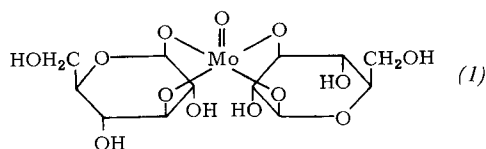


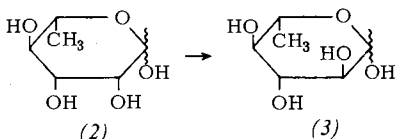
Durch Molybdat-Ionen katalysierte Epimerisierungen bei Kohlenhydraten

Von *Vojtech Bilík, Wolfgang Voelter* und *Ernst Bayer*^[*]

Sämtliche Aldopyranosen mit freien Hydroxygruppen an C-1 bis C-3 reagieren mit dem Molybdat-Ion^[1]. Bisher wurden diese Zucker-Molybdat-Komplexe zur Konfigurations- und Konformations-Analyse von Kohlenhydraten durch Messungen des Circular dichroismus verwendet. Wir fanden jetzt eine neue Zuckersynthese, bei der diese Komplexe als Zwischenstufen auftreten. Erhitzt man z. B. D-Glucose mit Molybdänsäure in wäßriger Lösung, dann bilden sich nach mehrstündiger Reaktion 25% D-Mannose. Diese Epimerisierung wird durch die Ausbildung eines Glucose-Molybdat-Komplexes der Struktur (1) verständlich.



Durch Epimerisierung von L-Rhamnose (2) mit Molybdänsäure entstehen nach unseren Untersuchungen über den L-Rhamnose-Molybdat-Komplex 60% L-Chinovose (3).



Dieser Zucker war bisher nur über vielstufige Synthesen in schlechter Ausbeute zu erhalten^[2]. Durch diese mit guter Ausbeute verlaufende Epimerisierung werden auch andere seltene Zucker zugänglich, z. B. D-Talose aus D-Galaktose^[3].

L-Chinovose (3)

100 g L-Rhamnose (2), 1 g Molybdänsäure und 500 ml Wasser werden 3 Std. auf 95°C erhitzt. Anschließend wird filtriert, mit basischem Ionenaustauscher deionisiert und unter vermindertem Druck zu einem Sirup eingedampft, der in wasserfreiem Äthanol gelöst und nochmals bis zur Trockene eingengt wird. Der Sirup wird in 100 ml wasserfreiem Äthanol gelöst und in der Wärme mit 200 ml Äthylacetat versetzt. Bei Raumtemperatur kristallisieren 33 g L-Chinovose (3) aus. Das Filtrat wird eingengt und wie oben beschrieben erneut epimerisiert, wobei weitere 20 g

[*] Dr. V. Bilík, Priv.-Doz. Dr. W. Voelter und Prof. Dr. E. Bayer
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] W. Voelter, Dissertation, Universität Tübingen 1966; W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg u. C. Djerassi, Liebigs Ann. Chem. 718, 238 (1968); W. Voelter, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 15 (1969); W. Voelter, G. Kuhfittig, G. Schneider u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 734, 126 (1970); W. Voelter, Proc. Fifth Internat. Conf. on Organometallic Chemistry, Moskau 1971, im Druck.

[2] P. Karrer u. A. Boettcher, Helv. Chim. Acta 36, 570 (1953); E. Fischer u. K. Zach, Chem. Ber. 45, 3761 (1912).

[3] V. Bilík, Chem. Zvesti, im Druck; V. Bilík, W. Voelter u. E. Bayer, noch unveröffentlicht.

(3) erhalten werden. Durch Umsetzung des dabei erhaltenen Zweit-Filtrats können nochmals 13 g (3) isoliert werden. Der Zucker wird aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert (Fp = 151°C, $[\alpha]_D^{24} = -64^\circ$ (5 min) $\rightarrow -48^\circ$ (10 min) $\rightarrow -30^\circ$ (2 Std.); c = 2.0, H₂O).

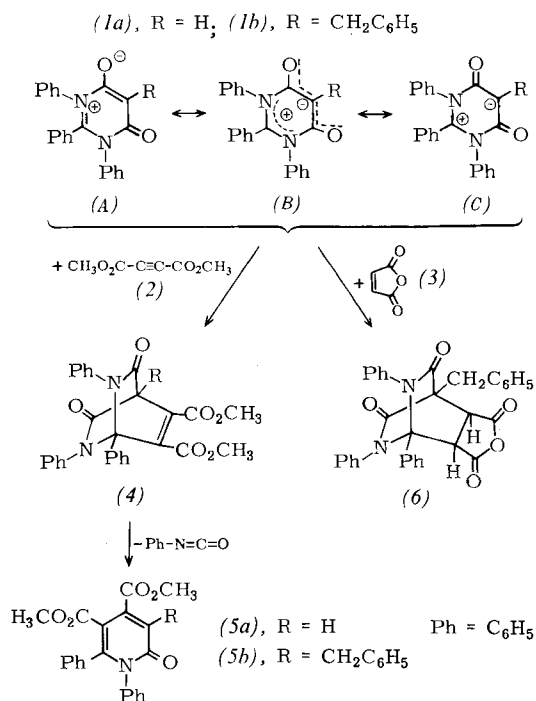
Eingegangen am 13. August 1971 [Z 488]

Cycloadditionen mit mesomeren Pyrimidinbetainen^[1]

Von *Thomas Kappe* und *Wolfgang Lube*^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese von mesomeren Pyrimidinbetainen (A), welche nur durch eine Reihe zwitterionischer Grenzformeln beschreibbar sind^[2]. Die Formulierung (B) bringt die Ladungsverteilung in diesen Verbindungen am besten zum Ausdruck. Die Schreibweise in der „Sextett-Grenzformel“ (C) nach Huisgen^[3] zeigt, daß es sich hierbei um potentielle Ausgangsverbindungen für 1,4-dipolare Cycloadditionen^[3] handelt. Während fünfgliedrige mesoionische Heterocyclen in vielen Fällen erfolgreich für 1,3-dipolare Cycloadditionen^[4] eingesetzt werden können und wieder Fünfringsysteme liefern, sollten demnach die mesomeren Sechsringsbetaine (1) für 1,4-dipolare Cycloadditionen geeignet sein und zu sechsgliedrigen Heterocyclen führen.

Daß diese Vorstellung zutrifft, zeigt die Umsetzung von (1) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2) und Maleinsäureanhydrid (3)^[5]. So reagieren (1a) und (1b) mit (2) unter Verlust von Phenylisocyanat in guter Ausbeute zu den 2-Pyridonen (5a) bzw. (5b). Wie in analogen Reaktionen mit Acetylen-Derivaten^[4,5] führt die Rearomatisierungstendenz zur Eliminierung eines Neutralsmoleküls (in



[*] Doz. Dr. Th. Kappe und cand. chem. W. Lube
Institut für Organische Chemie der Universität
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28 (Österreich)