

DARSTELLUNG STABILER 1, 2-ACETOXONIUM-SALZE
ACETYLIERTER HEXOSEN UND PENTOSEN

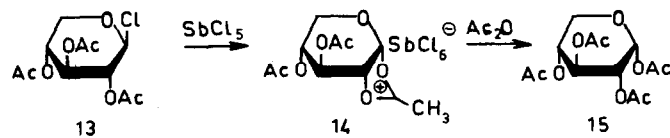
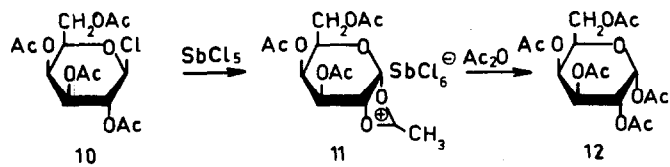
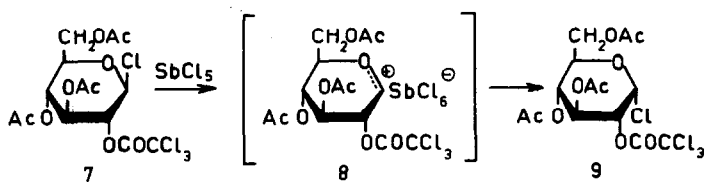
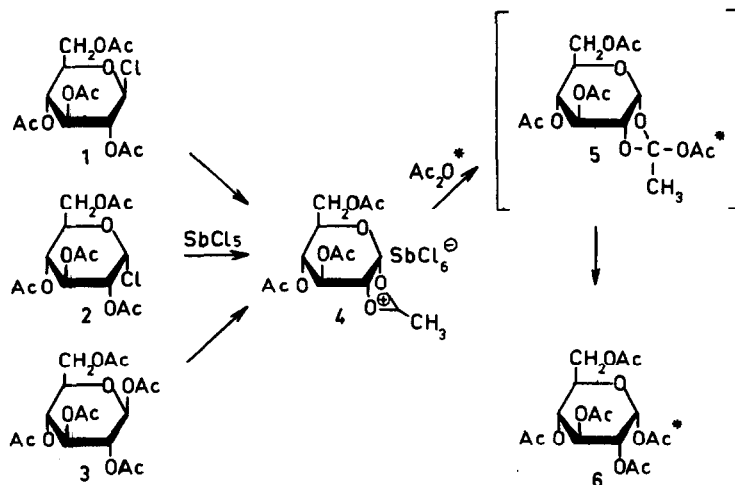
H. Paulsen, W. -P. Trautwein, F. Garrido Espinosa und K. Heyns

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität
HAMBURG

(Received 27 June 1966)

3, 4, 6-Tri-O-acetyl- α -D-glucopyranose-1, 2-O-acetoxonium-Kationen vom Typ 4 werden für eine Reihe von Reaktionen am C-Atom 1 der Glucose als entscheidende Zwischenstufe angenommen¹; z. B. bei der Reaktion von β -Acetohalogen-Zuckern zu β -Glykosiden, der Umlagerung von Orthoestern zu β -Glykosiden^{2, 3} und bei Anomerisierungen von peracetylierten Aldosen, von Acetohalogen-Zuckern und von acetylierten Alkylglykosiden¹. Hierbei bildet die beobachtete trans-ständige Acetoxygruppe bei Reaktionen am anomeren Zentrum ein cyclisches Acetoxonium-Ion als instabile Zwischenstufe. Es ist uns gelungen, stabile Acetoxonium-Salze vom Typ 4 in kristallisierter Form zu isolieren, was im Hinblick auf die Bedeutung dieser Zwischenstufen von erheblichem Interesse ist.

Stabile Acetoxonium-Salze von einfachen Modellsubstanzen wurden erstmals von Meerwein⁴⁻⁷ dargestellt, dem die Isolierung von Dioxolenium-tetrafluorboraten und -hexachloroantimonaten gelang. Winstein⁸ untersuchte später die Reaktionen des 2-Methyl-cis-4, 5-tetramethylen-1, 3-dioxolenium-tetrafluorborats.



Bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf β -Acetochlor-glucose 1 in Methylenechlorid in der Kälte fällt innerhalb von 15 Minuten in 70%iger Ausbeute ein weisses, kristallines Acetoxonium-Salz aus, dem wir die Struktur 4 zuordnen. Die hygroskopische Verbindung ist im Vakuumexsikkator ca. 24 Stdn. unzersetzt haltbar. Sie ist in CCl_4 und Äther unlöslich, in polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN und CH_3NO_2 gut löslich.

Die Struktur von 4 ergibt sich neben der analytischen Zusammensetzung aus folgenden Befunden: Osmometrisch wurde in CH_3NO_2 ein Molekulargewicht von 300 gefunden (berechnet 665,5). Dies spricht für eine vollständige Dissoziation des Salzes. In CH_3CN und CH_3NO_2 zeigt 4 elektrische Leitfähigkeit. Die Äquivalentfähigkeit von 4 mit $69,9 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ entspricht der des 1,3-Dioxolenium- BF_4 ($58,8 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$). Im NMR-Spektrum von 4 in CD_3NO_2 tritt bei $\tau 7,42$ ein Methyl-Singulett auf, dessen chemische Verschiebung für Methylgruppen am Dioxolenium-Ring charakteristisch ist. Winstein⁶ fand für das 2-Methyl-dioxolenium- BF_4 $\tau 7,33$ und für das cis-Cyclo-hexen-acetoxonium- BF_4 $\tau 7,28$.

Mit Acetanhydrid oder Essigsäure bildet 4 Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose 6. Die Reaktion erfolgt somit unter ausschliesslicher cis-Öffnung des Acetoxonium-Ringes, vermutlich über die Zwischenstufe 5, Das β -Anomere 3, das bei einer trans-Öffnung entstehen würde, liess sich nicht nachweisen. Setzt man 4 mit deuteriertem Acetanhydrid um, so tritt die markierte Acetylgruppe nur an das anomere C-Atom. Dieser Befund ist ein wichtiger Beweis für die Struktur des Acetoxonium-Salzes, denn er zeigt, dass der Acetoxonium-Ring die C-Atome 1 und 2 verknüpft und dass keine Umlagerungen bei der Bildung des Kations eingetreten sind.

α -Acetochlorglucose 2 bildet, wenn auch mit verzögerter Reaktionsgeschwindigkeit, ebenfalls mit SbCl_5 das Acetoxonium-Salz 4, obwohl die cis-ständige Acetoxygruppe keinen Nachbargruppeneffekt eingehen kann. Das SbCl_5 ist hier offenbar in der Lage, auch ohne anchimere Unterstützung ein Chlorid-Ion zu abstrahieren. Das entstandene Carboxonium-Ion stabilisiert sich dann unter Bildung des Acetoxonium-Ringes. Auch Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose 3 lässt sich mit SbCl_5 zu einem kristallisierten Acetoxonium-Salz umsetzen, dessen Anion eine komplexe Zusammensetzung besitzt. Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose reagiert dagegen nicht mit SbCl_5 . Eine Abspaltung der Acetoxygruppe ist demnach nur mit anchimerer Nachbargruppenunterstützung möglich.

Die Brigl-Verbindung 7 ⁹, welche wegen des induktiven Effektes der drei Chlor-Atome keinen Nachbargruppeneffekt eingehen und deshalb kein Acetoxonium-Ion bilden kann ⁹, reagiert mit SbCl_5 unter Anomerisierung zur α -Halogen-Verbindung 9. Ein SbCl_6^- -Salz des bei der Umlagerung auftretenden Carboxonium-Ions 8 liess sich nicht isolieren. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass das Salz 4 eine Acetoxonium-Struktur und nicht eine Carboxonium-Struktur wie 8 besitzt.

Die Darstellung der Acetoxonium-Salze lässt sich auf andere Zucker übertragen. β -Acetochlorgalaktose 10 ergibt mit SbCl_5 das Salz 11, welches wegen seiner grösseren Löslichkeit besser in CCl_4 dargestellt wird. α -Acetochlorgalaktose und Penta-O-acetyl- β -D-galaktopyranose liefern mit SbCl_5 ein entsprechendes Acetoxonium-Salz. 11 bildet mit Acetanhydrid Penta-O-acetyl- α -D-galaktopyranose 12. Besonders leicht reagiert β -Acetochlorxylose 13 mit SbCl_5 zum Salz 14 in 90%iger Ausbeute. Aus 14 entsteht bei der Acetolyse Tetra-O-acetyl- α -D-xylopyranose 15. Darstellung und Reaktionen weiterer Acetoxonium-Salze werden untersucht.

β -Acetofluorglucose reagiert mit BF_3 in CCl_4 zu einem kristallinen Acetoxonium-tetrafluoborat*. Dieses ist leicht zersetzlich. In Lösung treten schnelle Umwandlungen ein, wie sich am Verschwinden des Acetoxonium-Signals bei $\tau 7,7$ im NMR-Spektrum zeigt.

* Herr Dr. M. Schulz, Berlin, erhielt durch Umsetzung von Tri-O-benzoyl- α -D-arabo-pyranosylbromid mit AgBF_4 ein kristallisiertes Salz. Für diese persönliche Mitteilung sind wir Herrn Dr. Schulz dankbar.

LITERATUR

1. R. U. Lemieux, Advances Carbohydrate Chem. 9, 1 (1954)
2. E. Pacsu, Advances Carbohydrate Chem. 1, 77 (1945)
3. M. Schulz und H. Steinmaus, Z. Naturforsch. 19 b, 263 (1964)
4. H. Meerwein, Angew. Chem. 67, 374 (1955)
5. H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch. Pharmaz. 291, 541 (1958)
6. H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960)
7. H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960)
8. C. B. Anderson, E. C. Friedrich und S. Winstein Tetrahedron Letters [London], 2037 (1963)
9. P. Brigl, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 116, 1 (1921)