

## REAKTIONEN DER GLUCURONSÄURE

## 7. MITT.\*. OXIDATIONEN AN D-GLUCOFURANOSIDURONO-6,3-LACTONEN

KARL DAX UND HANS WEIDMANN

*Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz (Österreich)*

(Eingegangen am 9. Mai 1972; angenommen am 1. August 1972)

## ABSTRACT

Methyl  $\alpha$ -D- (1) and methyl  $\beta$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lactone (5) were oxidized at C-2 or C-5, 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D- (10) and 1,2-O-cyclohexylidene- $\alpha$ -D-glucofuranuro-6,3-lactone (11) at C-5 by various methods to the corresponding D-*arabino*- or D-*xylo*-hexulofuranosiduronolactones. In contrast to the starting materials 5, 10, and 11, the 5-uloses 15, 17, and 18 do not exhibit reducing power in alkaline  $Cu^{2+}$  solutions. Methyl 5-O-benzyl- $\alpha$ -D- and methyl 5-O-benzyl- $\beta$ -D-*arabino*-2-hexulofuranosidurono-6,3-lactone reduce Benedict solution at room temperature.

## ZUSAMMENFASSUNG

Methyl- $\alpha$ -D- (1) und Methyl- $\beta$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (5) wurden an C-2 bzw. C-5, 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D- (10) und 1,2-O-Cyclohexyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuro-6,3-lacton (11) an C-5 mit verschiedenen Methoden zu den entsprechenden D-*arabino*- bzw. D-*xylo*-Hexulofuranosiduronolactonen oxidiert. Während die 5-Ulosen 15, 17 und 18 im Gegensatz zu 5, 10 und 11 keine Reduktionswirkung gegenüber alkalischen  $Cu^{2+}$ -Salzlösungen zeigen, reduzieren die 2-Ulosen 19 und 20 bereits bei Zimmertemperatur.

## EINLEITUNG

In jüngster Zeit haben wir Reaktionen einiger D-Glucofuranosidurono-6,3-lactone untersucht und die strukturellen Einflüsse auf selektive Acylierungen aufgezeigt<sup>2</sup>. Die NMR-spektroskopische Ermittlung der Konformationen von Methyl- $\alpha$ -D-(1) und Methyl- $\beta$ -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (5) bzw. 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranuro-6,3-lacton (10) und die IR-spektroskopische Messung von H-Brücken vermittelte schließlich genauere Vorstellungen von den räumlichen Verhältnissen und den damit im Zusammenhang stehenden Reaktivitätsunterschieden<sup>3</sup>. Auf diese Weise konnten z.B. die schon lange bekannten<sup>4</sup>, mit der Reduktionswirkung offenbar in Beziehung stehenden, unterschiedlichen Lactonring-

---

\*6. Mitt., siehe Zit. 1.

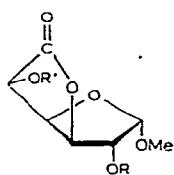
reaktivitäten verschiedener Glucosiduronolactone gegenüber Nucleophilen erklärt und unabhängig davon durch vergleichende Leitfähigkeitsmessungen genauer erfaßt werden.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit waren folgende Überlegungen: Glykoside des  $\alpha$ -Glucofuranuro-6,3-lactons reduzieren alkalische  $Cu^{2+}$ -Salzlösungen nur dann, wenn ihre Lactonringe unter den gegebenen pH-Bedingungen weitgehend stabil sind. Da eine direkte Glykosidspaltung in alkalischer Lösung ausgeschlossen werden kann, muß eine andere Reaktion am intakten Molekül der Reduktionsstufe vorausgehen. Diese könnte durch Abstraktion eines Protons eingeleitet werden und es sollten aus dem Verhalten von 2- bzw. 5-Ulosen gegenüber Fehling'scher und Benedict'scher Lösung Hinweise auf den Mechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion zu erwarten sein.

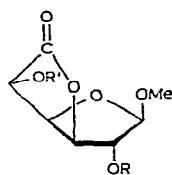
#### ERGEBNISSE

Von der Vielfalt der in die Kohlenhydratchemie eingeführten Oxidationsmethoden werden in jüngster Zeit<sup>6</sup> insbesondere jene in Dimethylsulfoxid (mit Dicyclohexylcarbodiimid<sup>7</sup>, Acetanhydrid<sup>8</sup> oder Tetraphosphordecaoxid) sowie die Verfahren mit Chromtrioxid<sup>10</sup>, Rutheniumtetraoxid<sup>11</sup> und Sauerstoff am Platin-Kontakt<sup>12</sup> angewandt.

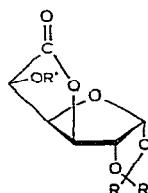
Davon erweist sich die Chromtrioxid-Pyridin-Methode zur Oxidation sekundärer Hydroxyl-Gruppen an furanoiden Ringen generell als untauglich<sup>6</sup>, während die Brauchbarkeit katalytischer Verfahren stark von sterischen Faktoren abhängt<sup>12</sup>. Für die Oxidation des unsubstituierten **1** bzw. **5** scheiden die Dimethylsulfoxid-Methoden wegen der schwierigen Isolierung der Reaktionsprodukte und das Rutheniumtetraoxid-Verfahren aus Löslichkeitsgründen aus. Da offenbar keine allgemein anwendbare Methode zur Oxidation aller Verbindungen **1–11** existiert, mußten die verschiedenen Verfahren auf ihre jeweilige Brauchbarkeit untersucht werden.



- 1 R=R'=H
- 2 R=CO<sub>2</sub>Et, R'=H
- 3 R=H, R'=CO<sub>2</sub>Et
- 4 R=H, R'=CH<sub>2</sub>Ph



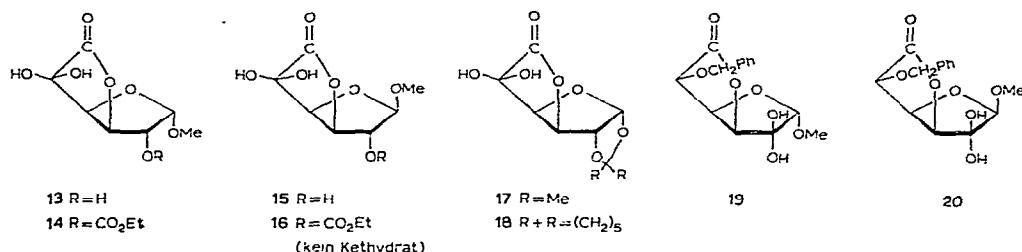
- 5 R=R'=H
- 6 R=CO<sub>2</sub>Et, R'=H
- 7 R=H, R'=CO<sub>2</sub>Et
- 8 R=H, R'=CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph
- 9 R=H, R'=CH<sub>2</sub>Ph



- 10 R=Me, R'=H
- 11 R+R=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R'=H
- 12 R=Me, R'=NO<sub>2</sub>

Die katalytische Dehydrierung war, den Ergebnissen von Heyns *et al.*<sup>12</sup> entsprechend, nur zur Oxidation der im Lactonringteil des Bicyclo-[3.3.0]-systems der

Glucosiduronolactone liegenden, endoständigen 5-Hydroxyl-Gruppe geeignet. So ließen sich die Verbindungen **2**, **6**, **10** und **11** glatt in die Ulosen **14**, **16**, **17** (Zit. 13) und **18** überführen. Die Verbindungen **3**, **7**, **8** und **9** zeigten, auch bei höheren Temperaturen, keine Reaktion. Diese Selektivität erlaubte eine einfache Dehydrierung der Glucosiduronolactone **1** bzw. **5** zu **13** bzw. **15** ohne Bildung von 2,5-Diulosen. Durch die erleichterte hydrolytische Öffnung der Lactonringe in **13** und **15** und Freisetzung vicinaler Diolgruppierungen entstehen in geringer Menge Nebenprodukte.



Allgemein werden bei den Dimethylsulfoxid-Methoden Nebenreaktionen wie Eliminierungen, Epimerisierungen, Methylthiomethylierungen bzw. Acetylierungen und auch Ausbeutebeeinflussungen durch sterische Faktoren beobachtet. Diese Schwierigkeiten scheinen mit Dimethylsulfoxid-Tetraphosphordecaoxid am geringsten zu sein<sup>14</sup>. Erwartungsgemäß ließen sich die Verbindungen **2**, **6**, **10** und **11** mit Dimethylsulfoxid-Tetraphosphordecaoxid in guten Ausbeuten in die 5-Ulosen **14**, **16**, **17** (Zit. 14) und **18** überführen. Aus Methyl-5-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucofuranosiduron-6,3-lacton (**9**) erhielt man Methyl-5-*O*-benzyl- $\beta$ -D-*arabino*-2-hexulofuranosiduron-6,3-lacton (**20**). Die Bildung entsprechender Oxidationsprodukte aus **3**, **4**, **7** und **8** konnte dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Die mit Dimethylsulfoxid-Tetraphosphordecaoxid prinzipiell mögliche Darstellung von 2,5-Diulosen aus **1** und **5** bzw. aus den 5-Ulosen **13** und **15** scheiterte bisher an der mangelnden Isolierungsmöglichkeit.

Die in der Kohlenhydratchemie bereits sehr erfolgreich verwendete Methode der Rutheniumtetraoxid-Oxidation ergab mit den Verbindungen **2**, **6** und **10** die 5-Ulosen **14**, **16** und **17**. Obwohl aus **3** bzw. **9** mit Rutheniumtetraoxid in Tetrachlorkohlenstoff quantitativ **19** bzw. **20** gebildet wurde, erfolgte bei größeren Ansätzen und in Gegenwart eines Überschusses an wässriger Natriumperjodat-Lösung<sup>15</sup> Überoxidation<sup>16</sup>. Interessanterweise konnte dabei Benzoesäure aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

Die Methode der Synthese von  $\alpha$ -Diketonen aus  $\alpha$ -Carbonylnitraten<sup>17</sup> wurde unseres Wissens in der Zuckerchemie noch nicht angewandt. 1,2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranurono-6,3-lacton-5-nitrat (**12**) konnte mit Piperidin in Äther quantitativ zu der von Mackie und Perlin<sup>18</sup> auf anderem Wege gewonnenen, dehydratisierten Form von **17** umgesetzt werden. Methyl-5-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucofuranosiduron-6,3-lacton-2-nitrat ergab mehrere, nicht identifizierte Produkte.

## DISKUSSION

Aus den in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnissen der Oxidationen an D-Glucofuranosidurono-6,3-lactonen lassen sich folgende Befunde ableiten:

TABELLE I

REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI DER OXIDATION VON  
D-GLUCOFURANOSIDURONO-6,3-LACTONEN

Ausgangsprodukt	Produkt	Methode	Reaktionszeit <sup>a</sup> (h)	Ausbeute, % <sup>a</sup>	Lit.
10	17	Pt-O <sub>2</sub>	0,33	79 (74)	13
		DMSO <sup>b</sup> -P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	20 (20)	56 (40)	14
		RuO <sub>4</sub>	2	75	
		MnO <sub>2</sub>	(15)	(28)	5
		CrO <sub>3</sub> -AcOH	(20)	(20)	18
12	17	Eliminierung	0,25	87	
11	18	Pt-O <sub>2</sub>	14	65	
		DMSO <sup>b</sup> -DMF <sup>b</sup> -P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	0,17	55	
6	16	Pt-O <sub>2</sub>	4	96	
		DMSO <sup>b</sup> -P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	17	78	
		RuO <sub>4</sub>	2	85	
2	14	RuO <sub>4</sub>	2	80	
5	15	Pt-O <sub>2</sub>	0,25	68	
1	13	Pt-O <sub>2</sub>	0,25	28	
4	19	RuO <sub>4</sub>	2	61	
9	20	DMSO <sup>b</sup> -DMF <sup>b</sup> -P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	1	52	
		DMSO <sup>b</sup> -P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	120	15	
		RuO <sub>4</sub>	2	68	

<sup>a</sup>Die in Klammer angegebenen Daten sind den in der letzten Spalte angeführten Literaturstellen entnommen. <sup>b</sup>Abkürzungen: DMSO, Dimethylsulfoxid; DMF, N,N-Dimethylformamid.

Das Platin-Sauerstoff-Verfahren ist, im Einklang mit früheren Befunden<sup>1,2</sup>, nur zur Dehydrierung der im Lactonringteil liegenden, endständigen 5-Hydroxylgruppe geeignet, wobei jedoch Substrate mit leicht hydrolysierbarem Lactonring (Verbindung 1) schlechte Ausbeuten ergeben.

Die Dimethylsulfoxid-Tetraphosphordecaoxid-Methode ist zur Oxidation beider Hydroxylgruppen ohne Nebenreaktionen befähigt, setzt aber weitgehende Unlöslichkeit der Oxidationsprodukte in Wasser voraus.

Mit Rutheniumtetraoxid können, bei entsprechender Löslichkeit der Produkte in geeigneten organischen Solventien, sowohl 5- als auch 2-Ulosen dargestellt werden. Die katalytische Methode<sup>1,5</sup> (geringe Menge Rutheniumdioxid und wäßrige Natriumperjodat-Lösung) verbietet sich wegen der Spaltbarkeit der durch Lactonhydrolyse entstehenden  $\alpha$ -Ketosäuren<sup>19</sup> und vicinalen Diole.

Die auf dem Kohlenhydratgebiet erstmals angewandte Methode der  $\alpha$ -Eliminierung an Nitraten<sup>20</sup> eignet sich erwartungsgemäß nur zur Synthese von 5-Ulosuronolactonen.

Zum Mechanismus der Reduktionswirkung:

Die D-*arabino*-2-Hexulofuranosiduron-6,3-lactone 7 und 8 reduzieren Benedict'sche Lösung bereits bei Zimmertemperatur. Im Hinblick darauf, daß Verbindung 1 nicht reduziert, sind solche 2-Ulosen als Zwischenstufen im Mechanismus dieser Reaktion auszuschließen.

Nachdem die D-*xylo*-5-Hexulofuranosiduron-6,3-lactone nicht reduzieren und bei den Verbindungen 5 und 9 (Fehling und Benedict) bzw. 10 und 11 (Benedict) ein pH-abhängiges Reduktionsvermögen beobachtet wird, muß der Ablauf dieser ungewöhnlichen Reaktion mit der Anwesenheit des Protons an C-5 in Zusammenhang gebracht werden. Im ersten Reaktionsschritt ist daher eine Abstraktion dieses Protons durch die Base bei intaktem Lactonring anzunehmen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Methoden.* — Die DC-Untersuchungen wurden auf Kieselgel G (Merck) durchgeführt; die angegebenen  $R_F$ -Werte wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit Benzol-Äthanol (4:1, v/v) als Fließmittel bestimmt. Die  $R_{AP}$ -Werte beziehen sich auf das jeweilige Ausgangsmaterial. Die Schmelzpunkte (Tottoli) sind unkorrigiert. Die Drehwerte wurden an einem photoelektrischen Polarimeter Perkin-Elmer, Modell 141, bestimmt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem JEOL C 60 H-Gerät.

*Methode A. Katalytische Dehydrierung (Platin-Sauerstoff)*<sup>13</sup>. — Eine Lösung der Glucosiduronolactone (10–20 mMol) in Wasser (100 ml) wurde in einem Quickfittopf (500 ml) mit dem durch Vorhydrieren von Platinoxid (1,1 g) erhaltenen Platin-Schwarz versetzt und bei Zimmertemperatur unter Durchleiten von Sauerstoff mittels Ultrarührer (6000 U/min) gerührt. Nach dem quantitativen Umsatz (DC) wurde der Katalysator abfiltriert und die klare Lösung *in vacuo* eingeengt. Umkristallisation erfolgte aus Essigester.

*Methode B. Oxidation mit Dimethylsulfoxid-Tetraphosphordecaoxid*<sup>14</sup>. — *Variante 1.* Eine Lösung (10%ig) des Glucosiduronolactons in abs. Dimethylsulfoxid wurde unter Rühren und Kühlen portionsweise mit der des eingesetzten Glucosiduronolacton entsprechenden Menge an Tetraphosphordecaoxid versetzt und dann bei Zimmertemperatur belassen. Nach quantitativem Umsatz (DC) versetzte man das Reaktionsgemisch mit denselben Volumina an gekühltem Chloroform und Wasser, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Schicht noch zweimal mit einer kleinen Menge Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5%ig) und Wasser neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und *in vacuo* eingeengt.

*Variante 2.* Das Glucosiduronolacton (10 mMol) wurde in abs. N,N-Dimethylformamid (100 ml) und abs. Dimethylsulfoxid (40 mMol) gelöst, unter Rühren mit Tetraphosphordecaoxid (20 mMol) versetzt und bis zum quantitativen Umsatz auf 65–70° erwärmt. Dann engte man das Reaktionsgemisch *in vacuo* auf ca. 30 ml ein und tropfte es in gekühltes und stark gerührtes Dichlormethan (700 ml). Nach Dekanta-

tion vom ausgefallenen Tetraphosphordecaoxid wurde die Lösung mit Eiswasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und, nach Entfernung des Dichlormethans am Rotavapor, an der Vakuumpumpe zur Trockne eingeengt.

*Methode C. Rutheniumtetraoxid-Oxidation<sup>15</sup>.* — Die Darstellung der Rutheniumtetraoxid-Lösung erfolgte durch Extraktion der aus Rutheniumdioxid-monohydrat (Engelhard) und Natriumperjodat erhaltenen gelben wäßrigen Lösung mit Dichlormethan. Damit versetzte man portionsweise die Lösung des Glucosiduronolactons (100 mg) in abs. Dichlormethan (10 ml) bis zum quantitativen Umsatz (2 h). Zur Zerstörung des überschüssigen Rutheniumtetraoxids wurde dann ein Tropfen 2-Propanol zugesetzt, das Rutheniumdioxid durch Filtration über eine G-4-Fritte abgetrennt und die klare Lösung *in vacuo* eingeengt.

*Methyl- $\alpha$ -D-xylo-5-hexulofuranosidurono-6,3-lacton (13).* — Aus Verbindung<sup>4,22</sup> **1** (2,0 g, 10,5 mMol) wurde nach Methode A (15 min Reaktionszeit) **4** (0,59 g, 28 % d. Th.) erhalten, Schmp. 113–116°;  $[\alpha]_D^{20} +168,0^\circ$  (*c* 1, Methanol);  $R_F$  0,46,  $R_{AP}$  1,8; NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  3,43 (s, 3H, OMe), 4,78 (qu, 1H, H-2;  $J_{1,2}$  4,1 Hz,  $J_{2,3}$  2,5 Hz), 5,11 (d, 1H, H-4,  $J_{3,4}$  4,5 Hz), 5,33 (d, 1H, H-1), 5,47 (qu, 1H, H-3); (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  5,40 (1H, OH-2), 5,85 und 6,04 (je 1H, gem-Diol).

*Methyl- $\beta$ -D-xylo-5-hexulofuranosidurono-6,3-lacton (15).* — Nach Methode A wurde aus Verbindung<sup>21,22,4</sup> **5** (2,0 g, 10,5 mMol) in 15 min Reaktionszeit Verbindung **15** (1,47 g, 68 % d. Th.) dargestellt, Schmp. 80–82°,  $[\alpha]_D^{20} -37,7^\circ$  (*c* 1, Methanol);  $R_F$  0,45,  $R_{AP}$  1,75; NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  3,52 (s, 3H, OMe), 4,90 (s, 1H, H-2), 5,30 (d, 1H, H-4,  $J_{3,4}$  5,5 Hz), 5,50 (s, 1H, H-1), 5,50 (d, 1H, H-3); (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  5,73 (d, 1H, OH-2,  $J_{2,OH-2}$  4 Hz), 7,10 und 7,24 (je 1H, gem-Diol).

*1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-xylo-5-hexulofuranurono-6,3-lacton<sup>5,9,13,18</sup> (17).* — (a) Nach Methode A wurde aus Verbindung<sup>21,23</sup> **10** (2,0 g, 9,25 mMol) in 20 min **17** (1,70 g, 79 % d. Th.) erhalten, Schmp. 153–154° (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} +75,6^\circ$  (*c* 2, Wasser),  $+88^\circ$  (*c* 1, Methanol);  $R_F$  0,72,  $R_{AP}$  1,4; NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  1,33 und 1,49 (je 3H, CMe<sub>2</sub>), 5,04 (d, 1H, H-2,  $J_{1,2}$  3,8 Hz), 5,16 (d, 1H, H-4,  $J_{3,4}$  3 Hz), 5,26 (d, 1H, H-3), 6,21 (d, 1H, H-1); (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7,33 und 7,49 (je 1H, gem-Diol).

(b) Nach Methode B, Variante 1, ergab **10** (10 g, 46,4 mMol) nach 20 h Verbindung **17** (6,0 g, 56 % d. Th.).

(c) Aus Verbindung **10** (100 mg, 0,46 mMol) wurde nach Methode C **17** (80 mg, 75 % d. Th.) erhalten.

(d) Eine Lösung von **12** (0,65 g, 2,5 mMol) in absolutem Äther (35 ml) wurde unter Eiskühlung langsam mit absolutem Piperidin (0,25 ml, 2,5 mMol) versetzt, wobei sofort Trübung auftrat. Nach 15 min wurde das Reaktionsgemisch mit trockenem Ionentauscher Amberlite IR 120 (H<sup>+</sup>) und IR 45 (OH<sup>-</sup>) behandelt, kohlefiltriert und eingeengt, was einen farblosen Sirup (0,48 g, 87 % d. Th.) ergab. Das NMR-Spektrum in Pyridin ist mit dem unter (a) angegebenem identisch; in Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub> konnte keine gem-Diolgruppierung nachgewiesen werden.

*1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranurono-6,3-lacton-5-nitrat (12).* — Verbindung

**10** (2,5 g, 11,6 mMol) in Acetanhydrid (8 ml) wurde auf  $-10^\circ$  gekühlt und mit Acetanhydrid-Salpetersäure (17,5 ml, 5:2, v/v) von  $-20^\circ$  in einem Guß versetzt. Das Gemisch goß man nach 5 min auf stark gerührtes Eiswasser (150 ml), wobei alsbald Kristallisation eintrat. Nach Filtration, Waschen mit Wasser und Umkristallisation aus 2-Propanol wurden seidige Blättchen (2,66 g, 88 % d. Th.) erhalten, Schmp. 105–106°,  $[\alpha]_D^{20} +72,0^\circ$  (c 3, Chloroform),  $R_F$  0,70,  $R_{AP}$  1,4; NMR-Daten (Chloroform-*d*):  $\delta$  1,43 und 1,59 (je 3H, CMe<sub>2</sub>), 4,98 (d, 1H, H-2,  $J_{1,2}$  4 Hz), 5,10 (d, 1H, H-3,  $J_{3,4}$  3 Hz), 5,27 (qu, 1H, H-4,  $J_{4,5}$  4 Hz), 5,80 (d, 1H, H-5), 6,16 (d, 1H, H-1).

*Methyl-2-O-äthoxycarbonyl- $\beta$ -D-xylo-5-hexulofuranosiduron-6,3-lacton (16).* — (a) Nach Methode A wurde aus Verbindung<sup>2</sup> **6** (4,0 g, 15,3 mMol) in 4 h **16** (3,8 g, 96 % d. Th.) als blaßgelber Sirup erhalten,  $[\alpha]_D^{20} +5,2^\circ$  (c 1, Methanol);  $R_F$  0,69,  $R_{AP}$  1,4; NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  1,22 (t, 3H, Me von Äthyl); 3,69 (s, 3H, OMe), 4,33 (qu, 2H, CH<sub>2</sub> von Äthyl), 5,28 (d, 1H, H-4,  $J_{3,4}$  5,3 Hz), 5,55 (s, 1H, H-2), 5,60 (s, 1H, H-1), 5,63 (d, 1H, H-3); (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>): keine gem-Diolgruppierung nachweisbar.

(b) Nach Methode B, Variante 1, erhielt man aus **6** (1,0 g, 3,8 mMol) nach 17 h **16** ebenfalls als Sirup (0,83 g, 78 % d. Th.).

(c) Methode C lieferte aus **6** (100 mg, 0,38 mMol) **16** (85 mg, 85 % d. Th.) als farblosen Sirup.

*Methyl-2-O-äthoxycarbonyl- $\alpha$ -D-xylo-5-hexulofuranosiduron-6,3-lacton (14).* — Diese Verbindung wurde aus Verbindung<sup>2</sup> **2** (100 mg, 0,38 mMol) nach Methode C dargestellt (80 mg, 80 % d. Th.);  $R_F$  0,69,  $R_{AP}$  1,4.

*1,2-O-Cyclohexyliden- $\alpha$ -D-xylo-5-hexulofuranurono-6,3-lacton (18).* — (a) Nach Methode A (in Wasser-Aceton, 1:1, v/v) wurde aus Verbindung<sup>24</sup> **11** (2,56 g, 10 mMol) nach 14 h **18** (1,76 g, 65 % d. Th.) erhalten, Schmp. 142–144° (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} +84,6^\circ$  (c 0,5, Chloroform);  $R_F$  in Benzol-Äthanol (9:1, v/v) 0,69,  $R_{AP}$  1,6; NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  1,40–1,80 (10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 5,00 (d, 1H, H-2,  $J_{1,2}$  3,8 Hz), 5,06 (d, 1H, H-4,  $J_{3,4}$  3,2 Hz), 5,31 (d, 1H, H-3), 6,20 (d, 1H, H-1); (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7,35 und 7,50 (je 1H, gem-Diol).

(b) Nach Methode B, Variante 2, wurde aus **11** (2,56 g, 10 mMol) in 10 min **18** (1,41 g, 55 % d. Th.) gebildet.

*Methyl-5-O-benzyl- $\alpha$ -D-glucofuranosiduron-6,3-lacton (4).* — Das bei der Darstellung von Verbindung<sup>25</sup> **6** aus 5-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranurono-6,3-lacton in geringer Menge gebildet wird, wurde aus Mutterlaugen durch fraktionierte Kristallisation erhalten, Schmp. 112–113°;  $[\alpha]_D^{20} +131,2^\circ$  (c 1, Methanol);  $R_F$  0,59 ( $R_F$  von 9 0,51); NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  3,42 (s, 3H, OMe), 4,67 (d, 1H, H-2,  $J_{1,2}$  4 Hz), 4,81 (qu, 1H, H-4,  $J_{3,4}$  2,5 Hz,  $J_{4,5}$  3 Hz), 4,99 (s, 2H, CH<sub>2</sub> von PhCH<sub>2</sub>), 5,14 (2d, 2H, H-3 und H-5), 5,26 (d, 1H, H-1).

*Methyl-5-O-benzyl- $\alpha$ -D-arabino-2-hexulofuranosiduron-6,3-lacton (19).* — Aus Verbindung **4** (100 mg, 0,36 mMol) wurde nach Methode C **19** (65 mg, 61 % d. Th.) erhalten;  $R_F$  0,77,  $R_{AP}$  1,3.

*Methyl-5-O-benzyl- $\beta$ -D-arabino-2-hexulofuranosiduron-6,3-lacton (20).* — (a)

Methode B, Variante 2, ergab aus Verbindung<sup>25</sup> 9 [4,0 g, 14,3 mMol;  $[\alpha]_D^{20} +7,33^\circ$  (*c* 4, Methanol); NMR-Daten (Pyridin):  $\delta$  3,41 (s, 3H, OMe), 4,65 (d, 1H, H-5,  $J_{4,5}$  6,4 Hz), 4,77 (s, 1H, H-2), 4,99 (s, 2H, CH<sub>2</sub> von PhCH<sub>2</sub>), 5,21 (d, 1H, H-3,  $J_{3,4}$  5 Hz), 5,40 (s, 1H, H-1), 5,40 (qu, 1H, H-4)] in 1 h Verbindung 20 (2,22 g, 52% d. Th.), Schmp. 126–128°,  $[\alpha]_D^{20} -1,6^\circ$  (*c* 0,5, Chloroform);  $R_F$  0,66,  $R_{AB}$  1,3; NMR-Daten (Pyridin, 60°):  $\delta$  3,39 (s, 3H, OMe), 4,57 (d, 1H, H-5,  $J_{4,5}$  6,5 Hz), 4,88 (d, 1H, H-3,  $J_{3,4}$  4,7 Hz), 4,99 (s, 2H, CH<sub>2</sub> von PhCH<sub>2</sub>), 5,07 (s, 1H, H-1), 5,27 (qu, 1H, H-4); (Dimethylsulfoxid-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  6,35 und 6,69 (je 1H, gem-Diol), 7,50 (5H, Phenyl von PhCH<sub>2</sub>).

(b) Nach Methode B, Variante 1, wurde aus 9 (2,0 g, 7,2 mMol) nach 5 Tagen Reaktionsdauer Verbindung 20 (0,32 g, 15% d. Th.) erhalten.

(c) Nach Methode C konnte aus 9 (100 mg, 0,36 mMol) ebenfalls 20 (72 mg, 68% d. Th.) gewonnen werden.

#### DANK

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Wien für die großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte Nr. 990 und 685. Herrn Dipl.-Ing. H. Höning gilt unser besonderer Dank für die Aufnahme der NMR-Spektren.

#### LITERATUR

- 1 H. WEIDMANN, W. TIMPE UND N. WOLF, *Carbohydr. Res.*, 25 (1972) 67.
- 2 H. WEIDMANN, K. DAX UND D. WEWERKA, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 1831.
- 3 H. WEIDMANN UND K. DAX, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 877.
- 4 E. M. OSMAN, K. C. HOBBS UND W. E. WALSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2726.
- 5 H. WEIDMANN, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 766.
- 6 R. F. BUTTERWORTH UND S. HANESSIAN, *Synthesis*, (1971) 70.
- 7 K. E. PFFITZNER UND J. G. MOFFAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3027; 87 (1965) 5661.
- 8 J. D. ALBRIGHT UND L. GOLDMAN, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1107; *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4214.
- 9 K. ONODERA, S. HIRANO UND N. KASHIMURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4651.
- 10 G. J. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER UND L. H. SARRETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 422.
- 11 P. J. BEYNON, P. M. COLLINS UND W. G. OVEREND, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 342; V. M. PARikh UND J. K. N. JONES, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 3452.
- 12 K. HEYNS, H. PAULSEN, G. RÜDIGER UND J. WEYER, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 11 (1969) 285.
- 13 K. HEYNS, E. ALPERS UND J. WEYER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4209.
- 14 K. ONODERA, S. HIRANO UND N. KASHIMURA, *Carbohydr. Res.*, 6 (1968) 276.
- 15 H. NAKATA, *Tetrahedron*, 19 (1959) 1963.
- 16 R. F. NUTT, M. J. DICKINSON, F. W. HOLLY UND E. WALTON, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1789.
- 17 W. D. EMMONS UND J. P. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4415.
- 18 W. MACKIE UND A. S. PERLIN, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2921.
- 19 D. B. SPRINSON UND E. CHARGAFF, *J. Biol. Chem.*, 164 (1946) 433.
- 20 R. BOSCHAN, R. T. MERROW UND R. W. VAN DOLAH, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 485.
- 21 L. N. OWEN, S. PEAT UND W. J. G. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1941) 339.
- 22 J. E. CADOTTE, F. SMITH UND D. SPIESTERSBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1501.
- 23 H. WEIDMANN, *Ann.*, 679 (1964) 178.
- 24 H. PAULSEN UND D. STOYE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 908.
- 25 H. WEIDMANN, D. WEWERKA UND N. WOLF, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 509.