

DARSTELLUNG VON 2-AZIDO-2-DESOXY-D-GLUCOPYRANOSE
UND 2,4-DIAZIDO-2,4-DIDESOXY-D-GLUCOPYRANOSE

H. Paulsen, H. Koebernick, W. Stenzel und P. Köll

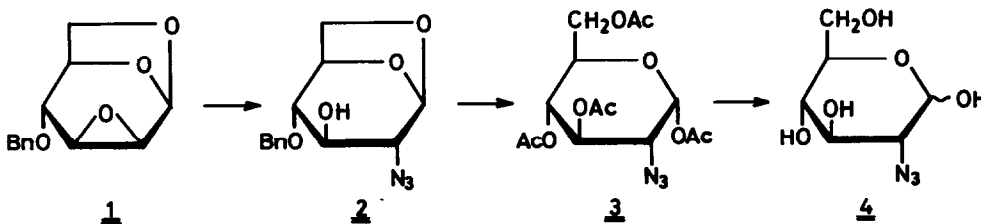
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

2 Hamburg 13, Papendamm 6, Germany

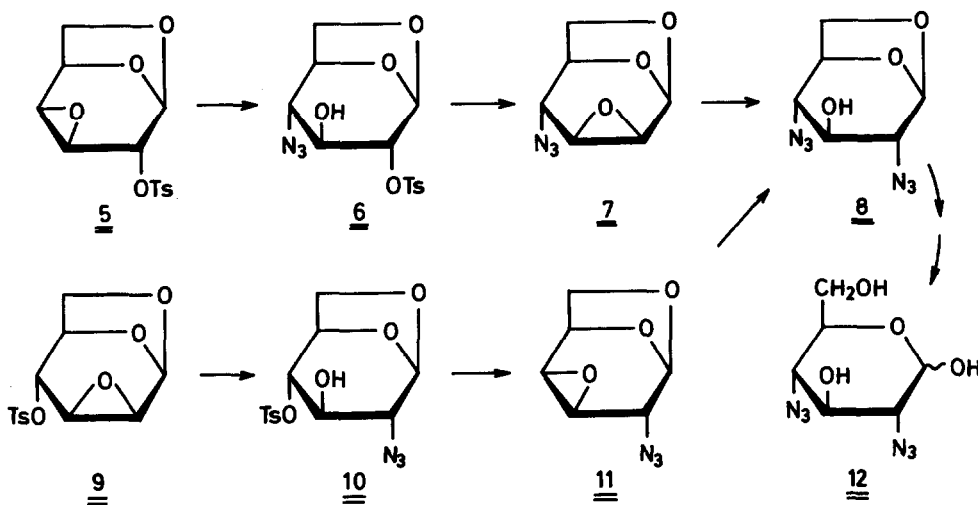
(Received in Germany 28 February 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

Die Azidogruppe kann als eine der besten "Blockierungs"-Möglichkeiten für eine Amino-
gruppe angesehen werden, da sie leicht unter milden Hydrierungsbedingungen in eine Amino-
gruppe zu überführen ist. Ferner zeigt sie kaum eine Neigung zur Nachbargruppenreaktion,
was sekundäre Reaktionen an Azidoverbindungen vereinfacht. Eine Synthese polyfunktioneller
Aminoverbindungen kann somit mit Vorteil in der Weise erfolgen, daß man die eigentlichen
Syntheseschritte mit entsprechenden Azidoverbindungen ausführt und diese in den letzten
Stufen in Aminoverbindungen umwandelt. Ein interessantes Substrat wäre die 2-Azido-
2-desoxy-D-glucose, bei der von Nachbargruppenbeteiligung ungestörte Reaktionen am
glykosidischen Zentrum möglich wären. Durch nucleophile Substitution am C-2 ist 2-Azido-
2-desoxy-D-glucose nicht darstellbar, da dem, wie Richardson et al. ¹⁾ erläuterten,
generell Dipolwechselwirkungen entgegenstehen.

Es ist uns jetzt gelungen, das gut zugängliche Cerny-Epoxid 1 ^{2, 3)} mit Natriumazid
zum Azidozucker 2 (Schmp. 96°, $[\alpha]_D^{20} -6^\circ$) zu öffnen. In Äthanol/Wasser reagiert 1 mit
NaN₃ bei Gegenwart von NH₄Cl in 85% Ausbeute. Acetolyse von 2 mit Acetanhydrid/
Schwefelsäure liefert unter Öffnung des 1.6-Anhydrorings bevorzugt das α -Tetra-
acetat 3 (Schmp. 120°C, $[\alpha]_D^{20} +125^\circ$), das sich mit saurem Ionenaustauscher/Methanol/
Wasser zum freien Azido-Zucker 4 (Sirup, $[\alpha]_D^{20} +48^\circ$) spalten läßt.



Die 2,4-Diazido-2,4-dideoxy-D-glucose läßt sich in einer vergleichbaren stereoselektiven Reaktionsfolge aus dem ebenfalls von Cerny ⁴⁾ dargestellten Epoxid 5 gewinnen. Ringöffnung mit NaN_3 führt zum 4-Azido-Zucker 6 (Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -75^\circ$), der ins Epoxid 7 übergeht (Schmp. 49° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -21^\circ$). Dieses ist mit NaN_3 wiederum zu öffnen zur Diazido-Verbindung 8 (Schmp. $49,5^\circ$ $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -72^\circ$). Läßt man das Epoxid 5 mit einem Überschuß NaN_3 länger reagieren, so wird auch ohne Isolierung der Zwischenstufen 6 und 7 der Diazido-Zucker 8 in 60% Ausbeute erhalten. Die Acetylyse mit Acetanhydrid/Schwefelsäure liefert unter Ringöffnung ein α -Triacetat (Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +193^\circ$), das wiederum sauer zum freien Diazido-Zucker 12 (Sirup $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +132^\circ$) gespalten werden kann.



Ein alternativer Weg zu 8 ist auch aus dem Epoxid 9 ⁵⁾ möglich, bei dem primär mit NaN_3 die Azidogruppe an C-2 10 (Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -29,5^\circ$) und anschließend über 11 (Schmp. 78°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -93^\circ$) die Azidogruppe an C-4 eingeführt wird unter Bildung von 8. Da 9 jedoch schwieriger als 5 zugänglich ist, kann der Weg ausgehend von 5 als ökonomischer angesehen werden.

Die Azido-Zucker 4 und 12 sowie deren Derivate sind wertvolle Zwischenprodukte für weitere Aufbaureaktionen. So ist es gelungen, über die Halogenzucker hinaus erfolgreich eine Reihe von Di- und Oligosacchariden zu synthetisieren. ⁶⁾

Literatur

- 1) Y. Ali, A. C. Richardson, C. F. Gibbs und L. Hough, *Carbohyd. Res.* 7, 255 (1968)
- 2) M. Černý, T. Elbert und J. Pačák, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 39, 1752 (1974)
M. Černý, O. Juláková und J. Pačák, *ebenda* 39, 1391 (1974)
- 3) T. Trnka und M. Černý, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 36, 2216 (1971)
- 4) M. Černý, V. Gut und J. Pačák, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 26, 2542 (1969)
- 5) M. Černý, T. Trnka, P. Beran und J. Pačák, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 34, 3377 (1969)
- 6) H. Paulsen und W. Stenzel, *Angew. Chem.* im Druck