

HOMOGENE KOENIGS-KNORR-REAKTION MIT HILFE ZYKLISCHER POLYÄTHER

Arndt Knöchel, Gert Rudolph und Joachim Thiem

Institut für Anorganische Chemie und Angewandte Chemie

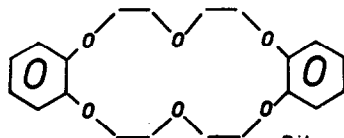
Institut für Organische Chemie und Biochemie

Universität Hamburg

D 2 Hamburg 13, Papendamm 6 Germany

(Received in Germany 30 November 1973; received in UK for publication 8 January 1974)

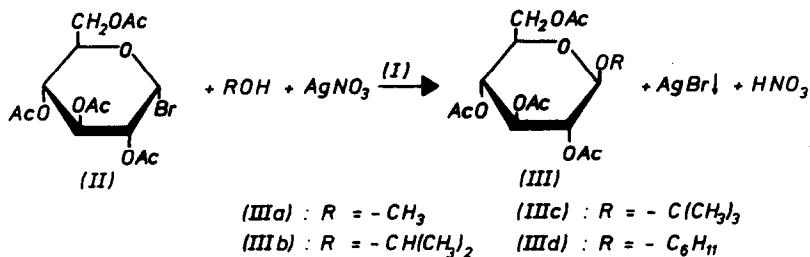
Zyklische Polyäther, z. B. Dibenzo-(18)-crown-6 (I)¹⁾, bilden mit zahlreichen metallischen und nichtmetallischen Kationen stabile Komplexe.²⁾ Unter den Komplexeigenschaften ist die relativ gute Löslichkeit in Lösungsmitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten besonders hervorzuheben. Sie gestattet die homogene Durchführung von Reaktionen^{1, 3-6)}, die sonst nur heterogen unter ungünstigeren Bedingungen durchgeführt werden können.



Dibenzo-(18)-crown-6 (I)

Als Beispiel dient die Glykosidbildung aus einem Acetohalogenzucker und einem Alkohol in Gegenwart eines Silbersalzes (Koenigs-Knorr-Reaktion^{7, 8)}).

Setzt man Acetobromglucose (II) mit AgNO_3 und einem Alkohol als Reagens und Lösungsmittel um, so löst sich das Silbersalz auf und in stereospezifischer Reaktion entsteht das entsprechende β -Glucosid in guter Ausbeute. Der Verlauf der Reaktion deutet auf einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus hin.



Die Umsetzungen werden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Reaktionen sind nach spätestens 3-5 Minuten beendet. Entsprechend der Nucleophilie des eingesetzten Alkohols sinkt die Ausbeute an (III) von 81% bei Methanol auf 43% bei Cyclohexanol.

Die gereinigten Glucoside (III) werden durch ihre Elementaranalysen, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und ihre in Aethanol gemessenen Drehwerte charakterisiert.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

	T[°C]	t[min]	Produkt	Ausb. [%]	Fp[°C]	$[\alpha]_D^{20}$	1H [ppm]
Methanol	O	1-2	(IIIa) ⁷	81	103	-19,1 ⁺	4,50
Isopropanol	O	1-2	(IIIb) ⁹	65	135	-30,4	4,55
t-Butanol	RT	3-5	(IIIc) ⁹	57	145	-19,5	4,60
Cyclohexanol	RT	3-5	(IIId) ¹⁰	43	119	-29,8	4,60

+ Lösungsmittel: CHCl₃

Allgemeine Vorschrift:

Alkyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosid (III):

1 mM AgNO₃ wird unter Rühren und leichtem Erwärmen in einer Lösung von 0,1 mM (I) in abs. Methanol gelöst. Die rötliche Lösung wird abgekühlt und unter Rühren eine Lösung von 1 mM (II) in wenig kaltem Alkohol zugegeben. Es wird vom AgBr abfiltriert, in Chloroform aufgenommen, mit wässriger NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet, filtriert und eingengt.

Fraktionierte Kristallisation oder Säulenchromatographie ergeben die reinen Glucoside.

Zum Teil tritt bei den Umsetzungen etwas 2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose als Nebenprodukt auf. Im Fall der Umsetzung von (II) mit Cyclohexanol bzw. t-Butanol wird außerdem nicht umgesetzte Acetobromglucose (II) beobachtet.

Literatur:

- 1) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967)
- 2) C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, Angew. Chem. **84**, 16 (1972)
- 3) C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, Chem. Eng. News **48**, Nr. 9, 26 (1970)
- 4) J. L. Dye, M. G. de Backer und V. A. Nicely, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5226 (1970)
- 5) T. Matsuda und K. Koida, Bull. Chem. Soc. Japan, **1973**, 2259
- 6) B. J. Tabner und T. Walker, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1201 (1973)
- 7) W. Koenigs und E. Knorr, Chem. Ber. **34**, 957 (1901)
- 8) R. J. Ferrier, Fortschr. Chem. Forsch. **14**, 389 (1970)
- 9) L. C. Kreider und E. Friesen, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1482 (1942)
- 10) E. Fischer und B. Helferich, Ann. Chem. **383**, 74 (1911)