

NEUE OCT-2-INOSEN

Kurt Heyns, Kathrin-Maria Grünh und Wolfgang Rust

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

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

Der von J. C. Buchanan kürzlich in London ¹⁾ gegebene Bericht über die Darstellung des 1.1-Diethoxy-5.6.8-tri-O-benzyl-D-allo / altro-oct-2-inose-Epimerengemisches veranlaßt uns, in der vorliegenden Mitteilung eine ähnliche Synthese von Oct-2-inosen zu beschreiben, die wir auch schon für die Darstellung neuer Hex-2-inosen benutzt haben ²⁾.

Neben der Synthese der Epimeren 1.1-Diethoxy-5.6.7.8-di-O-isopropyliden-D-gluco- und manno-oct-2-inose berichten wir über die aus Acetylenkohlenhydraten erhaltenen Olefin- und Ketozucker.

3a und 3b entstehen durch Kettenverlängerung von 2.3.4.5-Di-O-isopropyliden-aldehydo-D-arabinose 1, die man nach J. English Jr et al ³⁾ durch Glykolabspaltung von 3.4.5.6-Di-O-isopropylidenmannit mit NaJO₄ erhält, mit der Grignardverbindung des Propionaldehyddiethylacetals 2 ⁴⁾, die durch Umsetzung mit Ethylmagnesiumbromid erhalten wird. Die Umsetzung erfolgte mit der dreimolaren Menge der Grignardverbindung - Buchanan berichtete über einen sechsfachen Überschuß - in THF bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre. Nach Hydrolyse der magnesiumorganischen Verbindungen mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und üblicher Aufarbeitung fallen 3a und 3b, verunreinigt durch die eingesetzte Acetylenverbindung, als brauner Sirup an.

3a und 3b wurden säulenchromatographisch gereinigt, wobei eine partielle Trennung der beiden Epimeren erreicht wurde. Die Gesamtausbeute betrug 63,1 %, wobei 9,9 % reines 3a ($[\alpha]_D^{20} = -4,7$ c = 1,4 in CHCl₃) und 18,1 % reines 3b ($[\alpha]_D^{20} = 27,2$ c = 1,4 in CHCl₃) erhalten wurden.

Um eine bessere Trennung zu erreichen, wurde die freie Hydroxylgruppe der Verbindungen 3a und 3b in bekannter Weise verestert, jedoch waren weder die Acetate 4a und 4b, die Benzoate 5a, 5b noch die 3.5-Dinitrobenzoate 6a und 6b chromatographisch besser zu trennen. Dieses, sowie die Tatsache, daß keines der beiden epimeren 3.5-Dinitrobenzoate 6a, 6b kristallisierte, steht im Gegensatz zu den von uns für die Hex-2-inosen erhaltenen Ergebnissen ²⁾.

Die stereoselektive Reduktion der Ulose 7, die zu manno- oder gluco-Epimeren führen sollte, ist noch durchzuführen. 7 wurde durch Oxidation von 3a und 3b mit aktiviertem MnO_2 in THF ⁵⁾ dargestellt; die Oxidation mit BaMnO_3 nach Firouzabadi et al ⁶⁾ schlug fehl. 7 wurde chromatographisch über Kieselgel gereinigt und in 85,5 % Ausbeute erhalten (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = 8,6$ c = 1,21 in CDCl_3). Die Darstellung der Olefinzucker 8a und 8b erfolgte durch Hydrierung der reinen Epimeren 3a bzw. 3b mit durch Chinolin partiell vergiftetem 5 % Palladium auf BaSO_4 als Katalysator in Essigester als Lösungsmittel ⁷⁾. 8a wurde in 38 % Ausbeute erhalten (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = 7,3$ c = 1,14 in CHCl_3), 8b entstand mit 78,7 % Ausbeute (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = 8,2$ c = 1,03 in CHCl_3).

NMR-Daten

Alle Spektren wurden in CDCl_3 bei 270 MHz aufgenommen.

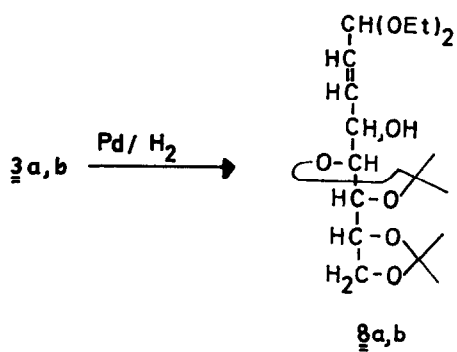
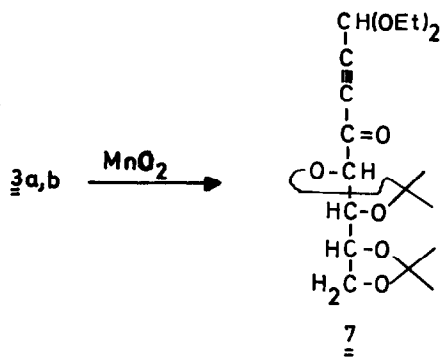
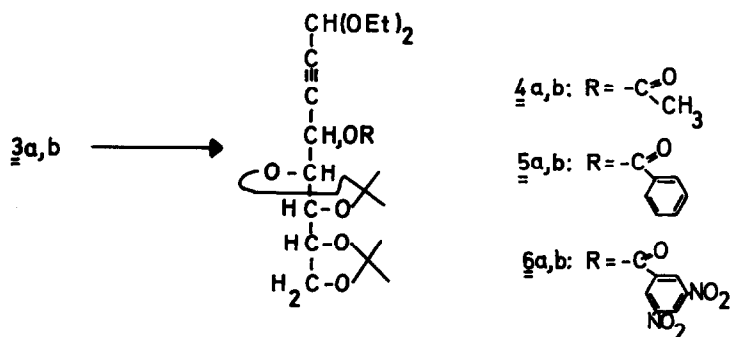
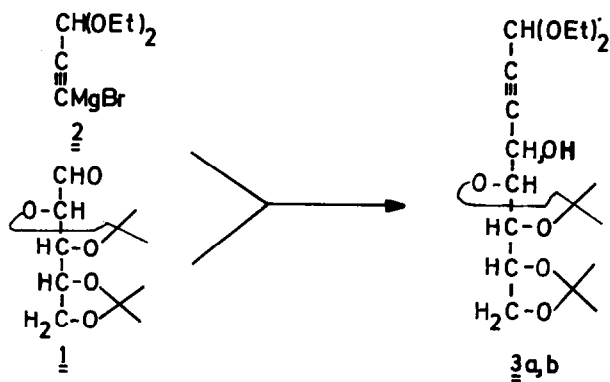
Chemische Verschiebung in - ppm

Verbdg	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	8/8'-H	OAc	OAr	OH
<u>3a</u>	5,31d	-	-	4,67m				4,22-3,96m	-	-	3,42d
<u>3b</u>	5,32d	-	-	4,56m				4,19-3,81m	-	-	3,11d
<u>4a, b</u>	5,30d 5,29d	- -	- -	5,27dd 5,65dd	4,19dd			4,19-3,87m	2,13 s, s		-
<u>5a, b</u>	5,32d 5,31d	- -	- -	5,98dd 5,94dd	4,32dd 4,27dd			4,21-3,91m	-	8,11-7,53m	
<u>6a, b</u>	5,34d 5,32d	- -	- -	6,03dd 5,99dd	4,31dd 4,34dd			4,15-3,91m	-	9,24m	-
<u>7</u>	5,42s	-	-	-	4,45d	4,30dd	4,22-3,95m		-	-	-
<u>8a</u>	5,32d	5,64dd	5,73dd	4,62ddd	4,15 dd		3,96m		-	-	2,83d
<u>8b</u>	5,32d	5,72dd	5,80dd	4,57ddd			4,22-3,89m		-	-	3,40d

Die Signale der acetalischen Ethylprotonen wiesen die üblichen chemischen Verschiebungen im Bereich 3,6q und 1,2t, die der Methylgruppen im Bereich 1,4ts auf.

Kopplungskonstanten in Hz

Verbindung	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,OH}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{1,4}$	$J_{6,7}$
<u>3a, b</u>	-	-	-	10,7			1,0/1,0	
<u>4a, b</u>	-	-	-	-	2,8/4,5	6,2	1,4	
<u>5a, b</u>	-	-	-	-	3,2/4,0	7,4/6,4	1,3	
<u>6a, b</u>	-	-	-	-	2,8/4,6	7,5/6,1	1,3	
<u>7</u>	-	-	-	-	-	5,4	-	6,8
<u>8a, b</u>	5,1/5,2	12,0/11,5	7,0/6,2	8,2/2,4	7,3		-	



Literaturverzeichnis

- 1) J. C. Buchanan, M. E. Chacon-Fuertes, A. R. Edgar, R. J. Hutchison, C. T. Shanks, A. Stobie und R. H. Wightman, IX. International Symposium on Carbohydrate Chemistry London, 10. - 14. April 1978
- 2) K. Heyns und K. -M. Grün, Tetrahedron Lett. 2861 (1978)
- 3) J. English Jr. und P. H. Griswold Jr., J. Am. Chem. Soc. 70, 1390 (1948)
- 4) H. Esterbauer und W. Weger, Monatsh. Chem. 98, 1994 (1967)
- 5) D. J. Walton, Can. J. Chem. 47, 3483 (1969)
- 6) H. Firouzabadi und E. Ghaderi, Tetrahedron Lett. , 899 (1978)
- 7) M. Ouzeki, T. Mizoguchi, K. Koga und S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 25, 2676 (1977).

(Received in Germany 7 July 1978; received in UK for publication 22 August 1978)