

This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Eine Neue Methode zur Synthese C - Verzweigter Kohlenhydrate

Almuth Kiemer^a; Heinrich Beermann^a

^a Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Münster, Orléansring 23, BRD Deutschland

To cite this Article Kiemer, Almuth and Beermann, Heinrich(1983) 'Eine Neue Methode zur Synthese C - Verzweigter Kohlenhydrate', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2: 4, 457 – 459

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308308057892

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308308057892>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Communication

EINE NEUE METHODE ZUR SYNTHESE C - VERZWEIGTER
KOHLENHYDRATE

Almuth Klemer* und Heinrich Beermann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
D-4400 Münster, Orléansring 23, BRD Deutschland

Received July 21, 1983

C-verzweigte Kohlenhydrate sind typische Bausteine der Makrolid-Antibiotica und Aureolsäuren, von denen einige in der Humanmedizin große Bedeutung haben.¹ In der Regel handelt es sich um C-3 verzweigte Vertreter vom Typ $\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \text{OH}$, häufig ist zusätzlich - meist benachbart - eine Desoxy- oder Aminogruppe oder eine anomal konfigurierte Hydroxylgruppe vorhanden.¹

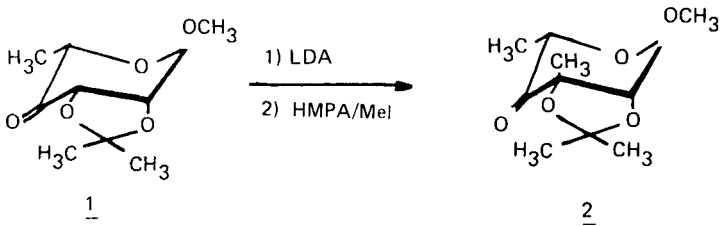
C-Verzweigungen werden hauptsächlich durch nucleophile Addition von Alkylmagnesium- oder Lithiumverbindungen an Ulosen eingeführt, die in Abhängigkeit von der Struktur der Edukte mehr oder weniger stereoselektiv verlaufen.²

Demgegenüber erfolgt in der Biosynthese die Alkylierung mittels des "aktiven" Methionins elektrophil in α -Stellung einer 4-Ulose.²

Nach diesem Prinzip haben wir auf chem. Wege als erstes Beispiel die Methyl-6-desoxy-2.3-O-isopropyliden-3-C-methyl- α -L-lyxo-hexopyranosid-4-ulose (2) synthetisiert. Edukt ist die Methyl-6-desoxy-2.3-O-isopropyliden- α -L-lyxo-hexopyranosid-4-ulose (1), die aus L-Rhamnose in drei einfachen bekannten Schritten in guten Ausbeuten zugänglich ist.^{3,4} Versetzt man 1 in Tetrahydrofuran mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und anschließend mit Methyljodid, so findet ausschließlich - aber nicht vollständig - Reaktion zu 2 statt. Durch einfache Säulenchromatographie wird 2 rein in ~70 prozentiger Ausbeute erhalten und nicht umgesetztes 1 zurückgewonnen.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 4.5 mmol LDA in wasserfr. THF gibt man bei -78° C unter Stickstoff eine Lösung von 864 mg (4 mmol) 1 in wenig THF. Nach 1 h wird die Reaktionslösung mit 1 ml HMPA und 2 ml (32 mmol) Methyljodid versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und beläßt 3 h bei dieser Temperatur. Danach wird mit 10 ml 10 prozentiger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert, überschüssiges Methyljodid abdestilliert und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wird 3 x mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert, mit der THF-Phase vereinigt, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (0.063 - 0.2 mm) mit Essigsäureethylester/Petrolether (1 : 1) liefert 640 mg (69.6 %) 2 als Sirup; $[\alpha]_D^{20} -110.8^{\circ}$ (c 0.85, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.39 (d, $J_{5,6} = 7.0$ Hz; 3H, 6- CH_3), 1.40 (s, 3H, Isoprop- CH_3), 1.42 (s, 3H, 3- CH_3), 1.48 (s, 3H, Isoprop- CH_3), 3.50 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.06 (d, $J_{1,2} =$



0.5 Hz; 1H, H-2), 4.34 (q, 1H, H-5), 4.92 (d, 1H, H-1).

Analyse: $C_{11}H_{18}O_5$ (230.2) Ber. C, 57.38; H, 7.88. Gef. C, 56.65; H, 7.82.

Literatur

1. St. Hanessian und Th.H. Haskell in: "The Carbohydrates", Vol. II A, 2. Aufl.; W. Pigman und D. Horton, Eds.; Academic Press, New York und London, 1970, S. 140.
2. H. Grisebach und R. Schmid, Angew. Chem., **84**, 192 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **11**, 159 (1972); H. Grisebach, Adv. Carbohydr. Chem., Biochem., **35**, 82 (1978).
3. J. Jarý, K. Čapek und J. Kovář, Collect. Czech. Chem. Commun., **28**, 2171 (1963).
4. P.J. Garegg und B. Samuelsson, Carbohydr. Res., **67**, 267 (1978).