

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

Von Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. K. Todt

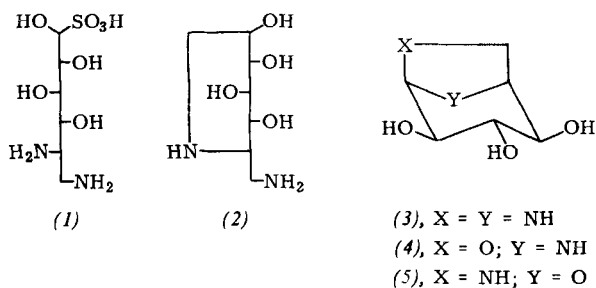
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,
Universität Hamburg

In saurer Lösung spalten aus 5-Aminozuckern erhaltene Piperidinosen stets spontan Wasser ab und bilden 3-Hydroxypyridin-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 Ba(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 ($[\alpha]_D^{25} = +58^\circ$, $c = 2$ in H₂O) 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) ($[\alpha]_D^{25} = +114^\circ$, $c = 2$ in H₂O). 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) ($[\alpha]_D^{25} = +39^\circ$, $c = 2$ in H₂O) 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 NaOCH₃ 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.

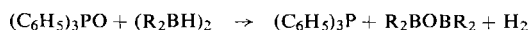
Triphenylphosphin aus Triphenylphosphinoxid durch Reduktion mit Boranen

Von Dr. R. Köster und Yoshiharu Morita

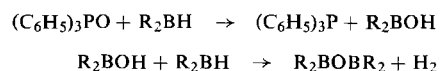
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Triphenylphosphinoxid 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.

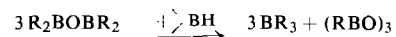
Äquimolare Mengen (je 1 Mol) Triphenylphosphinoxid und Tetrapropyldiboran liefern bei ca. 120 °C rasch 1/2 Mol Wasserstoff. Ein weiteres 1/2 Mol Wasserstoff entweicht danach nur noch langsam. Die gesamte Menge des Gases entspricht der Umwandlung der Phosphorverbindung nach der Gleichung:



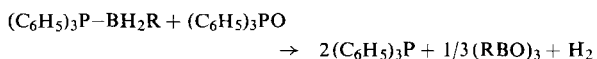
Über Dialkylborsäuren R₂BOH, aus denen sich mit R₂BH sofort Wasserstoff und Tetraalkyldiboroxide bilden,



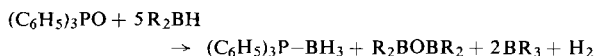
erhält man infolge Ligandenaustauschs außerdem Alkylboroxine und Trialkylborane.



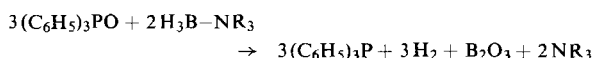
Da Borhydride mit Triphenylphosphin verschiedene stabile Addukte [z. B. (C₆H₅)₃P–BH₂(C₂H₅), Fp = 115 °C; (C₆H₅)₃P–BH₃, Fp = 182 °C] bilden, gelingt die vollständige Ausnutzung der BH-Anteile für die Reduktion des Triphenylphosphinoxids erst oberhalb 180 °C:



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



Auch Trialkylamin-borane H₃B–NR₃ sind als Reduktionsmittel geeignet.



Die Reaktion verläuft stufenweise entsprechend den Gleichungen:

