <i>O</i> -benzyl- <i>D</i> -arabino-1,4-lacton	95	67	+6.8	A	[17]
5- <i>O</i> -Benzoyl-1,2- <i>O</i> -isopropyliden-α- <i>D</i> -erythro-pentofuranos-3-ulose	31	97–98.5		A	[18]
1,3,4-Tri- <i>O</i> -benzyl-5- <i>O</i> -triphenylmethyl-keto- <i>D</i> -threo-pentulose	86		–26.2	A	[17]
1,3,4,5-Tetra- <i>O</i> -benzyl-6- <i>O</i> -triphenylmethyl-keto- <i>L</i> -sorbose	79		–4.2±0.4	A	[17]
1,2,4,5-Di- <i>O</i> -cyclohexyliden-β- <i>D</i> -erythro-2,3-hexodiulo-2,6-pyranose (38)	65	152–153	–90	A	[19]
1,2,5,6-Di- <i>O</i> -cyclohexyliden-α- <i>D</i> -ribo-hexofuranos-3-ulose (19)	50	65–67	+119.2	A	[19]
2,3,5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden- <i>D</i> -mannono-1,4-lacton	96	126	+50±2	A	[15]
1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-5- <i>O</i> -(di- <i>O</i> -phenylphosphono)-α- <i>D</i> -erythro-pentofuranos-3-ulose	35	75–78	+44.5	C	[21]
1,2,4,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden-β- <i>D</i> -erythro-2,3-hexodiulo-2,6-pyranose (37)	53 70	101.5–102.5 101–102	–126.4 –100.4 [d]	A A	[19] [20]
1,2,5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden-α- <i>D</i> -ribo-hexofuranos-3-ulose (15)	65 55–60 85–90 [c]	118–119 [e]	+110 [e]	C A B	[21] [22] [32, 33]
1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-5- <i>O</i> -tosyl-α- <i>D</i> -erythro-pentofuranos-3-ulose	31	105–106 [f]	+70.5 [f]	C	[21]
1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-α- <i>D</i> -xylo-hexofuranurono-6,3-lacton-5-ulose	47	146–148	+88 [g]	C	[21]
α-Methyl-2-acetamido-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2-desoxy- <i>D</i> -ribo-hexopyranosid-3-ulose	58–71	222	+128 [h]	C	[21]
α-Methyl-2-azido-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2-desoxy- <i>D</i> -ribo-hexopyranosid-3-ulose	64	153–155	+550	A	[11]
α-Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2- <i>O</i> -tosyl- <i>D</i> -ribo-hexopyranosid-3-ulose (22)	82–92 49	162–164	+44.6	C A	[21, 22] [22]
α-Methyl- <i>D</i> -erythro-pentopyranosid-3-ulose [i]	50–60	80–82	+191 [j]	A	[23, 24]
β-Methyl- <i>D</i> -erythro-pentopyranosid-3-ulose [i]	70–80	85–88	–77 [j]	A	[23, 24]
α-Methyl- <i>D</i> -ribo-hexopyranosid-3-ulose [k]	6	91–92	+155 [l]	A	[24]
6- <i>O</i> -Benzoyl-1,2,4,5-di- <i>O</i> -isopropyliden-keto-DL-xylo-hex-3-ulose	100 [c]	67.5–68.5 [36]		B	[33]
6-Desoxy-1,3,2,5-di- <i>O</i> -methylen-keto- <i>L</i> -lyxo-hex-4-ulose	100 [c]	151–152 [37]	+3.3 [37]	B	[33]
1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-α- <i>L</i> -glycero-tetrafuranos-3-ulose	70–75 [c]			B	[33]
α-Methyl-3,4,6-tri- <i>O</i> -benzyl- <i>D</i> -arabino-hexopyranosid-2-ulose	50 [c]	150–151	+52.7	B	[32]
α-Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2-desoxy- <i>D</i> -erythro-hexopyranosid-3-ulose	35 [c]	171–172	+159 [m]	B	[32]
α-Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2-desoxy- <i>D</i> -threo-hexopyranosid-3-ulose	47 [c]	132–133	+150	B	[32]
α-Methyl-6-desoxy-2,3- <i>O</i> -isopropyliden- <i>L</i> -lyxo-hexopyranosid-4-ulose	100 [c]	Kp = 78–80 °C/ 0.45 Torr	–107 [n]	B	[33]
α-Methyl-6-desoxy-3,4- <i>O</i> -isopropyliden- <i>L</i> -lyxo-hexopyranosid-2-ulose	45 [c]	73–74	–111 [39]	B	[32]
β-Methyl-3,4- <i>O</i> -isopropyliden- <i>L</i> -erythro-pentopyranosid-2-ulose	40 [c] 80 [c, o]	97–98	+166 [p]	B B	[32] [33]

[a] Gewöhnlich in 1- bis 2-proz. Chloroformlösung gemessen. [b] A: Acetanhydrid in Dimethylsulfoxid; B: Rutheniumtetroxid; C: Phosphor-pentoxid in Dimethylsulfoxid. [c] Maximalausbeuten. [d] In Aceton. [e] Daten für das kristalline Hydrat. [f] Daten für das Methanol-Addukt. [g] In Dimethylsulfoxid. [h] In Dimethylformamid. [i] Durch Oxidation der Methyl-*D*-xylosid-2,4-phenylborsäureester erhalten. [j] [α]_{Hg} in Wasser. [k] Durch Oxidation von α-Methyl-*D*-glucopyranosid erhalten. [l] In Wasser. [m] In Essigester nach [38]. [n] In Äthanol nach [39]. [o] Daten des *D*-Enantiomeren. [p] In Äthanol nach [40].

Unabhängig voneinander berichteten *Onodera*, *Hirano* und *Kashimura*^[14] über die Oxidation partiell geschützter Zucker mit Dimethylsulfoxid und Phosphorpentoxid. Solche Oxidationen verlaufen bei Zimmertemperatur in guten Ausbeuten; die Reagentien sind billig.

[14] *K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965).

[15] *D. Horton u. J. S. Jewell*, Carbohydrate Res. 2, 251 (1966).

[16] *D. Horton u. J. S. Jewell*, Carbohydrate Res. 5, 149 (1967).

[17] *Y. Rabinsohn u. H. G. Fletcher*, J. org. Chemistry 32, 3452 (1967).

[18] *G. L. Tong, W. W. Lee u. L. Goodman*, J. org. Chemistry 32, 1984 (1967).

[19] *K. James, A. R. Tatchell u. P. K. Ray*, J. chem. Soc. (London) (C) 1967, 2681.

[20] *E. J. McDonald*, Carbohydrate Res. 5, 106 (1967).

[21] *K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura*, Carbohydrate Res. 6, 276 (1968).

[22] *J. S. Brimacombe, J. G. H. Bryan, A. Husain, M. Stacey u. M. S. Tolley*, Carbohydrate Res. 3, 318 (1967).

[23] *B. Lindberg u. K. N. Slessor*, Carbohydrate Res. 1, 492 (1966).

[24] *B. Lindberg u. K. N. Slessor*, Acta chem. scand. 21, 910 (1967).

[25] *W. Sowa u. G. H. S. Thomas*, Canad. J. Chem. 44, 836 (1966).

[26] *K. Heyns*, Stärke 1963, 432.

Besonders geeignet für die Zuckerchemie ist die Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid. Überschüssiges Reagens und Nebenprodukte können durch

[27] *R. J. Ferrier*, J. chem. Soc. (London) 1961, 2325; *R. J. Ferrier, D. Prasad, A. Rudowski u. I. Sangster*, ibid. 1964, 3330.

[28] *J. L. Godman u. D. Horton*, Carbohydrate Res. 6, 229 (1968).

[29] *W. W. Epstein u. F. W. Sweat*, Chem. Reviews 67, 247 (1967); *N. Kharasch u. B. S. Thyagarajan*, Quart. Rep. Sulfur Chem. 1, 16 (1966).

[30] *C. Djerassi u. R. R. Engle*, J. Amer. chem. Soc. 75, 3838 (1953); *L. M. Berkowitz u. P. N. Rylander*, ibid. 80, 6682 (1958).

[31] *P. J. Beynon, P. M. Collins u. W. G. Overend*, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 342.

[32] *P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges u. W. G. Overend*, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 1131.

[33] *V. M. Parikh u. J. K. N. Jones*, Canad. J. Chem. 43, 3452 (1965).

[34] *P. J. Beynon, P. M. Collins, D. Gardiner u. W. G. Overend*, Carbohydrate Res. 6, 431 (1968).

[35] *K. Heyns, J. Weyer u. H. Paulsen*, Chem. Ber. 100, 2317 (1967).

[36] *G. U. Yuen u. J. M. Sugihara*, J. org. Chemistry 26, 1598 (1961).

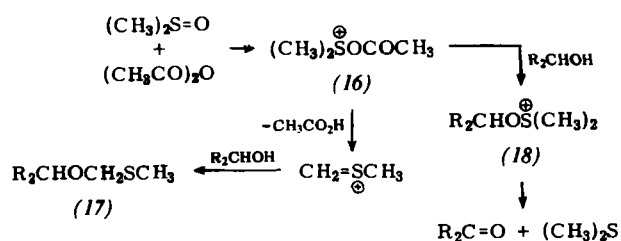
[37] *J. W. Bird u. J. K. N. Jones*, Canad. J. Chem. 41, 1877 (1963).

[38] *B. Flaherty, W. G. Overend u. N. R. Williams*, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 398.

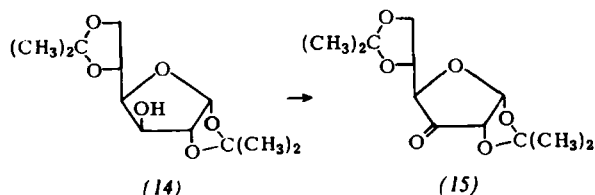
[39] *P. M. Collins u. W. G. Overend*, Chem. and Ind. 1963, 375; J. chem. Soc. (London) 1965, 1912.

[40] *J. S. Burton, W. G. Overend u. N. R. Williams*, Chem. and Ind. 1961, 175; J. chem. Soc. (London) 1965, 3433.

Eindampfen bei tiefer Temperatur oder durch einfache Extraktion abgetrennt werden [15].



Einige der so bereiteten Keto Zucker sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Nach *Onodera*, *Hirano* und *Kashimura* [21] spielt bei der Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Phosphorpentoxid bei pyranoiden oder furanoiden Ringsystemen die räumliche Anordnung der zu oxidierenden Hydroxygruppe kaum eine Rolle. Ähnliches gilt für die Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid. So läßt sich 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucufuranose (14) mit Acetanhydrid [22, 25] oder Phosphorpentoxid [14, 21, 22] in Dimethylsulfoxid im Gegensatz zu den meisten anderen Oxidationsmitteln [2] glatt zur 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (15) oxidieren.



α -Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-altropyranosid wird mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid zur α -Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-ribo-hexopyranosid-3-ulose oxidiert [11].

Die Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid ist für die Darstellung unsubstituierter Glykopyranosidulosen [23, 24] wichtig; man erhielt sie bisher aus Glykopyranosiden durch unspezifische [2] oder durch selektive katalytische Oxidation axialer Hydroxygruppen [1, 26]. Vorteilhaft sind Phenylborsäureester [27], die unter den Oxidationsbedingungen stabil sind und durch Hydroxygruppen enthaltende Lösungsmittel leicht gespalten werden. So wurden die anomeren Methyl-D-erythro-pentopyranosid-3-ulosen [24] in hohen Ausbeuten durch Oxidation der Methyl-D-xylopyranosido-2,4-phenylborsäureester mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid hergestellt. 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -D-galaktopyranose ließ sich mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid nicht zum 6-Aldehyd oxidieren [28]; stattdessen erhielt man 1,2;3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-methylthiomethyl- α -D-galaktopyranose neben 6-*O*-Acetyl-1,2;3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galaktopyranose. Methylthiomethyläther wurden auch als Nebenprodukte bei der Oxidation anderer Kohlenhydrate isoliert [19]. (Zur Oxidation mit Dimethylsulfoxid s. [29].)

2.3. Oxidation mit Rutheniumtetroxid

Nach *Overend* et al. [31, 32] lassen sich partiell geschützte Zucker mit Rutheniumtetroxid [30] besser als mit dem Chromtrioxid-Pyridin-Komplex [2] oxidieren.

Man arbeitet in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur mit geringem Überschuß an Rutheniumtetroxid, das man sich aus dem Dioxid durch Oxidation mit Natriummetaperiodat herstellt, oder mit einer katalytischen Menge des Tetroxids in Gegenwart von Natriummetaperiodat [32, 33]. Die Darstellung des Rutheniumtetroxids muß vom Dihydrat $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausgehen, da andere Modifikationen unter diesen milden Bedingungen nicht oxidiert werden [34].

In Tabelle 1 sind einige nach dieser Methode bereitete Keto Zucker aufgeführt. Axiale und äquatoriale Hydroxygruppen am Pyranosering scheinen gleich gut angegriffen zu werden [34].

2.4. Andere Methoden

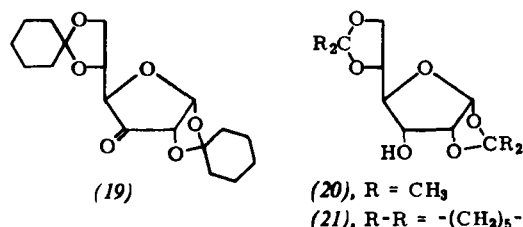
Bleitetraacetat in Pyridin ist ein gutes Oxidationsmittel für einfache Alkohole [41], jedoch geben Glykoside wie α -Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-*arabino*-hexopyranosid [32] nur schlechte Ausbeuten an Glykopyranosidulosen. Die Oxidation anderer partiell geschützter Zucker verläuft ebenfalls unbefriedigend [15, 42]. Einige 4,6-*O*-Benzyliden-3-desoxy-3-phenylazo-aldohexopyranoside lagern sich beim Behandeln mit Natriummethanolat in 3-Phenylhydrazon um [43], die mit Benzaldehyd in Essigsäure zu Hexopyranosid-3-ulosen gespalten werden.

3. Keto Zucker als Zwischenprodukte

Die beschriebenen neueren Oxidationsmethoden ermöglichen zahlreiche Synthesen seltener Zucker. Von Nachteil ist, daß bei der nucleophilen Addition an die Carbonylgruppe der Keto Zucker zwei diastereomere Produkte entstehen können. Manche Additionen verlaufen stereoselektiv, bei einigen kondensierten Ringsystemen sogar stereospezifisch. In jedem Fall ist eine exakte sterische Analyse der bei der Addition entstehenden Produkte erforderlich. Ähnliche Überlegungen gelten für die Reduktion von Keto Zuckeroximen und -hydrazonen.

3.1. D-Allose und Derivate

1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (15) [44] und 1,2;5,6-Di-*O*-cyclohexyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (19) [19] werden mit NaBH_4 stereospezifisch zu den Allosediacetalen (20) bzw. (21) reduziert, die sich sauer zu D-Allose hydrolysieren lassen. Mit LiAlH_4 wird das Keton (19) ebenfalls stereospezifisch reduziert [19] – aus (15) entstehen jedoch



[41] R. E. Partch, Tetrahedron Letters 1964, 3071; J. org. Chemistry 30, 2498 (1965).

[42] J. S. Brimacombe u. J. G. H. Bryan, noch unveröffentlicht.

[43] G. J. F. Chittenden u. R. D. Guthrie, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 289; J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 695.

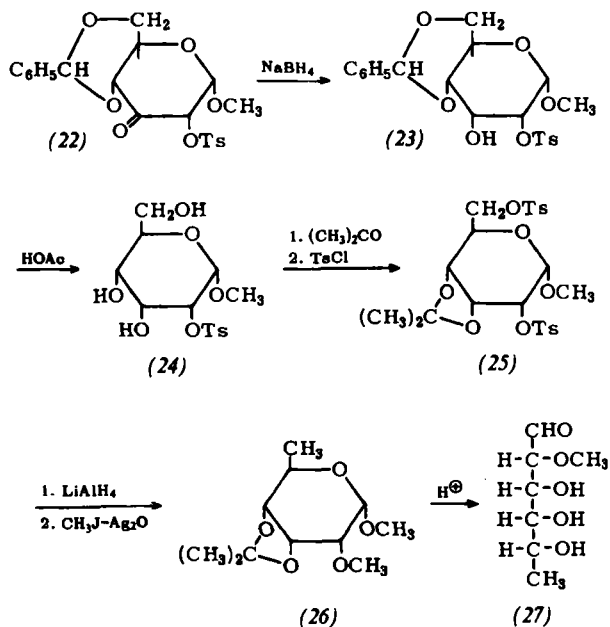
[44] O. Theander, Acta chem. scand. 18, 2209 (1964).

das Allose- und Glucosederivat im Verhältnis 7:3 nebeneinander [45].

Mit NaBH_4 wird α -Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-*O*-tosyl-D-ribo-hexopyranosid-3-ulose (22) ausschließlich zum α -Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-*O*-tosyl-D-allopyranosid (23) reduziert [10]. Behandelt man (23) zuerst mit verdünnter Säure und dann mit Natriummethanolat, so erhält man α -Methyl-D-allopyranosid [46], während Methanolyse des α -Allosids zu einem Gemisch der Glykoside führt, aus dem man β -Methyl-D-allopyranosid kristallisieren kann. So sind D-Allose und die anomeren Allopyranoside auf einfache Weise zugänglich geworden.

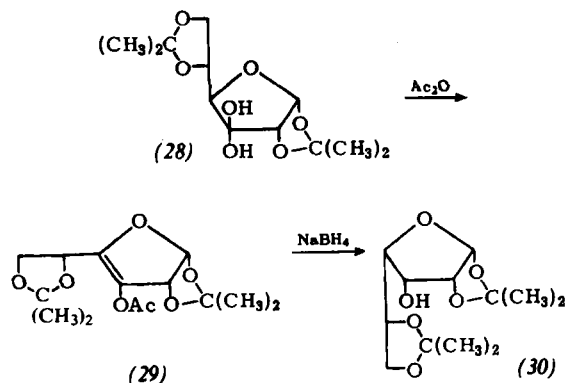
Das Allosid (23) ist die Schlüsselsubstanz für Synthesen von 6-Desoxy-3-*O*-methyl-D-allose [47], einer Komponente der Sarcostinglykoside aus *Asclepias lilacina* Weimarck [48] und *A. swynnertonii* S. Moore [49], sowie von 6-Desoxy-2-*O*-methyl-D-allose (D-Javose) [50], einem Bestandteil zweier Cardenolidglykoside aus den Samen von *Antiaris toxicaria* Lesch. [51].

Eine Synthese von D-Javose (27) verläuft z. B. nach dem Schema (22) \rightarrow (27).



3.2. D-Gulose

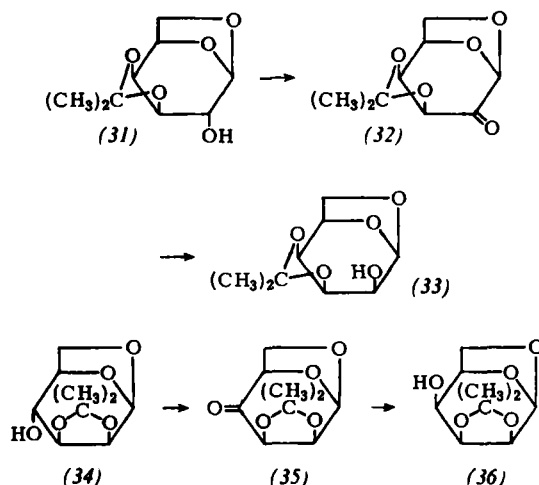
Das kristalline Hydrat (28) der Verbindung (15) läßt sich mit Acetanhydrid in Pyridin bei 60 °C in das Enolacetat (29) überführen [52], das mit NaBH_4 in



Methanol zu 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-gulofuranose (30) in etwa 30-proz. Ausbeute [53] reduziert wird und durch saure Hydrolyse D-Gulose ergibt.

3.3. D- und L-Talose und Derivate

1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-galaktopyranose (31) und 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-mannopyranose (34) werden mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid [15, 16] oder Rutheniumtetroxid [15, 16, 35] glatt zu den Ketonen (32) bzw. (35) oxidiert.



Diese Ketone lassen sich mit Metallhydriden quantitativ und stereospezifisch zur 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose (33) bzw. zum 2,3-Isopropylidenderivat (36) reduzieren. Bei milder saurer Hydrolyse erhält man aus beiden Verbindungen die bisher unbekannte 1,6-Anhydro- β -D-talopyranose [16, 35] und unter schärferen Bedingungen ein Gemisch von Verbindungen, aus dem D-Talose kristallisiert werden konnte [16].

Reduziert man α -Methyl-6-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-L-*lyxo*-hexopyranosid-2-ulose oder α -Methyl-6-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-L-*lyxo*-hexopyranosid-4-ulose katalytisch oder mit LiAlH_4 [39], so erhält man vorwiegend Produkte mit L-*talo*-Konfiguration. Nach Entfernung der Isopropylidengruppe und Acetylierung läßt sich α -Methyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-desoxy-L-talose isolieren und nach Entacetylierung und saurer Hydrolyse kristalline 6-Desoxy-L-talose gewinnen.

[53] W. Meyer zu Reckendorf, persönliche Mitteilung.

[45] P. M. Collins, Tetrahedron 21, 1809 (1965).

[46] J. S. Brimacombe u. A. Husain, Carbohydrate Res. 6, 491 (1968).

[47] J. S. Brimacombe u. D. Portsmouth, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 499.

[48] L. Sawlewicz, E. Weiss u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 50, 530 (1967).

[49] K. Jaeggli, Dissertation, Universität Basel 1966.

[50] J. S. Brimacombe u. A. Husain, J. chem. Soc. (London) (C) 1967, 1503.

[51] P. Mühradt, E. Weiss u. T. Reichstein, Liebigs Ann. Chem. 685, 253 (1965).

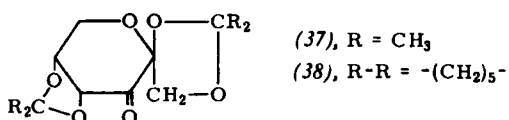
[52] W. Meyer zu Reckendorf, Angew. Chem. 79, 151 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 177 (1967).

Der stereochemische Verlauf dieser Reduktionen läßt sich unter der Annahme verstehen [16, 39], daß sich das Reduktionsmittel von der sterisch weniger behinderten Seite der Carbonylfunktion nähert.

Aus 1,2,5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose (20) konnte durch Methylierung, partielle saure Hydrolyse, Perjodatoxidation und Addition von Methylmagnesiumbromid L-Acovenose (6-Desoxy-3-*O*-methyl-L-talose) synthetisiert werden [54].

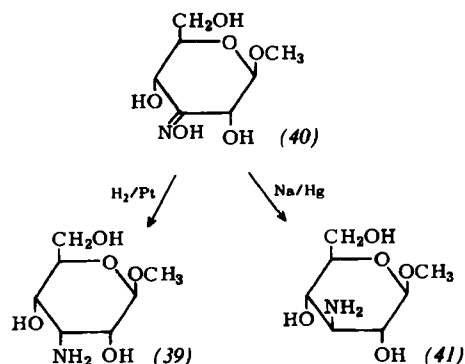
3.4. D-Psicose (D-Ribo-hexulose)

Zwei Arbeitsgruppen [19, 20] entdeckten eine einfache Synthese von D-Psicose durch stereoselektive Reduktion von 1,2,4,5-Di-*O*-isopropyliden- β -D-erythro-2,3-hexodiulo-2,6-pyranose (37) oder vom Dicyclohexylidenketon (38) zu den Psicopyranosediketalen. Die hierfür benötigten Ketone (37) und (38) erhält man durch Oxidation von 1,2,4,5-Di-*O*-isopropyliden- β -D-fructopyranose bzw. 1,2,4,5-Di-*O*-cyclohexyliden- β -D-fructopyranose mit Dimethylsulfoxid-Acetanhydrid.



3.5. Derivate von Aminozuckern

Aminozuckerderivate sind nach drei Methoden aus Ketozuckern erhalten worden. Als erste sei die Reduktion von Ketozuckeroximen und -hydrazonen genannt [3]. Reduktionen von Zuckerketonen und ihren Oximen mit Metallhydriden scheinen sterisch gleichartig zu verlaufen [55]. Bei cyclischen Ketonen wie (32) und (35) ist der Angriff des Reduktionsmittels von einer Seite des Moleküls aus geometrischen Gründen begünstigt. In weniger hoch substituierten Systemen hängt der sterische Verlauf der Reduktion oft vom Reduktionsmittel ab. So führt die katalytische Hydrierung von β -Methyl-D-ribo-hexopyranosid-3-uloseoxim (40) ausschließlich zum β -Methyl-3-amino-3-desoxy-D-allopyranosid (39) [56], während bei der Reduktion

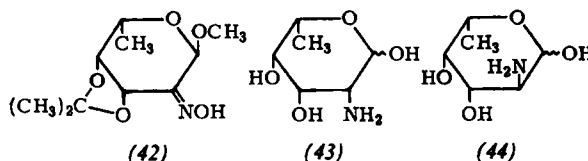


- [54] B. M. Kapur u. H. Allgeier, *Helv. chim. Acta* 51, 89 (1968).
 [55] P. M. Collins u. W. G. Overend, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 3448.
 [56] B. Lindberg u. O. Theander, *Acta chem. scand.* 13, 1226 (1959).

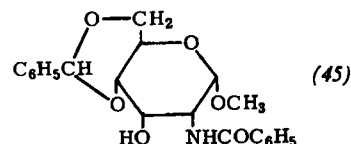
mit Natriumamalgam vorwiegend β -Methyl-3-amino-desoxy-D-glucopyranosid (41) entsteht.

Durch Reduktion von Oximen sind zahlreiche Aminozucker und Aminozuckerderivate hergestellt worden, so 2-Amino-2-desoxy-L-ribose [3], 2-Amino-2,6-didesoxy-L-talose [57, 58] (Pneumosamin) (43), 2-Amino-2,6-didesoxy-L-galaktose [58] (L-Fucosamin) (44), 2-Amino-2,6-didesoxy-L-mannose [59] (L-Rhamnosamin), 2-Amino-2,6-didesoxy-L-glucose [59], 3-Amino-3-desoxy-1,2;5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose [14, 21], α -Methyl-4-acetamido-4,6-didesoxy-L-talopyranosid [60], 4-Amino-1,6-anhydro-4-desoxy- β -D-talopyranose [61] und 3-Amino-1,6-anhydro-3-desoxy- β -D-galaktopyranose [62].

Auch 2-Amino-2-desoxyzucker lassen sich so vorteilhaft synthetisieren, da der bimolekulare nucleophile Austausch eines Sulfonsäureesters an C-2 durch ein Azidion oder Hydrazin sehr schwierig ist. Die absolute Konfiguration von Pneumosamin [63] ergab sich aus der Synthese des D-Enantiomeren, bei welcher α -Methyl-6-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-2-*O*-tosyl-D-galaktopyranosid mit wasserfreiem Hydrazin umgesetzt wurde. Besser ist die Darstellung des natürlichen L-Zuckers [57] (43), bei der α -Methyl-6-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-L-lyxo-hexopyranosid-2-uloseoxim (42) katalytisch hydriert wird. Es entsteht ein Gemisch der epimeren Aminozucker (43) und (44); die chromatographisch getrennt werden müssen.

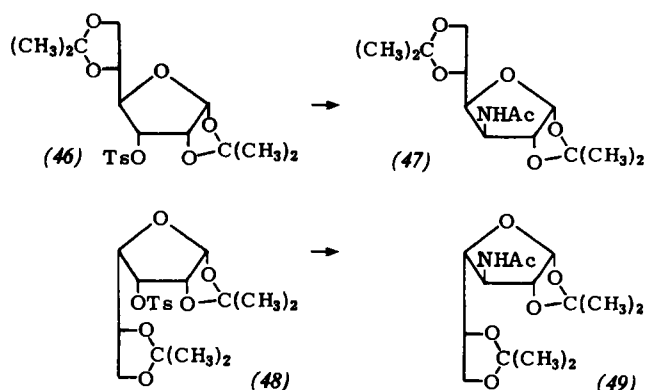


Zum zweiten kann man partiell geschützte Acetadinozucker oxidieren und die entstehenden Ketone unter Inversion der Konfiguration wieder reduzieren. Das Keton (13) erhält man durch Oxidation von α -Methyl-2-benzamido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-glucopyranosid mit dem Pfizner-Moffatt-Reagens; bei der Reduktion mit NaBH₄ [10] bildet sich stereospezifisch α -Methyl-2-benzamido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-allopyranosid (45). Da das Keton (13) auch durch Oxidation [10] von α -Methyl-2-benzamido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-altropyranosid (12) entsteht, kann man das Altrosid (12) über das Keton (13) in das Allosid (45) überführen.



- [57] J. S. Brimacombe u. M. J. How, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3886.
 [58] J. S. Brimacombe, J. G. H. Bryan u. M. Stacey, *Carbohydrate Res.* 1, 258 (1965).
 [59] J. S. Brimacombe u. M. C. Cook, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 2663.
 [60] S. W. Gunner, W. G. Overend u. N. R. Williams, *Carbohydrate Res.* 4, 498 (1967).
 [61] D. Horton u. J. S. Jewell, *Carbohydrate Res.* 3, 255 (1966).
 [62] K. Heyns, J. Weyer u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* 98, 327 (1965).
 [63] J. S. Brimacombe u. M. J. How, *J. chem. Soc. (London)* 1962, 5037.

Schließlich erhält man einige 3-Acetamino-3-desoxy-zucker durch raschen Austausch einer *endo*-Sulfonyloxygruppe am Trioxabicyclo[3.3.0]octanringsystem, z. B. bei der 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden-3-*O*-tosyl- α -D-allofuranose (46) und der 1,2;5,6-Di-*O*-isopropyliden-3-*O*-tosyl- α -D-glucufuranose (48). Die Sulfonate (46) und (48) erhält man aus den Alkoholen (20)



bzw. (30). Die *exo*-Sulfonyloxygruppe reagiert in bimolekularen nucleophilen Austauschreaktionen nicht [64]. Das epimere *endo*-substituierte D-Allosesulfonat (46), bei dem sich das nucleophile Reagens von der sterisch günstigeren *exo*-Seite her nähern kann, ist Substitutionsreaktionen dagegen leicht zugänglich [22,65]; so läßt sich die Sulfonyloxygruppe der Verbindungen (46) [22,65] und (48) [66] in Dimethylformamid glatt gegen Azidionen austauschen. Durch Reduktion und *N*-Acetylierung erhält man die Verbindungen (47) mit D-gluc- bzw. (49) mit D-galakt-Konfiguration und durch milde saure Hydrolyse die freien 3-Acetaminosucker. Spaltet man selektiv die 5,6-Isopropylidengruppe der 3-Acetamido-3-desoxy-1,2;5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-glucufuranose (47) ab und verkürzt die Kette nach üblichen Methoden, so kann man nach saurer Hydrolyse 3-Amino-3-desoxy-D-xylose isolieren [22].

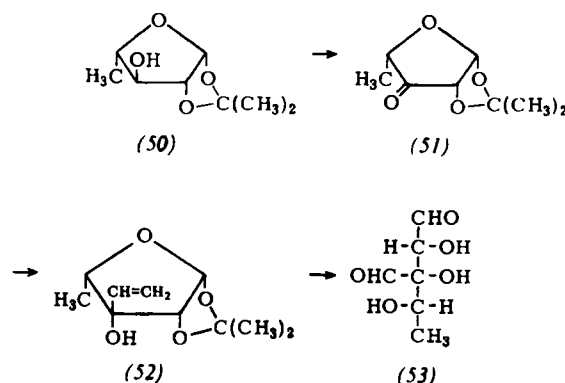
Mit dem Sulfonat (46) sind auch andere nucleophile Reagentien umgesetzt worden. Eine elegante Synthese von 3-Desoxy-3-fluor-D-glucose und 3-Desoxy-3-fluor-D-xylose beruht auf der Umsetzung von (46) mit Tetrabutylammoniumfluorid [67].

3.6. Verzweigte Zucker

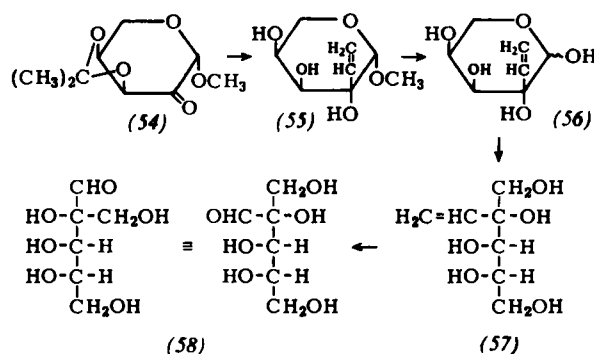
In der Natur finden sich verzweigte Zucker vom Typ R-COH und R-CH [3]. Zucker vom Typ R-COH erhält man durch Reaktion von Glykopyranosidulosen mit Grignardreagentien [3,40], mit Organolithium-

Verbindungen [68], mit Diazomethan [69,70] oder mit Dimethylsulfoxoniummethylid [71]. Bei Umsetzungen mit Diazomethan oder Dimethylsulfoxoniummethylid entstehen Epoxide, die mit LiAlH₄ zu C-methyl-substituierten und mit Alkali zu C-hydroxymethyl-substituierten Glykosiden geöffnet werden.

Bei einer Synthese zum Konstitutionsbeweis der Streptose (5-Desoxy-3-formyl-L-lyxose) (53) wurde 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- β -L-threo-pentofuranos-3-ulose (51) mit Vinylmagnesiumbromid umgesetzt [9]. Die Addition scheint stereospezifisch zur 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3-C-vinyl- β -L-lyxofuranose (52) zu verlaufen, die durch Ozonolyse und Abspaltung des Acetonrestes L-Streptose (53) ergab.



β -Methyl-3,4-*O*-isopropyliden-L-erythro-pentopyranosid-2-ulose (54) ist mit Grignardreagentien umgesetzt worden [40] (RMgHal, mit R = CH₃, C₆H₅, C \equiv C-C₆H₅, CH₂=CH). Man gelangt so zu Derivaten der L-Arabinopyranose mit einer Methyl-, Hydroxymethyl- oder Formylseitenkette. Beispielsweise führt die saure Hydrolyse des β -Methyl-2-C-vinyl-L-arabinopyranosids (55) [40] zu 2-C-Vinyl-L-arabinose (56), die durch Reduktion zum Aldit (57) und Ozonolyse in 2-C-Hydroxymethyl-L-ribose (L-Hamamelose) (58) überführt werden konnte.



Über Grignardadditionen an Glykopyranosidulosen sind die Enantiomeren mehrerer verzweigter Zucker und Zucker aus Antibiotica synthetisiert worden. Als Strukturbeweis für die natürlich vorkommenden L-Formen sind D-Mycarose

[64] M. L. Wolfson, J. Bernsman u. D. Horton, J. org. Chemistry 27, 4505 (1962); B. R. Baker u. A. H. Haines, ibid. 28, 438 (1963); K. J. Ryan, H. Arzoumanian, E. M. Acton u. L. Goodman, J. Amer. chem. Soc. 86, 2497 (1964); N. C. Jamieson u. R. K. Brown, Canad. J. Chem. 39, 1765 (1961).

[65] D. T. Williams u. J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. 45, 8 (1967).

[66] J. S. Brimacombe, P. A. Gent u. M. Stacey, J. chem. Soc. (London) (C) 1968, 567.

[67] K. W. Buck, A. B. Foster, R. Hems u. J. M. Webber, Carbohydrate Res. 3, 137 (1966); 5, 292 (1967).

[68] A. A. J. Feast, W. G. Overend u. N. R. Williams, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 303.

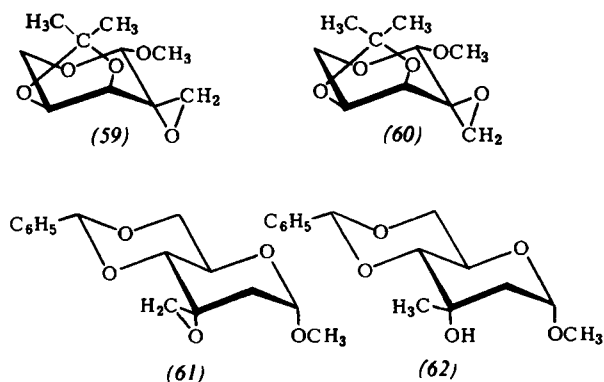
[69] W. G. Overend u. N. R. Williams, J. chem. Soc. (London) 1965, 3446.

[70] R. J. Ferrier, W. G. Overend, G. A. Rafferty, H. M. Ware u. N. R. Williams, J. chem. Soc. (London) (C) 1968, 1091.

[71] R. D. King, W. G. Overend, J. Wells u. N. R. Williams, Chem. Commun. 1967, 726.

(2,6-Didesoxy-3-C-methyl-D-ribohexose)^[38], D-Cladinose (2,6-Didesoxy-3-C-methyl-3-O-methyl-D-ribohexose)^[38] und D-Arcanose (2,6-Didesoxy-3-C-methyl-3-O-methyl-D-xylohexose)^[72] synthetisiert worden.

Bei Grignardadditionen an das Keton (54) bilden sich verzweigte Glykoside mit L-arabino-Konfiguration; durch Addition von Methylolithium oder *trans*- β -Styryllithium^[68] erhält man jedoch verzweigte Glykoside mit L-ribo-Konfiguration. Behandelt man (54) mit einem geringen Überschuß an Diazomethan und reduziert das entstehende Gemisch der Epoxide (59) und (60) mit LiAlH₄, so findet man^[70] zwei isomere 2-C-Methyl-pentoside, von denen das Hauptprodukt L-ribo-Konfiguration hat. Wird das Keton (54) mit Dimethylsulfoxoniummethylid^[71] epoxidiert, entsteht durch Reduktion mit LiAlH₄ und partielle saure Hydrolyse vorwiegend β -Methyl-2-C-methyl-L-arabinopyranosid. Analog gewinnt man^[71] α -Methyl-4,6-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl-D-ribo-hexopyranosid (62) durch Umsetzung von α -Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-erythro-hexopyranosid-3-ulose mit Dimethylsulfoxoniummethylid und Reduktion des



gebildeten Epoxids (61). Diese Additionen gehorchen den Regeln von Corey und Chaykovsky^[73], nach denen cyclische Ketone Dimethylsulfoxoniummethylid vorwiegend äquatorial anlagern.

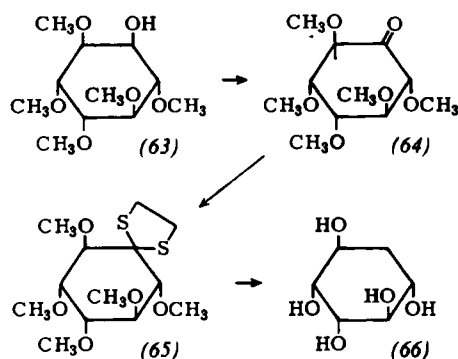
3.7. Desoxyzucker

Die Möglichkeiten, von Ketozuckern zu Desoxyzuckern zu gelangen, sind bisher nicht genau untersucht worden.

Die Carbonylgruppe von 2,4,6/3,5 Pentahydroxycyclohexanon (*myo*-Inosose-2) läßt sich mit H₂/PtO₂-Katalysator in saurer Lösung bis zur Methylen-Gruppe hydrieren^[74]. In ähnlicher Weise erhält man aus 2,3,5/4,6-Pentahydroxycyclohexanon [(+)-*vibo*-Inosose]^[75] und 2,3,4,5/6-Pentahydroxycyclohexanon [(±)-*epi*-Inosose-2]^[76] die entsprechenden Methylen-

verbindungen; als Nebenprodukte treten Cyclohexantetrole und Cyclohexantriole auf. Aus β -Methyl-3-desoxy-D-ribo-hexopyranosid-3-ulose erhält man^[56] β -Methyl-3-desoxy-D-ribo-hexopyranosid, jedoch wird α -Methyl-2,3-di-O-benzyl-D-xylo-hexopyranosid-4-ulose unter diesen Umständen nicht hydriert^[3].

Ein anderes Verfahren wurde bei der Synthese von 1,3,4/2,5-Cyclohexanpentol [(−)-*proto*-Quercit] (66) angewendet^[77]. Die Oxidation des Alkohols (63) mit Rutheniumdioxid-Natriumperjodat führt zum (−)-*proto*-Inosose-pentamethyläther (64). Er wird mit Äthan-1,2-dithiol zum Thioketal (65) umgesetzt, das sich mit Raneynickel entschwefeln läßt und durch Entmethylierung die gesuchte Verbindung (66) gibt.



Auch α -Methyl-4-desoxy-D-xylo-hexopyranosid wurde aus α -Methyl-2,3-di-O-benzyl-D-xylo-hexopyranosid-4-ulose durch Entschwefelung des Thioketals synthetisiert^[3].

Unter milden Bedingungen lassen sich Tosylhydrazone mit LiAlH₄, NaBH₄ oder KBH₄ zur Methylenstufe reduzieren^[78]. Aus den Tosylhydrazonen der D-Glucose und L-Arabinose läßt sich 1-Desoxy-D-sorbit bzw. 1-Desoxy-L-arabit herstellen^[79], das Tosylhydrazon der 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose wird jedoch unter gleichen Umständen nicht reduziert^[80]. Dieses Hydrazon reagiert auch nicht nach Wolff-Kishner.

3.8. Spezifisch markierte Zucker

Spezifisch deuterierte oder tritierte Zucker sind für Untersuchungen des Stoffwechsels, für die Enzymchemie sowie für die magnetische Kernresonanz- und Massenspektroskopie wichtig. Um in substituierten und unsubstituierten Glykopyranosidulosen die Lage der Carbonylgruppe zu bestimmen, reduziert man gewöhnlich zu einem Paar epimerer Glykoside^[2,3]; bei der Reduktion mit deuterierten oder tritierten Reduktionsmitteln (NaBD₄, NaBT₄, LiAlT₄) erhält man spezifisch markierte Zucker. Die Reduktion von α -Methyl-2,3,6-tri-O-benzoyl-D-xylo-hexopyranosid-4-ulose (67) mit NaBT₄ in Äthanol führt beispielsweise

[72] G. B. Howarth, W. A. Szarek u. J. K. N. Jones, Chem. Commun. 1968, 62.

[73] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 87, 1353 (1965).

[74] T. Posternak, Helv. chim. Acta 33, 350 (1950).

[75] G. G. Post u. L. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 84, 471 (1962).

[76] P. A. J. Gorin, Canad. J. Chem. 42, 1748 (1964).

[77] G. E. McCasland, M. O. Naumann u. L. J. Durham, Carbohydrate Res. 4, 516 (1967).

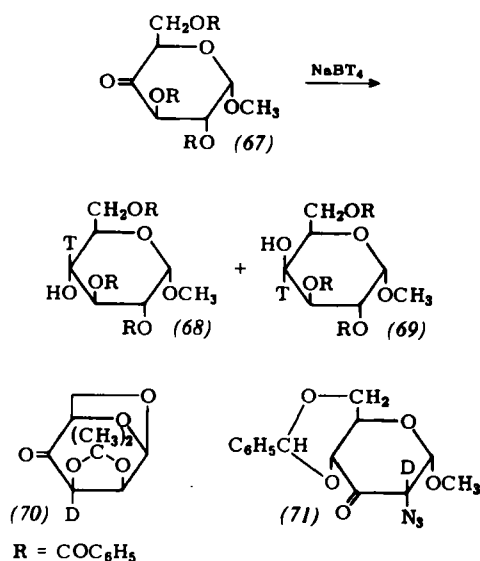
[78] L. Caglioti u. P. Grasselli, Chem. and Ind. 1964, 153.

[79] A. N. de Belder u. H. Weigel, Chem. and Ind. 1964, 1689.

[80] J. Defaye u. J. Hildesheim, Carbohydrate Res. 4, 145 (1967).

zu einem Gemisch der tritiummarkierten Zucker (68) und (69), aus dem man durch Entbenzoylierung und saure Hydrolyse ein Gemisch von [4T]-D-Glucose und [4T]-D-Galaktose erhält [81].

Horton und Jewell [61] deuterierten 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexopyranos-4-ulose (35)



[81] O. Gabriel, Carbohydrate Res. 6, 319 (1968).

spezifisch nach den Regeln der sterisch kontrollierten basenkatalysierten Enolisierung. Das Keton wird mit NaOD in D₂O rasch an C-3 ohne Konfigurationswechsel deuteriert. Die Ringspannung des Tricyclus verhindert die Bildung eines 4,5-Enols und so den Austausch von H-5. Die Konfigurationsretention an C-3 war zu erwarten, da Isopropylidenverbindungen cis-ständiger Hydroxygruppen (70) thermodynamisch stabiler sind als die trans-Verbindungen.

Die Reduktion der Ketone (35) oder (70) führt zu Derivaten der D-Talose, die in 3- oder 4-Stellung oder in beiden Positionen deuteriert sind. Aus α -Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-ribo-hexopyranosid-3-ulose erhält man [11] über eine säurekatalysierte Enolisierung das an C-2 deuterierte Azidoketon (71). Diese Verbindung kann für Synthesen markierter Aminozucker von Bedeutung sein.

Ich danke meinen Mitarbeitern M. C. Cook, M. J. How, D. Portsmouth, A. Husain, J. G. H. Bryan und Fräulein P. A. Gent für ihre Untersuchungen über Keto- und Aminozucker. Den Professoren M. Stacey und B. Lindberg sowie Dr. O. Theander danke ich für ihr stetiges Interesse an diesen Arbeiten.

Eingegangen am 8. Juli 1968 [A 699]

ZUSCHRIFTEN

Reaktion von Silbercyanat mit Cyanchlorid

Von E. Mayer und K. Kleboth [*]

Silbercyanat reagiert mit Cyanchlorid im Überschuß bei Raumtemperatur im Bombenrohr quantitativ unter Bildung von Silberchlorid und einer gelben, polymeren Verbindung.



Die Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam und ist erst nach Wochen beendet; ihr Fortgang läßt sich leicht IR-spektroskopisch verfolgen. Nach Abpumpen des überschüssigen ClCN bleiben das bei Raumtemperatur nicht flüchtige Produkt $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$ und AgCl zurück.

Das gelbe Reaktionsprodukt ist sehr hydrolyseempfindlich; mit Wasser bildet sich unter Gasentwicklung Cyanat. Das IR-Spektrum des Polymeren zeigt die für $\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen charakteristischen Banden bei 2275 und 1770 cm^{-1} .

Etwa 80% des Polymeren lassen sich im Vakuum (10^{-2} Torr) bei ca. 140°C depolymerisieren. Bei geringem Druck kann ein Gas in einer Vakuumapparatur transportiert und in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff kondensiert werden. Beim Erwärmen des Kondensates tritt bereits bei tiefer Temperatur Polymerisation ein und es bildet sich wieder eine gelbe, nicht-flüchtige Substanz, deren IR-Spektrum identisch ist mit dem von $(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})_x$.

Im Massenspektrum des beim Polymerenabbau entstehenden Gases werden $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}^+$ ($m/e = 68$, 100%; Molekülion) und CN_2^+ ($m/e = 40$, 75%) gefunden. Für ein $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}$ -Molekül kommen am ehesten die Strukturen (1) (Cyanisocyanat) und (2) (Dicyanoxid) in Frage, die beide bisher noch unbe-



kannt sind. Aufgrund des Massenspektrums kann nicht entschieden werden, ob (1) oder (2) vorliegt. Die große Intensität der Masse 40 (CN_2^+) läßt sich jedoch besser durch (1) erklären.

Ein IR-Spektrum des Gases bei Raumtemperatur ist wegen seiner großen Polymerisierbarkeit nicht zu erhalten. Das Tieftemperatur-IR-Spektrum (Kondensieren des Gases auf KBr bei -196°C) zeigt Banden bei 2340 st, 2250 sst, 2208 st (Sch), 1458 m, 1080 s, 869 m, 608 st, 561 st, 487 m, 470 s (Sch) und 462 st cm^{-1} . Sowohl die sehr starke Bande bei 2250 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{NCO}$) [1] als auch das Fehlen intensiver Banden im C-O-Valenzschwingungsbereich [2] sprechen für Cyanisocyanat.

Ein Vergleich mit Chlorisocyanat [3] ergibt, daß Substitution von Chlor durch Cyan die Polymerisationsfähigkeit stark erhöht.

Eingegangen am 4. März 1969 [Z 972]

[*] Dr. E. Mayer und Dr. K. Kleboth
Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

[1] P. Reich u. D. Martin, Chem. Ber. 98, 2059 (1965).

[2] Vgl. L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Wiley, New York 1957.

[3] E. Nachbaur u. W. Gottardi, Mh. Chem. 97, 115 (1966).

Selektive oxidative Kupplung von Phenolen mit Silbercarbonat/Celite

Von V. Balogh, M. Fetizon und M. Golfier [*]

Die Reaktion von Phenolen mit den meisten Oxidationsmitteln [1] liefert eine komplizierte Mischung von Chinonen, Dimeren und Polymeren; folglich ist die Ausbeute des gewünschten Produktes häufig gering. So betrugen bei 2,6-Di-