

Kurt Heyns und Horst Gottschalck

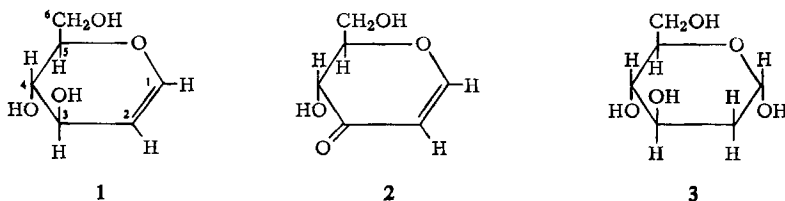
Über selektive katalytische Oxydationen, XXIII¹⁾

Notiz über die katalytische Oxydation von D-Glucal

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg
(Eingegangen am 25. Juni 1966)

Das Verhalten von Glucal (**1**) bei der katalytischen Oxydation erschien uns deshalb von Interesse, weil in ihm eine primäre Alkoholgruppe neben zwei sekundären Hydroxylgruppen im Molekül vorliegt. Bei Glykosiden erfolgt der dehydrierende Angriff vorwiegend an der primären Alkoholgruppe unter Bildung von Uronsäuren^{2,3}. An Konduriten wird, wie wir gefunden haben⁴), die sekundäre Hydroxylgruppe in Allylstellung besonders leicht oxydiert. Das Glucal (**1**) liegt in der Halbsesselform vor, in welcher die CH₂OH-Gruppe und die Hydroxylgruppe in 4-Stellung äquatorial stehen; die Hydroxylgruppe in 3-Stellung ist quasiäquatorial angeordnet. Es ergibt sich somit die Frage, welche der beiden leicht oxydierbaren Gruppen, die CH₂OH-Gruppe oder die allylständige Hydroxylgruppe an C-3, primär angegriffen wird.

Die Dehydrierung von D-Glucal läuft in wäßriger Lösung mit Sauerstoff am Platinkontakt bei Raumtemperatur sehr schnell ab. Während der Oxydation treten außer Carbonsäuren als Nebenprodukt vor allem 2-Desoxy-D-glucose (**3**) auf, die durch Wasseranlagerung an D-Glucal entsteht, und deren Menge bei der Aufarbeitung stark zunimmt, so daß die Isolierung des Dehydrierungsproduktes Schwierigkeiten bereitet. Durch Chromatographie an Polyamid ließ sich das Dehydrierungsprodukt vom D-Glucal abtrennen und die Desoxyglucose-Bildung auf ein geringeres Maß beschränken. Als Oxydationsprodukt wurde 3-Oxo-D-glucal (**2**) in kristallisierter Form erhalten.



Im IR-Spektrum zeigt **2** eine Absorption bei 1678 (Carbonylgruppe) und 1595/cm (C=C-Doppelbindung). Das Massenspektrum bestätigte das Molekulargewicht von 144. Im NMR-Spektrum zeigt sowohl das Proton am C-Atom 1 ($\tau = 2.34$) als auch das Proton am C-Atom 2 ($\tau = 4.47$) ein Dublett gleicher Kopplungskonstante von 6.2 Hz.

Im NMR-Spektrum des Glucals besteht das dem Proton an C-1 zuzuschreibende Signal ($\tau = 3.54$) infolge Kopplung mit H² und H³ und das Signal für das Proton an C-2 ($\tau = 5.17$) infolge Kopplung mit H¹ und H³ aus je 4 Linien. Ähnliche Verhältnisse fand Hall⁵⁾ beim Triacetylglucal. Damit ist die Lage der Carbonylgruppe der Oxoverbindung in 3-Stellung und die Struktur **2** gesichert.

¹⁾ XXII. Mitteil.: K. Heyns, J. Weyer und H. Paulsen, Chem. Ber. **98**, 327 (1965).

²⁾ K. Heyns und H. Paulsen, Chem. Ber. **88**, 188 (1955).

³⁾ K. Heyns und M. Beck, Chem. Ber. **90**, 2443 (1957).

⁴⁾ K. Heyns, H. Gottschalck und H. Paulsen, Chem. Ber. **95**, 2660 (1962).

⁵⁾ L. D. Hall und L. F. Johnson, Tetrahedron [London] **20**, 883 (1964).

Beschreibung der Versuche

Dünnschichtchromatographie wurde durchgeführt an Kieselgelplatten mit Essigester/Benzol (20:1) als Laufmittel und an Polyamidpulver mit Essigester/Chloroform 10:1. Als Sprühreagentien dienten Na_2CO_3 -alkalische Kaliumpermanganatlösung und ammoniakalische Silbernitratlösung.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer in D_2O -Lösung gemessen.

Die Darstellung des *D*-Glucals erfolgte durch Umsetzung von Acetobromglucose zu Triacetylglucal⁶⁾ und Verseifung nach *Zemplen*⁷⁾.

Katalytische Oxydation von D-Glucal: 2.0 g *D*-Glucal in 200 ccm Wasser wurden in Gegenwart von 3.2 g Platin aus Platinoxid 4 Stdn. bei 20° in Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt. Der Reduktionswert der Lösung⁸⁾ betrug dann etwa 25%. Nach Filtrieren wurde die Lösung bei 25° i. Vak. eingeeengt, die konzentrierte Lösung mit Polyamidpulver zu einem Brei verrieben, getrocknet und das Gemisch auf einer Säule (3.6 × 30 cm) mit Polyamid unter Verwendung von Essigester/Chloroform (10:1) als Laufmittel fraktioniert. 3-Oxo-*D*-glucal (2) wurde zusammen mit 2-Desoxy-*D*-glucose (3) zuerst eluiert. Nach Eindampfen der entsprechenden Fraktionen i. Vak. wurde aus dem Rückstand (400 mg Sirup) durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester 3-Oxo-glucal in Form farbloser Kristalle erhalten (30 mg). Schmp. 87–88°, $[\alpha]_D^{20}$: +258° ($c = 0.6$, Wasser). Reduktionswert: 1 ccm $n/100$ KMnO_4 entspricht 0.67 mg (ber. 0.72 mg).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (144.1) Ber. C 50.00 H 5.61 Gef. C 50.32 H 5.60

⁶⁾ E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 196 (1914).

⁷⁾ W. G. Overend, M. Stacey und J. Staněk, J. chem. Soc. [London] 1949, 2841.

⁸⁾ K. Heyns und H. Paulsen, Chem. Ber. 86, 833 (1953).