

DERIVATE DES 3-DESOXY-4-O-BENZYL-D-ARABO-HEPT-2-EN-ONSÄURE-  
Δ-LACTONS DURCH ELIMINIERUNG UNTER ACETYLIERENDEN BEDINGUNGEN.

Ingolf Dijong und Udo Wittkötter

Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Münster/Westf.

(Received in Germany 28 July 1969; received in UK for publication 18 August 1969)

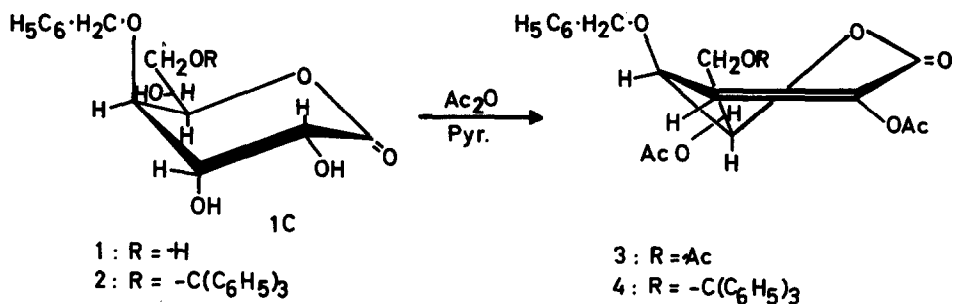
Eine eben erschienene Mitteilung von H.W.H. Schmidt und H. Neukom<sup>1)</sup> über eine Eliminierungsreaktion bei der Behandlung der Methylester der anomeren Methyl-D-galacturono-pyranoside mit Natriummethylat unter Bildung Δ<sub>4,5</sub>-unge-sättigter Uronsäure-Derivate, veranlaßt uns, über die Eliminierung an einem System mit i n n e r Estergruppierung zu berichten.

3-O-Benzyl-D-glucose<sup>2)</sup> liefert mit NaCN unter den üblichen Bedingungen der Cyanhydrin-Synthese nach Behandlung mit einem Ionenaustauscher (Amberlite IR-120; H<sup>(+)</sup>-Form) 4-O-Benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-δ-lacton (1), bzw. nach Reaktion mit Triphenyl-chlormethan in Pyridin das entsprechende 7-O-Triphenyl-methyl-Derivat 2.

Schmidt und Neukom<sup>1)</sup> weisen darauf hin, daß die Eliminierung mit Natrium-methylat begünstigt ist, wenn man von den O-Methyl- bzw. den O-Acetyl-Deriva-ten der D-Galacturono-pyranoside ausgeht. Außerdem müssen die Galacturono-side durch Veresterung aktiviert sein, da z.B. das α-Methyl-glykosid der D-Galacturonsäure unter den gleichen Reaktionsbedingungen quantitativ zurück-gewonnen wird<sup>1)</sup>.

Diese Aktivierung ist bei dem 4-O-Benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-δ-lacton (1) und bei seinem 7-O-Trityl-Derivat in besonders starkem Maße ge-geben. Schon bei dem Versuch, 1 und 2 mit Essigsäureanhydrid/Pyridin (1:2) unter Kühlung in die entsprechenden 2.3.6.7-Tetra-O-acetyl- bzw. 2.3.6-Tri-O-acetyl-7-O-trityl-Derivate zu überführen, erfolgt Eliminierung unter Bil-dung des 2.6.7-Tri-O-acetyl-3-desoxy-4-O-benzyl-D-arabo-hept-2-en-onsäure-

$\delta$ -lactons (3) bzw. der analogen 2.6-Di-O-acetyl-7-O-trityl-Verbindung 4. 4 liefert nach dem Umkristallisieren aus Äthanol eine Ausbeute von mehr als 90 %.



Die Strukturen von 3 und 4 ergeben sich aus den 60 MHz-Kernresonanzspektren in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als innerer Standard):

Das Spektrum der 2.6.7-Tri-O-acetyl-Verbindung 3 zeigt außer den drei Singulets der Acetoxy-protonen bei  $\tau = 7,73$ ; 7,94 und 8,02 ppm drei Multipletts bei  $\sim 4,50$ ; 5,25 und 5,75 ppm. Neben dem Signal der 4-O-Benzyl-methylen-Protonen bei 5,41 und 5,43 ppm tritt das Dublett eines olefinischen Protons bei  $\tau = 3,38$  ppm auf. Diese Aufspaltung beweist, daß es sich um das Signal des Protons am C(3) handelt, das mit H-4 koppelt ( $J_{3,4} = 6,2$  Hz). Es ist also Eliminierung von H-2 und der OH- bzw. der Acetoxygruppe an C(3) erfolgt.

Auf Grund der Untersuchungen von Ingold ist bekannt, daß bimolekulare Eliminierungen an cyclischen Systemen nur dann glatt verlaufen, wenn die austretenden Substituenten trans-diaxial orientiert sind. Die Abspaltung der Substituenten aus 1 und 2 erfolgt also aus einer Konformation heraus, die der C1-Konformation der Glucose mit axialer Orientierung der OH-Gruppen an C(3) und C(4) und äquatorialer Stellung an C(2) entspricht.

Daß die C1-Konformation in 1 und 2 trotz des axial orientierten 4-O-Benzyl-Restes gegenüber der 1C-Konformation begünstigt ist, ergibt sich auch aus der sehr hohen Ausbeute bei der Eliminierungsreaktion mit 7-O-Trityl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- $\delta$ -lacton (2), bei dem die besonders voluminöse Seitenkette an C(5) in der C1-Konformation eine äquatoriale Stellung einnimmt.

Aus der Größe der Kopplungskonstanten ( $J_{3,4} = 6,2$  Hz) des olefinischen Protons

im 2.6.7-Tri-O-acetyl-3-desoxy-4-O-benzyl-D-arabo-hept-2-en-onsäure- $\delta$ -Lacton (3) folgt entspr. der Karplus-Beziehung<sup>3)</sup> ein Diederwinkel, der auch in den halbsessel-förmigen Reaktionsprodukten eine quasi-axiale Orientierung der 4-O-Benzylgruppe bedingt.

Öffnet man die Lacton-Ringe in 1 und 2 durch Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  in wasserfreiem Methanol, dann erhält man bei der Reaktion mit Pyridin/Essigsäureanhydrid erwartungsgemäß die entsprechenden peracetylierten 4-O-Benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amide.

Es ist zwar bekannt, daß z.B. die 2-Desoxy-2-benzamido-4.6-O-benzyliden-D-gluconsäure beim Erhitzen in Pyridin/Essigsäureanhydrid ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes  $\delta$ -Lacton mit Enamin-Gruppierung bildet<sup>4)</sup>, aber die Bildung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Lactone aus inhereen Estern unter den beschriebenen, sehr milden Bedingungen ist u.W. bisher noch nicht beobachtet worden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, die bei diesen Untersuchungen Verwendung fand.

#### LITERATUR:

- 1) H.W.H. Schmidt und H. Neukom, Carbohydr. Res., 10, 361 (1959);  
vgl.: P. Heim und H. Neukom, Helv. Chim. Acta, 45, 1735 (1962).
- 2) K. Freudenberg, H.v. Hochstätter und H. Engels,  
Ber. dtsh. chem. Ges., 58, 666 (1925).
- 3) M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959);  
vgl.: R.J. Abraham, L.D. Hall, L. Hough und K.A. McLauchlan,  
J. chem. Soc. [London], 1962, 3699.
- 4) H. Kuzuhara und S. Emoto, Agr. Biol. Chem. (Tokio), 26, 334 (1962);  
C.A., 58, 4638 (1963).