

GÜNTER HENSEKE und RICHARD NEINASS *)

Über Osonhydrazone, XV¹⁾

Über die Darstellung von Diaminozuckeralkoholen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bergakademie Freiberg

(Eingegangen am 11. Oktober 1963)

Die katalytische Hydrierung von D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-oxim führt zum 1.2-Diamino-1.2-didesoxy-D-mannit. Der epimere 1.2-Diamino-1.2-didesoxy-D-sorbit wird durch Hydrierung von D-Glucosamin-1-oxim erhalten.

Die hydrierende Spaltung von Zucker-phenylhydrazonen oder -osazonen wurde bereits 1886 von E. FISCHER²⁾ mit Zink und Eisessig durchgeführt. K. MAURER und B. SCHIEDT³⁾ verbesserten diese Isoglucoaminsynthese durch Verwendung von Palladium als Hydrierungskatalysator. In neuerer Zeit wurden besonders die Zucker-phenylhydrazone und -osazone von M. L. WOLFROM und Mitarbb.⁴⁾ mit Raney-Nickel zu Aminozuckeralkoholen reduziert. S. AKIYA und S. SUZUKI⁵⁾ verwendeten zur Reduktion von Fructoson-1-methylphenylhydrazon Palladium auf A-Kohle und erhielten D-Isoglucoamin. Unter gleichen Bedingungen isolierten die japanischen Autoren aus D-Fructose-methylphenylhydrazon nur D-Fructose⁵⁾. Demgegenüber führte die katalytische Reduktion von D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon mit Adams-Katalysator zum D-Mannose-methylphenylhydrazon⁶⁾.

Bekanntlich werden Oxime durch kräftige Reduktionsmittel in primäre Amine übergeführt⁷⁾. Diese Reaktion ist auch in der Zuckerreihe möglich. Durch Reduktion von Aldoseoximen mit Natriumamalgam wurden die ersten 1-Amino-1-desoxy-zuckeralkohole dargestellt⁸⁾.

In der Hoffnung, daß eine partielle Reduktion der Oximgruppe möglich sei, setzten wir D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-oxim⁹⁾ ein, um zu Aminozuckern zu gelangen¹⁰⁾. Diese Verbindung erwies sich jedoch gegenüber einer katalytischen Hydrierung als sehr beständig und erfuhr durch andere Reduktionsmittel eine unkontrollierbare Zersetzung. Erst ein Platinkontakt, der durch schonendere thermische Zersetzung des Platinnitrats erhalten wurde als es R. ADAMS¹¹⁾ vorschreibt, brachte Erfolg. Allerdings bewirkt dieser Katalysator auch eine hydrierende Spaltung der Hydrazongruppierung. Die Reduktion verläuft bei Raumtemperatur in 7–8 Stdn. Theoretisch werden 4 Moll. Wasserstoff benötigt, praktisch kommt die Hydrierung erst nach Aufnahme von 5 Moll. zum Stillstand, obwohl bereits nach Verbrauch von 2 Moll.

*) Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Greifswald am 26. April 1963.

1) XIV. Mittel.: G. HENSEKE und H.-W. PELZ, Chem. Ber. **97**, 725 [1964], vorstehend; vgl. R. NEINASS, Dissertat., Bergakademie Freiberg 1962.

2) Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1920 [1886]; Liebigs Ann. Chem. **383**, 363 [1911].

3) Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2187 [1935].

4) J. org. Chemistry **23**, 571 [1958].

5) J. pharmac. Soc. Japan **76**, 126 [1956].

6) G. HENSEKE und H. HANTSCHHEL, Chem. Ber. **87**, 477 [1954].

7) O. PILOTY und O. RUFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1656 [1897].

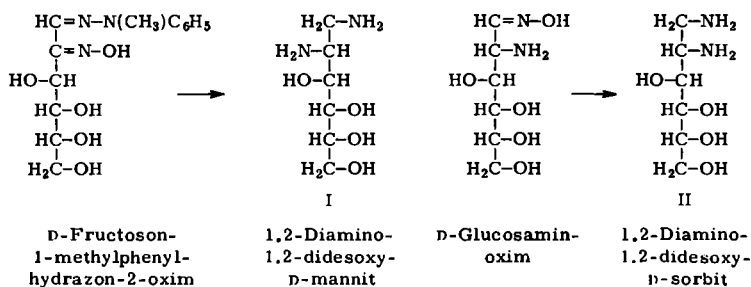
8) L. MAQUENNE und E. ROUX, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 980 [1901].

9) Vgl. XIV. Mittel., l. c.¹⁾

10) B. LINDBERG und O. THEANDER, Acta chem. scand. **13**, 1226 [1959]; J. S. BRIMACOMBE und W. J. HOW, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3886.

11) J. Amer. chem. Soc. **44**, 1397 [1922].

Wasserstoff Diaminozuckeralkohol als Schiffsche Base nachgewiesen werden kann. Das abgespaltene Methylanilin läßt sich als Acetylderivat charakterisieren. Der 1.2-Diamino-1.2-didesoxy-D-mannit (I) konnte, wie von WOLFROM⁴⁾ beschrieben, mit Salicylaldehyd als Schiffsche Base in 30-proz. Ausb. isoliert werden. Zur Konfigurationsbestimmung des Diaminohexits wurde die Weygandsche Drehwertsregel¹²⁾ herangezogen und der epimere Diaminozuckeralkohol II der D-Sorbitreihe⁴⁾ durch Reduktion von D-Glucosamin-oxim-hydrochlorid mit Natriumamalgam in wäBr.-alkohol. Lösung dargestellt. Die bevorzugte Bildung der Mannit-Konfiguration bei Hydrierungen am C-2 von D-Fructoson-Derivaten^{4,6)} ist bemerkenswert. Versuche, acylierte Osonhydrazonoxime¹⁰⁾ zu reduzieren, sind bisher fehlgeschlagen.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Bis-salicylidenamino-1.2-didesoxy-D-mannit: 3.0 g (10 mMol) *D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-oxim* werden in 100 ccm trockenem Eisessig gelöst und zu der Suspension von 1 g vorhydriertem Platin-Kontakt in eine Schüttelente gegeben. Im Gegensatz zu R. ADAMS, der das Gemisch von Platinchlorid und Natriumnitrat bis zur mittleren Rotglut erhitzte (500–600°), führten wir die Oxydation bis zur Beendigung der NO₂-Entwicklung bei gerade wahrnehmbarer Rotglut durch. Das Platinoxid war ockerfarben. Die Hydrierung erfolgt bei Raumtemperatur und Normaldruck in 7–8 Stdn. Das Oxim geht dabei vollständig in Lösung. Der Pt-Kontakt wird abgetrennt und der Eisessig bei 5–10 Torr und höchstens 30–35° Badtemperatur abdestilliert, wobei ein hellgelber Sirup zurückbleibt, den man wiederholt mit Benzol und Äther durchknetet, um das *N-Acetyl-methylanilin* zu entfernen. Der ungelöste Rückstand wird in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 2 g *Salicylaldehyd* versetzt. Nach Anreiben und Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich gelbe, gefiederte Nadeln vom Schmp. 214° ab. Ausb. 1.2 g (30% d. Th.). Aus Äthanol und danach aus Wasser Schmp. 220–221°. [α]_D²⁰: +125° (Pyridin, *c* = 2.0).

C₂₀H₂₄N₂O₆ (388.4) Ber. C 61.84 H 6.23 N 7.21 Gef. C 61.61 H 6.21 N 7.37

1.2-Bis-salicylidenamino-1.2-didesoxy-D-sorbit: 4.6 g (20 mMol) *D-Glucosamin-oxim-hydrochlorid* werden in 150 ccm 85-proz. Äthanol in der Wärme gelöst. Unter kräftigem Rühren trägt man bei 50–60° portionsweise Natriumamalgam (2 g Na in 150 g Hg) ein und tropft zugleich 8 ccm Eisessig zu. Es wird vom Quecksilber abgetrennt und die schwach gelbe Lösung i. Vak. eingengt. Das Reduktionsprodukt läßt sich mit 3.5 ccm *Salicylaldehyd* als *Schiffsche Base* in gelben Nadeln vom Schmp. 195° abscheiden. Ausb. 3.5 g (45% d. Th.). Aus Äthanol Schmp. 205–206°. [α]_D²⁰: –139° (Pyridin, *c* = 2.0).

C₂₀H₂₄N₂O₆ (388.4) Ber. C 61.84 H 6.23 N 7.21 Gef. C 61.56 H 5.99 N 7.27

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 1278 [1940].