

UNVERZWEIGTE UND R- $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ -N-VERZWEIGTE AMINOZUCKER
DURCH TRICHLORACETIMIDAT-UMLAGERUNG¹⁾

Ingolf Dyong* †, Joachim Weigand und Hans Merten

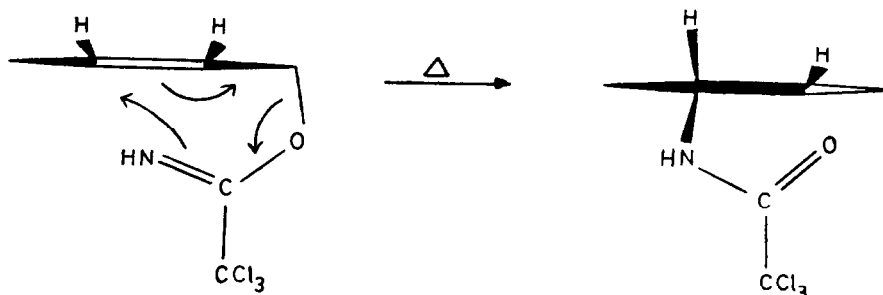
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,

Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (West Germany)

Summary: Trichloroacetimidates from carbohydrates with an endo- or an exocyclic allylic alcohol grouping rearrange under thermal conditions with formation of unbranched or R- $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ -N branched amino sugars.

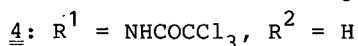
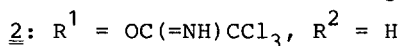
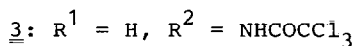
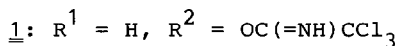
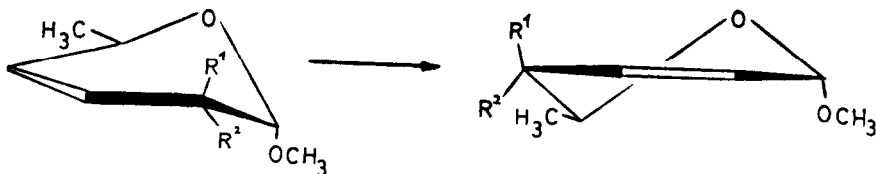
Die Möglichkeiten, durch sigmatrope Umlagerungen Aminogruppen in Kohlenhydrate einzuführen, sind begrenzt²⁾. Präparative Bedeutung hat trotz verschiedener Nachteile vor allem die Umlagerung von Aziden³⁻⁵⁾ erlangt.

Einen breiten Anwendungsbereich in der Kohlenhydratchemie scheint die auf Overman⁶⁾ zurückgehende [3,3]-sigmatrope Umlagerung allylischer Trichloracetimidate zu besitzen.



Die konfiguratv festgelegten Edukte sind einfach zugänglich durch Reaktion allylischer Alkohole (allylisch ungesättigter Kohlenhydrate) mit Trichloracetonitril in Gegenwart von katalytischen Mengen Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran und die Bedingungen der sterisch streng determinierten Umlagerung sind vergleichsweise schonend.

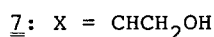
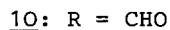
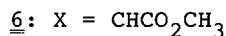
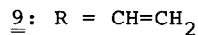
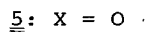
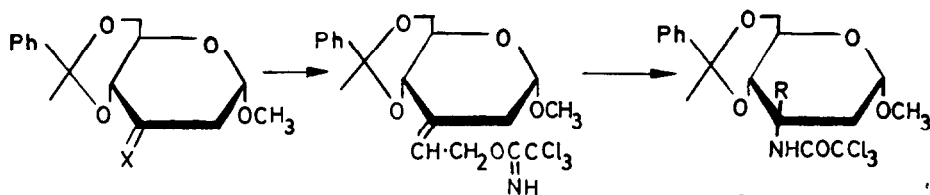
* † verstorben am 16. April 1981



Z.B. reagiert Methyl-3,4,6-tridesoxy- α -D-erythro-hex-3-enopyranosid⁷⁾ mit 84 % zum Trichloracetimidat 1 [Schmp. 63°C, $\nu_{C=N}$: 1660 cm⁻¹, δ_{NH} (300 MHz): 8.37 (s), $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$ (in CHCl₃)], und das entsprechende Epimere⁸⁾ liefert das threo-Imidat 2 mit 76 % [Sirup, $\nu_{C=N}$: 1660 cm⁻¹, δ_{NH} : 8.36 (s); $[\alpha]_D^{20} = +185^\circ$ (in CHCl₃)].

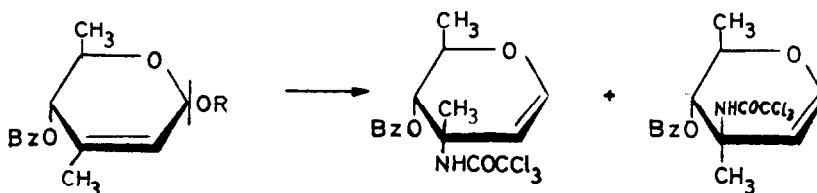
Umlagerungsgeschwindigkeit und Ausbeute scheinen signifikant von der Orientierung des Imidat-Sauerstoffs abhängig zu sein: während das erythro-Imidat 1 mit pseudoäquatorialem 2-O in 11 h bei 165°C (in o-Dichlorbenzol) nur mit 13 % zum Methyl-4-trichloracetamido-2,3,4,6-tetradesoxy- α -D-erythro-2-enopyranosid (3) umlagert [Schmp. 104°C, $\nu_{C=O}$: 1690 cm⁻¹, δ_{NH} : 6.45 (d), $[\alpha]_D^{20} = +131^\circ$ (in CHCl₃)], entsteht aus 2 mit pseudoaxialer Orientierung an C-2 unter gleichen Bedingungen schon in 6 h mit 68 % das threo-Amid 4 [Sirup, $\nu_{C=O}$: 1705 cm⁻¹, δ_{NH} : 6.60 (d), $[\alpha]_D^{20} = -149^\circ$ (in CHCl₃)].

R-C-N-verzweigte Aminozucker sind auf verschiedenen Wegen zugänglich:



Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose (5)⁹⁾ wird nach Wittig zum Ester 6¹⁰⁾ umgesetzt und mit Lithiumaluminiumhydrid in THF

zum Allylkohol 7 reduziert [Ausb. 84 %, Schmp. 174°C, ν_{OH} : 3280 cm^{-1} , $m/e = 292$ ($\text{M}^{+\bullet}$), δ_{OH} : 1.63 (s), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +172^\circ$ (in CHCl_3)]. 7 reagiert mit NaH und Trichloracetonitril in Methylenechlorid bei -6°C zum Imidat 8 [(76 %, Schmp. 78°C, $\nu_{\text{C=N}}$: 1655 cm^{-1} , δ_{NH} : 8.30 (s), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +99^\circ$ (in CHCl_3)] und die Umlagerung (6 h, 165°C) führt mit 70 % zum vinyl-verzweigten Aminozucker 9 (wahrscheinlich ribo-konfiguriert) [Schmp. 136°C, $m/e = 436$ ($\text{M}^{+\bullet}$), $\nu_{\text{C=O}}$: 1720 cm^{-1} , δ_{NH} : 7.04 (s), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +21^\circ$ (in CHCl_3)]. Ozonolyse von 9 gibt den formylverzweigten Aminozucker 10 [67 %, Schmp. 110°C (nach Chromatographie mit Toluol/Diisopropylether (5:1)), $\nu_{\text{C=O}}$: 1710 cm^{-1} (breit), δ_{CHO} : 10.16 (s), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23^\circ$ (in CHCl_3)].



11: R = H

13

12: R = OC(=NH)CCl₃

Ein anderer Weg zu R-C-N-verzweigten Aminozuckern geht von 4-O-Benzoyl-2,3,6-trideoxy-3-C-methyl- α/β -D-erythro-hexopyranose (11) aus¹¹⁾, die bei -10°C in Methylenechlorid in wenigen Minuten zum Gemisch anomerer Trichloracetimidate 12 reagiert (vgl. ¹²⁾) und bei gleicher Temperatur spontan zu den verzweigten Glycalen 13 umlagert. Die Epimeren (im Verhältnis 2:1) lassen sich durch Chromatographie mit Methylenechlorid trennen [Schmp. 97°C bzw. Sirup, ν_{NH} : 3360 bzw. 3400/3320 cm^{-1} , $m/e = 351/349/347$ ($\text{M}^{+\bullet}$ -CH₃CHO), $\delta_{1-\text{H}}$: 6.77 (d) bzw. 6.90 (d), $\delta_{2-\text{H}}$: 6.40 (d) bzw. 6.49 (mc), $^3J_{1,2} = 9.1$ bzw. 7.7 Hz, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18^\circ$ bzw. -29° (in CHCl_3)].

Diese ausgewählten Beispiele demonstrieren den Wert der Trichloracetimidat-Umlagerung für die Synthese ungewöhnlich strukturierter, biologisch interessanter Aminozucker.

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.

LITERATUR

- 1) 29. Mitteil. über biologisch wichtige Kohlenhydrate; 28. Mitteil.:
I. Dyong, J. Weigand und W. Meyer, Tetrahedron Lett., vorstehend.
- 2) K. Heyns und R. Hohlweg, Chem. Ber. 111, 1632 (1978).
- 3) K. Heyns, M.-J. Lim und J.I. Park, Tetrahedron Lett. 1976, 1477.
- 4) H. Paulsen, H. Tietz, W. Koebernick und V. Sinnwell, Chem. Ber. 113,
2616 (1980).
- 5) K. Heyns, J. Feldmann, D. Hadamczyk, J. Schwentner und J. Thiem,
Chem. Ber. 114, 232 (1981).
- 6) L.E. Overman, J. Am. Chem. Soc. 98, 2901 (1976).
- 7) A. Banasžek und A. Zamojski, Carbohydrate Research 25, 453 (1972).
- 8) G. Schulte, W. Meyer, A. Starkloff und I. Dyong, Chem. Ber., im Druck.
- 9) A. Klemer und G. Rodemeyer, Chem. Ber. 107, 2612 (1974).
- 10) A. Rosenthal und P. Catsoulacos, Can. J. Chem. 46, 2868 (1968).
- 11) 11 wird durch Verseifung des Methyl- α -D-glycosids (I. Dyong und G. Schulte,
Tetrahedron Lett. 1980, 603; Chem. Ber., im Druck) mit 5proz. Essigsäure
(30 Min.) bei 100°C erhalten (H. Merten: unveröffentlichte Versuche).
- 12) R.R. Schmidt und J. Michel (Angew. Chem. 92, 763 (1980); Angew. Chem.
Int. Ed. Engl. 19, 731 (1980)) haben kürzlich α - und β -O-Glycosyl-Tri-
chloracetimide als Edukte für die Herstellung von Glycosiden und
Disacchariden synthetisiert.

(Received in Germany 7 April 1981)