

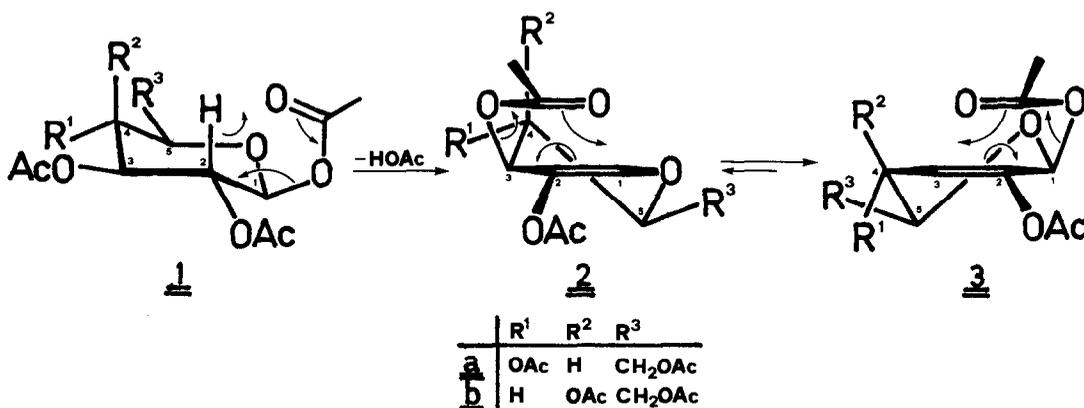
UMSETZUNG VON PENTA-O-ACETYL- β -D-HEXOPYRANOSEN IN EINER HOCHDRUCK-,HOCH-
TEMPERATUR-STRÖMUNGSAPPARATUR. STEREOSELEKTIVE SYNTHESE DER 1,2,4,6-
-TETRA-O-ACETYL-3-DESOXY- β -D-HEX-2-ENO-PYRANOSEN.¹⁾

Peter Köll^{*}), Eberhard Steinweg, Ursula Lackmann und Jürgen Metzger

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg, Ammer-
länder Heerstr. 67-99, D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

Ausrüstungsgegenstände der Hochdruckflüssigkeitschromatographie ("HPLC") lassen sich nicht nur zur Substanztrennung verwenden, sondern können auch sinnvoll für präparative Arbeiten bei hohen Drücken eingesetzt werden. In Kombination mit einer geeigneten Heizung (z.B. GC-Ofen) erhält man eine Hochdruck-,Hochtemperatur-Strömungsapparatur^{1,2)}, die schnelle Variation der Reaktionsparameter bei geringem Substanzverbrauch gestattet und schnelle Abführung empfindlicher Produkte aus der Reaktionszone gewährleistet. Im folgenden wird über den Einsatz dieser Apparatur bei der Pyrolyse von Zuckeracetaten berichtet, wobei als Reaktor eine 6m-Kapillare (\emptyset außen 1.6 mm, \emptyset innen 0.7 mm) verwendet wurde. Reaktionstemperatur 350°C. Strömungsgeschwindigkeit 2.5 ml/min. Druck 150-200 bar.

Wird eine 5-10%ige Lösung von β -D-Glucopyranosepentaacetat 1a in Aceton unter den vorgenannten Bedingungen umgesetzt, so wird neben dem Ausgangsprodukt 1a dünnschichtchromatographisch (Laufmittel Ether/Petrolether 9:1 v/v) nur ein weiteres Produkt beobachtet. Nach Auskristallisieren der Hauptmenge 1a aus Ethanol liefert Chromatographie an Kieselgel 20% dieses Produktes (bezogen auf eingesetztes 1a). ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt, daß es sich um ein Gemisch des Tetraacetyl-2-hydroxyglucals 2a^{3,4)} und des Umlagerungsproduktes 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy- β -D-erythro-hex-2-eno-pyranose (3a)^{4,5)} im Verhältnis 1:3 handelt. Das Formelschema zeigt den mutmaßlichen pericyclischen Mechanismus der Reaktion: Regioselektive thermische E₁-Eliminierung von Essigsäure führt zum Vinyl ether 2a³⁾, der z.T. im Sinne einer [3,3]sigmatropen Umlagerung den thermodynamisch stabileren Allyl ether 3a⁴⁾ gibt. Diese Umlagerung ist seit den eingehenden Untersuchungen von Ferrier^{6,7)} bekannt.



Ähnlich wie 1a reagiert auch das analoge 1b mit galacto-Konfiguration. Bei ca. 25%igem Umsatz bei einmaligem Durchpumpen lassen sich chromatographisch allerdings zwei Produktgruppen erkennen, von denen jedoch eine deutlich überwiegt. Bei dem Hauptprodukt handelt es sich wiederum um ein 1:3-Gemisch der Verbindungen 2b^{3,8)} und 3b. Daneben wird jedoch auch das 3b entsprechende α -Anomere^{9,10)} beobachtet, das von den beiden Anomeren das thermodynamisch wesentlich begünstigtere darstellt¹¹⁾ und wahrscheinlich durch Katalyse der abgespaltenen Essigsäure aus 3b gebildet wird.

Das Auftreten der 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy- β -D-threo-hex-2-enopyranose (3b) als Hauptprodukt ist präparativ interessant. Ferrier⁶⁾, der die thermische Umlagerung von 2b bei wesentlich niedrigeren Temperaturen versuchte, konnte es nicht beobachten. Da es aus vorgenannten Gründen auch bei der sauerkatalysierten Umlagerung von 2b nicht gefunden wird¹¹⁾, wurde es unseres Wissens als letztes der vier denkbaren Isomeren mit D-Konfiguration bisher nicht beschrieben. Der Drehwert errechnet sich zu $[\alpha]_D^{20} = -57^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). Das NMR-Spektrum entspricht den Erwartungen⁷⁾ (270 MHz in CDCl_3): 1-H δ 6.36 q, 3-H 5.98 q, 4-H 5.38o, 5-H, 6-H und 6'-H 4.28m, OAc 2.15, 2.15, 2.11, 2.08; $J_{1,3}$ 0.9, $J_{1,4}$ 1.4, $J_{3,4}$ 5.3, $J_{4,5}$ 2.8 Hz.

LITERATUR

- 1) 3. Mitteilung der Reihe "Hochdruck-,Hochtemperatur-Reaktionen in einer Strömungsapparatur". 2. Mitteil.: J. Metzger und P. Köll, *Angew.Chem.*, im Druck.
- 2) P. Köll und J. Metzger, *Angew.Chem.* **90**, 802 (1978).
- 3) K. Maurer und H. Mahn, *Ber.* **60**, 1316 (1927).
- 4) R.J. Ferrier, W.G. Overend und G.H. Sankey, *J.Chem. Soc.* **1965**, 2830.
- 5) R.U. Lemieux und R.J. Bose, *Canad. J.Chem.* **44**, 1855 (1966).
- 6) R.J. Ferrier, N. Prasad und G.H. Sankey, *J.Chem. Soc. (C)* **1968**, 974.
- 7) R.J. Ferrier, *Advances i. Carbohydr. Chem.* **24**, 199 (1969).
- 8) H. Paulsen und J. Thiem, *Chem. Ber.* **106**, 132 (1973).
- 9) R.U. Lemieux, D.R. Lineback, M.L. Wofrom, F.B. Moody, E.G. Wallace und F. Komitzky, Jr., *Canad. J. Chem.* **30**, 1092 (1965).
- 10) R.J. Ferrier und G.H. Sankey, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 2339.
- 11) R.J. Ferrier und G.H. Sankey, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 2345.

(Received in Germany 26 October 1978)