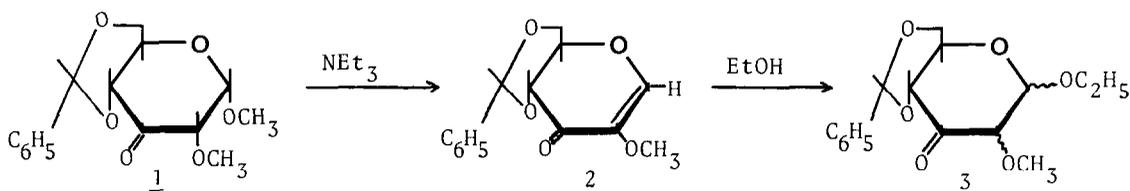


SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON 1-DESOXY-HEX-1-ENOPYRAN-3-ULOSEN

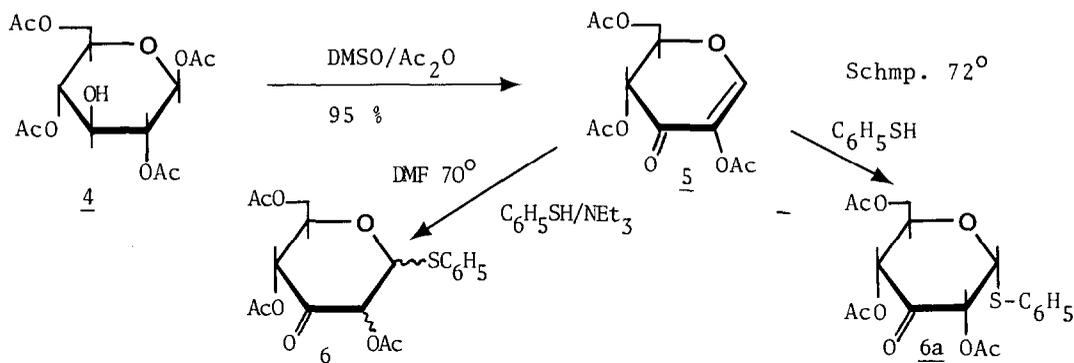
Joachim Weißmüller<sup>1)</sup> und Horst Kunz<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie, Universität Mainz, D-6500 Mainz, Deutschland

Setzt man das Methyl-hexopyrano-3-ulosid 1 in Ethanol/Triethylamin bei 60° um, so tritt langsamer Austausch des Aglykons Methanol gegen Ethanol ein:



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des entstehenden Gemisches hat das Signal der anomeren Methoxygruppe ( $\delta = 3,4$  ppm) abgenommen, während auch nach sorgfältiger Entfernung von Ethanol und Triethylamin Absorptionsbanden im Bereich der Ethoxyprotonen der stereoisomeren Ethyl-hexuloside 3 liegen. Das Zwischenprodukt des basenkatalysierten Aglykon-Austausches, die 1-Desoxy-hex-1-enopyran-3-ulose 2, kann in 30 %iger Ausbeute isoliert werden, wenn 1 in DMF mit Triethylamin/Thiophenol (1:1) bei 70° reagiert. Die Struktur von 2 wird belegt durch das Massenspektrum ( $M^+ = 262$ ), durch das UV-Spektrum ( $\lambda_{\max} = 284$  nm, CHCl<sub>3</sub>) und durch das 90 MHz-Fourier-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>), welches nur eine Methoxygruppe ( $\delta = 3.67$  ppm) und das Signal von H-1 bei  $\delta = 7.22$  ppm anzeigt. Enone des Typs 2 sind als Zwischenprodukte des basischen Abbaus von 3-Ketoglykosiden postuliert<sup>3)</sup> und von Aspinall und Mitarb.<sup>4)</sup> bei der Reduktion von Peroxidationsprodukten bestimmter 2,3-ungesättigter Monosaccharid-Derivate isoliert worden. Da die Glykoside 3 durch nucleophile Addition von Ethanol an das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylsystem von 2 entstehen, wollen wir prüfen, ob diese Reaktionsweise allgemein zur Bildung von Glykosid-Bindungen ausnutzbar ist. Deshalb haben wir eine Synthese entwickelt, nach der 1-Desoxy-hex-1-enopyran-3-ulosen in präparativen Mengen nahezu quantitativ darstellbar sind. Sie besteht in der Oxidation der 3-Hydroxylgruppe von 2,4,6-geschützten 1-O-Acyl-monosacchariden mit DMSO/Acetanhydrid bzw. DMSO/Pyridin/SO<sub>3</sub>. So kann man aus 1,2,4,6-Tetraacetylglucose 4 in 95 %iger Ausbeute 2,4,6-Tri-O-acetyl-1-desoxy-D-erythro-hex-1-enopyran-3-ulose 5<sup>4)</sup> gewinnen<sup>5)</sup>:



Die spektroskopischen Daten von 5 ( $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.46$  (s), H-1;  $\delta = 5.67$  (d,  $J_{4,5} = 13$  Hz), H-4);  $\text{UV}(\text{CHCl}_3)$ :  $\lambda_{\text{max}} = 266$  nm) stimmen mit den Angaben von Aspinall<sup>4)</sup> überein. 5 ist jedoch kristallin (Schmp.  $72^\circ$ ) und zeigt einen Drehwert von  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +219^\circ$  ( $c=1$ , MeOH). Massenspektrum ( $M^+ = 286$ ) und Elementaranalyse belegen ebenfalls die Struktur 5.

Die nucleophile Addition von Thiophenol an das vinyloge Carbonylssystem von 5 gelingt in DMF in Gegenwart katalytischer Mengen von Triethylamin. Es entsteht ein Gemisch stereoisomerer Thioglykoside 6. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Isomeren 6 zeigt die Protonen der Phenylthiogruppe neben den Acetyl- und Pyranose-Protonen in richtiger Relation an. Wird die Addition mit Thiophenol allein bei Raumtemperatur durchgeführt, so entsteht nur ein Hauptprodukt. In dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ergibt H-1 ein Dublett ( $\delta = 6.0$  ppm;  $J = 6$  Hz) und H-2 ebenfalls ein Dublett ( $\delta = 5.7$  ppm;  $J = 6$  Hz). Letzteres wird teilweise überlagert von H-4 ( $\delta = 5.6$  ppm;  $J_{3,4} = 13$  Hz). Auf Grund der Lage von H-1 und der Kopplung zu H-2 ordnen wir dem Produkt die  $\alpha$ -D-ribo-Konfiguration zu. Seine bevorzugte Bildung ist dadurch zu erklären, daß das Thiophenol wegen des anomeren Effekts aus der axialen Position eintritt. Das resultierende Anion an C-2 wird dann so protoniert, daß die Acetoxygruppe die bevorzugte pseudo-äquatoriale Position einnimmt.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

1. Auszug aus der Diplomarbeit von J. Weißmüller, Universität Mainz, März 1978
2. Vorgetragen auf der Chemiesozientagung in Berlin am 5.4.1978
3. L. Kenne, O. Larn und S. Svensson, *Acta Chem. Scand.* 27, 2797 (1973)
4. G.O. Aspinall und R.R. King, *Can. J. Chem.* 51, 394 (1973)
5. Einer Mitteilung von Prof. Lichtenthaler, Darmstadt, zufolge, ist diese Verbindung auch in seinen Laboratorien auf diesem Wege erhalten worden. (*Pure & Appl. Chem.* 50 (1978) im Druck)

(Received in Germany 26 May 1978; received in UK for publication 8 August 1978)