

1,6-ANHYDROFURANOLEN.VI¹

EINE EINFACHE METHODE ZUR DARSTELLUNG DER ISOPROPYLIDENDERIVATE DER
1,6-ANHYDRO- β -D-ALLOFURANOSE UND DER 1,5-ANHYDRO- β -D-ALLOFURANOSE

Peter Köll

Fachbereich 4 der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstr., D-2900 Oldenburg
(Received in Germany 19 October 1977; received in UK for publication 10 November 1977)

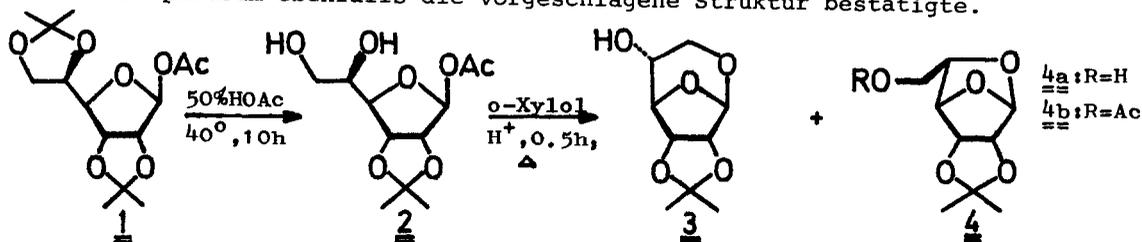
1,6-Anhydrohexofuranosen und 1,5-Anhydrohexofuranosen (= 1,4-Anhydrohexopyranosen) sind vergleichsweise schwer zugängliche Verbindungsklassen. Als Methode zu ihrer Darstellung kommt insbesondere die Vakuumpyrolyse der freien Hexosen zur Anwendung²⁻⁵ sowie die Isolierung aus den Gleichgewichtsgemischen, die sich in sauren Lösungen der Hexosen einstellen^{6,7}. Daneben sind auch einige andere Synthesen bekannt, die auf spezielleren intramolekularen Substitutionsreaktionen beruhen^{8,9}.

Wir fanden nun eine Methode zur Darstellung der entsprechenden Verbindungen mit allo-Konfiguration, die in gewisser Beziehung eine Kombination vorgenannter Reaktionstypen darstellt und vergleichsweise gute Ausbeuten liefert. Reaktionen ähnlicher Art wurden auch bereits von anderen Autoren mit Erfolg auf dem gleichen Gebiet eingesetzt¹⁰.

Wird 1-O-Acetyl-2,3-O-isopropyliden- β -D-allofuranose (2) (40 g), die durch selektive Hydrolyse aus der 1-O-Acetyl-2,3;5,6-di-O-isopropyliden- β -D-allofuranose (1)¹¹ dargestellt werden kann, in o-Xylol (1.5 l) in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (0.8 g) für ca. 0.5 h zum Sieden erhitzt, wobei gebildete Essigsäure azeotrop abdestilliert wird, so entsteht eine Vielzahl von Verbindungen, deren Struktur z.T. noch geklärt werden muß. Extraktion der abgekühlten Xylol-Lösung mit Wasser und anschließende intensive Rückextraktion mit Chloroform führt jedoch zur Abtrennung von vornehmlich zwei Verbindungen, von denen die Hauptkomponente aus Propanol-2 auskristallisiert (10.6 g). Auftrennung der Mutterlaugen an Kieselgel mit Ether als Elutionsmittel liefert einen weiteren Anteil der Hauptkomponente (4.4 g), die durch Vergleich mit authentischer Substanz⁷ als 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-allofuranose (3) identifiziert wurde. 3 wird somit in einer Gesamtausbeute von 49 % gewonnen.

Die zweite Substanz kristallisierte aus Ether (Schmp. 87°C; $[\alpha]_D^{20} = -42.2^\circ$, c=1 in CHCl₃). Ausbeute 1.4 g, entsprechend 4.5 % d. Th..Elementaranalyse und NMR-Spektrum zeigten, daß es sich um ein Isomeres von 3 handeln mußte. Da die Eigenschaften dieser Substanz auch nicht mit denen der beiden bekannten Isopropylidenderivaten der 1,6-Anhydro- β -D-allopyranose¹² übereinstimmten, wurde vermutet, daß es sich um die 1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-allofuranose (4a) handelte. Acetylierung führt zum Monoacetat 4b (Schmp. 63-64°C; $[\alpha]_D^{20} = -22.5^\circ$, c=1 in CHCl₃),

dessen NMR-Spektrum ebenfalls die vorgeschlagene Struktur bestätigte.



Interessant ist, daß 4a nach kurzen Reaktionszeiten das Hauptprodukt der Reaktion darstellt und 3 sich erst zulasten von 4a im Laufe der Zeit bildet. Der Mechanismus dieser Umlagerung ist noch unklar. Eine analoge Umlagerung wurde bereits in umgekehrter Richtung bei den Anhydroderivaten der Talose beobachtet¹³. In beiden Fällen verläuft die Umlagerung unter Retention der Konfiguration an C-5. Möglicherweise können tricyclische Orthoester als Zwischenstufen angenommen werden, deren Umlagerung zu Anhydrozuckern, allerdings acyliert, bekannt ist¹⁴.

¹H-NMR-Spektren:

4a in C₆D₆: 1-H τ 4.66 s, 2-H und 3-H 5.64 d und 6.00 d, 4-H 5.69 m, 6- und 6'-H 6.90 d, Isoprop. 8.57 s und 8.90 s; J_{1,2} 0, J_{2,3} 5.8, J_{3,4} 0, J_{4,5} 3.5, J_{5,6} = J_{5,6'} 5.5 Hz.

4b in CDCl₃: 1-H τ 4.56 s, 2-H und 3-H 5.46 d und 5.69 d, 4-H 5.34 d, 5-H 6.11 o, 6- und 6'-H 5.87 d, OAc 7.92 s, Isoprop. 8.58 s und 8.72 s; J_{1,2}⁰ J_{2,3} 5.2, J_{3,4} 0, J_{4,5} 3.3, J_{5,6} = J_{5,6'} 6.1 Hz.

Frl. W. Heikens (Hamburg), Herrn D. Neemeyer und Herrn H. Komander danke ich für technische Assistenz.

Literatur

1. V. Mitteilung: P. Köll und J. Schulz, Tetrahedron Lett. 1978, vorstehend.
2. R. J. Dimler, H. A. Davis und G. E. Hilbert, J. Amer. chem. Soc. 68, 1377 (1946).
3. R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 63, 2241 (1941); B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehlretter, J. Amer. chem. Soc. 73, 4658 (1951).
4. P. Köll, Chem. Ber. 106, 3559 (1973).
5. K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. 104, 830 (1971).
6. S. J. Angyal und K. Dawes, Austr. J. Chem. 21, 2747 (1968).
7. K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. 105, 2228 (1972).
8. F. Micheel und U. Kreutzer, Liebigs Ann. Chem. 722, 228 (1969).
9. C. Bullock, L. Hough und A. C. Richardson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1276; J. S. Brimacombe, J. Minshall und L. C. N. Tucker, J. Chem. Soc. Perkin I 1973, 2691.
10. F. Micheel, O.-E. Brodde und K. Reinking, Liebigs Ann. Chem. 1974, 124; G. Baschang, J. Stanek, A. Rossi und A. Sele (CIBA GEIGY AG), Deut. Offen. 2324623 (1973).
11. M. Haga, M. Takano und S. Tejima, Carbohydrate Res. 14, 237 (1970).
12. K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. 106, 611 (1973).
13. P. L. Durette, P. Köll, H. Meyborg und H. Paulsen, Chem. Ber. 106, 2333 (1973).
14. P. Köll und H. Meyborg, Tetrahedron Lett. 1974, 4499.