

1.2-Isopropyliden- α -D-glucofuranosidurono-5-ulose-6.3-lacton. Eine Beitrag zum Mechanismus der Reduktionswirkung von D-Glucofuranosiduronen.

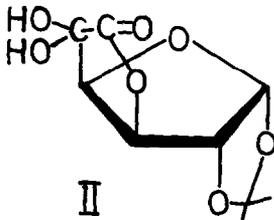
Von Priv.-Doz. Dr. H. Weidmann und cand. ing. G. Olbrich

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz, Österreich.

(Received 22 January 1965)

D- Glucofuranosidurono-6.3-lactone, wie das Methyl- β -, das Benzyl- β - und das 1.2-Isopropyliden- α -D-glucofuranosidurono-6.3-lacton. (I)^{1,2} reduzieren im Gegensatz zu den D-Glucopyranosiduronen Fehling'sche, bezw. Benedict'sche Lösung. Für diese Erscheinung wurde seither ohne direkten Beweis das verhältnismäßig stabile, bicyclische System jener Verbindungen verantwortlich gemacht, welches in Gegenwart von Alkali reduktionartige Zwischenprodukte nach Art der Ascorbinsäure bildet, wie sie auch beim reduzierenden D-Mannozuckersäure-dilacton angenommen werden³

Zur direkten Prüfung dieser Theorie wurde I unter schonenden Bedingungen mit Hilfe von sauer gefälltem, aktivem MnO_2 in acetonischer Lösung an C-5 zur Titelverbindung (II) dehydriert,



welche als Folge der flankierenden -I -Effekte als geminales Diol vorliegt. Schmp. 146-49°, $[\alpha]_D^{20} = 76^\circ$ (H_2O). II unterscheidet sich dünn-schichtchromatographisch von I und bildet bei der katalyt. Hydrierung I zurück. $R_T = 1.4$. Das IR-Spektrum und die Elementaranalyse von II be-

weisen seine Struktur. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial reduziert II Benedict'sche Lösung nicht mehr, womit erwiesen scheint, daß in Übereinstimmung mit der Hypothese die Bildung eines Endiols unter Wanderung eines Protons von C-5 zum Lactoncarbonyl

der Reduktionswirkung von I vorausgehen muß, was in II nicht möglich ist.

- 1) L. N. Owen, S. Peat und W. G. M. Jones, J. chem. Soc. 1941,
339
- 2) H. Weidmann, Liebigs Ann. Chem. 679, 178 (1964)
- 3) O. Th. Schmidt und H. Kraft, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 33
(1941)