

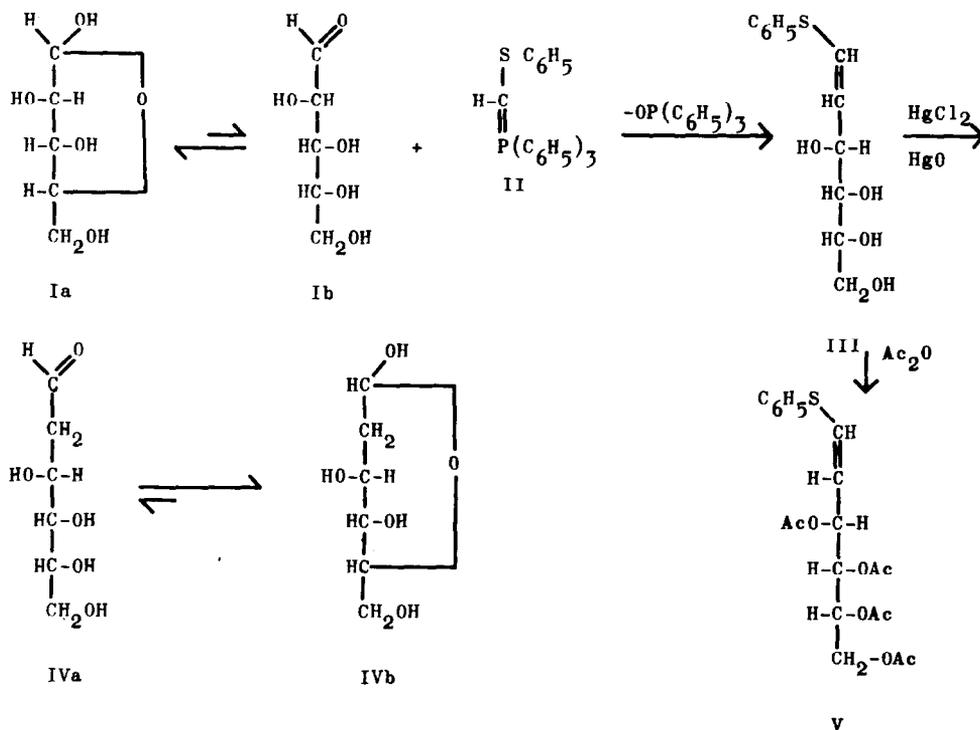
EINE EINFACHE SYNTHESE FÜR 2-DEOXYZUCKER (1)

H.J. Bestmann und J. Angerer

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

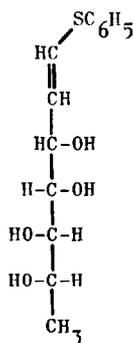
(Received in Germany 1 July 1969; received in UK for publication 26 July 1969)

Wittigs Synthese von Alkyl-vinyläthern (2) ist kürzlich auch auf al-Zucker, deren OH-Gruppen geschützt wurden, angewendet worden (3). Diese Publikationen veranlassen uns, unsere eigenen Untersuchungen zur Entwicklung einer zweistufigen Synthese von 2-Deoxyzuckern mitzuteilen. Der Reaktionsweg sei an der Darstellung der 2-Deoxyglucose aus Arabinose geschildert. (In den folgenden Formeln wurde von den verschiedenen möglichen cyclischen Formen der freien Zucker immer nur eine ausgewählt.)

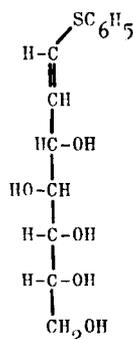


Freie D(-)-Arabinose (I) reagiert aus dem Gleichgewicht Ia \rightleftharpoons Ib heraus als Aldehyd Ib mit Phenylmercapto-methylentriphenylphosphoran (II) in Dimethylsulfoxid zu dem ungesättigten Zuckerderivat III (Ausb. 72 %, Schmp. 152°, $[\alpha]_D^{20} - 155^\circ$), dessen offenkettige Struktur durch Acetylieren zu V (Schmp. 72°, $[\alpha]_D^{20} + 13,8^\circ$) bewiesen wird. III läßt sich mit HgCl_2/HgO in Wasser in 2-Deoxyglucose (IVa \rightleftharpoons IVb) überführen (Ausb. 50 %, Schmp. und Mischschmp. 145°).

Analog wurde aus L(+)-Arabinose L(+)-3 erhalten (Ausb. 70 %, Schmp. 152°, $[\alpha]_D^{20} + 155^\circ$). Ausgehend von L(+)-Rhamnose entstand mit II die Verbindung VI (Ausb. 53 %, Schmp. 161 - 163°, $[\alpha]_D^{20} + 160^\circ$) und aus D(+)-Glucose das ungesättigte Zuckerderivat VII (Ausb. 41 %, Schmp. 135°, $[\alpha]_D^{20} + 160^\circ$).



VI



VII

LITERATUR

- (1) Synthesen in der Zuckerreihe II. Als I. Mitteilung gilt H.J. Bestmann und R. Schmiechen, Chem. Ber. 94, 751 (1961)
- (2) G. Wittig, W. Böll und K.H. Krück, Chem. Ber. 95, 2514 (1962)
- (3) J.A. Schdanow und W.G. Alexejewa, J. obs. chim. 38, 2594 (1968), Carbohydr. Res. 10, 184 (1969), B. A. Dmitriev, N.N. Aseeva und N.K. Kochetkov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim Nauk, 6, 1342 (1968), J.M.J. Tronchet, E. Doelker und B. Baehler Helv. chim. Acta 52, 308 (1969), J.M.J. Tronchet, S. Jaccard-Thorndahl und B. Baehler ibid. 52, 817 (1969)