

SEHR EINFACHES SYNTHESEPRINZIP FÜR FORMYL-VERZWEIGTE KOHLEN-
 HYDRATE VOM STREPTOSE-TYP¹⁾

Ingolf Dyong*, Joachim Weigand und Wolfgang Meyer

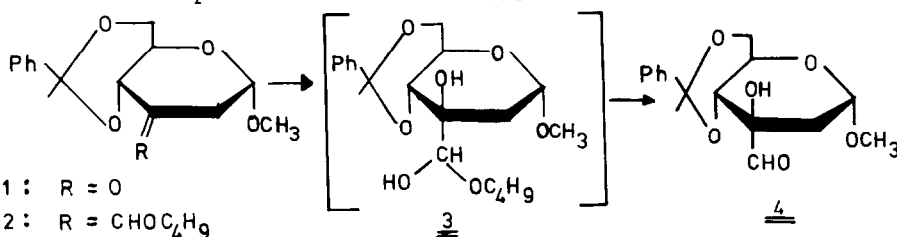
Organisch-Chemisches Institut, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (West Germany)

Summary: n-Butylvinyl ethers, prepared by Wittig olefination of aldose-3-ulose derivatives react upon osmium tetroxide hydroxylation with immediate formation of HO-C-CHO branched carbohydrates.

Klassisches Syntheseprinzip für formylverzweigte Zucker des Typs HO-C-CHO ist die Reaktion von Aldosulose-Derivaten mit Vinyl-Grignardverbindungen, gefolgt von reduktiver Ozonolyse der Vinyl-Seitenketten²⁾.

Eleganter und präparativ wichtiger ist die Einführung der Formylgruppe durch nucleophile Acylierung mit 2-Lithio-1,3-dithian. Auf diesem Wege wurde L-Streptose von Paulsen, Sinnwell und Stadler³⁾ synthetisiert. Allerdings haben die Autoren darauf hingewiesen, daß bei der Entschwefelung leicht weitere Hydrolyse unter Zersetzung eintritt.

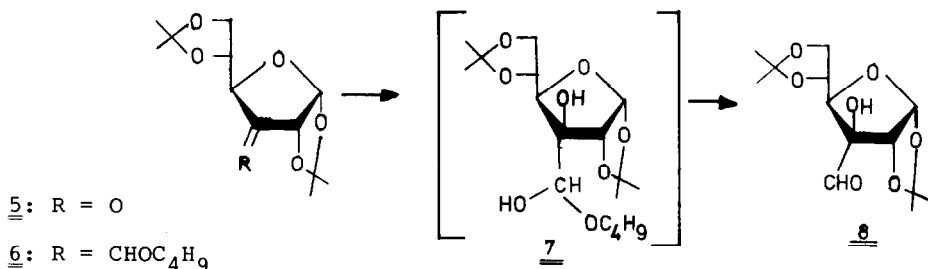
Solche Probleme werden bei einer außerordentlich einfachen Reaktionsfolge vermieden, die an zwei Beispielen demonstriert sei:



Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose (1) reagiert mit n-Butoxymethylen-triphenylphosphoran in Tetrahydrofuran bei -30 bis +20°C (24 h) zum Vinylether 2 [Ausb. (nicht optimiert) ca. 40 % (nach Chromatographie mit Chloroform/Diisopropylether (30:1)); Schmp. 92°C; $m/e = 334$ (M^+); $\nu_{C=C} = 1700 \text{ cm}^{-1}$; $[\alpha]_D^{20} = +134^\circ$ (in CHCl_3)].

* verstorben am 16. April 1981

Reaktion des Butoxymethylen-Derivates 2 mit katalytischen Mengen OsO_4 und N-Methyl-morpholin-N-oxid als Reoxidans (Aceton/Wasser (6:1), 18 h, 45°C) führt quantitativ zum wahrscheinlich arabino-konfigurierten Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-formyl- α -D-hexopyranosid (4) [Sirup; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 2 s, $\delta = 10.15$ (CHO) und 4.03 (OH, Löschung nach H/D-Austausch); $m/e = 294$ ($\text{M}^{+\cdot}$), 265 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$); $\nu_{\text{C=O}} = 1705 \text{ cm}^{-1}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +63,4^\circ$ (in CHCl_3)].



Analog reagiert 1:2,5:6-Di-O-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (5) bei -40°C in 14 h zum Gemisch der chromatographisch trennbaren, aber nicht-kristallisierten (E)- und (Z)-Vinylether 6 [zus. 53 %; $m/e = 328$ ($\text{M}^{+\cdot}$) bzw. 313 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); $\nu_{\text{C=C}}: 1678$ bzw. 1680 cm^{-1} ; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +108^\circ$ bzw. $+138^\circ$ (in CHCl_3)].

Die Hydroxylierung des (E,Z)-Gemisches 6 erfolgt entsprechend 2+4. Sie ist jedoch nach 3 h bei 45°C abgeschlossen und 8 (wahrscheinlich gluco-konfiguriert) wird nach Chromatographie mit Methylenchlorid/Essigester (9:1) mit 71 % erhalten [$^1\text{H-NMR}$: 2 s, $\delta = 9.76$ (CHO) und 3.75 (OH, Löschung nach H/D-Austausch); $m/e = 273$ ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); $\delta_{\text{C=O}}: 1720 \text{ cm}^{-1}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +75^\circ$ (in CHCl_3)].

Dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1) 28. Mitteil. über biologisch wichtige Kohlenhydrate; 27. Mitteil.: I. Dyong, H. Friege, H. Merten und H. Luftmann, Chem. Ber. im Druck.
- 2) B.M. Gough, S.W. Gunner, W.G. Overend und N.R. Williams, Carbohydr. Res. 14, 173 (1970).
- 3) H. Paulsen, V. Sinnwell und P. Stadler, Chem. Ber. 105, 1978 (1972).

(Received in Germany 7 April 1981)