

VINZENZ PREY und FRIEDRICH GRUNDSCHÖBER

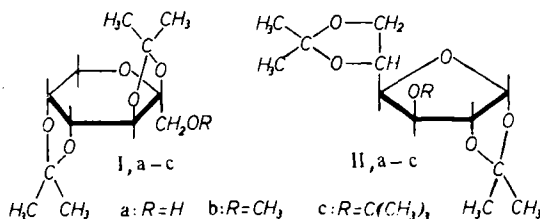
Notiz über die Umsetzung von Kohlenhydraten mit Olefinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 2. Februar 1962*)

Die säurekatalysierte Addition von Alkoholen an olefinische Doppelbindungen, in ihrem Ausmaß bestimmt durch die Polarität der letzteren, ist in der Literatur eingehend beschrieben.

Wir fanden, daß sich primäre wie auch sekundäre Hydroxylgruppen von Kohlenhydraten an Isobutylen entsprechend der Regel von MARKOWNIKOFF zu tert.-Butyläthergruppierungen addieren. So erhielten wir aus 2.3;4.5-Diisopropyliden-fructopyranose (Ia) die 1-O-tert.-Butyl-Verbindung Ic, aus 1.2;5.6-Diisopropyliden-glucofuranose (IIa) die 3-O-tert.-Butyl-Verbindung IIc. Als Katalysatoren sind Lewis-Säuren geeignet, vorzugsweise $ZnCl_2$ in der Wärme. BF_3 bewirkt oberhalb von -60° Polymerisation, als Diätherat ist es bei 0° verwendbar. Konz. Schwefelsäure hydrolysiert die Zuckerderivate und kann daher nur in der Kälte katalytisch genutzt werden.



Die Konstitution unserer tert.-Butyläther Ic und IIc bewiesen wir durch unabhängige Synthese mit tert.-Butylbromid/ Ag_2O in DMF analog der Permethylierung nach R. KUHN¹⁾. Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Produkte ist analytisch, dünn-schichtchromatographisch und IR-spektroskopisch gesichert. Im Dünnschichtchromatogramm zeigen sie die gleichen R_F -Werte wie die Methyläther Ib und IIb. Die OH-Valenzschwingungs-Frequenzen der Ausgangskohlenhydrate (Ia: 3300/cm; IIa: 3450/cm) sowie deren OH-Deformations-schwingungs-Frequenzen (Ia: 710/cm; IIa: 782/cm) werden bei Ic und IIc naturgemäß nicht mehr beobachtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dünnschichtchromatographie: Die 2.3;4.5-Diisopropyliden-fructopyranose²⁾ (Ia), deren 1-O-Methyl-Verbindung³⁾ (Ib) und 1-O-tert.-Butyl-Verbindung (Ic) sowie die 1.2;5.6-Diisopropyliden-glucofuranose⁴⁾ (IIa), deren 3-O-Methyl-Verbindung⁵⁾ (IIb) und 3-O-tert.-Butyl-Verbindung (IIc) wurden auf Kieselgel-G Merck⁶⁾ chromatographiert.

* Ergänztes Fassung eines am 6. November 1961 eingegangenen Manuskripts.

¹⁾ R. KUHN, H. TRISCHMANN und I. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 [1955].

²⁾ H. OHLE und I. KOLLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1571 [1924].

³⁾ H. OHLE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2581 [1925].

⁴⁾ E. RECONDO und H. RINDERKNECHT, *Helv. chim. Acta* **43**, 1653 [1960].

⁵⁾ K. FREUDENBERG und R. M. HIXON, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 2125 [1923].

⁶⁾ V. PREY, H. BERBALK und M. KAUSZ, *Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta* **1962**, im Druck.

Mit dem Laufmittel Butanol/Petroläther (1 : 9) wurden nach 30 Min. bei 22–24° und einer Laufhöhe von ca. 10 cm folgende R_F -Werte erhalten: Ia 0.52; IIa 0.54; Ib, Ic 0.91; IIb, IIc 0.87⁶⁾.

Die IR-Spektren wurden auf einem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer 221 mit NaCl-Prismen aufgenommen; Ia und IIa als KBr-Preßlinge, Ib, Ic, IIb und IIc in dünner Schicht zwischen NaCl-Platten.

Die Spektren zeigten OH-Valenzschwingungs-Frequenzen für Ia bei 3300/cm, für IIa bei 3450/cm; ferner OH-Deformationsschwingungs-Frequenzen für Ia bei 710/cm, für IIa bei 782/cm. Diese Frequenzen fehlten bei Ib, Ic, IIb und IIc.

2.3;4.5-Diisopropyliden-1-O-tert.-butyl-fructopyranose (Ic)

a) Mit Isobutylen: In einem Bombenrohr werden 6 g 2.3;4.5-Diisopropyliden-fructopyranose (Ia)²⁾ und 1 g $ZnCl_2$ mit 20 ccm verflüssigtem Isobutylen unter häufigem Umschütteln langsam erwärmt und 24 Stdn. bei 100° gehalten; dann wird abgekühlt und geöffnet. Das überschüss. Isobutylen entweicht, der Rückstand wird in Petroläther aufgenommen und zehnmal mit wenig Wasser gewaschen, die organische Phase mit $CaCl_2$ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Vakuumdestillation wird ein hellgelber, zäher Sirup erhalten (Sdp.₁₂ 160°), der bei nochmaliger Destillation farblos wird. Ausb. 4.1 g (58% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: -23.7 ± 1.4 ($c = 4.5$, in Petroläther).

$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4) Ber. C 60.74 H 8.92

Gef. C 61.00 H 8.89 Mol.-Gew. 310 (kryoskop. in Benzol)

Isopropylidengruppenbestimmung⁷⁾ Ber. 36.7% Aceton Gef. 35.8% Aceton

b) Mit tert.-Butylbromid/ Ag_2O : 26 g Ia²⁾ werden in 100 ccm reinem Dimethylformamid gelöst, mit 28 g tert.-Butylbromid und 20 g entwässertem Calciumsulfat versetzt, sodann unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur langsam insgesamt 69 g Silberoxyd zugegeben. Nach 2 Tagen wird abfiltriert, das Lösungsmittel sowie überschüss. tert.-Butylbromid i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand in Petroläther aufgenommen. Die Lösung wird zehnmal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der zurückbleibende Sirup geht farblos über, Sdp.₁₂ 160°, Ausb. 5.0 g (16% d. Th.). $[\alpha]_D^{20}$: -23.1 ± 1.7 ($c = 9.8$, in Petroläther).

$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.04 H 8.37

1.2;5.6-Diisopropyliden-3-O-tert.-butyl-glucofuranose (IIc)

a) Mit Isobutylen: In einem Reagenzglas werden 10 g 1.2;5.6-Diisopropyliden-glucofuranose (IIa)⁴⁾ mit 4 g wasserfreiem $ZnCl_2$ und 30 ccm flüssigem Isobutylen versetzt und in einem Autoklaven 24 Stdn. auf 70–80° erwärmt. Nach Abkühlen und Ablassen des überschüss. Isobutylen wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, wie oben beschrieben. Zurückbleiben 4.9 g (41.8% d. Th.) eines Sirups, der bei 165°/14 Torr destilliert. Das Destillat, zunächst hellgelb, wird bei nochmaliger Destillation farblos. $[\alpha]_D^{20}$: -5.9 ± 1.1 ($c = 5.7$, in Petroläther).

$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4) Ber. C 60.74 H 8.92

Gef. C 61.21 H 8.87 Mol.-Gew. 311 (kryoskop. in Benzol)

Isopropylidengruppenbestimmung⁷⁾ Ber. 36.7% Aceton Gef. 35.1% Aceton

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen, jedoch mit anderen Katalysatoren, erhält man: mit konz. Schwefelsäure bei -60° 36%; mit BF_3 bei -80° 10% d. Th. Ausb. an IIc.

⁷⁾ H. ELSNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2364 [1928].

Verwendet man BF_3 -Diätherat, so kann man bei 0° arbeiten, wobei das Isobutylene als Gas in die äther. Lösung von 1.2;5.6-Diisopropyliden-glucofuranose eingeleitet wird, Ausb. 36% d. Th. an IIc.

b) Mit *tert.*-Butylbromid/ Ag_2O : Entsprechend der Vorschrift b) für Ic werden 26 g *Ila*⁴⁾ in 100 ccm reinem Dimethylformamid mit 28 g *tert.*-Butylbromid, 20 g entwässertem Calciumsulfat und 69 g Silberoxyd umgesetzt. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung wird ein farbloses Öl erhalten, Sdp.₁₁ 157° , Ausb. 4.5 g (14% d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: $-6.2 \pm 1.5^\circ$ ($c = 8.1$, in Petroläther).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (316.4) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.38 H 8.47