

Über die Ammonolyse des Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosids

I. JEŽO

*Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 33 Bratislava*

Eingegangen am 21. Februar 1974

Es wird die Reaktion des Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosids mit flüssigem Ammoniak, mit methanolischer Ammoniaklösung und methanolischer Ammoniumkarbonatlösung beschrieben.

The reaction of methyl 2,3-anhydro-4,6-*O*-benzylidene- α -D-mannopyranoside with liquid ammonia, with a solution of ammonia in methanol, and with a solution of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in methanol is described.

Durch die Reaktion des Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosids mit wäßriger Ammoniaklösung bei erhöhten Temperaturen entsteht ein Gemisch (im Verhältnis 99 : 1) des Methyl-3-amino-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-altropyranosids (*I*) und des Methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-glucopyranosids (*II*) (isoliert als Di-*O,N*-acetate) [1].

In unseren Arbeiten brachten wir größere Mengen der Di-*O,N*-acetate von *I* sowie auch *II* und deshalb suchten wir die Reaktionsbedingungen, bei welchen sich aus dem ausgehenden Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid in einem einheitlichen Arbeitsverfahren beide Produkte (*I* und *II*) in befriedigenden Ausbeuten bilden sollten.

Experimentell haben wir festgestellt, daß man im Reaktionsgemisch den Anteil des D-Glucoderivats (*II*) durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen sowie auch durch die Veränderung des benützten nukleophillen Reagens erhöhen kann und zwar so, daß sich das Verhältnis der Produkte *I* : *II* auf 9 : 1 (in flüssigem Ammoniak bei 100°C), ferner auf 3 : 1 (in methanolischer Ammoniaklösung bei 120°C) und schließlich bis auf 1 : 1 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ im Methanol bei 120°C) erhöht. (Die Ausbeuten sind auf das intermediär gewonnene unreine Gemisch der Di-*O,N*-acetate berechnet.)

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

A. Reaktion mit flüssigem Ammoniak

Die Lösung von 5,28 g Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid [2] in 50 ml flüssigem Ammoniak erwärmt man im Druckkessel 8 Stdn auf 100°C. Nach Erkalten und Abdampfen des Reagensüberschusses löst man das gewonnene Produkt in 50 ml Chloroform, die Lösung gießt man in eine Lösung von 5 g wasserhaltigem Natriumacetat in 50 ml Wasser und nach Zugabe von 10 ml Acetanhydrid schüttelt man das Reaktionsgemisch 1 Stunde. Nach Abtrennen der organischen Schicht schüttelt man

diese mit Wasser und dann dampft man sie im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zum Trocknen ab. Den Destillationsrückstand (7,15 g; Di-*O,N*-acetate) löst man in Wärme in minimaler Menge wasserfreien Benzols, nach Abkühlung saugt man das auskristallisierte Produkt ab und die Mutterlauge verdicht man auf 1/4 des ursprünglichen Volumens. Das ausgeschiedene Produkt saugt man ab und durchwäscht mit einer kleinen Menge abs. Benzol. Die vereinigten Produkte (6,30 g, 88,2%) sind Methyl-3-acetamino-2-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-altropyranosid (*I*) mit Schmp. = 201–202°C; $[\alpha]_D^{22} = +18$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ (365,27) berechnet: 59,18% C, 6,34% H, 3,83% N; gefunden: 59,24% C, 6,52% H, 3,77% N.

Die vereinigten Mutterlaugen dampft man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zum Trocknen ab, den Destillationsrückstand löst man in Wärme in minimaler Menge abs. Benzol und in die heiße Lösung fügt man eine doppelte Menge Benzin hinzu (K. p. = 80–120°C). Nach Abkühlung saugt man das auskristallisierte Methyl-2-acetamino-3-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (*II*) (0,73 g, 10,2%) ab, wäscht mit Benzin und läßt austrocknen. Schmp. = 233–235°C; $[\alpha]_D^{22} = +48^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ (365,27) berechnet: 59,18% C, 6,34% H, 3,83% N; gefunden: 59,22% C, 6,47% H, 3,85% N.

Literatur [1] gibt für das Methyl-3-acetamino-2-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-altropyranosid Schmp. = 201°C; $[\alpha]_D^{12} = +14,6^\circ$ (CHCl_3); für das Methyl-2-acetamino-3-*O*-acetyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-glucopyranosid Schmp. = 235°C; $[\alpha]_D^{12} = +45,5^\circ$ (CHCl_3) an.

B. Reaktion mit methanolischer Ammoniaklösung

Die Lösung von 5,28 g des Ausgangsstoffes in 55 ml abs. Methanol (gesättigt bei –10°C mit Gasammoniak) erwärmt man im Druckkessel 4–5 Stdn auf 120°C. Nach Abdampfen zum Trocknen im Vakuum und nachfolgender Acetylierung (siehe ad *A*) behandelt man den Destillationsrückstand (7,10 g) in obenerwähnter Weise, womit man *I* (5,3 g; 74,6%); Schmp. = 201–202°C; $[\alpha]_D^{22} = +18^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) und *II* (1,7 g; 23,9%); Schmp. = 233–235°C, $[\alpha]_D^{22} = +48^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) erhält. Die Mischschmelzpunkte der gewonnenen Produkte mit nach *A* zubereiteten Stoffen erweisen keine Depression.

C. Reaktion mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ im Methanol

Ein Gemisch von 5,28 g des Ausgangsstoffes, 9,6 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und 50 ml abs. Methanol erwärmt man 8–10 Stdn im Druckkessel auf 120°C. Nach Abdampfen und nachfolgender Acetylierung (siehe ad *A*) behandelt man den Destillationsrückstand (7,20 g) in obenerwähnter Weise, womit man *I* (3,55 g, 49,3%); Schmp. = 201–202°C; $[\alpha]_D^{23} = +18^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) und *II* (3,50 g, 48,6%); Schmp. = 235°C; $[\alpha]_D^{23} = +47^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) erhält. Die Mischschmelzpunkte der gewonnenen Produkte mit nach *A* zubereiteten Stoffen erweisen keine Depression.

Ich danke A. Pufflerová, O. Rauová und B. Leščáková für die Durchführung der Elementaranalysen so wie auch G. Košický für die Registrierung der optischen Messungen.

Literatur

1. Myers, W. H. und Robertson, G. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 8 (1943).
2. Bolliger, H. R. und Prins, D. A., *Helv. Chim. Acta* **28**, 465 (1945).

Übersetzt von I. Ježo