

SYNTHESE VON DERIVATEN DES POLYHYDROXY-CYCLOHEPTANS

Ingolf Dijong und Rainer Bonn

Organisch-Chemisches Institut der Universität

Münster/Westf.

(Received in Germany 1 March 1971; received in UK for publication 26 March 1971)

Während die Polyhydroxy-cyclohexane¹⁾ und in neuerer Zeit auch die entsprechenden Cyclopentane²⁾ unter verschiedensten Gesichtspunkten eingehend untersucht wurden, sind die nächsthöheren Homologen der Cyclite, die Polyhydroxy-cycloheptane praktisch unbekannt³⁾.

Unter mehreren Synthesemöglichkeiten, mit denen wir uns beschäftigen, erwies sich die Nitromethancyclisierung von Großheintz und Fischer⁴⁾, die später insbesondere von Lichtenthaler⁵⁾ stark ausgebaut wurde, als gangbarer Weg.

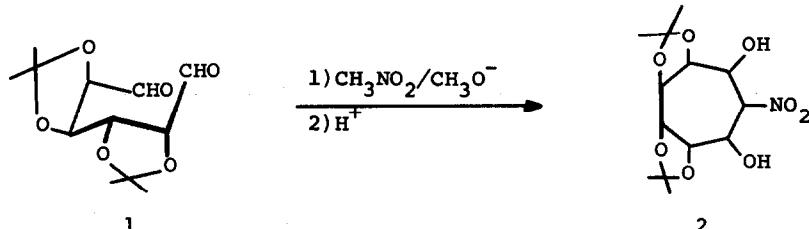
Da Cyclisierungsreaktionen zu höheren Ringen schon vom Cycloheptan an generell auf zusätzliche Schwierigkeiten stoßen⁶⁾, schienen uns bestimmte strukturelle und konformative Voraussetzungen wesentlich, die an das Ausgangsprodukt -eine Hexodialdose- zu stellen sind.

Wir wählten daher die 2,3:4,5-Di-O-benzyliden-L-manno-hexodialdose (1), die nach bekanntem Verfahren aus Quebrachit⁷⁾ durch Entmethylierung, Benzalierung und Glykolspaltung zugänglich ist⁸⁾.

In 1 führt die Acetalisierung jeweils vicinaler Hydroxylgruppen zu einer erheblichen Annäherung der reaktiven Endgruppen. Gleichzeitig wird durch diese Überbrückung die freie Drehbarkeit um die C(2)-C(3)- und C(4)-C(5)-Bindungen aufgehoben ("rigid group principle"⁹⁾). Beide Faktoren sollten die Cyclisierung mit Nitromethan, die bei einfachen aliphatischen 1,6-Dialdehyden bisher noch nicht verwirklicht wurde⁵⁾, begünstigen¹⁰⁾. Hinzu kommt, daß durch die zweizählige Symmetrieachse in 1 die Zahl der theoretisch möglichen Diastereomeren von acht auf vier reduziert wird.

1 reagiert mit Nitromethan in Gegenwart von Natriummethylat unter den üblichen Bedingungen⁵⁾ in hoher Ausbeute zu einem farblosen amorphen Gemisch diastereo-

merer 1,2:6,7-Di-O-benzyliden-4-Desoxy-4-nitro-cycloheptite (2) [Ber. für C₂₁H₂₁NO₈ (415,4) : C 60.72, H 5.10, N 3.37; Gef.: C 60.58, H 4.85, N 3.08].



Die Reaktion lässt sich NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Das Singulett bei $\tau = -0.07$ [in CDCl_3] (Aldehydprotonen der Dialdose 1) ist nach 1,5 Stdn. verschwunden. Stattdessen findet man ein scharfes Hydroxylprotonen-Signal bei $\tau = 6,32$. In Übereinstimmung hiermit steht das IR-Spektrum von 2 : Banden bei 3450 (OH), 1560 und 1370 cm^{-1} (NO_2). Eine Carbonylgruppe tritt nicht auf. Die massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 415. Damit ist die Bildung cyclischer Di- und Oligomerer mit Sicherheit ausgeschlossen und u.W. erstmals die Synthese von Derivaten des Polyhydroxy-cycloheptans gelungen. Mit der Reduktion von 2 zu den entsprechenden Amino-Derivaten und deren Trennung sind wir beschäftigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Mittel, die bei diesen Untersuchungen verwendet wurden.

LITERATUR:

- 1) T. Posternak, *The Cyclitols*, Verlag Hermann, Paris (1965).
 - 2) R. Steyn und H.Z. Sable, *Tetrahedron*, 25, 3579 (1969).
 - 3) -R. Grewe, A. Bokranz und H.W. Herberg, *Chem. Ber.* 88, 1367 (1955).
 - 4) J.M. Großheintz und H.O.L. Fischer, *J. Amer. chem. Soc.*, 70, 1476, 1479 (1948).
 - 5) F.W. Lichtenthaler, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. IV, Seite 140, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
 - 6) K. Ziegler, *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/2, Seite 731, Verlag Thieme, Stuttgart 1955.
 - 7) Bezug von der Plantation Division, US Rubber Co., New York, N.Y.

- 8) E.A. Shneour und C.E. Ballou, J. Amer. chem. Soc., 80, 3960 (1958).
- 9) W. Baker, J.F.E. McOmie, W. Ollis, B. Gilbert, T. Zealley und A.S. El Navany, J. chem. Soc. [London], 1951, 200; 1952, 1443, 3163.
- 10) In der Synthese z. B. des α -Methyl-5.7-O-äthylenid-3-nitro-3-desoxy-D-glycero-D-manno-septanosids (G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 663, 167 (1963)) sehen wir u.a. eine erfolgreiche Anwendung des erwähnten Prinzips der starren Gruppen⁹⁾.