

## OXYDATIVE ZERSETZUNG DER 1-DESOXY-1-NITROALDITE ZU ALDOSEN\*

V. BÍLIK

*Chemisches Institut,  
Slowakische Akademie der Wissenschaften, 809 33 Bratislava*

Eingegangen am 3. September 1973

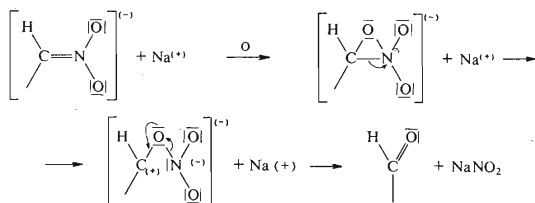
Die Natriumsalze der 1-Desoxy-1-nitroaldite werden in wäßrigen Lösungen mit Wasserstoffperoxid unter der katalytischen Wirkung von Molybdationen zu den entsprechenden Aldosen umgesetzt. Es wird die Anwendung der Nitromethansynthese und der oxydativen Zersetzung von 1-Desoxy-1-nitroalditen zur Bereitung von L-Mannose, L-Galactose und L-Talose beschrieben.

Zur Verlängerung der Kohlenstoffkette der Aldosen wird meist die Cyanhydrin-synthese<sup>1</sup> und weniger oft die Nitromethansynthese<sup>2</sup> herangezogen. In beiden Additionsreaktionen reagiert die Aldose in ihrer acyclischen Form, und bei der Bildung der entsprechenden epimeren Verbindungen — am entstandenen asymmetrischen Kohlenstoffatom — kommt hauptsächlich der sterische Faktor der Hydroxylgruppe C<sub>(3)</sub> zur Auswirkung. Es resultiert ein Gleichgewichtsgemisch epimerer Aldosen, in dem die Aldose mit *trans*-ständigen Hydroxylgruppen an den C-Atomen 2 und 4 vorherrscht (Maltby-Regel<sup>3</sup>). Die schwierigste Stufe in der Nitromethansynthese unter Zielsetzung der Bereitung von Aldosen ist die Zersetzung der betreffenden Natriumsalze der 1-Desoxy-1-nitroaldite mit ~50% iger Schwefelsäure. Bei diesen Konzentrationen bewirkt die Schwefelsäure die Dehydratisierung der Saccharide und als deren Folge auch die Bildung von Zersetzungsprodukten in erheblichem Ausmaß, während bei niedrigeren Schwefelsäurekonzentrationen auch der Umsatz der Natriumsalze der 1-Desoxy-1-nitroaldite zu den gewünschten Aldosen niedriger ist.

Wir fanden, daß sich 1-Desoxy-1-nitroaldite in wäßrigen Lösungen, in alkalischem Milieu, unter der katalytischen Wirkung von Molybd-, Wolfram- oder Vanadationen mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Aldosen zersetzen. Bei der oxydativen Zersetzung von 1-Desoxy-1-nitro-L-mannit zu L-Mannose erwies sich am günstigsten die Katalyse mit Molybdationen. Unter der katalytischen Wirkung von Molybdationen beträgt der Umsatz zu L-Mannose 71%, unter der katalytischen Wirkung von Wolframationen 46% und unter der katalytischen Wirkung von Vanadationen 28%. Bei der mit Wolframationen katalysierten Zersetzung verbleibt

\* X. Mitteilung in der Reihe Mit Molybdationen katalysierte Reaktionen von Sacchariden; IX. Mitteilung: Chem. zvesti 28, 106 (1974).

fast die Hälfte des Nitroaldits unverändert, während bei der Katalyse mit Vanadationen gleichzeitig auch eine tiefgehendere Zersetzung des Saccharids eintritt. Bei Abwesenheit der genannten Katalysatoren geht die oxydative Zersetzung des Natriumsalzes des 1-Desoxy-1-nitro-L-mannits mit Wasserstoffperoxid nicht vor sich, und aus dem Reaktionsgemisch wird lediglich der eingesetzte 1-Desoxy-1-nitro-L-mannit isoliert. Ähnlich kommt in nicht-alkalischem wäßrigem Milieu auch bei Gegenwart von Molybdationen die Umsetzung von 1-Desoxy-1-nitro-L-mannit mit Wasserstoffperoxid zu L-Mannose nicht zustande. Wir setzen voraus, daß der Mechanismus der oxydativen Zersetzung der Isonitrogruppe über die Oxydationszwischenstufe der C=N-Bindung (Schema 1) mit Peroxomolybdationen verläuft,



SCHEMA 1

wonach die Aldose und Natriumnitrit entstehen. Als Folge der oxydativen Zersetzung der Isonitrogruppe zur Aldose und Natriumnitrit (das sich zum Teil zu Nitrat oxydiert) wird bei der Reaktion das ursprünglich stark alkalische Milieu allmählich praktisch neutral, weshalb sich Isomerisierung der Aldosen nachweisbar nicht geltend macht. Ähnlich wie bei der stereospezifischen Hydroxylierung von Glykalen<sup>4,5</sup> mit Wasserstoffperoxid unter der Katalyse von Molybdationen werden auch bei der oxydativen Zersetzung der Nitroaldite die gebildeten Aldosen nicht zu den entsprechenden Aldonsäuren weiteroxydiert.

Mittels der Nitromethansynthese wird aus L-Arabinose durch Zersetzung der Natriumsalze der Nitrohexite mit Schwefelsäure nach Sowden und Fischer<sup>6</sup> – ohne Trennung der epimeren Nitrohexite – L-Mannose in Form ihres Phenylhydrazons mit 22,6% Ausbeute und mittels des in dieser Mitteilung beschriebenen Verfahrens der oxydativen Zersetzung mit 48% Ausbeute erhalten. Unter Anwendung dieses Verfahrens erhält man aus L-Lyxose L-Galactose mit 62% und L-Talose mit 11% Ausbeute.

Der an den Beispielen der Natriumsalze von Nitrohexiten demonstrierten oxydativen Zersetzung kommt in der Saccharidchemie eine breitere Geltung zu und dies besonders für Saccharidderivate, die in sauren Milieus unbeständig sind.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die spezifische Drehung der untersuchten Saccharide wurde mit einem Perkin-Elmer Polarimeter, Modell 141 gemessen und die Schmelzpunkte auf einem Koffer-Block bestimmt. Die Fraktionierung des L-Galactose-L-Talose-Gemisches erfolgte an einer Säule ( $3,5 \times 120$  cm) des Ionenaustauschers Dowex 50 W, X-8, 100/200 mesh, im  $\text{Ba}^{2+}$ -Cyclus. Zur Elution diente Wasser der Durchflußgeschwindigkeit 45 ml/h.

Wirksamkeit der Katalysatoren bei der oxydativen Zersetzung von 1-Desoxy-1-nitro-L-mannit

10,5 g ( $5 \cdot 10^{-2}$  mol) 1-Desoxy-1-nitro-L-mannit<sup>6</sup> und  $5 \cdot 10^{-4}$  mol Katalysator werden in 50 ml 1M-NaOH gelöst und im Verlauf einer Stunde mit 20 ml 15%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 20stündigem Stehen des Gemisches bei Raumtemperatur fügt man 0,1 g 5%iges Pd/C zu und läßt 24 Stunden stehen. Dann wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat mit 5,5 ml Phenylhydrazin in 20 ml Methanol versetzt. Nach 5 Stunden wird das ausgeschiedene L-Mannose-phenylhydrazon abfiltriert. Bei Anwendung der einzelnen Katalysatoren wird L-Mannose-phenylhydrazon in folgenden Mengen erhalten:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  9,6 g (71%);  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  6,2 g (46%);  $\text{V}_2\text{O}_5$  3,0 g (28%). Unter analogen Bedingungen der oxydativen Zersetzung, jedoch bei Abwesenheit eines Katalysators, wurde nach Entionisierung der Lösung mit Ionenaustauschern (Amberlit IR-120 und Dowex 1) bloß die Ausgangsverbindung 1-Desoxy-1-nitro-L-mannit isoliert; Smp. 130–131°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} + 7^\circ$  (c 3,0; Wasser)

## Bereitung der L-Mannose

Die mittels der Nitromethansynthese<sup>6</sup> aus L-Arabinose (15 g) bereiteten Nitrohexit-Natriumsalze werden in Wasser (120 ml) gelöst, mit Natriummolybdat (0,25 g) versetzt, und dann fügt man im Verlauf von zwei Stunden 15%iges Wasserstoffperoxid (40 ml) mit solcher Geschwindigkeit zu, daß die Temperatur 30°C nicht übersteigt. Das Gemisch läßt man bei Raumtemperatur 20 Stunden stehen, fügt 5%iges Pd/C (0,2 g) zu und läßt weitere 24 Stunden stehen. Dann wird das Gemisch filtriert, das Filtrat mit Phenylhydrazin (11 ml) und Methanol (20 ml) versetzt, und nach 5 Stunden wird das ausgeschiedene L-Mannose-phenylhydrazon abfiltriert (13 g, d.i. 48% berechnet auf die eingesetzte L-Arabinose).

## Bereitung der L-Galactose und L-Talose

Die aus L-Lyxose<sup>7</sup> (10 g) bereiteten Natriumsalze der Nitrohexite werden unter analogen Bedingungen, wie bei der Bereitung der L-Mannose beschrieben, oxydativ zersetzt. Nach Entfernung des überschüssigen Wasserstoffperoxids wird das Reaktionsgemisch mit Wasser (200 ml) verdünnt und mit den Ionenaustauschern Amberlit IR-120 ( $\text{H}^+$ -Cyclus) und Dowex<sup>1</sup> ( $\text{OH}^-$ -Cyclus) entionisiert. Die entionisierte Lösung wird eingeeengt, und durch Kristallisation aus Wasser-Methanol-Mischung erhält man den ersten Anteil der L-Galactose (4,1 g, 33%). Die Mutterlauge wird an einer Säule des Ionenaustauschers Dowex 50 W fraktioniert, wodurch man (im Elutionsvolumen 1200–1400 ml) einen weiteren Anteil der L-Galactose (3,6 g, 29%) und anschließend (im Elutionsvolumen 1800–2100 ml) L-Talose (1,4 g, 11%) von  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} - 17^\circ$  (c 2, Wasser) bzw.  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} + 6^\circ$  (c 1, 2%ige Molybdänsäurelösung) erhält. Die spezifische Drehung der D-Talose in 1–3%igen wäßrigen Molybdänsäurelösungen beträgt  $-5 \pm 1^\circ$ . Die Literatur<sup>8</sup> führt für L-Talose  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} - 16,9^\circ$  (c 2,56, Wasser) an.

Durch Rekristallisation des ersten und zweiten Anteils der L-Galactose aus Wasser-Methanol-Gemisch erhält man 1-9a Galactose vom Smp. 158–160°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} - 133^\circ$  (2 min)  $\rightarrow -78^\circ$  (1 h)  $\rightarrow$

→  $-78^{\circ}$  (24 h) (c 2, Wasser). Die Literatur<sup>9</sup> führt für  $\alpha$ -L-Galactose den Smp.  $165^{\circ}\text{C}$  und  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$   
 $-130^{\circ}$  →  $-81^{\circ}$  (c 1, Wasser) an.

## LITERATUR

1. Hudson C. S.: *Advan. Carbohydrate Chem.* *1*, 1 (1945).
2. Sowden J. C.: *Advan. Carbohydrate Chem.* *6*, 291 (1951).
3. Coffey S.: *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Band I, Teil F, S. 205. Elsevier, Amsterdam—London—New York 1967.
4. Bilik V., Kučár Š.: *Carbohydrate Res.* *13*, 311 (1970).
5. Bilik V.: *Chem. zvesti* *26*, 76 (1972).
6. Sowden J. C., Fischer H. O. L.: *J. Am. Chem. Soc.* *69*, 1963 (1947).
7. Bilik V., Čaplovič J.: *Chem. zvesti* *27*, 547 (1973).
8. Glatthaar C., Reichstein T.: *Helv. Chim. Acta* *21*, 3 (1938).
9. Whistler R. L., Wolfrom M. L.: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Band I, S. 122. Academic Press, New York 1962.

Übersetzt von R. Wicks.