

UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE  
 VON 3-AMINO-3-DESOXY-MONO- UND DISACCHARIDEN AUS GLYCALEN

Kurt Heyns und Min Tjong Lim

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

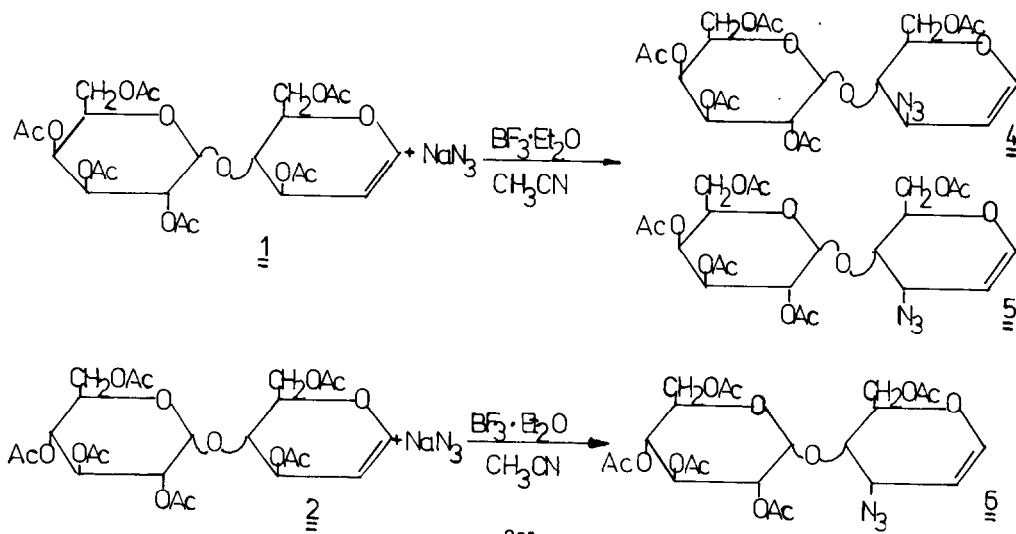
D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6, Germany

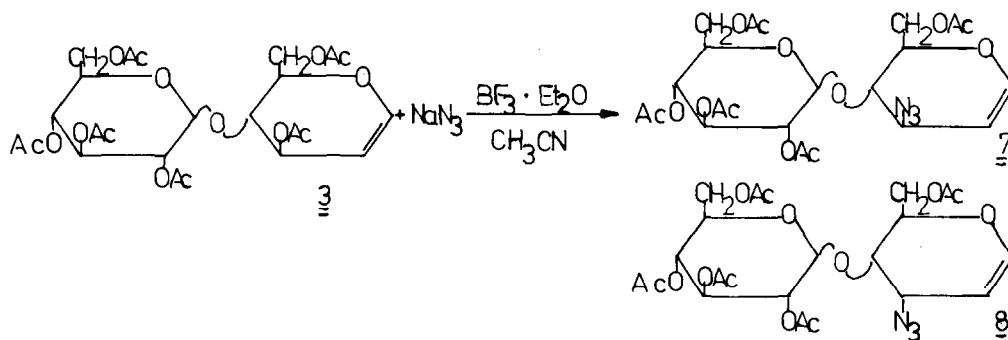
(Received in Germany 20 December 1977; received in UK for publication 19 January 1978)

Zur Synthese der in der Natur häufig anzutreffenden 3-Amino-3-desoxyzucker haben wir gezeigt, daß Methyl-di-N,O-acetyl- $\alpha$ -L-arabino-hexopyranosid und Methyl-di-N,O-acetyl- $\alpha$ -L-ribohexopyranosid darstellbar sind <sup>1)</sup> wenn an Rhamnal unter gleichzeitiger Allylumlagerung  $\text{NaN}_3$  addiert und anschließend Jod-alkoxyliert wird.

Weiterführend wurde geprüft, ob die gleiche Reaktionsfolge -  $\text{NaN}_3$ -Addition unter gleichzeitiger Allylumlagerung und Jod-alkoxylierung - ebenfalls an komplizierteren Systemen anwendbar ist.

Hierzu wurden die Acetate der Disaccharid-Glycale Lactal (1), <sup>2, 3)</sup> Maltal (2)<sup>4)</sup> und Cellobial (3)<sup>5)</sup> der Additionsreaktion unterworfen, wobei die Produkte (4) bis (8) entstanden:





Aus Lactalperacetat (1) entsteht das Produktgemisch (4) und (5) im Verhältnis 1 : 2, das durch Säulenchromatographie getrennt werden konnte. Die Produkte sind 4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-6-O-acetyl-3-azido-3-desoxy-1,2-eno-glucopyranose  $[\alpha]_D^{20} = + 7,1$  ( $c = 0.48$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Ber. C 48.60 H 5.38 N 7.74 ; Gef. C 48.43 H 5.50 · N 7.20. H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1'-H = 6.46 (dd); 2'-H = 4.75 (q);  $J_{1',2'} = 6$  Hz ;  $J_{2',3'} = 2.6$  Hz ;  $J_{1',3'} = 1.6$  Hz ; und 4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-6-O-acetyl-3-azido-3-desoxy-1,2-eno-allopyranose  $[\alpha]_D^{20} = + 114,8$  ( $c = 0.6$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Ber. C 48,6 H 5.38 N 7.74 ; Gef. C 49.10 H 5.61 N 7.20. H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 270 MHz) (ppm), 1-H = 6.46 (d) ; 2'-H = 4.79 (t) ;  $J_{1',2'} = 6$  Hz ;  $J_{2',3'} = 6$  Hz ;

Aus Maltalperacetat (2) entsteht bemerkenswerterweise fast ausschließlich (6) mit etwa 50% Ausbeute (nach Säulenchromatographie).

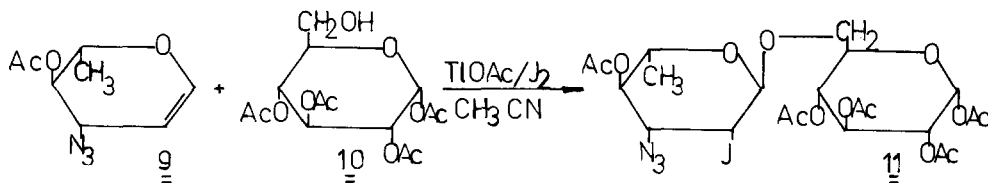
Das Produkt konnte als 4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-3-azido-3-desoxy-1,2-eno-allopyranose (6) identifiziert werden  $[\alpha]_D^{20} = + 154,3$  ( $c = 0.68$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Ber. C 48.60 H 5.38 N 7.74 ; Gef. C 48.30 H 5.33 N 7.04. H-NMR : 1'-H = 6.46 (d) ; 2'-H = 4.94 (q) ;  $J_{1',2'} = 6$  Hz ;  $J_{2',3'} = 5.0$  Hz. ( $\text{CDCl}_3$ )

Aus dem Cellobialperacetat (3) entsteht das Produktgemisch (7) und (8) im Verhältnis 1 : 2. Nach Säulenchromatographie wurde (7) als 4-O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-3-azido-3-desoxy-1,2-eno-glucopyranose identifiziert,  $[\alpha]_D^{20} = -0.8$  ( $c = 0.65$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Ber. C 48.60 H 5.38 N 7.74 . Gef. C 48.30 H 5.46 N 7.21. H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1'H = 6.46 (dd), 2'-H = 4.78 (q).  $J_{1',2'} = 6$  Hz ;

$$J_{2',3'} = 2.4 \text{ Hz} ; J_{1',3'} = 2 \text{ Hz.}$$

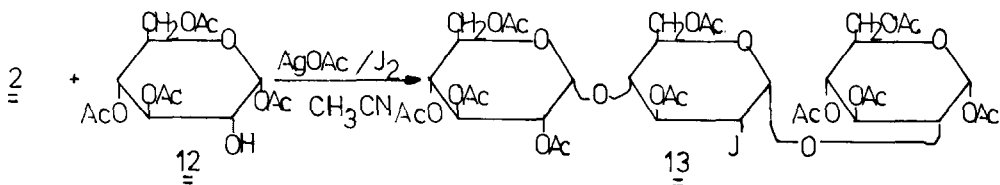
Das Produkt (8) wurde nicht weiter charakterisiert, jedoch ist zu vermuten, daß es sich um 4-O-(2,3,4,6-Tetra-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-3-azido-3-desoxy-1,2-eno-allopyranose (8) handelt.

Die Methode der Jodalkoxylierung wurde erneut am Beispiel der Reaktion von 4-O-acetyl-3-azido-3,6-di-desoxy-1,2-eno-arabino-hexopyranose (9) mit 1,2,3,4-O-Tetra-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (10) geprüft gemäß:



Das Disaccharid (11) war bevorzugt neben anderen Produkten entstanden (30% nach Säulenchromatographie) und konnte NMR-spektroskopisch als 6-O-(4-O-acetyl-3-azido-2,3,6-tri-desoxy-2-jodo- $\alpha$ -L-arabinohexopyranosyl)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (11) identifiziert werden. Ber. C 39.30 H 4.47 N 6.26 ; Gef. C 38.86 H 4.67 N 6.17. H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1'-H 5.15 (s), 2-H = 4.25 (q),  $J_{1,2} = 1.2 \text{ Hz}$  ;  $J_{2,3} = 4.5 \text{ Hz}$ .

Die Umsetzung von Maltalperacetat (2) unter Jodalkoxylierungsbedingungen mit 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose (12) lieferte gemäß



das Produkt (13), das H-NMR-spektroskopisch als 2-O-[4'-O-(2'',3'',4'',6''-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)4',6'-di-O-acetyl-2-desoxy-2-jodo-glucopyranosyl]-1,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose identifiziert werden konnte.  $[\alpha]_D^{20} = +70.6$  ( $c = 0.49$  in  $\text{CHCl}_3$ ). H-NMR (Benzol) : 1-H = 5.66,  $J' - H = 4.2$  ;  $J_{1',2'} = 4 \text{ Hz}$  ;  $J_{2',3'} = 8 \text{ Hz}$

Hiermit konnte gezeigt werden, daß die  $\text{NaN}_3$ -Addition unter Allylumlagerung an Disaccharid-Glycalen erfolgreich anwendbar ist und daß die Jodalkoxylierung mit Zuckern

sowohl bei Mono- als auch bei Disacchariden zu den erwarteten Produkten führt.

Die H-NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 90 MHz aufgenommen.

### Literatur

- 1) K. Heyns, M. T. Lim und J. I. Park  
Tetrahedron Letters 1477 (1976)
- 2) E. Fischer und G. O. Curme Jr.  
Ber. 47 , 2047 (1914)
- 3) E. Fischer und K. Fodor  
Ber. 47 , 2057 (1914)
- 4) W. N. Haworth, E. L. Hirst und R. J. W. Reynolds  
J. Chem. Soc. 132 , 2644 (1930)
- 5) W. N. Harworth, E. L. Hirst und R. J. W. Reynolds  
J. Chem. Soc. 136 , 302 (1934)