

UNTERSUCHUNG DER ^{13}C -KERNRESONANZ-SPEKTREN DER ACHT ISOMEREN 1,6-ANHYDRO- β -D-HEXOPYRANOSEN*

HANS PAULSEN, VOLKER SINNWELL UND WILFRIED GREVE

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität,
D-2000 Hamburg 13 (Deutschland)*

(Eingegangen am 17. November 1975; angenommen am 2. Februar 1976)

ABSTRACT

The signals of the ^{13}C -n.m.r. spectra of the eight isomeric 1,6-anhydro- β -D-hexopyranoses having the $^1\text{C}_4$ conformation were assigned by comparison with the spectra of selectively deuterated derivatives and by observation of the substituent effect of the *O*-isopropylidene derivatives. Of the two substituted C atoms in the *O*-isopropylidene derivatives, the signal of the equatorially substituted C atom was shifted to a lower field more strongly than that of the carbon atom bearing an axial substituent. The chemical shifts and their calculation with empirical parameters are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Signale der ^{13}C -n.m.r.-Spektren der acht isomeren 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen der $^1\text{C}_4$ -Konformation werden durch Vergleich mit selektiv deuterierten Derivaten und durch Beobachtung der Substituenteneffekte ihrer *O*-Isopropylidenderivate zugeordnet. Bei *O*-Isopropylidenderivaten wird von den beiden substituierten C-Atomen das Signal des C-Atoms mit äquatorialem Substituenten stärker zu tiefem Feld verschoben als das des C-Atoms mit axialem Substituenten. Die chemischen Verschiebungen und ihre Erfassung durch empirische Parameter werden diskutiert.

EINFÜHRUNG

Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^{13}C von sterischen, elektronischen und Substituenteneffekten wurde an Hexosen, Pentosen und Oligosacchariden intensiv studiert¹⁻⁴. Die ^{13}C -n.m.r.-Spektren der 1,6-Anhydrohexopyranosen sollten in diesem Zusammenhang von Interesse sein, da in den 1,6-Anhydro-Verbindungen stets die inverse $^1\text{C}_4$ -Konformation fixiert vorliegt. Die Ergebnisse könnten mit den in der $^4\text{C}_1$ -Konformation vorliegenden Hexopyranosen verglichen werden.

*Dem Gedenken von Prof. Dr. E. J. Bourne gewidmet.

TABELLE I

¹³C-N.M.R.-SPEKTREN VON 1,6-ANHYDROHEXOPYRANSEN UND DEREN DERIVATE^a

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₃	(CH ₃) ₂ C	Lösungsmittel
<i>ido</i> (1)	102,4	75,3	75,3	71,9	76,3	65,4			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>gulo</i> (2)	101,7	70,3	69,5	69,7	74,8	63,6			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>gulo</i> (3-d) Zit. 6)	101,6	70,3		69,7	74,8	63,6			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
2,3-O-Isopropyliden (Zit. 7)	99,7	76,3	78,9	71,8	75,2	62,9		111,1; 27,8; 26,0	Me ₂ CO
	(-2,1)	(+5,9)	(+9,4)	(+2,3)	(+0,6)	(-0,7)			
2,3-O-Isopropyliden (3-d)	99,7	76,3		71,8	75,2	62,9		111,1; 28,8; 26,0	Me ₂ CO
<i>tal</i> o (3)	101,2	69,2	69,0	67,0	74,6	65,0			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>tal</i> o (2-d) (Zit. 8)	101,0		69,0	67,0	74,6	65,0			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
2,3-O-Isopropyliden (Zit. 9, 10)	99,6	76,5	74,5	67,1	74,2	63,9		111,4; 25,7; 25,7	MeOH
	(-1,6)	(+7,3)	(+5,5)	(+0,1)	(-0,4)	(-1,1)			
2,3-O-Isopropyliden (3-d) (Zit. 8)	99,6	76,3		67,0	74,1	63,9		111,4; 25,7; 25,7	MeOH
3,4-O-Isopropyliden (Zit. 9, 10)	100,4	69,4	73,1	73,1	73,1	64,8		110,0; 25,4; 24,2	MeOH
	(-0,8)	(+0,2)	(+4,1)	(+6,1)	(-1,5)	(-0,2)			
3,4-O-Isopropyliden (2-d) (Zit. 8)	100,4		73,1	73,1	73,1	64,8			MeOH
2-O-Methyl	101,0	75,7	68,8	66,5	72,0	65,0	56,5		D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
	(-0,2)	(+6,5)	(-0,2)	(-0,5)	(-2,6)	(0)			
<i>altro</i> (4)	101,7	72,8	69,9	70,1	77,4	65,7			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>altro</i> (3-d) (Zit. 6)	101,7	72,8		70,1	77,4	65,7			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
3,4-O-Isopropyliden (Zit. 11)	102,4	74,7	80,0	74,2	76,7	66,8		110,5; 27,9; 26,2	D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
	(+0,7)	(+1,9)	(+10,1)	(+4,1)	(-0,7)	(+1,1)			
3,4-O-Isopropyliden (3-d)	102,3	74,7		74,2	76,7	66,8		110,5; 27,9; 26,2	D ₂ O-Me ₂ CO 9:1

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₃	(CH ₃) ₂ C	Lösungsmittel
<i>galacto</i> (5)	101,3	71,9	70,7	64,7	74,7	63,9			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>galacto</i> (3-d) (Zit. 6)	101,2	71,9		64,7	74,7	63,9			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
3,4-O-Isopropyliden (Zit. 12)	101,9 (+0,6)	69,9 (-2,0)	77,0 (+6,3)	70,7 (+6,0)	72,6 (-2,1)	63,2 (-0,7)		108,7; 25,4; 23,7	MeOH
3,4-O-Isopropyliden (3-d)	101,9	70,7		69,9	72,6	63,2		108,7; 25,4; 23,7	MeOH
2-O-Methyl (Zit. 13)	99,0 (-2,3)	80,6 (+8,7)	67,0 (-3,7)	64,5 (-0,2)	74,1 (-0,6)	63,4 (-0,5)	57,7		D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>manno</i> (6)	101,7	66,5	70,8	72,1	76,3	65,1			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
<i>manno</i> (3-d) (Zit. 6)	101,6	66,5		72,1	76,3	65,1			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
2,3-O-Isopropyliden (Zit. 14)	99,3 (-2,4)	76,2 (+4,7)	76,5 (+5,7)	69,7 (-2,4)	72,5 (-3,8)	64,4 (-0,7)		109,0; 26,0; 25,8	Me ₂ CO
2,3-O-Isopropyliden (3-d)	99,2	72,5		69,7	76,2	64,4		109,0; 26,0; 25,8	Me ₂ CO
<i>allo</i> (7)	101,4	70,1	63,4	70,1	76,6	65,1			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
2,3-O-Isopropyliden (Zit. 7)	100,1 (-1,3)	74,6 (+4,5)	71,2 (+7,8)	66,9 (-3,2)	77,8 (+1,2)	65,2 (+0,1)		112,4; 26,2; 25,8	MeOH
3,4-O-Isopropyliden (Zit. 7)	103,4 (+2,0)	66,5 (-3,6)	70,8 (+7,4)	73,8 (+3,7)	75,3 (-1,3)	66,7 (+1,6)		111,6; 26,2; 25,8	MeOH
3,4-O-Isopropyliden (2-d)	103,3		70,8	73,8	75,3	66,7		116,6; 26,2; 25,8	MeOH
<i>gluco</i> (8)	102,2	71,8	73,4	71,2	76,9	65,8			D ₂ O-Me ₂ CO 9:1
3-O-Methyl (Zit. 15)	101,1 (-1,1)	68,1 (-3,7)	82,2 (+8,8)	67,6 (-3,6)	76,2 (-0,7)	65,0 (-0,8)	57,8		D ₂ O-Me ₂ CO 9:1

*Chemische Verschiebungen (δ in p.p.m.) umgerechnet auf Tetramethylsilan. Differenz zwischen Signalen von 1,6-Anhydrohexopyranosen und deren der Derivaten in Klammern.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die ^{13}C -n.m.r.-Spektren der acht isomeren 1,6-Anhydrohexopyranosen (1–8) und einer Reihe ihrer Derivate wurden gemessen und zugeordnet (siehe Tabelle I). Es wurden sowohl die protonrauschentkoppelten wie die nicht entkoppelten Spektren aufgenommen, um auch die $^1\text{J}_{\text{C,H}}$ -Kopplungen zu erfassen, die in Tabelle II zusammengestellt sind.

TABELLE II

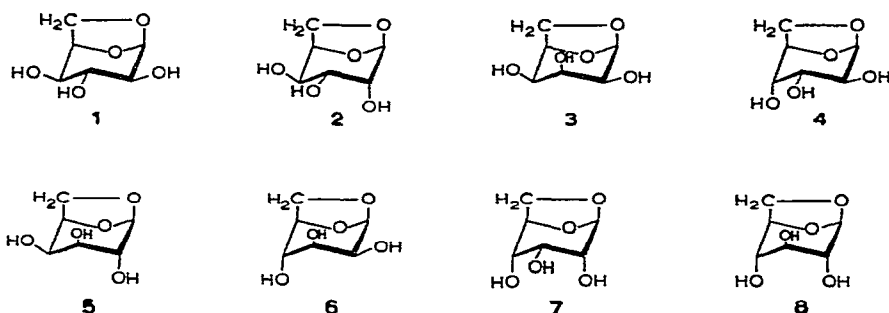
 ^{13}C - ^1H -KOPPLUNGEN BEI 1,6-ANHYDROPYRANOLEN (Hz)

Verbindung	$^1\text{J}_{1-\text{C,H}}$	$^1\text{J}_{2-\text{C,H}}$	$^1\text{J}_{3-\text{C,H}}$	$^1\text{J}_{4-\text{C,H}}$	$^1\text{J}_{5-\text{C,H}}$	$^1\text{J}_{6-\text{C,H}}$
<i>ido</i> (1)	176	145	145	149	159	154
<i>gulo</i> (2)	175	150	146	146	160	152
<i>talo</i> (3)	174	151	136	142	158	157
<i>altro</i> (4)	175	145	144	148	160	154
<i>galacto</i> (5)	175	150	150	143	158	153
<i>manno</i> (6)	175	144	152	144	161	152
<i>allo</i> (7)	187	149	149	145	158	152
<i>gluco</i> (8)	171	150	147	147	160	152

Zur Zuordnung wurden zunächst die bei Hexopyranosen gefundenen allgemeinen Beziehungen^{1–5} herangezogen. Das C-1-Signal erscheint wie immer bei tiefstem Feld. Das C-6-Signal ist leicht an seiner Triplettaufspaltung im nicht entkoppelten Spektrum zu erkennen und liegt bis auf eine Ausnahme (7) bei höchstem Feld. Ferner tritt das C-5-Signal stets bei tieferem Feld als die signale von C-2-, C-3- und C-4 auf. Am unproblematischsten ist danach die Zuordnung bei den Signalen der 1,6-Anhydro- β -D-idopyranose (1), da bei ihr die C-2- und C-3-Signale zusammenfallen.

Die weitere Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit selektiv deuterierten Verbindungen und durch Beobachtung der Tieffeldverschiebung, die bei Einführung von *O*-Isopropylidengruppen bei den substituierten C-Atomen auftritt und die mit dem entsprechenden Effekt bei der Einführung von *O*-Methyl-¹⁶ und *O*-Benzylidengruppen¹⁷ vergleichbar ist. Am besten wird von der *talo*-Verbindung 3 ausgegangen. Mit Hilfe der am C-2 deuterierten Verbindung von 3 wird das Signal von C-2 erkannt. In der 2,3-*O*-Isopropyliden-Verbindung von 3 zeigen die C-2- und C-3-Signale, in der 3,4-*O*-Isopropyliden-Verbindung von 3 dagegen die C-3- und C-4-Signale eine Tieffeldverschiebung. In beiden Fällen wurde durch deuterierte Verbindungen der Derivate die Zuordnung am C-3 bzw. C-2 abgesichert. Bei der 2-*O*-Methyl-Verbindung von 3 tritt wie erwartet eine hohe Tieffeldverschiebung vom C-2-Signal mit 6,5 p.p.m. auf.

Bemerkenswert ist die Größe der Tieffeldverschiebung der Signale der *O*-Isopropyliden-Verbindungen. Aus Tabelle I ist aus den Beispielen von 3 zu ersehen, daß das Signal des C-Atoms mit äquatorial gebundener *O*-Isopropylidengruppe



stärker zu tiefem Feld verschoben wird als das des C-Atoms mit axial gebundener Gruppe, z. B. das C-2- bzw. C-4-Signal stärker als jeweils das C-3-Signal. Ein entsprechender selektiver Effekt tritt in der Regel auch bei den anderen 1,6-Anhydro-β-D-hexopyranosen auf. Er kann somit als weitere wertvolle Zuordnungshilfe dienen.

Bei der 1,6-Anhydro-β-D-gulopyranose (2) ist das C-3-Signal durch die am C-3 markierte Verbindung festgelegt. Bei der 2,3-*O*-Isopropyliden-Verbindung von 2 ist entsprechend wie bei 3 das Signal des äquatorialen C-2 stärker zu tiefem Feld verschoben als das von C-3. In der 1,6-Anhydro-β-D-altropyranose (4) ist das C-3-Signal ebenfalls durch die am C-3 deuterierte Verbindung aufzufinden. Bei der 3,4-*O*-Isopropyliden-Verbindung von 4 ergibt sich ebenfalls, daß wie bei 2 das Signal des äquatorialen C-3 gegenüber dem des axialen C-4 sehr viel stärker zu tiefem Feld verschoben ist. Auch hier wurde die Zuordnung der Signale der *O*-Isopropyliden-Verbindung durch Vergleich mit am C-3 markierter Verbindung abgesichert.

Von den 1,6-Anhydro-β-D-pyranosen mit zwei axialen Hydroxylgruppen konnte bei der *galacto*- und *manno*-Verbindung 5 bzw. 6 das C-3-Signal durch selektive Deuterierung erkannt werden. Die bei der *manno*-Verbindung 6 problematische Unterscheidung zwischen den C-2- und C-4-Signalen kann durch die nachstehende empirische Rechnung unzweifelhaft gelöst werden. Bei der 2,3-*O*-Isopropyliden-Verbindung von 6 werden die entsprechenden Tieffeldverschiebungen gefunden, die für das Signal des äquatorialen C-2 wiederum erheblich größer sind. Bei der 3,4-*O*-Isopropyliden-Verbindung von 5 ergeben sich recht große Tieffeldverschiebungen für das C-3- und C-4-Signal von gleicher Größenordnung. Das Signal des axialen C-3 ist hier, wenn auch geringfügig, stärker verschoben, so daß die *galacto*-Verbindung 5 die einzige Komponente aus dieser Reihe ist, auf die die genannte Verschiebungsregel nicht zutrifft. Es wurde ferner die 2-*O*-Methyl-Verbindung von 5 vermessen, bei der das Signal des C-2 die charakteristische starke Tieffeldverschiebung zeigt. Auch die bekannte Hochfeldverschiebung¹⁶ der benachbarten Atome C-1 und C-3 ist hier beobachtbar.

Bei der 1,6-Anhydro-β-D-allopyranose (7) ist überraschenderweise das im unentkoppelten Spektrum bei höchstem Feld auftretende Signal (76,6 p.p.m.) kein Triplet sondern ein Dublett. Es ist also nicht C-6 zuzuordnen. Das C-6-Signal erscheint bei 65,1 p.p.m. Das Hochfeldsignal (76,6 p.p.m.) kommt dagegen dem C-3 zu. Dies ergibt der Vergleich mit den beiden 2,3- und 3,4-*O*-Isopropyliden-Verbin-

dungen von 7. In beiden Fällen wird das Hochfeldsignal zu tiefem Feld verschoben. Bei 7 fallen somit die Signale von C-2 und C-4 zusammen. Für die beiden *O*-Isopropyliden-Verbindungen von 7 ergibt sich gemäß der diskutierten Regel jeweils für das äquatorial substituierte C-Atom eine größere Tieffeldverschiebung.

Die Zuordnung der letzten *gluco*-Verbindung 8 ergibt sich sehr gut aus der 3-*O*-Methyl-Verbindung von 8. Das C-3-Signal zeigt eine starke Tieffeldverschiebung (8,8 p.p.m.). Für die benachbarten Atome C-2 und C-4 wird die charakteristische Hochfeldverschiebung¹⁶ beobachtet.

Nachdem alle chemischen Verschiebungen der in der 1C_4 -Form vorliegenden 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen verfügbar waren, wurden die Daten mit den in der 4C_1 -Form vorliegenden Hexopyranosen¹⁻³ verglichen. Es ist schnell erkennbar, daß die von den Inositen¹⁸ und Hexopyranosen¹⁻⁵ abgeleiteten empirischen Parameter zur Berechnung der chemischen Verschiebung bei dem hier vorliegenden System keine Anwendung finden können. Die Tieffeldverschiebungen sind hier erheblich größer, so daß größere Parameter eingesetzt werden müssen.

Prinzipiell kann man jedoch auch hier wie bei den Inositen und Hexopyranosen vorgehen und als Referenzsubstanz die Verbindung mit nur äquatorialen Hydroxylgruppen, in diesem Falle die 1,6-Anhydro- β -D-idopyranose(1) wählen. Jede strukturelle Änderung an diesem Grundgerüst kann dann durch einen Parameter erfaßt werden. Aus dem vorliegenden Datensatz konnten die folgenden Regeln und empirischen Parametern abgeleitet werden:

(a) Ein Übergang von äquatorialer zur axialen Hydroxyl-Gruppe an C-2 und C-3 ergibt eine Hochfeldverschiebung von $-5,5$ p.p.m.

(b) Ein Übergang von äquatorialer zur axialen Hydroxyl-Gruppe an C-4 ergibt eine Hochfeldverschiebung von $-1,8$ p.p.m.

(c) Ein Übergang von $OH-2_{eq}-OH-3_{eq}$ zu $OH-2_{ax}-OH-3_{eq}$ ergibt eine Hochfeldverschiebung an der äquatorialen Hydroxyl-3-Gruppe von $-5,8$ p.p.m.

(d) Ein Übergang von $OH-2_{eq}-OH-3_{ax}$ zu $OH-2_{ax}-OH-3_{ax}$ ergibt eine Tieffeldverschiebung an der axialen Hydroxyl-3-Gruppe von $+1,7$ p.p.m.

(e) Ein Übergang von $OH-2_{eq}-OH-4_{eq}$ zu $OH-2_{ax}-OH-4_{eq}$ ergibt eine Hochfeldverschiebung an der äquatorialen Hydroxyl-4-Gruppe von $-2,3$ p.p.m.

(f) Ein Übergang von $OH-2_{eq}-OH-4_{ax}$ zu $OH-2_{ax}-OH-4_{ax}$ ergibt keine wesentliche Änderung der Verschiebung (~ 0 p.p.m.).

Es ist erkennbar, daß die Parameter erheblich von denen abweichen, wie sie bei den Inositen¹⁸ und Hexopyranosen¹⁻⁵ abgeleitet wurden. Berechnet man mit diesen Parametern die chemische Verschiebung von den Signalen des C-2, C-3 und C-4 aller isomeren 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen bezogen auf die *ido*-Verbindung 1, so erhält man die in Tabelle III angegebenen Werte. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist recht befriedigend. Es kommen vor allem sehr gut die Werte der Verschiebung der Signale zu hohem Feld bei C-2 von 6 (*manno*), C-3 von 7 (*allo*) und C-4 bei 5 (*galacto*) zum Ausdruck. Dies zeigt, daß die ermittelten Parameter das 1,6-Anhydro-System hervorragend erfassen, und daß alle Werte additiv eingesetzt werden können. Auf die Berechnung der C-1-, C-5- und C-6-Signale wurde verzichtet,

TABELLE III

BERECHNETE^a UND EXPERIMENTELLE^b CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON 1,6-ANHYDRO- β -D-HEXOPYRANSEN

Verbindung		C-2	C-3	C-4
<i>ido</i> (1) ^c		75,3	75,3	71,9
<i>gulo</i> (2)	Ber.	69,8	69,5	69,6
	Gef.	70,3	69,5	69,7
<i>talo</i> (3)	Ber.	69,5	69,8	66,1
	Gef.	69,2	69,0	67,0
<i>altro</i> (4)	Ber.	73,0	69,5	70,1
	Gef.	72,8	69,9	70,1
<i>galacto</i> (5)	Ber.	71,5	71,5	63,8
	Gef.	71,9	70,7	64,7
<i>manno</i> (6)	Ber.	67,2	71,5	71,8
	Gef.	66,5	70,8	72,1
<i>allo</i> (7)	Ber.	69,8	63,7	70,1
	Gef.	70,1	63,4	70,1
<i>gluco</i> (8)	Ber.	71,5	73,2	72,0
	Gef.	71,8	73,4	71,2

^aBerechnet mit den empirischen Parametern. ^bTetramethylsilan als Standard (δ in p.p.m.). ^cReferenzverbindung.

da die Signale des C-1 und C-6 sich ohnehin nur ändern und die Verhältnisse am Brückenkopf C-5 nicht übersichtlich überschaubar sind.

In Tabelle I sind die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten aller isomerer 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen zusammengestellt. Die $^1J_{\text{C-1,H}}$ -Kopplungen sind wie erwartet erheblich höher. Sie liegen in dem Bereich, der von Bock und Pedersen¹⁷ für Pyranoside mit axialständiger Hydroxylgruppe angegeben wird. Ein extrem hoher Wert wird für die *allo*-Verbindung 7 gefunden. Bei den anderen Kopplungskonstanten sind keine signifikanten Abhängigkeiten von axial- oder äquatorial-ständiger Hydroxylgruppe zu erkennen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die Proben der 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen wurden in ~15%-iger wässriger Lösung unter Zusatz von 10% Aceton relativ zur Methylgruppe des Acetons vermessen. Bei den *O*-Isopropyliden-Derivaten wurde Methanol oder Aceton als Lösungsmittel verwendet. Die protonenbreitbandenkoppelten ^{13}C -n.m.r.-Spektren wurden mit einem Bruker HX60 (15,085 MHz, 4 k für Datenakkumulation) oder einem Bruker WH270 (67,88 MHz, 32 k für Datenakkumulation) in der Fourier-Transform-Technik aufgenommen. Die unentkoppelten Spektren wurden nach der „gated decoupling“-Methode¹⁹ erhalten. Die chemischen Verschiebungen wurden auf Tetramethylsilan-Standard berechnet.

1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-gulopyranose-3-d. — Diese Verbindung wurde nach Heyns und Köll⁷ aus 1,6-Anhydro- β -D-gulopyranose-3-*d*⁶ dargestellt. Optische Drehung und Schmp. sind mit denen der unmarkierten Verbindung identisch.

1,6-Anhydro-2-O-methyl- β -D-talopyranose. — 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-talopyranose^{8,9} (0,5 g) wurde in Methyljodid (5 ml) mit Silberoxid (1 g) 24 h am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde durch Celite filtriert und zum Sirup eingeeengt. Der Sirup wurde in 0,1M Salzsäure (8 ml) 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit Dowex 1 (OH⁻) Ionen-Austauscher neutralisiert und zum Sirup eingeeengt (Ausb. 0,31 g, 70%, $[\alpha]_D^{20}$ -86,6° (*c* 1,13, Methanol),

Anal. Ber für C₇H₁₂O₅ (176,2): C, 47,72; H, 6,86. Gef.: C, 47,97; H, 7,19.

1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- β -D-altropyranose-3-d. — Diese Verbindung wurde nach Newth und Wiggins¹¹ aus 1,6-Anhydro- β -D-altropyranose-3-*d*⁶ dargestellt. Optische Drehung und Schmp. sind mit denen der unmarkierten Verbindung identisch.

1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranose-3-d. — Diese Verbindung wurde nach Hann und Hudson¹² aus 1,6-Anhydro- β -D-galactopyranose-3-*d*⁶ dargestellt. Optische Drehung und Schmp. sind mit denen der unmarkierten Verbindung gleich.

1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-mannopyranose-3-d. — Diese Verbindung wurde nach Knauf *et al.*¹⁴ aus 1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose-3-*d*⁶ dargestellt. Optische Drehung und Schmp. sind mit denen der unmarkierten Verbindung identisch.

1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- β -D-allopyranose-2-d. — 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -D-allopyranose⁷ wurde nach Heyns und Köll⁷ oxidiert und nach Heyns und Weyer⁶ mit Platin-Deuterium in Deuteriumoxid hydriert. Optische Drehung und Schmp. sind mit denen der unmarkierten Verbindung gleich.

1,6-Anhydro-3-O-methyl-2,4-di-O-p-tolylsulfonyl- β -D-glucopyranose. — 1,6-Anhydro-2,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl- β -D-glucopyranose²⁰ (9,3 g) wurde in Methyljodid (93 ml) mit Silberoxid (16 g) 26 h am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde durch Celite filtriert und zum Sirup eingeeengt. Dieser ergab aus Äther-Pentan Kristalle (Ausb. 6,3 g, 65%). Eine Probe wurde durch Schichtchromatographie nachgereinigt und aus Äther umkristallisiert, Schmp. 106–110°, $[\alpha]_D^{20}$ -41,9° (*c* 1,0, Chloroform); Lit.²⁰: Schmp. 113–115°, $[\alpha]_D^{20}$ -42° (*c* 1,71, Chloroform).

Anal. Ber. für C₂₁H₂₄O₉S₂ (484,6): C, 52,05; H, 5,00; S, 13,23. Gef.: C, 51,99; H, 5,01; S, 12,97.

1,6-Anhydro-3-O-methyl- β -D-glucopyranose. — Eine Lösung von Natriumnaphthalid (60 mmol) in Tetrahydrofuran (200 ml)²¹ wurde auf -78° abgekühlt und 1,6-Anhydro-3-*O*-methyl-2,4-di-*O-p*-tolylsulfonyl- β -D-glucopyranose (4,84 g, 10 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) zugefügt. Die Abspaltung der Tolylsulfonylgruppen ist nach 10 min (d.c.) beendet. Es wurde wenig Wasser zugegeben, um überschüssiges Natriumnaphthalid zu zerstören. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt, mit Dowex 50 W (X-8, H⁺) Ionen-Austauscher und anschließend mit Dowex 1 (OH⁻) Ionen-Austauscher behandelt. Die Lösung wurde eingedampft, in

Wasser aufgenommen und mehrmals mit Dichloromethan extrahiert. Die wässrige Phase wurde eingengt zum Sirup. Dieser wurde auf einer kleinen Kieselgelsäule gereinigt (Elutionsmittel: Benzol–Aceton 1:1, v/v). Die Lösung wurde eingengt zum Sirup, der im Kühlschrank kristallisierte (Ausb. 0,9 g, 51 %). Umkristallisieren aus Äthanol–Hexan ergab Schmp. 67–69°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 59,3^\circ$ (c 1,0, Wasser); Lit.¹⁷: Schmp. 63–64°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 64,5^\circ$ (c 1,0, Aceton); Lit.²⁰: Schmp. 63–70°, $[\alpha]_{\text{D}}^{28} - 59^\circ$ (c 1,2, Methanol).

DANK

Frau H. Nürnberger sei für ihre sorgfältige Mitarbeit an den Untersuchungen gedankt. Herrn Prof. Dr. P. Köll, Oldenburg, sind wir für die Überlassung von 1,6-Anhydro- β -D-allopyranose dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

LITERATUR

- 1 D. E. DORMAN UND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1355–1361; 93 (1971) 4463–4472.
- 2 A. S. PERLIN, B. CASU UND H. J. KOCH, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2596–2606.
- 3 H. J. KOCH UND A. S. PERLIN, *Carbohydr. Res.*, 15 (1970) 403–410.
- 4 E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG UND C. TÄNZER, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1147–1154.
- 5 G. KOTOWYCZ UND R. U. LEMIEUX, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 669–698.
- 6 K. HEYNS UND J. WEYER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 224–237.
- 7 K. HEYNS UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 611–622.
- 8 D. HORTON, J. S. JEWELL, E. K. JUST UND J. D. WANDER, *Carbohydr. Res.*, 18 (1971) 49–56.
- 9 D. HORTON UND J. S. JEWELL, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 514–515.
- 10 K. HEYNS, J. WEYER UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2317–2334.
- 11 F. H. NEWTH UND L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, (1950) 1734–1737.
- 12 R. M. HANN UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2241–2242; 64 (1942) 2435–2438.
- 13 D. MCCREATH, F. SMITH, E. G. COX UND A. I. WAGSTAFF, *J. Chem. Soc.*, (1939) 387–391.
- 14 A. E. KNAUF, R. M. HANN UND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1447–1451.
- 15 R. E. REEVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2116–2119.
- 16 W. VOELTER, E. BREITMAIER, E. B. RATHBONE UND A. M. STEPHEN, *Tetrahedron*, 29 (1973) 3845–3848.
- 17 K. BOCK UND C. PEDERSEN, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1974) 293–297.
- 18 D. E. DORMAN, S. J. ANGYAL UND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1351–1354.
- 19 O. A. GANSOW UND W. SCHITTENHELM, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4294–4295.
- 20 R. W. JEANLOZ, A. M. C. RAPIN UND S. I. HAKOMORI, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3939–3946.
- 21 H. C. JARREL, R. G. S. RITCHIE, W. A. SZAREK UND J. K. N. JONES, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 1767–1770.