

MONOSACCHARIDE MIT STICKSTOFFHALTIGEM RING III ¹⁾
AMADORI-UMLAGERUNG VON 5-AMINO-5-DESOXY-D-XYLOPIPERIDINOSE

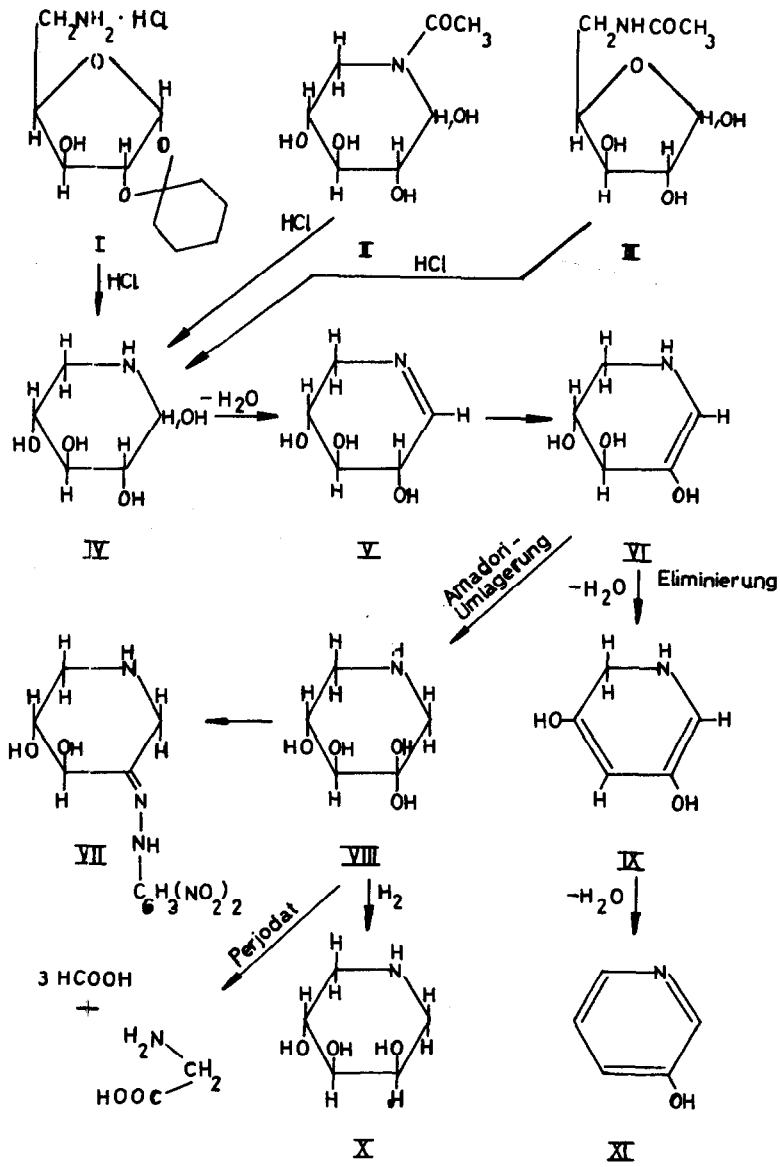
Hans Paulsen

Institut für Organische Chemie, Chemisches Staatsinstitut
Universität Hamburg

(Received 10 January 1964)

5-Acylamido-aldosen können dann eine Piperidinoseform mit stickstoffhaltigem Ring ausbilden, wenn Konfiguration und Konformation des Zuckers und die Reaktivität der Acylamidogruppe diese Bildung begünstigen. So ergibt 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylose bei der hydrolytischen Freisetzung ein Gemisch von Piperidinose II und Furanose III ^{1, 2)}.

5-Amino-aldosen mit freier Aminogruppe bevorzugen weitgehend die Piperidinoseform, welche jedoch in saurer Lösung nicht isolierbar ist, sondern eine Reihe charakteristischer Folgereaktionen eingeht. Bei der sauren Hydrolyse von 5-Amino-1,2-O-cyclohexyliden-5-desoxy-D-xylofuranose-HCl I zur Gewinnung freier 5-Amino-5-desoxy-D-xylose werden ausschliesslich zwei Reaktionsprodukte, 3-Hydroxypyridin XI und kristallisiertes 3-Oxo-4,5-D-threo-dihydroxy-piperidinhydrat-HCl VIII, (Smp 131°, $[\alpha]_D^{20} -30,1^\circ$) erhalten, wobei letztere Verbindung ein Amadori-Umlagerungsprodukt der 5-Amino-5-desoxy-D-xylo-piperidinose IV darstellt. Beide Verbindungen werden auf ver-



schiedenen Reaktionswegen gebildet, die über ein gemeinsames Zwischenprodukt VI führen.

Es kann angenommen werden, dass die 5-Amino-5-desoxy-D-xylose vorwiegend die Piperidinoseform IV ausbildet. In Analogie zu Modells-substanzen ³⁾ steht IV im Gleichgewicht mit seinem Wasserabspaltungsprodukt dem Piperidein V. Dieses erfährt als Schiffsche Base eines α -Ketols eine Enolisierung zur Verbindung VI. Dieses Enol VI stellt die gemeinsame Zwischenstufe dar, welche auf zwei Wegen weiterreagieren kann. Protonierung am C 1 führt unter Vervollständigung der Amadori-Umlagerung irreversibel zum Umlagerungsprodukt VIII. Eine durch Protonen katalysierte Allylabspaltung von OH⁶ am C 3 ergibt dagegen im Zuge einer Eliminierung das Zwischenprodukt IX, welches unter weiterer Wasserabspaltung 3-Hydroxypyridin XI liefert. Das Mengenverhältnis von gebildetem VIII zu XI und damit das Verhältnis von Amadori-Umlagerung zur Eliminierung ist durch Variation der Protonenstärke beeinflussbar. Die dreifache Wasserabspaltung aus der Piperidinose IV zum Pyridinderivat XI entspricht in der Reaktionsfolge der Bildung von 2-Aminomethyl-5-hydroxypyridin bei der Hydrolyse von 5,6-Diacetamido-1,2-O-cyclohexyliden-5,6-desoxy-L-idofuranose ³⁾.

Werden die freien N-acetylierten Formen der 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylose wie Piperidinose II und Furanose III unter Bedingungen hydrolysiert, unter denen die N-Acetylgruppe abgespalten wird, so erhält man analog über IV auf dem angegebenen Reaktionswege gleichfalls die Produkte VIII und XI.

Das Amadori-Umlagerungsprodukt VIII zeigt die charak-

teristischen Reduktionseigenschaften. Es liegt nur in der Hydratform vor und bildet ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Es lässt sich leicht katalytisch hydrieren zum D-Lyx-3,4,5-trihydroxypiperidin X, welches ein kristallisiertes Tetraacetat bildet. Die Perjodatspaltung von VIII liefert 2 Mol Ameisensäure und Formylglycin, das in saurer Lösung in Glycin und ein weiteres Mol Ameisensäure zerfällt. Die Massen- und NMR-Spektren stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

Die aufgefundene Reaktion ist das erste Beispiel einer cyclischen Amadori-Umlagerung eines Zuckers mit Stickstoff im Heteroring.

Literatur

- 1) H. Paulsen, Angew. Chem. 74, 585 (1962)
Liebigs Ann. Chem. im Druck
- 2) J.K.N. Jones und W.A. Szarek, Canad.J.Chem. 41, 636 (1963)
S.Hanessian und T.H. Haskell, J.Org.Chem.28, 2604 (1963)
- 3) H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. 665, 166 (1963)