

## SINTESIS DEL 2-AMINO-2-DESOXI-D-GLICERO-D-IDO-HEPTONO-NITRIL Y DE ALGUNOS DE SUS DERIVADOS

POR

M. GOMEZ GUILLEN, J. A. GALBIS PEREZ  
y J. L. JIMENEZ REQUEJO

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias  
de Badajoz. Universidad de Extremadura

Recibido el 17 de noviembre de 1978

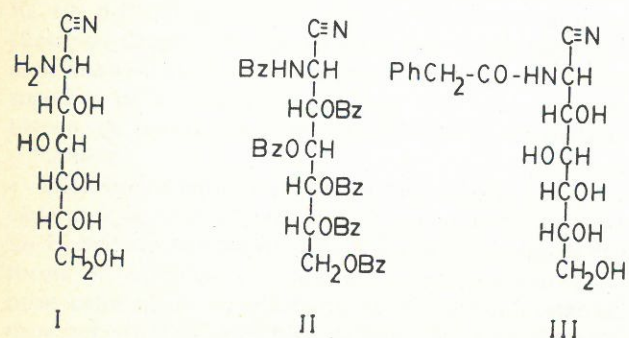
**RESUMEN.**—Por tratamiento de una suspensión de  $\beta$ -D-glucopiranosilamina en piridina con cianuro de hidrógeno anhidro, a temperatura ambiente, se obtiene con buen rendimiento el 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (I). La estructura de I se asigna sobre la base de sus propiedades químicas y espectroscópicas. La benzoilación de I conduce a su hexabenzoil derivado y el tratamiento de I con clorocarbonato de bencilo conduce al 2-benciloxicarbonilamino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (III).

**SUMMARY.**—Treatment of a suspension of  $\beta$ -D-glucopyranosylamine in pyridine with dry hydrogen cyanide affords, at room temperature, in good yield, 2-amino-2-deoxy-D-glycero-D-ido-heptonitrile (I). The structure of I is assigned on the basis of spectroscopic and chemical methods. Benzoylation of I gives the hexabenzoyl derivative II, and treatment of I with benzyl chlorocarbonate, yields the 2-benzylloxycarbonylamino-2-deoxy-D-glycero-D-ido-heptonitrile (III).

### INTRODUCCION

En trabajos anteriores de nuestro Departamento (1, 2, 3) se ha descrito la preparación de diversos 2-alquilamino-2-desoxi-heptonitrilos por reacción de *N*-alquil-glicosilaminas con cianuro de hidrógeno anhidro. En el presente trabajo se describe la preparación del 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (I) por una reacción similar a partir de la  $\beta$ -D-glucopiranosilamina.

La estructura asignada al compuesto I se basa en su análisis elemental, y en la preparación de derivados. Así, por reacción de I con cloruro de benzoilo en piridina se ha preparado el 2-benzamido-3,4,5,6,7-penta-*O*-benzoil-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (II) y por reacción de I con cloroformiato de bencilo se ha obtenido el 2-benciloxicarbonilamino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (III).



Las estructuras propuestas para estas dos últimas sustancias están de acuerdo con su análisis elemental y espectro IR (ver Parte Experimental). Por otra parte, la configuración *D*-glicero-D-ido asignada al compuesto I concuerda con los antecedentes sobre este tipo de reacciones (4), en los que se pone de manifiesto que se obtiene siempre preferentemente el epímero con un sistema 2,3-*treo*-aminoalcohol.

### PARTE EXPERIMENTAL

**Métodos generales.**—Los puntos de fusión se han determinado en un aparato de la casa Gallenkamp y están sin corregir. Las rotaciones ópticas se midieron en un polarímetro automático Perkin-Elmer 141. Los espectros de absorción en el infrarrojo se registraron en pastilla de bromuro potásico en un espectrofotómetro Beckman IR-33. Como método analítico cualitativo se empleó cromatografía sobre capa fina de gel de sílice (Merck G F<sub>254</sub>) utilizando como desarrollador acetato de etilo:etanol (3:1) y como reveladores luz UV o yodo. También se usó la cromatografía ascendente sobre papel Whatman número 1, empleando como desarrollador butanol:piridina:agua (1:1:1) y como revelador nitrato de plata-hidróxido sódico.

**2-Amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (I).**—A una suspensión de  $\beta$ -D-glucopiranosilamina (5) (7,4 g, 44,3 mmol) en piridina seca (12,5 ml) se añadió cianuro de hidrógeno anhidro (10 ml) y la mezcla se agitó durante 24 horas. A medida que la glicosilamina se fue disolviendo, fue precipitando el producto del título, que se separó por filtración (6,1 g, rto. 71,7%). Recristalizado de dioxano presentó p.f. 104° (desc).  $[\alpha]_D^{25} + 10,0^\circ$  (c 0,5, en agua);  $\nu_{\text{max}}$  2255 ( $\nu$  C $\equiv$ N)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ : C, 40,77; H, 6,84; N, 13,58. Encontrado: C, 41,00; H, 6,66; N, 13,30.

**2-Benzamido-3,4,5,6,7-penta-*O*-benzoil-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (II).**—Una suspensión de la sustancia I (0,5 g, 2,5 mmol) en piridina (3 ml) se agitó vigorosamente mientras se añadía poco a poco cloruro de benzoilo (3 ml, 21,1 mmol). Tras la adición, se dejó estar 24 horas a temperatura ambiente. Se agregó entonces sobre agua-hielo (100 ml) y el residuo aceitoso resultante se extrajo con cloroformo (3 x 50 ml). Los extractos reunidos se trataron con disoluciones frías de ácido sulfúrico 3N (3 x 20 ml) y con bicarbonato sódico (saturada) (3 x 20 ml) y por último varias veces con agua destilada fría. La capa orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se filtró a través de un lecho de carbón activo. El filtrado se concentró a presión reducida y el residuo resultante se disolvió parcialmente en etanol absoluto, despreciándose la parte insoluble. La disolución se volvió a concentrar a presión reducida y el residuo se disolvió en etanol absoluto en caliente. La mezcla de reacción se dejó dos días en el frigorífico. Al cabo de este tiempo apareció un sólido cristalino que se separó por filtración (0,099 g, rto. 5%); p.f. 113°;  $[\alpha]_D^{24} + 43,1^\circ$  (c 0,29, en cloroformo);  $\nu_{\text{max}}$  1730 ( $\nu$  C=O de éster), 1680 ( $\nu$  C=O de amida)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para  $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{11}$ : C, 70,83; H, 4,61; N, 3,37. Encontrado: C, 70,66; H, 4,63; N, 3,56.

**2-Benciloxicarbonilamino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (III).**—Una disolución del compuesto I (1,031 g, 5 mmol) en agua (25 ml) se colocó en un matraz de tres bocas provisto de un agitador y dos embudos de llave. El matraz se enfrió en un baño de hielo y se añadieron lenta y simultáneamente cloroformiato de bencilo (1,7 g, 11 mmol) y disolución de hidróxido sódico 4N (25 ml), agitando vigorosamente. Terminada la adición, la mezcla se continuó agitando durante 10 minutos. Al cabo de este tiempo, apareció un producto cristalino, que se separó por filtración (0,4 g, rto. 23,5%). Recristalizado de metanol, presentó p.f. 199-200°.

$[\alpha]_D^{24} - 25,4^\circ$  (c 0,5, en piridina);  $\nu_{\text{max}}$  1683 ( $\nu$  C=O)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$ : C, 52,94; H, 5,92; N, 8,23. Encontrado: C, 52,81; H, 5,94; N, 8,48.

### AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Profesor doctor J. Calderón por los microanálisis elementales incluidos, realizados bajo su dirección en el Instituto de Química Orgánica General (C.S.I.C.), Madrid.

### BIBLIOGRAFIA

1. GALBIS PEREZ, J. A., FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, J. I. y ARECES BRAVO, P.; *An. Quím.*, **72**, 820 (1976).
2. GOMEZ GUILLEN, M., GALBIS PEREZ, J. A., ARECES BRAVO, P., FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, J. I., AVA-LOS GONZALEZ, M. y RAMIREZ FERNANDEZ, J. M.; *An. Quím.*, **74**, 733 (1978).
3. GOMEZ GUILLEN, M., GALBIS PEREZ, J. A., REMON ALVAREZ-ARENAS, J. I., y JIMENEZ REQUEJO, J. L.; *An. Quím.*, **74**, 651 (1978).
4. KUHN, R. y BISTER, W.; *Ann.*, **602**, 217 (1957).
5. ISBELL, H. S. y FRUSH, H. L.; *J. Org. Chem.*, **23**, 1309 (1958).