

EINE NEUE SYNTHESE FÜR 3-DESOXY-3-IOD-ZUCKER ÜBER ALKOXYPHOSPHONIUMSALZE

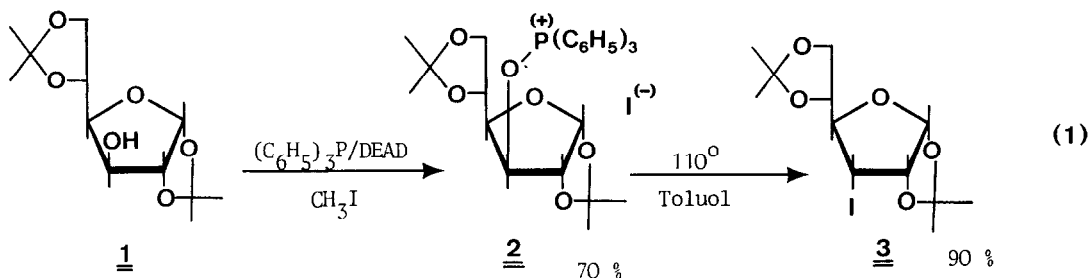
Horst Kunz* und Peter Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

J.-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz, Germany

The alkoxy phosphonium iodides of the 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-gluco- and allofuranose are converted to the corresponding 3-iodo sugars without elimination or rearrangement.

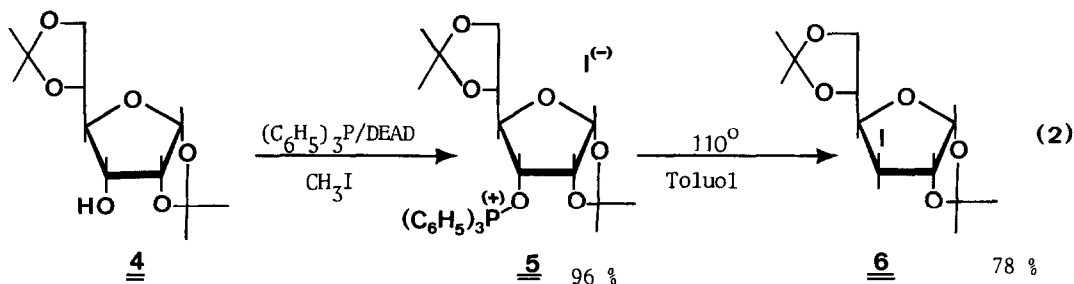
Die Reaktion von Diacetonglucose 1 mit Triphenylphosphin/Azodicarbonsäure-diethylester (DEAD) und Methyljodid bleibt auf der Stufe des Alkoxyphosphoniumsalzes 2 stehen¹⁾.



Die relative Stabilität des Salzes 2 beruht darauf, daß der nucleophile Angriff des Iodidions von der endo-(allo)-Seite des bicyclischen Systems sterisch stark behindert ist. Sauerstoff-nucleophile, wie Carboxylat oder Alkoholat²⁾, reagieren mit 2 unter Angriff am Phosphor. Dem "weichen" Nucleophil Iodid steht dieser Weg nicht offen.

Beim Erhitzen von 2 in Toluol bildet sich in guter Ausbeute die kürzlich erstmals beschriebene³⁾ 3-Desoxy-3-iod-1,2:5,6-di-O-isopropyliden-allofuranose 3. Wir erhielten 3 nicht als Öl, sondern kristallin: Schmp. 55°C; ^{a)} $[\alpha]_D^{22} = +66.3^\circ$ (c=2.2, CHCl₃); Felddesorptions-Massenspektrum $M^+ = 371$. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit den in Lit.³⁾ angegebenen Daten überein. Besonders charakteristisch für 3 ist, daß H-2 als Triplett erscheint ($\delta = 4.60$ ppm; $J_{1,2} \approx J_{2,3} \approx 3$ Hz). Trotz der relativ hohen Reaktionstemperatur ist die nucleophile Substitution am Alkoxyphosphoniumsalz nicht von unerwünschten Umlagerungen oder Eliminierungen begleitet, welche die Synthese von 3-Halogen-furanosen erschweren bzw. verhindern⁴⁾.

Die Schema (1) analoge Reaktionsfolge läßt sich auch an der 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-allofuranose 4 durchführen:



Das (1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-allofuranosyl-3-oxy-)-triphenylphosphonium-iodid 5 fällt nach Zugabe von Methyljodid zur Mischung aus 4, Phosphin und Azoester aus. (Schmp. 146-148°C,^{a)} $[\alpha]_D^{22} = +40.3^\circ$ ($c=1$, CHCl_3). Es zeigt im 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 ; TMS) gegenüber dem gluco-Epimeren 2¹⁾ charakteristische Unterschiede: δ (ppm) = 8.1-7.8 (Phenyl); 5.85 (H-1, d, $J_{1,2} = 4$ Hz), 5.35 (H-2, t, $J_{1,2} \approx J_{2,3} \approx 4$ Hz). Kennzeichnend für die Oxophosphoniumstruktur ist das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal des an den Phosphor gebundenen Phenylkohlenstoffs ($\delta = 119.1$ ppm), welches die große ^{13}C - ^{31}P -Kopplung von 107.4 Hz zeigt¹⁾.

Erhitzt man das Salz 5 1 h in Toluol unter Rückfluß, so geht es in Lösung. Aus dieser wird die 3-Desoxy-3-iod-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose 6 chromatographisch in 78 %iger Ausbeute isoliert. $[\alpha]_D^{22} = -18.8$ ($c=2.2$, CHCl_3), 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 5.97 (H-1, d, $J_{1,2} = 3.2$ Hz), 5.06 (H-2, d, $J_{1,2} = 3.2$ Hz), 4.46 (H-3, d, $J_{2,3} = \text{OH}$, $J_{3,4} = 2.9$ Hz), 4.18-4.00 (H-4, H-6, m), 3.27 (H-5, dt, $J_{4,5} = J_{5,6} \text{ trans} = 3.2$ Hz, $J_{5,6} \text{ cis} = 4.4$ Hz). Die Daten stimmen weitgehend mit den in Lit.⁵⁾ publizierten überein. Wie die Beispiele zeigen, können 3-Iod-Zucker über die Alkoxyphosphoniumsalze der Di-isopropyliden-furanosen einfach, in guter Ausbeute und rein hergestellt werden. Sie sind vielseitige Zwischenprodukte für die Synthese von Kohlenhydrat-Derivaten.

a) Alle Verbindungen lieferten zutreffende Elementaranalysen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

1) H.Kunz und P.Schmidt, Z.Naturforsch. 33b, 1009 (1978)

2) H.Kunz und P.Schmidt, z.Druck eingereicht

3) R.W.Binkley und D.G.Hehemann, J.Org.Chem. 43, 3243 (1978)

4) Vgl. z.B.W.A.Szarek, Adv. Carbohydr.Chem.Biochem. 28, 225 (1973) und dort zitierte Literatur

5) D.M.Brown und G.H.Jones, J.Chem.Soc. C 1967, 252