

2-C-VERZWEIGTE MONOSACCHARIDGLYKOSIDE DURCH ADDITION VON  
ORTHOESTERN AN GLYCALE

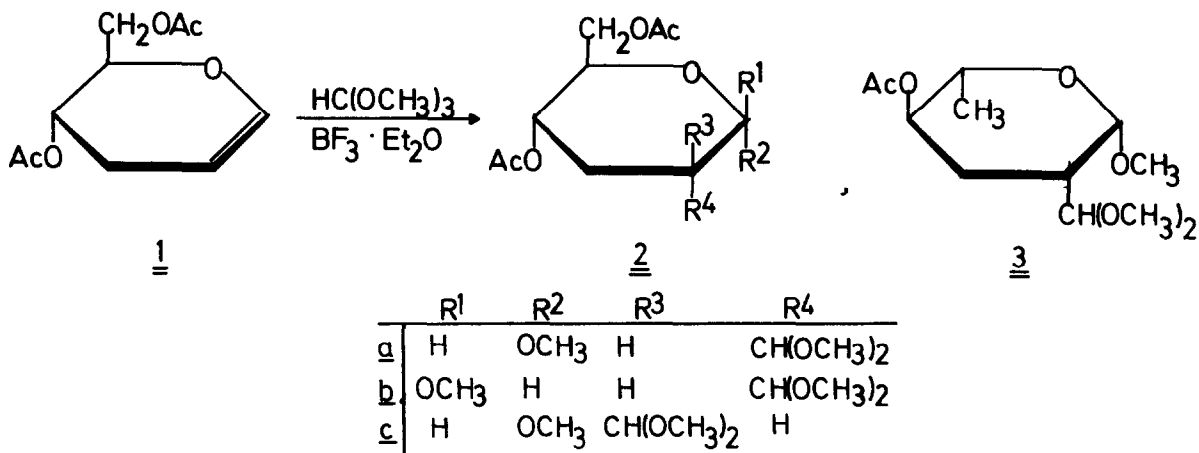
Kurt Heyns, Rolf Hohlweg, Ja In Park und Joachim Thiem  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

(Received in Germany 27 February 1976; received in UK for publication 22 March 1976)

Vinyläther lassen sich mit Orthoameisensäureestern in Gegenwart von Lewis-Säuren, wie z. B. Bortrifluorid, umsetzen <sup>1, 2)</sup>. Bei Einsatz von 2, 3-Dihydro-4H-pyran bilden sich so die beiden möglichen, durch cis- bzw. trans-Addition erhaltenen, isomeren 3-Dialkoxymethyl-2-alkoxy-tetrahydropyrane <sup>3)</sup>. Bei der Anwendung dieses Reaktionstyps auf Glycale sollte sich ein einfacher Weg zur Darstellung von Monosaccharidglykosiden mit einer 2-C-Formylverzweigung ergeben.

Die Umsetzung von 3, 4, 6-Tri-O-acetyl-1, 2-didesoxy-D-arabino-hex-1-enit (Triacetylglucal) mit Orthoameisensäureestern fuhrte glatt zur Bildung der anomeren Alkyl-4, 6-di-O-acetyl-2, 3-didesoxy- $\alpha/\beta$ -D-erythro-hex-2-eno-pyranoside. Dieser Reaktionsverlauf entspricht einer Lewis-Saure-katalysierten alkoxylierenden Allylumlagerung, wie sie schon mit Alkoholen normal abläuft und ebenfalls bei der Umsetzung mit Acetalen gefunden wurde <sup>4)</sup>.

4, 6-Di-O-acetyl-1, 2, 3-tri-desoxy-D-erythro-hex-1-enit (1) kann mit Lithiumalanat leicht aus Methyl-2, 3-didesoxy- $\alpha$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid erhalten werden <sup>5, 6)</sup>. Die Umsetzung von (1) mit Orthoameisensäuretrimethylester in Gegenwart von Bortrifluorid-Atherat gab innerhalb 1 Stde. bei Raumtemperatur vollständige Umsetzung zu den drei isomeren Addukten (2a)-(2c), deren Trennung chromatographisch erfolgte.



Von den möglichen vier Isomeren entstanden die drei folgenden: Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy-2-C-dimethoxymethyl- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid ( 2a), farbl. Sirup, 14%  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +53^\circ$  ( c 0,96, CHCl<sub>3</sub> ), Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy-2-C-dimethoxymethyl- $\beta$ -D-arabino-hexopyranosid ( 2b), Fp: 86 - 7<sup>o</sup>, 12%,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -59^\circ$  ( c 1,0, CHCl<sub>3</sub> ) und Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy-2-C-dimethoxymethyl- $\alpha$ -D-ribo-hexopyranosid ( 2c), farbl. Sirup, 20%,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +102^\circ$  ( c 1,0, CHCl<sub>3</sub> ) im Verhältnis 7 : 6 : 10.

Entsprechend wurde auch 4-O-Acetyl-1,2,3,6-tetra-deoxy-L-erythro-hex-1-enit dargestellt und umgesetzt, wobei nur eines der vier möglichen isomeren Addukte, nämlich Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-trideoxy-2-C-dimethoxymethyl- $\beta$ -L-arabino-hexopyranosid ( 3 ), farbl. Sirup, 32% ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +70^\circ$  ( c 1,29, CHCl<sub>3</sub> ) in reiner Form isoliert werden konnte.

Die Strukturaufklärung erfolgte NMR-spektroskopisch (vgl. Tabelle)

	1'-H	2-H	3-H <sub>e</sub>	3-H <sub>a</sub>	4-H	5-H	6, 6'-H	7-H	OAc	OCH <sub>3</sub>
<u>2a</u> a)	4.68 d	2.16 okt	2 qu	1.6 qu	4.77 okt	3.86 okt	4.25 qu 4.12 qu	4.28 d	2.03 s 2.09 s	3.29s 3.35s 3.38s
<u>2b</u> b)	4.65 d	2.33 m	2 m	~2 m	4.98 okt	3.92 okt	4.29 - 4.38 m	4.37 d	2.06 s	3.30 s 3.35 s 3.40 s
<u>2c</u> a)	4.72 d	2.13 m	2 m	~2 m	4.87 okt	3.92 okt	4.13 - 4.21 m	4.49 d	2.04 s 2.09 s	3.38 - 3.39 s
<u>3</u> b)	4.66 d	3.36 okt	2 m	1.7 qu	4.82 okt	3.91 qu	- c)	4.92 d	2.06 s	3.32 s 3.36 s 3.41 s

	J <sub>1,2</sub>	J <sub>2,3<sub>e</sub></sub>	J <sub>2,3<sub>a</sub></sub>	J <sub>2,7</sub>	J <sub>3<sub>e</sub>,4</sub>	J <sub>3<sub>a</sub>,4</sub>	J <sub>4,5</sub>	J <sub>5,6</sub>	J <sub>5,6'</sub>	(Hz)
<u>2a</u>	3.4	4.3	13.1	8.7	4.9	11.0	10.3	2.3	5.3	
<u>2b</u>	3.3	-	-	8.6	3.0	3.9	2.0	5.7	8.5	
<u>2c</u>	< 1	-	-	8.8	4.9	10.7	9.8	3.5	5.8	
<u>3</u>	3.3	5.0	10.8	8.3	3.0	4.0	2.0	- d)	-	

a) 270 MHz; b) 100 MHz; c) CH<sub>3</sub>: 1.36 d; d) J<sub>5,6</sub>: 7.2 Hz

Die Addition dürfte über den Angriff des aus Orthoameisensäureester unter Bortrifluorid-Katalyse gebildeten Dimethoxycarbenium-Ions an C-2 zu verstehen sein. Eine besondere Stereospezifität der Reaktion wird nicht beobachtet und ist auch wegen der Desoxyfunktion an C-3 nicht zu erwarten.

Die entsprechende Umsetzung von (1) mit Benzoesäureorthotrimethylester führte auch unter drastischen Bedingungen nicht zu (2) entsprechenden Addukten. Orthoessigsäuretriäthylester gibt dagegen überraschend nur quantitativ Athyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- $\alpha/\beta$ -D-erythro-hexopyranosid. In diesem Fall stabilisiert sich das mit Bortrifluorid entstehende Oxocarbenium-Ion unter Abspaltung von Äthanol zu Keten-diäthylacetal<sup>7,8)</sup>, so daß nur eine Addition des Alkohols an den Vinyläther erfolgt.

Das Folgeprodukt Acetylketendiäthylacetal ( aus Ketendiäthylacetal und Essigester) wurde ebenfalls isoliert.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion von 3-Desoxyglykalen mit Ortho-ameisensäureestern eine bequeme Methode zur Darstellung bestimmter 2-C-verzweigter Dialkoxymethylmonosaccharidglykoside darstellt.

#### Literatur

- 1) A. P. 2527533 (1904), General Aniline and Film Corp.  
Erf.: J. W. Copenhaver, Chem. Z. 1951 II, 1812
- 2) L. A. Yanovskaya, S. S. Yufit und V. F. Kucherov,  
Izv. Akad. S. S. S. R. 1960, 1246; C. A. 54, 24452e (1960)
- 3) A. P. 2556312 (1951), Union Carbide and Carbon Corp.,  
Erf.: F. G. Young; C. A. 46, 1031 (1952)
- 4) R. J. Ferrier, N. Prasad, J. Chem. Soc. (C) 1969, 570
- 5) B. Fraser-Reid, B. Radatus, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6661 (1970)
- 6) O. Achmatowicz, B. Szechner, Tetrahedron Lett. 1972, 1205
- 7) S. M. McElvain, H. J. Anthes, S. H. Shapiro,  
J. Amer. Chem. Soc. 64, 1966 (1942)
- 8) S. M. McElvain, C. L. Stevens,  
J. Amer. Chem. Soc. 68, 1917 (1946).