Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1063 – 1067

Darstellung ungesättigter Kohlenhydrate durch Esterpyrolyse, IV[1]

Thermische *cis*-Eliminierungen aus vollständig acetylierten Aldo- und Ketofuranosen

Peter Köll, Eberhard Steinweg, Bernd Meyer* und *Jürgen Metzger*

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 7. Dezember 1981

Die thermische *cis*-Eliminierung der anomeren Acetylgruppe in vollständig acetylierten Furanosen bleibt nicht auf der Stufe des Hydroxyglycals stehen, sondern führt unter Eliminierung eines weiteren Moleküls Essigsäure zu substituierten Furanen. So liefern β-D-Ribofuranosetetraacetat **1** und β-D-Galactofuranosepentaacetat **3** die Furane **2** bzw. **4**. Auch α-D-Fructofuranosepentaacetat **5** ergibt den Furanabkömmling **6**. Daneben werden jedoch die *E*- und *Z*-Isomeren **7** und **8** mit exocyclischer Doppelbindung gebildet. Weitere Umlagerung dieser Produkte wird nicht beobachtet.

Preparation of Unsaturated Carbohydrates by Ester Pyrolysis, IV[1]. – Thermal *cis* Eliminations from Completely Acetylated Aldo- and Ketofuranoses

Thermal *cis* elimination of the anomeric acetyl group in completely acetylated furanoses does not yield the expected hydroxyglycals but gives by further elimination of another molecule of acetic acid substituted furans. Thus, β-D-ribofuranose tetraacetate **1** and β-D-galactofuranose pentaacetate **3** give the furans **2** or **4**, respectively. α-D-Fructofuranose pentaacetate **5** equally yields the furan derivative **6**. But in this case the *E* and *Z* isomers **7** and **8** with exocyclic double bond are also formed. Further rearrangement of these products is not observed.

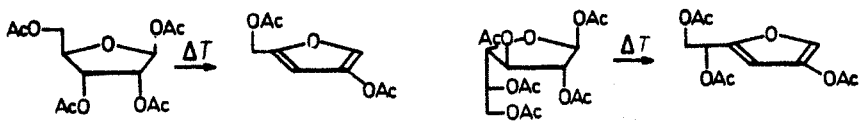
In den vorangehenden Arbeiten[1,2] konnten wir zeigen, daß vollständig acetylierte Aldo- und Ketopyranosen thermisch selektiv die anomere Acetylgruppe unter Bildung einfach ungesättigter Verbindungen eliminieren. Voraussetzung hierfür ist ein α-H-Atom in *cis*-koplanarer Anordnung zur Acetoxygruppe, um die notwendige Geometrie des Übergangszustandes der Eliminierung zu ermöglichen[3]. Es wurden daher auch Furanosederivate entsprechender Struktur der Pyrolyse in der von uns entwickelten Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur[4] unterworfen. Über diese Untersuchungen, deren Ergebnisse zum Teil von den bisher erhaltenen abweichen, wird im folgenden berichtet.

Pyrolyse der 1,2,3,5-Tetra-*O*-acetyl-β-D-ribofuranose[5] (1) und der 1,2,3,5,6-Penta-*O*-acetyl-β-D-galactofuranose[6] (3)

Wird das Tetraacetat **1** in 1proz. Lösung in Aceton bei einer Temperatur von 340 °C und einer Verweilzeit von 0.8 min durch den Reaktor[4] gepumpt, so wird neben der Ausgangssubstanz lediglich eine weitere Verbindung beobachtet. Diese kann in über

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982
0170 – 2041/82/0606 – 1063 $ 02.50/0

50proz. Ausbeute kristallin isoliert werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen bei δ = 7.69 und 6.42 beobachtet sowie ein Signal bei δ = 5.00 entsprechend zwei H-Atomen. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt zwei Doppelbindungen. Hieraus ergibt sich in Verbindung mit den Werten der Elementaranalyse die Struktur **2** des (4-Acetoxy-2-furanyl)methyl-acetats. Dieses Produkt ist durch zweimalige Eliminierung von Essigsäure aus dem eingesetzten Pentaacetat **1** entstanden. Eine derartige Eliminierung eines Acetylrestes auch aus nicht anomerer Position wurde bei den Pyranosen nur ausnahmsweise beobachtet, ist aber bei den Furanosen wegen der besonderen Stabilität des gebildeten aromatischen Systems leicht verständlich. Durch Variation der Versuchsbedingungen, insbesondere durch Absenken der Temperatur, wurde versucht, das furanoide Triacetyl-2-hydroxyglycal als wahrscheinliches Zwischenprodukt zu erhalten, was jedoch nicht möglich war. Diese Erfahrung steht mit den Literaturangaben über die besondere Empfindlichkeit furanoider Glycale[7] in Einklang. Sie zersetzen sich leicht unter Bildung von Furanderivaten. So konnte das Benzoylanalogon von **2** in quantitativer Ausbeute durch Säurebehandlung des entsprechenden Glycalvorläufers erhalten werden[8]. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Substanz ähnelt dem von **2**.



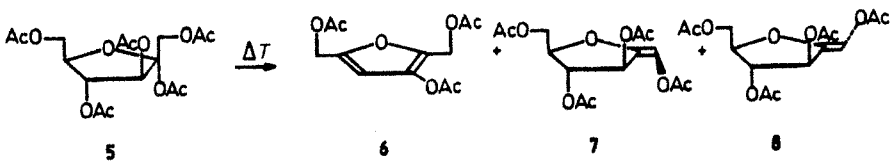
1 **2** **3** **4**

Das β-D-Galactofuranosepentaacetat **3** reagiert entsprechend. Bei 340 °C und einer Verweilzeit von zwei Minuten werden neben 48% nicht umgesetzter Ausgangsverbindung 29% eines einheitlichen Reaktionsproduktes erhalten. Dieses erweist sich besonders aufgrund der NMR-Spektren (vgl. Experimenteller Teil) als (2*R*)-2-Acetoxy-2-(4-acetoxy-2-furanyl)ethyl-acetat (**4**). Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem des *N*-[5-(1,2-*O*-Isopropyliden-D-*glycero*-1,2-dihydroxyethyl)-2-furanyl]acetamids, das kürzlich als unerwünschtes Eliminierungsprodukt des entsprechenden furanoiden Hydroxyglycals beschrieben wurde[9]. Allerdings können wir den Autoren[9] nicht bei der Zuordnung der Signale für die Protonen 2-H und 4-H folgen. Auch im Falle der Pyrolyse von **3** blieben Versuche zum Nachweis eines intermediären furanoiden Triacetylhydroxyglycals ohne Erfolg. Aufgrund der Ergebnisse bei den Pyranosen[1,2] kann jedoch nicht bezweifelt werden, daß zunächst die Acetylgruppe am anomeren Zentrum eliminiert wird und danach die zweite Doppelbindung eingeführt wird. In Übereinstimmung hiermit konnten wir beobachten, daß 3-*O*-Acetyl-1,2-*O*-isopropylidenfuranosen aus der *gluco-*, *galacto-*, *allo-* und *xylo*-Reihe unter den von uns angewendeten üblichen Bedingungen weitestgehend stabil sind und sich erst unter extremen Bedingungen unübersichtlich zersetzen.

Pyrolyse der 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-α-D-fructofuranose[10] (5)

Im Gegensatz zu den voranstehend beschriebenen Verbindungen **1** und **3** sollten in dem α-Fructofuranosepentaacetat **5** der anomeren Acetylgruppe zwei Eliminierungswege offenstehen. Abspaltung eines H-Atoms an C-2 würde den voranstehend beschrie-

benen Eliminierungen entsprechen, während die Entfernung eines H-Atoms von C-1 Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung liefern sollte. Tatsächlich werden beide Wege beobachtet.



Wird **5** bei 265 °C, 270 bar und einer Verweilzeit von 0.5 min in acetonischer Lösung in der HP-HT-Apparatur[4] umgesetzt, so lassen sich durch Säulenchromatographie zwei Produktfraktionen abtrennen. Die erste Fraktion enthält aufgrund der NMR-Spektren (3-Acetoxy-2,5-furandiyl)bis[methyl-acetat] (**6**), das in 14proz. Ausbeute kristallin erhalten wird. Die zweite Fraktion (16%) enthält ein Isomerengemisch der (*E*)- und (*Z*)-1-Enite **7** und **8**, die sich nicht trennen ließen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Verhältnis von **7**:**8** wie 1:3. Daneben können noch 25% Ausgangsverbindung **5** zurückgewonnen werden. Die Zuordnung der *Z*- bzw. *E*-Konfiguration erfolgte aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebungen in den ^{1}H-NMR-Spektren. Wie schon im Falle der entsprechenden Verbindungen in der Pyranose-Reihe[1] wurde davon ausgegangen, daß im Falle des *E*-Isomeren die Signale von 1-H und 3-H zu niedrigerem Feld gegenüber denen des *Z*-Isomeren **8** verschoben sein müßten, da diese Atome nur in dieser Anordnung Wechselwirkungen mit dem Ringsauerstoff bzw. der *O*-Acetylgruppe unterliegen. Beobachtet werden Verschiebungsdifferenzen von 0.22 für 1-H und 0.42 ppm für 3-H.

Eine **7** oder **8** entsprechende Tetra-*O*-benzoyl-Verbindung wurde bereits früher beschrieben[11]. Es wurde lediglich ein Isomeres erhalten, dessen Konfiguration an der Doppelbindung allerdings nicht angegeben wurde. Das Fehlen einer größeren $J_{1,3}$ Kopplung legt aufgrund unserer Befunde nahe, daß in der genannten Arbeit das *Z*-Isomere erhalten wurde.

Das **5** entsprechende β-Anomere sollte lediglich zu Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung führen. Zwar konnte auch in diesem Fall eine Produktfraktion isoliert werden, doch blieb die Identifizierung zweifelhaft. Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Im Reaktionsgemisch wurde wiederum kein furanoides Glycal gefunden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß keine Umlagerungsprodukte von **7** und **8** wie im Falle der Ketopyranosen[1] beobachtet werden konnten. Einer entsprechenden Allylwanderung der 3-*O*-Acetylgruppe nach C-1 sollte in diesem Fall die Eliminierung eines weiteren Moleküls Essigsäure folgen, so daß im Endeffekt das Triacetat des (Hydroxymethyl)-furfurals (HMF) gebildet würde. Möglicherweise war die gewählte Pyrolysetemperatur noch zu niedrig, um diese Reaktionsfolge zu bewirken.

Frau *M. Rundshagen* und Herrn *D. Neemeyer* danken wir für technische Assistenz. Diese Arbeit wurde aus Forschungsmitteln des *Landes Niedersachsen* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Geräte und Methoden entsprechen denen der vorangehenden Mitteilungen[1,2].

Pyrolyse von 1,2,3,5-Tetra-O-acetyl-β-D-ribofuranose (**1**) *zu (4-Acetoxy-2-furanyl)methyl-acetat* (**2**): 1.60 g (5.03 mmol) **1**[5] werden in 160 ml Aceton gelöst und bei 340 °C unter einem Druck von 350 bar mit einer Verweilzeit von 0.8 min durch den HP-HT-Reaktor[4] gepumpt. Das Pyrolysat wird i. Vak. eingeengt und mit Benzol i. Vak. zur Trockene eingedampft. Die Trennung erfolgt an 110 g Kieselgel 60 mit Laufmittel C.

1. Fraktion: 0.53 g (52%) **2** mit Schmp. 39 °C. – ^{1}H-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = 2.06 (s; 3H, OAc), 2.23 (s; 3H, OAc), 5.00 (s; 2H, Furan-2-CH_2), 6.42 (s; 1H, Furan-3-H), 7.69 (s; 1H, Furan-5-H). – ^{13}C-NMR (20.1 MHz, [D_6]Aceton): δ = 20.53 (s; CO_2CH_3), 58.61 (s; Furan-2-CH_2), 106.71 (s; Furan-C-3), 132.58 (s; Furan-C-5), 140.59 (s; Furan-C-4), 149.64 (s; Furan-C-2), 168.92 und 170.72 (s; CO_2CH_3).

$C_9H_{10}O_5$ (198.2) Ber. C 54.55 H 5.09 Gef. C 54.51 H 5.06

2. Fraktion: 0.38 g (24%) Ausgangsverbindung **1**.

Pyrolyse von 1,2,3,5,6-Penta-O-acetyl-β-D-galactofuranose (**3**) *zu (2R)-2-Acetoxy-2-(4-acetoxy-2-furanyl)ethyl-acetat* (**4**): 2.5 g (6.4 mmol) **3**[6] werden als 1proz. Lösung in Aceton bei 340 °C, 300 bar und einer Verweilzeit von 2 min pyrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorangestehend und die Trennung an 120 g Kieselgel 60 mit Laufmittel A.

1. Fraktion: 0.51 g (30%) **4** mit $[\alpha]_D^{20}$ = +89.5° (*c* = 1.0 in $CHCl_3$). – ^{1}H-NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = 1.70 (s; 6H, 2 OAc), 1.73 (s; 3H, OAc), 4.34 [q, *J*(Et-1-H,-1'-H) = 11.4, *J*(Et-1'-H,-2-H) = 6.6 Hz; 1H, Ethyl-1'-H), 4.50 [q, *J*(Et-1-H,-2-H) = 5.3 Hz; 1H, Ethyl-1-H] 6.17 (q; 1H, Ethyl-2-H), 6.38 [s, breit, *J*(Fur-3-H,-5-H) = 0.7 Hz; 1H, Furan-3-H), 7.75 (d; 1H, Furan-5-H). – ^{13}C-NMR (20.1 MHz, [D_6]Aceton): δ = 20.53 (s; CO_2CH_3), 63.59 (s; Ethyl-C-1), 67.17 (s; Ethyl-C-2), 105.79 (s; Furan-C-3), 132.52 (s; Furan-C-5), 140.53 (s; Furan-C-4), 149.52 (s; Furan-C-2), 168.23, 170.29 und 170.84 (s; CO_2CH_3).

$C_{12}H_{14}O_7$ (270.2) Ber. C 53.33 H 5.22 Gef. C 53.29 H 5.19

2. Fraktion: 1.20 g (48%) Ausgangsverbindung **3**.

1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-α-D-fructofuranose (**5**): Die Methode von *Bredereck*[10] zur Darstellung von **5** erwies sich in unseren Händen als unpraktikabel. Stattdessen wurde die Mutterlauge, die bei der Bereitung der Pentaacetylketofuranose[12] anfällt, chromatographisch getrennt. So erhaben 3.00 g Sirup bei Trennung an 230 g Kieselgel 60 mit Elutionsmittel B 0.98 g **5** mit $[\alpha]_D^{20}$ = +33.2 °C (*c* = 1.5 in $CHCl_3$) ⟨Lit.[10]: $[\alpha]_D$ = +38.0° (*c* = 1 in $CHCl_3$)⟩. – ^{13}C-NMR (20.1 MHz, [D_6]Aceton): δ = 19.94 (s; CO_2CH_3), 61.61 (s; C-1), 63.00 (s; C-6), 76.61, 78.55 und 81.53 (s; C-3, C-4 und C-5), 108.49 (s; C-2), 169.16, 169.71, 169.95 und 170.19 (s; CO_2CH_3).

$C_{16}H_{22}O_{11}$ (390.4) Ber. C 49.23 H 5.68 Gef. C 49.03 H 5.69

Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-α-D-fructofuranose (**5**) *zu (3-Acetoxy-2,5-furandiyl)bis-[methyl-acetat]* (**6**) *und (1E)- sowie (1Z)-1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2,5-anhydro-D-arabino-hex-1-enit* (**7** bzw. **8**): 1.80 g (4.61 mmol) **5** werden bei 265 °C , 200 bar mit einer Verweilzeit von 0.5 min in 1proz. acetonischer Lösung pyrolysiert. Das Pyrolysat wird zusammen mit 0.5 g Natriumhydrogencarbonat eingeengt und mit Toluol i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die Trennung erfolgt an Kieselgel 40 mit Elutionsmittel A.

1. Fraktion: 0.17 g (14%) **6** mit Schmp. 46 °C. – ^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.02 (s; 3H, OAc), 2.03 (s; 3H, OAc), 2.23 (s; 3H, OAc), 4.97 und 5.00 (je s; je 2H, Furan-2-CH_2 und Furan-

5-CH_2), 6.48 (s; 1H, Furan-4-H). – ^{13}C-NMR (20.1 MHz, [D_6]Aceton): δ = 20.56 (s; CO_2CH_3), 55.44 (s; Furan-5-CH_2), 58.68 (s; Furan-2-CH_2), 108.75 (s; Furan-C-4), 138.78 und 139.72 (s; Furan-C-2 und -C-5), 150.05 (s; Furan-C-3), 168.81 und 170.77 (s; CO_2CH_3).

$C_{12}H_{14}O_7$ (270.2) Ber. C 53.33 H 5.22 Gef. C 53.35 H 5.17

2. Fraktion: 0.24 g (16%) Gemisch aus *E*-Isomer **7** (26%) und *Z*-Isomer **8** (74%); $[\alpha]_D^{20} = -2.8°$ (c = 4.0 in $CHCl_3$).

7: ^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.10 (s; 12H, OAc), 4.30 (m; 3H, 5-H, 6-H und 6'-H), 5.08 (q, $J_{3,4}$ = 1.6, $J_{4,5}$ = 2.0 Hz; 1H, 4-H), 6.03 (t, $J_{1,3}$ = 1.4 Hz; 1H, 3-H), 7.13 (d; 1H, 1-H). – ^{13}C-NMR (20.1 MHz, [D_6]Aceton): δ = 20.0 (s; CO_2CH_3), 62.89 (s; C-6), 72.90 (s; C-5), 77.15 (s; C-4), 83.96 (s; C-3), 119.67 (s; C-1), 147.12 (s; C-2), 169.0 (s; CO_2CH_3).

8: ^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.10 (s; 9H, OAc), 2.16 (s; 3H, OAc), 4.30 (m; 2H, 6-H und 6'-H), 4.52 (m, $J_{4,5}$ = 1.8 Hz; 1H, 5-H), 5.15 (q, $J_{3,4}$ = 1.4 Hz; 1H, 4-H), 5.61 (s, breit, $J_{1,3}$ = 0.7 Hz; 1H, 3-H), 6.91 (d; 1H, 1-H). – ^{13}C-NMR (20.1 MHz, [D_6]Aceton): δ = 19.82 und 20.07 (s; CO_2CH_3), 62.88 (s; C-6), 74.85 und 76.67 (s; C-4 und C-5), 84.62 (s; C-3), 116.69 (s; C-1), 141.77 (s; C-2), 169.59, 169.83 und 170.38 (s; CO_2CH_3).

$C_{14}H_{18}O_9$ (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.63 H 5.39

---

1) [1a] III. Mitteil.: *P. Köll, E. Steinweg, J. Metzger* und *B. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1052, voranstehend. – [1b] Gleichzeitig XI. Mitteil. der Reihe „Hochdruck-, Hochtemperaturreaktionen in einer Strömungsapparatur"; X. Mitteil.: s. Lit[1a].

2) *P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer* und *J. Metzger*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1039.

3) *R. Taylor*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1979**, 1730.

4) *P. Köll* und *J. Metzger*, Angew. Chem. **90**, 802 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 754 (1978).

5) *H. Zimmer*, Chem. Ber. **83**, 153 (1950).

6) *C. S. Hudson*, J. Am. Chem. Soc. **37**, 1591 (1915).

7) *E. S. J. Eitelmann, R. K. Hall* und *A. Jordaan*, J. Chem. Soc. Perkin 1 **1978**, 595; *R. J. Ferrier* und *G. H. Sankey*, J. Chem. Soc. C **1966**, 2339; *K. Bischofberger* und *R. K. Hall*, Carbohydr. Res. **52**, 223 (1976).

8) *R. J. Ferrier* und *J.-R. Hurford*, Carbohydr. Res. **38**, 125 (1979).

9) *A. Hasegawa, E. Tanahashi* und *M. Kiso*, Carbohydr. Res. **79**, 255 (1980).

10) *H. Bredereck, A. Wagner, G. Hageloch* und *G. Färber*, Chem. Ber. **91**, 515 (1958); vgl. auch *B. Erbing* und *B. Lindberg*, Acta Chem. Scand., Ser. B **30**, 12 (1976).

11) *E. Zissis, R. K. Ness* und *H. G. Fletcher, jr.*, Carbohydr. Res. **20**, 9 (1971).

12) *M. L. Wolfrom* und *A. Thompson*, Methods Carbohydr. Chem. **2**, 211 (1963).

[198/81]