

1.6-Anhydro-idose-Derivate mit stickstoffhaltigen Ringen [1]

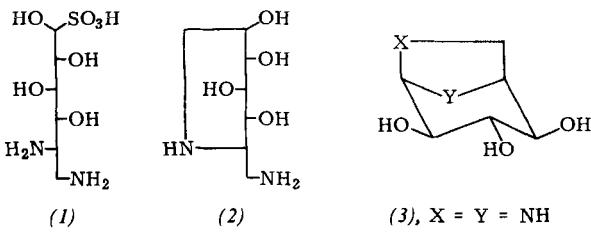
Von Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. K. Todt
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

In saurer Lösung spalten aus 5-Aminozuckern erhaltene Piperidinosen stets spontan Wasser ab und bilden 3-Hydroxy-pyridin-Derivate [2].

Wir fanden, daß freie Piperidinosen im Gegensatz zu allen anderen Monosacchariden nur in alkalischer Lösung stabil sind und nur in alkalischer Lösung dargestellt werden können. So erhält man aus 5,6-Diamino-5,6-didesoxy-L-idose-1-sulfonsäure (1) [3,4] durch Spaltung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in wässriger Lösung die Piperidinose (2). Sie geht spontan und quantitativ in das Idosan-Derivat (3) mit zwei stickstoffhaltigen Ringen über, welches nach Entionisieren und Einengen der Lösung als freie Base oder Monohydrochlorid ($[\alpha]_{D}^{23} = +58^\circ$, $c = 2$ in H_2O) kristallisiert. Die Ringschlußreaktion wird durch die Carbinolamin-Anordnung am C-Atom 1 der Piperidinose (2) ermöglicht, in der die Hydroxylgruppe leicht durch die stärker nucleophile Aminogruppe am C-Atom 6 ersetzt werden kann. Der Ringschluß wird ferner gefördert durch den Übergang in die 1-C-Konformation, in der bei (3) alle Hydroxylgruppen äquatorial stehen.

Das Bestreben der Piperidinosen, als Mannichbasen den 1,6-Anhydro-Ring zu bilden, zeigte sich auch bei der alkalischen Spaltung der 5-Amino-5-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure [3]. Unter analogen Bedingungen wie bei der Darstellung von (3) erhält man die Anhydro-Verbindung (4) ($[\alpha]_{D}^{23} = +114^\circ$, $c = 2$ in H_2O). Überraschend leicht läßt sich auch 6-Amino-6-desoxy-L-idose, deren Hydrochlorid seit langem bekannt ist [5], durch einfaches Einengen der wässrigen Lösung der freien Base zum Idosan-Derivat (5) ($[\alpha]_{D}^{23} = +39^\circ$, $c = 2$ in H_2O) mit Stickstoff im fünfgliedrigen Ring cyclisieren.

Die Verbindungen (3) und (4) sind die ersten kristallisierten Kohlenhydrate mit freier Aminogruppe im glykosidischen Ring.



Die Acetylierung von (3)–(5) mit Acetanhydrid/Pyridin liefert die peracetylierten Verbindungen, die sich mit katalytischen Mengen NaOCH_3 in Methanol partiell zu den N-Acetyl-Verbindungen verseifen lassen. Diese sind infolge der Amid-Mesomerie rotationsgehindert [6]. Die NMR-Spektren der Amide von (4) und (5) zeigen, daß beide Isomere vorliegen. Die Aufspaltungstemperatur für das Signal des Fünfring-Amids beträgt 95°C , die des Sechsring-Amids 10°C . Das N,N'-Diacetat von (3) enthält zwei rotationsgehinderte Amid-Gruppen. Im NMR-Spektrum sind entsprechend vier Isomere zu erkennen, das NCOCH_3 -Signal besteht aus vier Linien, die bei 95°C in eine Linie zusammenfallen.

Die Strukturen aller Verbindungen wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren gesichert.

Eingegangen am 26. April 1965 [Z 979]

[1] VII. Mitteilung über Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring. – VI. Mitteilung: [3].

- [2] H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. 665, 166 (1963).
- [3] H. Paulsen, K. Todt u. F. Leupold, Tetrahedron Letters 1965, 567.
- [4] H. Paulsen, K. Todt u. K. Heyns, Liebigs Ann. Chem. 679, 168 (1964).
- [5] H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1948); H. Ohle u. R. Lichtenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2905 (1930).
- [6] W. A. Szarek, S. Wolf u. J. K. N. Jones, Tetrahedron Letters 1964, 2743.

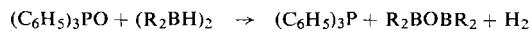
Triphenylphosphin aus Triphenylphosphinoxyd durch Reduktion mit Boranen

Von Dr. R. Köster und Yoshiharu Morita

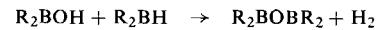
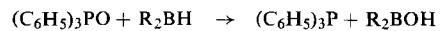
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Triphenylphosphinoxyd läßt sich mit Boranen (Trialkylboranen, Alkyldiboranen, Trialkylamin-boranen) in hoher Ausbeute zu Triphenylphosphin reduzieren. Während die Reaktion mit BH-haltigen Verbindungen bereits wenig oberhalb 100°C eintritt, reagieren Trialkylborane (z. B. Triäthyl-, Tripropylboran) erst oberhalb 220°C .

Aquimolare Mengen (je 1 Mol) Triphenylphosphinoxyd und Tetrapropyldiboran liefern bei ca. 120°C $\text{Crasch}^{1/2}$ Mol Wasserstoff. Ein weiteres $1/2$ Mol Wasserstoff entweicht danach nur noch langsam. Die gesamte Menge des Gases entspricht der Umwandlung der Phosphorverbindung nach der Gleichung:



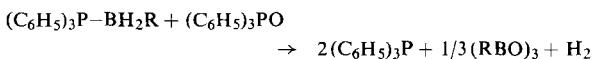
Über Dialkylborsäuren R_2BOH , aus denen sich mit R_2BH sofort Wasserstoff und Tetraalkyldiboroxyde bilden,



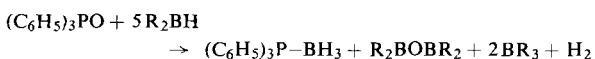
erhält man infolge Ligandaustauschs außerdem Alkylboroxine und Trialkylborane.



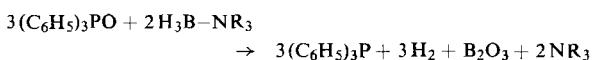
Da Borhydride mit Triphenylphosphin verschiedene stabile Addukte [z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{BH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{BH}_3$, $\text{Fp} = 182^\circ\text{C}$] bilden, gelingt die vollständige Ausnutzung der BH-Anteile für die Reduktion des Triphenylphosphinoxyds erst oberhalb 180°C :



Läßt man daher bei 120°C Triphenylphosphinoxyd und Diäthylboran im Molverhältnis 1:5 aufeinander einwirken, so gewinnt man quantitativ Triphenylphosphin-boran.



Auch Trialkylamin-boranen $\text{H}_3\text{B}-\text{NR}_3$ sind als Reduktionsmittel geeignet.



Die Reaktion verläuft stufenweise entsprechend den Gleichungen:

