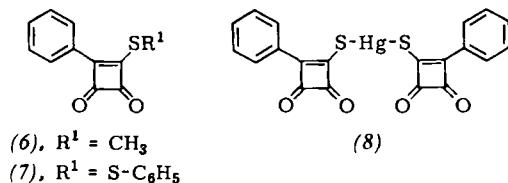
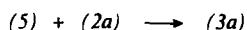


auf das Vorliegen des Anions von (5) hin. Dagegen geben die spektroskopischen Befunde keinen sicheren Anhaltspunkt für eine tautomere Hydroxyform von (5).

Der Säurecharakter von PCB-SH (5) wird durch die Bildung des Pyridiniumsalzes (3a) sowie die glatte Überführung in den S-Methylester (6) mit Diazomethan unterstrichen. Die Umsetzung von (5) mit Phenylsulfenylchlorid führt zum unsymmetrischen Disulfid (7).



Beim Versetzen einer Lösung von (5) in THF mit einer wäßrigen $HgCl_2$ -Lösung fällt sofort das Quecksilbersalz (8) als feiner, blaßgelber Niederschlag aus. (Eigenschaften der neuen Verbindungen siehe Tabelle.)

3-Mercapto-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (PCB-SH) (5)

30 ml wasserfreies Pyridin werden bei $-15^\circ C$ mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt. Im Verlauf von 15 min tropft man unter gutem Rühren eine Lösung von 1.92 g (0.01 mol) (1), gelöst in 30 ml wasserfreiem Benzol, hinzu und läßt noch weitere 10–15 min reagieren. Dann wird vorsichtig mit 40-proz. Schwefelsäure versetzt, bis die Auffällung der goldgelben Kristalle beendet ist. Man saugt ab und kristallisiert das Salz (3a) zweimal aus Äthanol um; Ausbeute 89%, $F_p = 156\text{--}160^\circ C$.

1.35 g (5 mmol) (3a) werden bei Raumtemperatur in 25 ml konzentrierte Salzsäure eingetragen; nach dreiminütigem Rühren wird über eine Glasfilternutsche abgesaugt und die Verbindung (5) aus $CCl_4/CHCl_3$ (oder Eisessig) umkristallisiert; Ausbeute 68–75%, $F_p = 149\text{--}151^\circ C$.

Eingegangen am 18. Oktober 1971 [Z 537]

[1] a) E. J. Smutny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1793 (1960); b) W. Ried, W. Kunkel u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 102, 2688 (1969).

[2] Von den drei denkbaren mesomeren Formeln des Anions der Salze (3) ziehen wir die mittlere zur Beschreibung und Kennzeichnung heran.

[3] W. Ried u. A. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 742, 116 (1970).

[4] 100 MHz, gemessen in $CDCl_3$ gegen HMDSO als inneren Standard.

[5] a) G. Gattow u. R. Engler, Angew. Chem. 83, 444 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 415 (1971); b) High Resolution NMR Spectra Catalog Associates, Palo Alto, California 1962.

[6] st = stark, m = mittel, s = schwach.

Synthese und Impuls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Untersuchungen verzweigter Kohlenhydrate^[**]

Von Anne-Marie Sepulchre, Gabor Lukacs, Georges Vass und Stephan Dov Gero^[*]

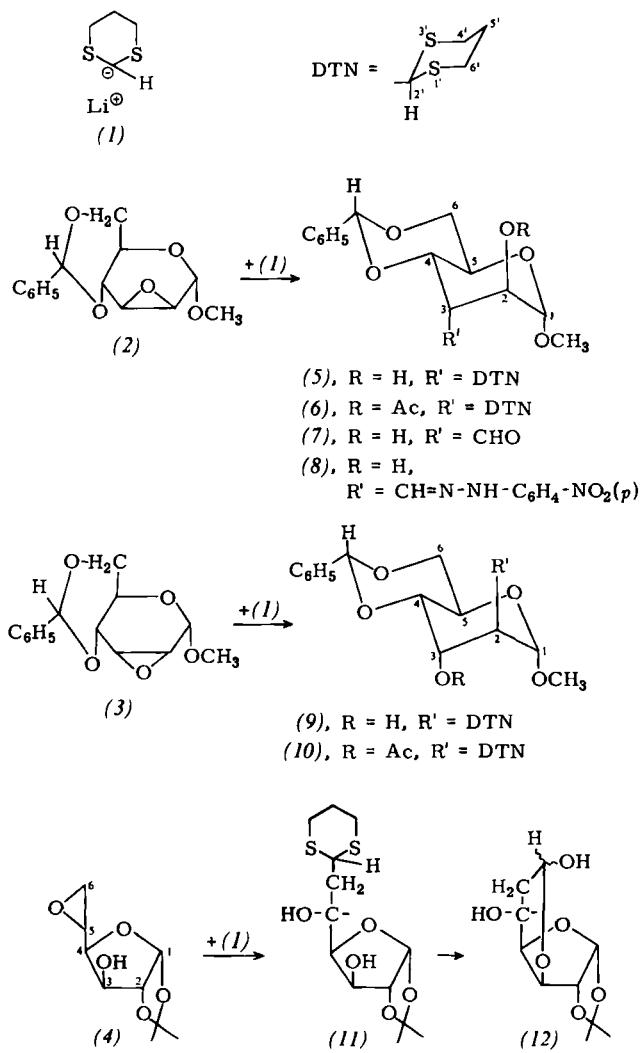
Trotz der großen Fortschritte, die kürzlich bei der Synthese von Antibiotika-Zuckern mit verzweigter Kette gelan-

[*] Dr. A. M. Sepulchre, Dr. G. Lukacs, Dr. G. Vass und Dr. S. D. Gero
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.
F-91 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Ligue Nationale Française contre le Cancer unterstützt.

gen^[11], sind weitere Synthesemöglichkeiten auf diesem Gebiet erwünscht. Wir versuchten, 1,3-Dithian-2-yl-lithium (1)^[2] für Synthese und Kettenverlängerung verzweigter Zucker zu verwenden. Die 1,3-Dithianyl-Seitenkette erlaubt zahlreiche chemische Veränderungen, durch die man zu Gruppen wie CHO , CH_2OH , CH_3 , CO usw. gelangt.

Wir berichten hier über die Reaktion von (1) mit Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid (2), Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden- α -D-allopyranosid (3) und 5,6-Anhydro-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (4).



Durch dreitägige Reaktion von (2) mit äquivalenten Mengen (1) in trockenem THF entstand gut kristallisierendes Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-3-C-(1,3-dithian-2-yl)- α -D-altropyranosid (5) ($F_p = 195\text{--}197^\circ C$, $[\alpha]_D = +112^\circ$ ($c = 2.27$ in $CHCl_3$), 50% Ausbeute). Die Struktur (5) wurde durch Massen-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle) seines 2-O-Acetats (6) bewiesen.

(5) gibt mit HgO und BF_3 -Äther in wäßrigem THF^[3] Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-3-C-formyl- α -D-altropyranosid (7) ($F_p = 125\text{--}130^\circ C$, $[\alpha]_D = +67.4^\circ$ ($c = 0.94$ in $CHCl_3$), 80%), das als kristallines *p*-Nitrophenylhydrazon (8) charakterisiert wurde ($F_p = 122\text{--}124^\circ C$, $[\alpha]_D = +49.5^\circ$ ($c = 0.77$ in Äthylacetat)).

Durch dreitägige Reaktion einer Lösung von (3) mit äquivalenten Mengen (1) in trockenem THF und anschließende direkte Acetylierung der Reaktionsmischung

erhielten wir Methyl-3-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-2-C-(1,3-dithian-2-yl)- α -D-altropyranosid (10) ($F_p = -78-80^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ\text{C}$ ($c=0.94$ in CHCl_3 , 30%). Sein Molekülion erscheint im Massenspektrum bei $m/e=426$. Nicht umgesetztes Epoxid (3) konnte vor der Acetylierung in 45% Ausbeute zurückgewonnen werden. Die Struktur von (10) ging eindeutig aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervor (Tabelle). Wegen der schlechten Löslichkeit von (3) und (1) in ätherischen Solventien wurde nicht versucht, die Ausbeute an (10) zu optimieren. Unseres Wissens ist die PFT- ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[4] noch nicht zur Strukturaufklärung verzweigter Zucker und zu Konformationsstudien an ihnen herangezogen worden. In der Tabelle sind die Zuordnungen der Signale von (6) und (10) zusammengestellt.

Tabelle. Zuordnung der Signale in den ^1H -breitbandentkoppelten 25.15-MHz-PFT- ^{13}C -NMR-Spektren von (6) und (10). 700 Impulse, Impulsbreite 15.1 μs , Impulsintervall 1.5 s. δ -Werte bezogen auf TMS = 0.

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
						CO	O	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$
(6)	103.1	77.2	45.0	71.5 [a]	69.7 [a]	59.6	99.5	169.9 21.1 55.7
(10)	102.2	46.1	74.8	69.7 [b]	69.5 [b]	59.0	99.9	170.5 21.4 55.8
C-2'	C-4'	C-5'	C-6'			aromatische C-Atome		
				$\text{o}-$	$\text{m}-$	$\text{p}-$		
(6)	44.2	30.2 [c]	25.7	30.6 [c]	128.6 [d]	127 [d]	129.3	138.0
(10)	44.3	27.8 [e]	25.3	28.0 [e]	128.2 [f]	126.1 [f]	129.2	137.6

[a]-[f]: Die Werte sind möglicherweise zu vertauschen.

Die Öffnung des Epoxidrings in (4) durch Reaktion mit (1) in trockenem THF (36 Std.) führte zu 6-Desoxy-6-C-(1,3-dithian-2-yl)-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (11) ($F_p=98-100^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -5.9^\circ$ ($c=1.36$ in CHCl_3), 80%). Durch Behandlung mit HgO und BF_3 -Äther ging (11) in die bekannte 6-Desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucosid-1,4-furanose-7,3-pyranose (12) über^[5].

Alle beschriebenen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 18. August 1971,
ergänzt am 19. November 1971 [Z 539a]

- [1] J. S. Brimacombe, Angew. Chem. 83, 261 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 236 (1971).
[2] E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075 (1965); D. Seebach, Synthesis 1969, 17.
[3] E. Vedejs u. P. L. Fuchs, J. Org. Chem. 36, 366 (1971).
[4] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971).
[5] A. Rosenthal u. G. Kan, Carbohydrate Res. 19, 145 (1971).

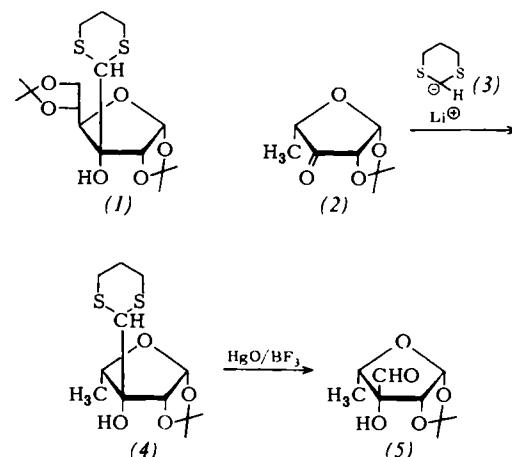
Synthese verzweigter Kohlenhydrate mit Aldehyd-Seitenkette. – Einfache Synthese von L-Streptose und D-Hamamelose

Von Hans Paulsen, Volker Sinnwell und Peter Stadler^[*]

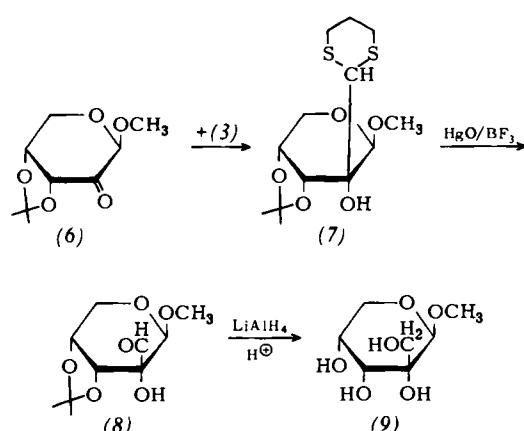
Die Synthese von verzweigten Zuckern mit Aldehyd- oder Ketogruppen in der Seitenkette ist ein bisher nur unbe-

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dipl.-Chem. V. Sinnwell und Dipl.-Chem. P. Stadler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

friedigend gelöstes Problem. Das von Seebach^[1] angegebene Reagens 1,3-Dithian-2-yl-lithium (3) lässt sich, wie wir jetzt fanden, in der Kohlenhydratchemie ausgezeichnet für die Darstellung derartiger Verbindungen verwenden. Blockierte cyclische Hexulosen reagieren in hoher Ausbeute mit (3) zu verzweigten Zuckern, die in der Seitenkette eine mercaptal-blockierte Aldehydgruppe besitzen; z.B. wird 1,2,5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranos-3-ulose mit (3) in (1) überführt ($F_p=97^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +32.1^\circ$, 62% Ausbeute). Die Reaktion verläuft in der Regel stereoselektiv und liefert bevorzugt das Isomere, in dem die große 1,3-Dithiangruppe am wenigsten behindert wird. 1,3-Dithian-Verbindungen kristallisieren ausgezeichnet und können daher in hoher Reinheit für den folgenden Entschwefelungsschritt eingesetzt werden.



Am Beispiel der Synthese von L-Streptose sei die Reaktionsfolge erläutert: Die 3-Ulose (2)^[2] liefert mit (3) den Dithian-Zucker (4) ($F_p=141^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -3.0^\circ$, 89%), der mit HgO/BF_3 -Äther^[3] in wässrigem THF zu (5) ($F_p=80-82^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$, 65%) entschwefelt werden kann, das als Hydrat kristallisiert. Die saure Hydrolyse von (5) ergibt freie L-Streptose (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -17.9^\circ$, 90%)^[2]. Kritisch bei der Reaktionsfolge ist der Entschwefelungsschritt, z.B. (4) \rightarrow (5), für den die Reaktionsbedingungen jeweils sorgfältig angepasst werden müssen. Das blockierte Streptose-Derivat (4) ist ein wertvolles Ausgangsmaterial z.B. für Glykosidsynthesen.



Die 2-Ulose (6)^[4] reagiert mit (3) stereoselektiv zu (7) ($F_p=102^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -74.3^\circ$, 78%). Die Entschwefelung von (7) führt zum Aldehyd-Zucker (8) (Sirup, $[\alpha]_D^{20}$