

NITROMETHAN-KONDENSATION MIT DIALDEHYDEN IV¹⁾
4-DESOXY-4-NITRO-DERIVATE DER SORBO- UND TAGATOPYRANOSE

Frieder W. Lichtenthaler und Hazim K. Yahya

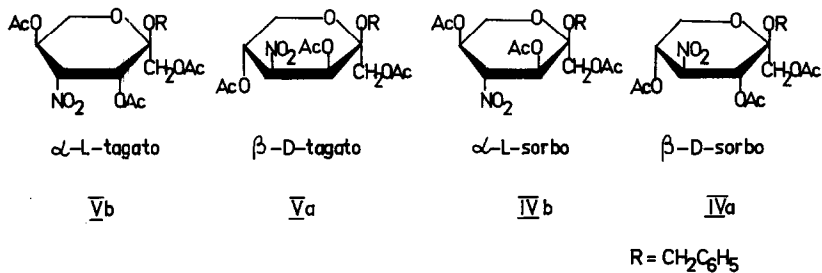
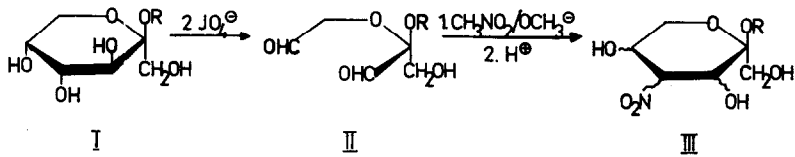
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received 12 April 1965)

Durch Nitromethan-Cyclisierung von "Zuckerdialdehyden", die durch Perjodatoxidation aus Monosacchariden entstehen, sind bisher eine Vielzahl von 3-Desoxy-3-nitro-pyranosiden synthetisiert worden²⁾. Die vorliegende Mitteilung berichtet über die Anwendung dieser Reaktion auf Hexuloside.

β -Benzyl-D-fructopyranosid³⁾ (I) geht bei Einwirkung von 2 Mol-äquivalenten Natriummetaperjodat (6 Stdn. bei 0°, 15 Stdn. bei 25°C) quantitativ in L'-Benzyl-D'-hydroxymethyl-diglykolaldehyd (II) über, der nach Abtrennung der anorganischen Salze mit Nitromethan/Natriummethylat in methanolischer Lösung kondensiert wird (2 Stdn. bei 0° und 1 Std. bei 25°C). Entionisation mit Kationenaustauscher liefert ein öliges Gemisch von 4-Desoxy-4-nitro-hexulosiden, das durch Behandeln mit Chloroform teilweise kristallisiert: Schmp. 131°; $[\alpha]_D^{20} = -60.8$ bis -61.5° in Methanol; Ausb. 40% d.Th. Papierchromatographisch war die Substanz nicht einheitlich, sondern bestand aus 2 Produkten.

Die Trennung des Nitrohexulosid-Gemisches erbrachte die Acetylierung mit Acetanhydrid/conc. H₂SO₄, bei der ein Isomeres ("Triacetat A") teilweise direkt aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte (41%) bzw. nach Einrühren in Eiswasser kristallin isoliert wurde



(13 %): Nadeln vom Schmp. 138° (aus Methanol); $[\alpha]_D^{20} = -80.2^\circ$ (Chloroform); Ausb. 54 %, bez. auf I (Gef.: C 53.58; N 5.59; H 5.37;

C₁₉H₂₃NO₁₀ erfordert C 53.64; N 5.29; H 5.49).

Das nach Isolierung des Triacetats erhaltene wässrige Filtrat schied nach längerem Stehen einen Niederschlag ab, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol weitere 6 % an "Triacetat A" erhalten wurden, neben einem weiteren Isomeren ("Triacetat B"): Schmp. 144 - 145°; $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$ (Chloroform); Ausb. 4 %, bez. auf I; (Gef.: C 55.61; H 5.58; N 3.43; C₁₉H₂₃NO₁₀ erfordert C 53.64; H 5.49; N 3.29).

Konfigurationszuordnung: Das als Hauptprodukt (60 %) erhaltene "Triacetat A" ergab im 60 MHz-Spektrum (Abbild. 1) für die Protonen der Acetoxygruppen zwei Signale bei 7.93 und 7.99 τ im Intensitäts-

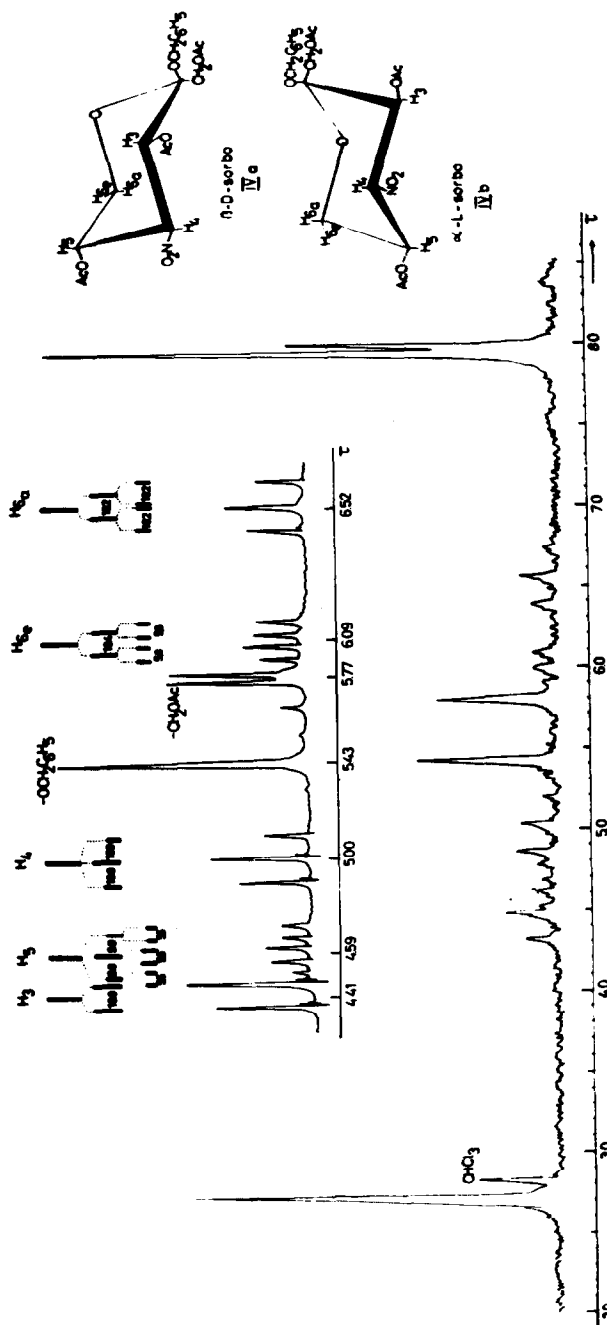


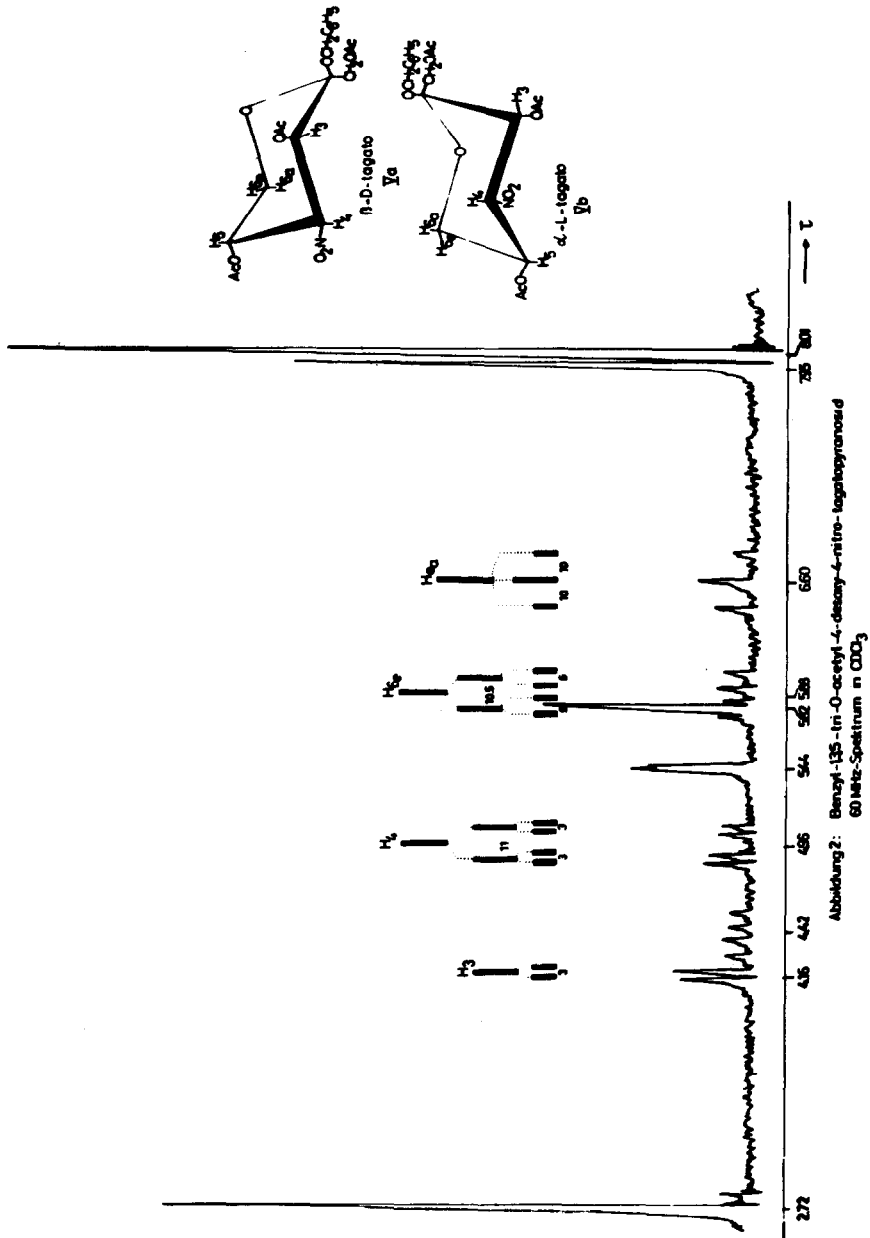
Abbildung 1 Benzyl-1,3,5-tri-O-acetyl-4-nitro-sorbyranosid
60 MHz-Spektrum in CDCl₃ und Ausschnitt aus dem 100 MHz-Spektrum

verhältnis 2 : 1. Auf Grund der in Deuteriochloroform für axiale und äquatoriale Acetoxygruppen gefundenen Signallagen⁴⁾ läßt sich das 6 Protonen entsprechende Signal (7.93 τ) zwei äquatorialen Acetoxygruppen (an C₃ und C₅) zuordnen, das Signal bei 7.99 τ der Acetylgruppe an C₁.

Die Bestätigung dieser Zuordnung, sowie die Konfiguration an C₄, die aus dem 60 MHz-Spektrum nicht hervorgeht, ergibt sich eindeutig aus dem 100 MHz-Spektrum⁵⁾ (Abbild. 1, Ausschnitt): bei 4.41 τ wird ein Dublett erhalten, das nur von H₃ herrühren kann und auf Grund der Kopplungskonstante von 10 Hz die diaxiale Orientierung von H₃ und H₄ bzw. das Vorliegen einer äquatorialen Nitrogruppe beweist. Für H₄ wird bei 5.00 τ ein 1 : 2 : 1 - Triplet mit $J_{H_4, H_3} = J_{H_4, H_5} = 10$ Hz erhalten, was die axiale Anordnung von H₃ und H₅ beweist, für H₅ entsprechend ein Sextett bei 4.59 τ mit $J_{H_5, H_4} = J_{H_5, H_6a} = 10$ Hz und $J_{H_5, H_6e} = 5.5$ Hz⁶⁾. Das "Triacetat A" besitzt somit entweder β -D-sorbo (IVa) oder α -L-sorbo-Konfiguration (IVb).

Das als Nebenprodukt (4 %) erhaltene "Triacetat B" ergab im 60-MHz-Spektrum (Abbild. 2) zwei Signale bei 7.95 und 8.01 τ im Intensitätsverhältnis 1 : 2, die auf Grund der Signallage auf eine äquatoriale Orientierung der Acetoxygruppen an C₃ und C₅ hinweisen. Aus der Spin-Aufspaltung der Ring-Protonen ergibt sich jedoch, daß eine der Acetoxygruppen (C₃) axial orientiert sein muß: H₃ ergibt bei 4.16 τ ein Dublett, H₄ bei 4.96 τ ein Quartett; auf Grund der Kopplungskonstanten von $J_{H_3, H_4} = 3$ Hz und $J_{H_4, H_5} = 11$ Hz beweist dies die äquatoriale Anordnung von H₃ sowie die axiale Orientierung von H₄ und H₅.

Das Proton H₅, das theoretisch ein Sextett mit $J_{H_5, H_4} = J_{H_5, H_6a} = 10 - 11$ Hz und $J_{H_5, H_6e} = 6$ Hz geben sollte, wird bei 4.42 τ als



quartett erhalten, da bei dieser Auflösung mehrere Linien zusammenfallen. H_{6e} und H_{6a} ergeben entsprechend ein Quartett (5.88 τ) bzw. 1 : 2 : 1 - Triplet (6.60 τ). Auf Grund dieser Ergebnisse besitzt "Triacetat B" entweder β -D- (Va) oder α -L-tagato-Konfiguration (Vb).

Die Nitromethan-Cyclisierung des Dialdehyds II, bei der theoretisch acht Isomere entstehen können — α -L- bzw. β -D-4-Nitrohexulopyranoside der Sorbose (IVa bzw. IVb), der Tagatose (Va bzw. Vb), der Fructose und der Psicose — führt somit nur zu zwei Isomeren im Verhältnis 15 : 1, wobei das Hauptprodukt α -L- oder β -D-sorbo-Konfiguration besitzt, das Nebenprodukt die der α -L- bzw. β -D-Tagatose. Ein eindeutiger experimenteller Entscheid zwischen den jeweils zwei möglichen C_2 Isomeren ist aus dem vorliegenden Material nicht möglich, jedoch führen vergleichende Drehwertberechnungen sowie die Anwendung der Cran'schen Regel⁷⁾ zwangsläufig⁸⁾ zur β -D-sorbo-Konfiguration (IVa) für "Triacetat A" und zur α -L-tagato-Konfiguration für "Triacetat B".

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

- 1) I. Mitt.: F.W.Lichtenthaler, Chem.Ber. 96, 845 (1963); II. Mitt.: Angew. Chem. 75, 93 (1963); internat. Edition 1, 662 (1962); III. Mitt.: Tetrahedron Letters 1963, 775.
- 2) F.W.Lichtenthaler, Angew. Chem. 76, 84 (1964); internat. Edition 3, 211 (1964).
- 3) C.B.Furves und C.S.Hudson, J.Amer.Chem.Soc. 59, 1170 (1937).
- 4) F.W.Lichtenthaler, Chem.Ber. 94, 3071 (1962); 96, 845 (1963); A.C. Richardson und K.A.McLauchlan, J.Chem.Soc. 1962, 2499; L.Hough

et al., Chem.Ind. (London) 1962, 1465, 1827; F.A.L.Anet et al., Can.J.Chem. 41, 2331 (1963); M.Nakajima et al., Liebigs Ann.Chem. 669, 75 (1963); 680, 21 (1964).

- 5) Für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums sind wir Herrn Dr.A.Melera (Varian A.G., Zürich) zu Dank verpflichtet.
- 6) Diese Zuordnungen lassen sich durch Doppelresonanz beweisen: bei Bestrahlung des bei 6.09 τ vorhandenen Signals kann die kleine Kopplung von H_a weitgehend entfernt werden; entsprechend vereinfacht sich das Quartett bei 6.09 τ durch Bestrahlen des 6.52 τ -Tripletts zu einem Dublett.
- 7) D.J.Cram und F.A.A.Elhafez, J.Amer.chem.Soc. 74, 5828 (1952); 75 6005 (1953); G.Baschang, Liebigs Ann.Chem. 663, 167 (1963).
- 8) Eine eingehende Diskussion hierüber wird in anderem Zusammenhang publiziert.