

MONOSACCHARIDE MIT STICKSTOFFHALTIGEM RING VI ¹⁾

Darstellung freier 5-Amino-5-desoxy-D-xylo-piperidinose

Hans Paulsen, Klaus Todt und Friedemann Leupold
Institut für Organische Chemie, Chemisches Staatsinstitut
Universität Hamburg

(Received 18 January 1965)

Aldosen mit einem Stickstoffatom im Halbacetal-Sechsring liessen sich bisher nur aus 5-Acetamido-5-desoxy-pentosen darstellen ^{2,3)}. Die durch saure Hydrolyse von 5-Amino-1,2-O-cyclohexyliden-5-desoxy-D-xylo-furanose freigesetzte 5-Amino-5-desoxy-D-xylose mit nicht acylierter Aminogruppe geht spontan in 3-Hydroxypyridin und das Amadori-Umlagerungsprodukt 1,5-Didesoxy-1,5-imino-D-threopentulose VI über ^{1,4)}. Es ist nun gelungen, freie 5-Amino-5-desoxy-D-xylo-piperidinose auf zwei Wegen zu synthetisieren, womit ein Vertreter einer Substanzklasse erhalten wurde, die neue, in der Kohlenhydratchemie bisher nicht beobachtete Eigenschaften zeigt.

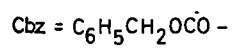
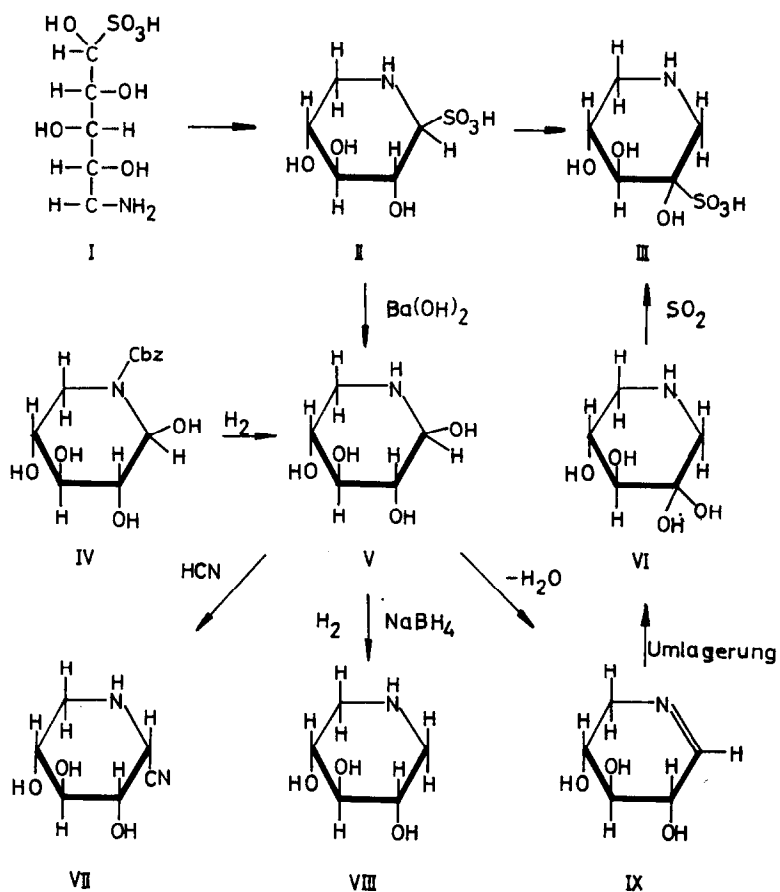
Erhitzt man die nach Ingles ⁵⁾ erhältliche offenkettige Sulfonsäure I in Wasser, so tritt eine Cyclisierung zur kristallisierten 5-Amino-5-desoxy-D-gulo(ido)-piperidinosyl-1-sulfonsäure II ein, die eine Bisulfitadditions-Verbindung der freien 5-Amino-5-desoxy-D-xylo-piperidinose V darstellt. Diese neuartige Cyclisierungsreaktion ist erweiterungsfähig und lässt sich auch bei anderen 5-Aminopentosen und 5-Aminohexosen, wie z.B. 5-Amino-L-idose anwenden.

Beim längeren Erhitzen erhält man aus dem Piperidinose-derivat II nahezu vollständig die D-Xylo(lyxo)-3,4,5-trihydroxypiperidin-3-sulfonsäure III, ein Bisulfitaddukt der Amadori-Verbindung VI. Wir nehmen an, dass II primär SO_2 abspaltet und die freie Piperidinose V sofort über IX in das Amadori-Umlagerungsprodukt VI übergeht, welches sekundär wieder schweflige Säure addiert. Aus reinem VI und SO_2 ist gleichfalls III erhältlich.

Die Sulfonsäure II lässt sich mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in wässriger Lösung spalten zur freien 5-Amino-5-desoxy-D-xylopiperidinose V. Dieser Zucker ist nur in stark alkalischer Lösung relativ stabil, er liegt dann praktisch vollständig in der Piperidinose-Sechsringform vor. Eine Furanoseform konnte nicht nachgewiesen werden. V ist extrem säureempfindlich und wird durch Säuren über IX in das Amadori-Produkt VI umgelagert, wobei nur wenig 3-Hydroxypyridin entsteht. Bereits Kohlensäure vermag die Umlagerung zu katalysieren; aus diesem Grunde ist V, wenn es als Sirup gewonnen wird, nicht frei von VI und IX isolierbar. Die frisch dargestellte Lösung von V enthält dagegen kein VI. Durch N-Acetylierung von V ist 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylopiperidinose erhältlich.

Mit o-Aminobenzaldehyd ergibt V ein gelb gefärbtes Chinazolin-Derivat ⁶⁾. Diese Reaktion verläuft über das Piperidein IX, welches den gleichen Farbstoff liefert.

Die Piperidinose V wurde auf einem zweiten Syntheseweg wie folgt dargestellt: Durch Säurehydrolyse von 5-Cbz-amino-1,2-O-cyclohexyliden-5-desoxy-D-xylofuranose wird kristallisierte 5-Cbz-amino-5-desoxy-D-xylopiperidinose IV erhalten, die im Gleichgewicht gegenüber der Furanoseform wesentlich mehr bevorzugt ist als bei der entsprechenden 5-Acetamido-Verbindung. Die partielle katalytische Hydrierung von IV ergibt V; die vollständige Hydrierung führt



zur Imino-xylo-Verbindung VIII, welche auch aus VI erhältlich ist und deren Tetraacetat bekannt ist ¹⁾.

Die Piperidinose V besitzt als 2-Hydroxypiperidin die Struktur einer Mannich-Base und ist daher zu den entsprechenden Kondensationsreaktionen befähigt ⁷⁾. So setzt sich V z.B. schnell mit Blausäure quantitativ zum 2,6-Didesoxy-2,6-imino-D-idonsäurenitril VII um, welches ein interessantes Ausgangsmaterial für weitere Synthesen darstellt.

Literatur

- 1) H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. im Druck
- 2) H. Paulsen, Angew. Chem. 74, 585 (1962),
Liebigs Ann. Chem. 67c, 121 (1963)
- 3) J.K.N. Jones und J.C. Turner, J. Chem. Soc. (London)
1962, 4699
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)
- 4) H. Paulsen, Tetrahedron Letters 1964, 451
H. Paulsen, K. Todt und K. Heyns, Liebigs Ann. Chem.
679, 168 (1964)
- 5) D.L. Ingles, Chem. and Industry 1964, 927
- 6) C. Schöpf, A. Komzak, F. Braun und E. Jacobi,
Liebigs Ann. Chem. 559, 1 (1948)
- 7) H. Hellmann und G. Opitz, Angew. Chem. 68, 265 (1956)