

Jochen Lehmann und Horst Schäfer

Zuckersiloxane, II¹⁾

Synthese einiger silicium-haltiger Zuckerderivate

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 28. Oktober 1971)

■
Eine Reihe von Zucker-Siliciumverbindungen wurde durch Addition von Methyl-diäthoxysilan an ungesättigte Monosaccharidderivate dargestellt. Als Ausgangsprodukte dienten unter anderen die bisher unbekanntenen Verbindungen 6.7-Dideoxy-1.2;3.4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galacto-hept-6-enopyranose (**2**) mit unverzweigtem sowie 3-*O*-Acetyl-3-*C*-äthynyl-1.2;5.6-di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose (**8b**) und Äthindiy-3-*C*.3'-*C*-bis-[3-*O*-acetyl-1.2;5.6-di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose] (**9b**) mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst. An die Verbindung **9b** ließ sich, offenbar aus sterischen Gründen, kein Silan addieren.

Sugar-Siloxanes, II¹⁾

Synthesis of some Silicium-containing Sugar Derivatives

Some sugar-silicium compounds have been synthesized by addition of methyl-diethoxysilane to unsaturated monosaccharide derivatives. Among others the hitherto unknown compounds 6.7-Dideoxy-1.2;3.4-di-*O*-isopropylidene- α -D-galacto-hept-6-enopyranose (**2**) with a straight carbon chain and 3-*O*-acetyl-3-*C*-ethynyl-1.2;5.6-di-*O*-isopropylidene- α -D-allofuranose (**8b**) as well as ethynediyl-3-*C*.3'-*C*-bis(3-*O*-acetyl-1.2;5.6-di-*O*-isopropylidene- α -D-allofuranose) (**9b**) with branched carbon chains were used as starting materials. No addition, probably due to steric hindrance, was observed with **9b**.

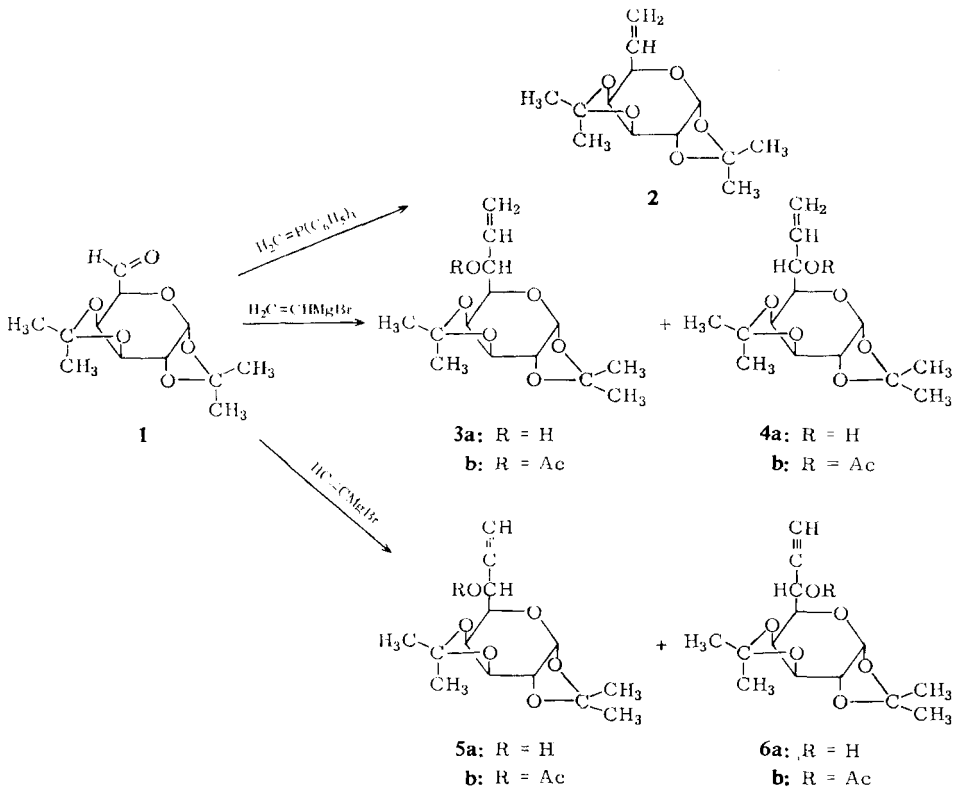
■
In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß bestimmte monomere Zucker-Silicium-Verbindungen sich zur Darstellung polymerer Zuckersiloxane verwenden lassen. Die Monomeren wurden allgemein durch Addition von trifunktionellem Silan an Vinyl- und Allyläther vollständig substituierter Monosaccharide erhalten.

In dieser Arbeit wird die Darstellung von Verbindungen beschrieben, die durch Addition von bifunktionellem Silan an ungesättigte Zuckerderivate entstehen. Die ungesättigten Verbindungen **2**, **8a** und **b**, **9a** und **b** wurden erstmals dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den früher¹⁾ eingesetzten Ausgangsprodukten, die die ungesättigte Seitenkette über Ätherbindungen verknüpft enthalten, ist das ungesättigte System in den Verbindungen **2–6**, **8** und **9** Teil des Kohlenstoffgerüsts des Zuckers. Es handelt sich dabei sowohl um geradkettige (**2–6**), als auch um verzweigt-kettige Zuckerderivate (**8** und **9**).

¹⁾ I. Mitteil.: J. Lehmann und H. Schäfer, Carbohydrate Res. 16, 225 (1971).



Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt durch Umsetzung der leicht zugänglichen Dicarbonyl-Zuckerderivate **1**²⁾ und **7**³⁾ mit Wittig- oder Grignard-Reagentien. Durch Reaktion von 1,2;3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galacto-hexodialdo-1,5-pyranose (**1**) mit Methyltriphenylphosphoran erhält man die Verbindung **2**. Vinylmagnesiumbromid oder Äthynylmagnesiumbromid ergeben mit **1** je zwei Epimere^{4,5)} (**3a** und **4a** bzw. **5a** und **6a**) im Verhältnis 2 : 1. Lance et al.⁶⁾ identifizierten das überwiegend entstehende Epimere **3a** als D- und **4a** als L-Form der 7,8-Dideoxy-1,2;3,4-di-O-isopropyliden-glycero- α -D-galacto-oct-7-enopyranose.

In Analogie dazu ist anzunehmen, daß die Verbindungen **5** und **6** die entsprechenden Epimeren des dreifach ungesättigten Zuckerderivates sind.

Die Addition von Grignard-Reagentien an 3-Ketozucker verläuft stereospezifisch⁷⁾. Bei der Reaktion von 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (**7**)

²⁾ D. Horton, M. Nakadate und J. M. J. Tronchet, Carbohydrate Res. **7**, 56 (1968); G. B. Howarth, D. G. Lance, W. A. Szarec und J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. **47**, 75 (1969).

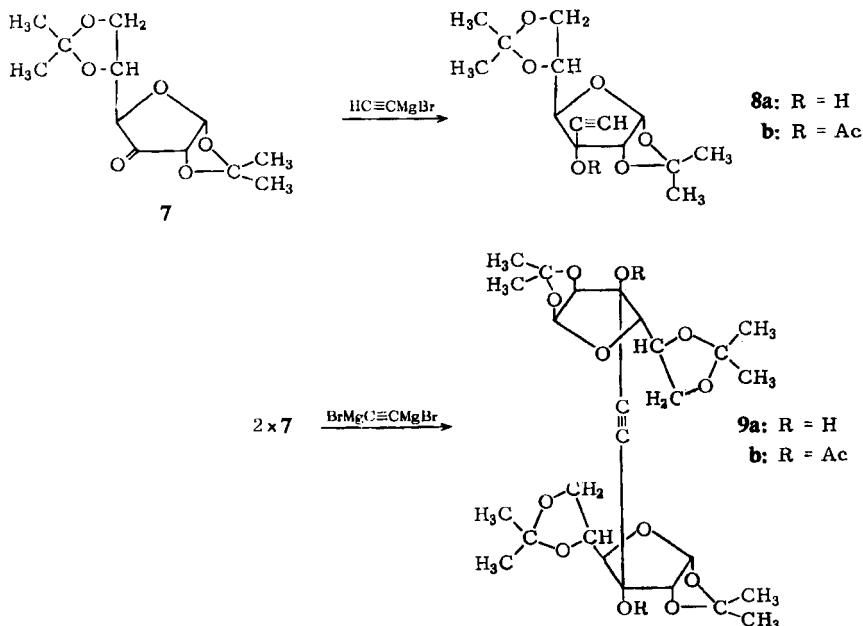
³⁾ W. Sowa und G. H. S. Thomas, Canad. J. Chem. **44**, 836 (1966); K. Onodera, S. Hirano und N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4651 (1965).

⁴⁾ Howarth et al.²⁾

⁵⁾ D. Horton, J. B. Hughes und J. M. J. Tronchet, Chem. Commun. **1965**, 481.

⁶⁾ D. G. Lance, W. A. Szarec, J. K. N. Jones und G. B. Howarth, Canad. J. Chem. **47**, 2871 (1969).

⁷⁾ J. R. Dyer, W. E. McGonigal und K. C. Rice, J. Amer. chem. Soc. **87**, 654 (1965).



mit Äthynylmagnesiumbromid wird ausschließlich die Verbindung **8a** erhalten. Die Umsetzung von Äthindiy-bis(magnesiumbromid) mit **7** ergibt die Acetylenverbindung **9a**.

Für die Silan-Addition wurden bei den Verbindungen **3–6** jeweils die acetylierten Derivate der *D*-Epimeren **3b** und **5b** eingesetzt. Die Umsetzung mit Methylidiäthoxysilan zu den Siliciumverbindungen **10–13** verläuft in allen Fällen glatt unter Verwendung von Hexachloroplatinsäure als Katalysator⁸⁾. Es entstehen aus **2** und **3b** die gesättigten Verbindungen **10** und **11** und aus den Acetylen-Zuckerderivaten **5b** und **8b** in einer *cis*-Addition die *trans*-Verbindungen⁹⁾ **12** und **13**.

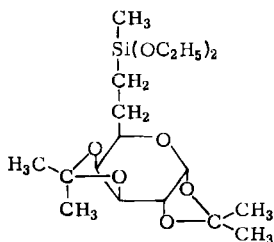
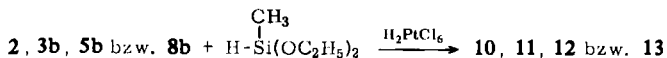
Für die Umsetzung mit Silanen eignen sich nach den bisher gemachten Erfahrungen nur Zuckerderivate, welche die ungesättigte Bindung nicht direkt am Glykosering tragen. Verbindungen vom Typ der Hex-5-enopyranoside reagieren nicht¹⁾. Auch an **9b** konnte kein Silan addiert werden. Die Dreifachbindung wird, wie am Modell gezeigt werden kann, durch die Zuckerreste stark abgeschirmt.

Die Isopropylidenreste haben sich als Schutzgruppen für die Umsetzung von ungesättigten Zuckerderivaten mit Methylidiäthoxysilan besonders gut bewährt. Sie sind unter den Bedingungen der Silan-Addition stabil und lassen sich bei Bedarf mit 30proz. Essigsäure leicht hydrolytisch entfernen.

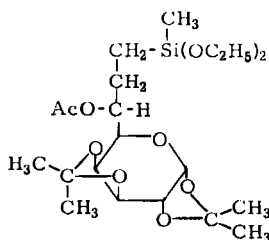
Die dargestellten monomeren siliciumhaltigen Zuckerderivate sollen als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Polysiloxanen dienen, die nach Abspaltung der Schutzgruppen am Zuckerrest im Gegensatz zu den handelsüblichen Polysiloxanen

⁸⁾ L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **69**, 188 (1947).

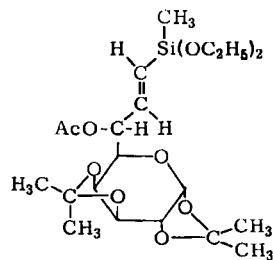
⁹⁾ R. A. Benkeser, M. L. Burrous, L. E. Nelson und J. V. Swisher, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4385 (1961).



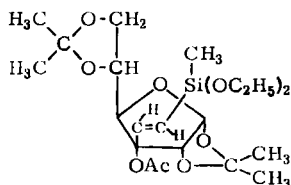
10



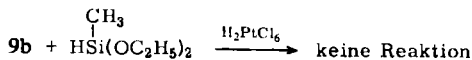
11



12



13



ausgesprochen hydrophilen Charakter haben dürften. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß insbesondere die in dieser Arbeit beschriebenen bifunktionellen Verbindungen 10–13 unter bestimmten Bedingungen¹⁰⁾ zu durchsichtigen, gummiartigen Polykondensationsprodukten bisher ungeklärter Struktur führen. Diese Substanzen sind in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und in Wasser quellbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt J. L. für eine Sachbeihilfe, H. S. für eine Personalhilfe.

Beschreibung der Versuche

1) 6.7-Didesoxy-1.2;3.4-di-O-isopropyliden- α -D-galakto-hept-6-enopyranose (2): Zu einer Lösung von 150 ccm absol. Äther und 55 ccm *n*-Butyllithium (ca. 20proz., in *n*-Hexan) werden innerhalb von 10 Min. bei Raumtemp. 35.7 g Methyltriphenylphosphoniumbromid gegeben und unter N_2 -Atmosphäre 4 Stdn. gerührt. Danach wird eine Lösung von 18.1 g 1.2;3.4-Di-O-isopropyliden- α -D-galakto-hexodialdo-1.5-pyranose (1)²⁾ in 50 ccm absol. Äther langsam zugegeben. Nach 2–3 Stdn. filtriert man und wäscht das Filtrat mit 0.5*n* H_2SO_4 sowie mit Wasser. Der Äther wird abdestilliert, der anfallende Sirup mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 10.0 g (56%), Sdp._{0.4} 85–87°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: –200.2° ($c = 3.17$, CHCl_3).

IR (NaCl): 1645/cm ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

NMR (CDCl_3): τ 2.46–3.80, 4 H m (1-H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (256.3) Ber. C 60.92 H 7.87 Gef. C 61.05 H 7.93

¹⁰⁾ In Vorbereitung.

2) 6-O-Acetyl-7.8-didesoxy-1.2;3.4-di-O-isopropyliden-D-glycero- α -D-galacto-oct-7-enopyranose (**3b**): 5 g **3a**²) werden in 10 ccm trockenem Pyridin mit 8 ccm Acetanhydrid versetzt und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Die Lösung wird in Eiswasser eingerührt und das ausgefallene Produkt **3b** abgesaugt. Nach Trocknen wird aus Petroläther (90–100°) umkristallisiert. Ausb. 5.1 g (82%), Schmp. 73°, $[\alpha]_{D}^{25}$: -66.1° ($c = 5.56$, CHCl_3).

IR (KBr): 1750 (OAc), 1645/cm ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

NMR (CDCl_3): τ 2.50–3.92, 5 H m (1-, 6-, 7-, 8- u. 8-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (328.4) Ber. C 58.52 H 7.37 Gef. C 58.34 H 7.11

3) 6-O-Acetyl-7.8-didesoxy-1.2;3.4-di-O-isopropyliden-D-glycero- α -D-galacto-oct-7-inopyranose (**5b**): 4 g **5a**⁵) werden mit 10 ccm Pyridin und 8 ccm Acetanhydrid wie unter 2) acetyliert. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (90–100°) Ausb. 4.3 g (93%), Schmp. 139–140°, $[\alpha]_{D}^{25}$: -138.6° ($c = 5.14$, CHCl_3).

IR (KBr): 3210 ($\equiv\text{CH}$), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1750/cm (OAc).

NMR (CDCl_3): τ 6.96, 1 H s (8-H), $J_{6,8}$ 2 Hz; 7.44, 3 H s (OAc).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (326.3) Ber. C 58.88 H 6.79 Gef. C 58.89 H 6.70

4) 3-C-Äthynyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose (**8a**): Eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid (4 g Mg und 20 ccm Äthylbromid in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran) wird langsam zu 600 ccm absol., bei Raumtemp. mit Acetylen gesättigtem Tetrahydrofuran getropft. Unter ständigem Einleiten von Acetylen wird nach 1 Stde. eine Lösung von 26 g 1.2;5.6-Di-O-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (**7**)³) in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft und weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf 300 ccm eingengt, mit 300 ccm Äther versetzt, die org. Phase je dreimal mit kalter 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der kristalline Rückstand (**8a**) wird aus Petroläther (90–100°) umkristallisiert. Ausb. 25.0 g (79%), Schmp. 105–106°, $[\alpha]_{D}^{25}$: $+10.7^\circ$ ($c = 4.52$, CHCl_3).

IR (KBr): 3510 (OH), 3270 ($\equiv\text{CH}$), 2140/cm ($\text{C}\equiv\text{C}$).

NMR (CDCl_3): τ 6.7, 1 H s ($\equiv\text{CH}$), 6.04, 1 H s (OH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (284.3) Ber. C 59.15 H 7.09 Gef. C 59.30 H 7.27

5) 3-O-Acetyl-3-C-äthynyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose (**8b**): 20 g **8a** werden mit 35 ccm trockenem Pyridin und 30 ccm Acetanhydrid wie unter 2) acetyliert. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (90–100°) Ausb. 21.2 g (92%), Schmp. 82.5°, $[\alpha]_{D}^{25}$: $+20.4^\circ$ ($c = 4.29$, CHCl_3).

IR (KBr): 3280 ($\equiv\text{CH}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1740/cm (OAc).

NMR (CDCl_3): τ 6.65, 1 H s ($\equiv\text{CH}$), 7.46, 3 H s (OAc).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (326.3) Ber. C 58.88 H 6.79 Gef. C 58.98 H 6.66

6) Äthindiyyl-3-C-3'-C-bis-[1.2;5.6-di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose] (**9a**): Durch eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Äther (aus 5 g Magnesium und 24.3 ccm Äthylbromid in 300 ccm Äther) leitet man 24 Stdn. Acetylen bei 0°. Unter Rühren wird zum Sieden erhitzt, eine Lösung von 12.9 g **7**³) in 100 ccm Äther zugetropft und noch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die org. Phase abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, nach Trocknen mit Magnesiumsulfat der Äther abdestilliert und der Rückstand (**9a**) aus Petroläther (90–100°) umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (37%), Schmp. 161°, $[\alpha]_{D}^{25}$: -6.2° ($c = 4.10$, CHCl_3).

IR (KBr): 3500/cm (OH), $\text{C}\equiv\text{C}$ inaktiv.

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ (542.6) Ber. C 57.56 H 7.06 Gef. C 57.65 H 7.25

7) *ÄthindiyI-3-C-3'-C-bis-[3-O-acetyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose]* (**9b**): 2 g **9a** werden mit 10 ccm *Pyridin* und 10 ccm *Acetanhydrid* wie unter 2) acetyliert. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (90–100°) Ausb. 2.1 g (91%), Schmp. 146°, $[\alpha]_{578}^{21}$: +13.5° ($c = 4.00$, CHCl_3).

IR (KBr): 1750/cm (OAc), C \equiv C inaktiv.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{14}$ (626.7) Ber. C 57.50 H 6.76 Gef. C 57.30 H 6.90

8) *6.7-Didesoxy-1.2;3.4-di-O-isopropyliden-7-methyläthoxysilyl- α -D-galacto-heptopyranose* (**10**): 5.1 g **2** werden auf 100° erwärmt. Dazu tropft man eine Lösung von 6.5 ccm *Methyläthoxysilan* und 0.2 ccm $m/10 \text{ H}_2\text{PtCl}_6$ in Diäthylenglykoldiäthyläther. Die Temperatur steigt dabei auf 125–130° an. Man rührt weitere 2–3 Std. bei 130° und destilliert das Reaktionsprodukt i. Vak. Ausb. 5.6 g (79%), Sdp._{0.4} 135–140°, $[\alpha]_{578}^{21}$: –34.2° ($c = 2.63$, CHCl_3).

IR (NaCl): 1250 (SiCH_3), 950/cm (SiOC_2H_5).

NMR (CDCl_3): τ 8.82–9.61, 2H m (7- u. 7-H); 7.70–8.11, 2H m (6- u. 6-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{Si}$ (390.6) Ber. C 55.36 H 8.77 Gef. C 55.51 H 8.59

9) *6-O-Acetyl-7.8-didesoxy-1.2;3.4-di-O-isopropyliden-8-methyläthoxysilyl-D-glycero- α -D-galacto-octopyranose* (**11**): 3.2 g **3b** werden mit 3.2 ccm *Methyläthoxysilan* und 0.2 ccm Katalysatorlösung (vgl. 8)) versetzt. Durch Vakuumdestillation erhält man 3.5 g (82%) **11**, Sdp._{0.1} 147–149°, $[\alpha]_{578}^{21}$: –56.8° ($c = 2.57$, CHCl_3).

IR (NaCl): 1250 (SiCH_3), 950/cm (SiOC_2H_5).

NMR (CDCl_3): τ 8.95–9.63, 2H m (8- u. 8-H); 7.63–8.15, 2H m (7- u. 7-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_9\text{Si}$ (462.6) Ber. C 54.52 H 8.28 Gef. C 54.37 H 8.27

10) *6-O-Acetyl-7.8-didesoxy-1.2;3.4-di-O-isopropyliden-8-trans-methyläthoxysilyl-D-glycero- α -D-galacto-oct-7-enopyranose* (**12**): 3.2 g **5b** werden auf 140° erwärmt und mit 3.2 ccm *Methyläthoxysilan* und 0.2 ccm Katalysatorlösung (vgl. 8)) versetzt. Nach der Destillation 3.5 g (70%), Sdp._{0.1} 140–143°, $[\alpha]_{578}^{21}$: –56.7° ($c = 2.03$, CHCl_3).

IR (NaCl): 1250 (SiCH_3), 950 (SiOC_2H_5), 1665 und 965/cm (HC=CH *trans*).

NMR (CDCl_3): τ 2.83–3.29, 2H m (7-, 8-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{Si}$ (460.6) Ber. C 54.76 H 7.87 Gef. C 54.99 H 7.94

11) *3-O-Acetyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden-3-C-[2-trans-methyläthoxysilyl-vinyl]- α -D-allofuranose* (**13**): 8.1 g **8b** werden mit 8.1 ccm *Methyläthoxysilan* und 0.3 ccm Katalysatorlösung (vgl. 8)) versetzt. Nach der Destillation Ausb. 9.2 g (80%), Sdp._{0.3} 144–147°, $[\alpha]_{578}^{21}$: +55.1° ($c = 4.29$, CHCl_3).

IR (NaCl): 1250 (SiCH_3), 950 (SiOC_2H_5), 1665 und 965/cm (HC=CH *trans*).

NMR (CDCl_3): τ 2.79–3.14, 2H m (3-C-Vinyl).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{Si}$ (460.6) Ber. C 54.76 H 7.87 Gef. C 54.51 H 7.65

10, **11**, **12** und **13** werden als farblose ölige Flüssigkeiten erhalten.

[421/71]