

^1H - UND ^{13}C -N.M.R.-SPEKTREN DER 1,6-ANHYDROHEXOFURANOLEN**

PETER KÖLL

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Organische Chemie, Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

UND STEPHEN J. ANGYAL

School of Chemistry, The University of New South Wales, P.O. Box 1, Kensington, N.S.W. (Australia)

(Eingegangen am 23. Oktober 1987; angenommen am 28. Dezember 1987)

ABSTRACT

The ^1H -n.m.r. spectra of all eight diastereomeric 1,6-anhydrohexofuranoses were recorded for solutions in D_2O at 270 or 300 MHz, and were interpreted first order. For the same solutions, the broad-band decoupled ^{13}C -n.m.r. spectra of these compounds were recorded at 67.9 or 75.5 MHz, and the ^{13}C -n.m.r. spectra of the triacetates in (^2H) chloroform were tentatively interpreted.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ^1H -N.m.r.-Spektren aller acht diastereomeren 1,6-Anhydrohexofuranosen in Deuteriumoxyd wurden bei 270 bzw. 300 MHz in D_2O gemessen und nach 1. Ordnung interpretiert. Im gleichen Lösungsmittel wurden ebenso die breitband-entkoppelten ^{13}C -N.m.r.-Spektren bei 67.9 bzw. 75.5 MHz aufgenommen und die beobachteten Signale den entsprechenden Atomen zugeordnet. Auf dieser Grundlage kann dann weiterhin ein Vorschlag zur Interpretation der entsprechenden ^{13}C -N.m.r.-Spektren der Triacetate der 1,6-Anhydrohexofuranosen in (^2H) Chloroform gemacht werden.

EINLEITUNG

Aufgrund der unabhängigen Bemühungen unserer beider Arbeitsgruppen können wir jetzt gemeinsam weitere physikalische Grunddaten für 1,6-Anhydrohexofuranosen vorlegen. Während die ^1H -N.m.r.-Spektren der Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydrohexofuranosen alle publiziert sind, fehlten bisher die entsprechenden Daten für die freien Verbindungen. Auch die ^{13}C -N.m.r.-Spektren (breitband-entkoppelt) der freien 1,6-Anhydrohexofuranosen sowie der abgeleiteten Triacetate wurden bisher nicht veröffentlicht. Nachfolgend geben wir diese Daten. Da es

*Prof. Bengt Lindberg zum 70. Geburtstag gewidmet.

**1,6-Anhydrohexofuranosen, XIX. XVIII. Mitteilung siehe Zit. 1.

für eine N.m.r.-spektroskopische Untersuchung irrelevant ist, welches Enantiomer eines Diastereomeren zur Untersuchung kommt, können sich die nachfolgenden Erörterungen auf die Grundkonfiguration der entsprechenden Hexose beschränken, ohne daß eine Angabe der Zugehörigkeit zur D- oder L-Reihe notwendig ist. Sinnvoll ergänzt wird diese Mitteilung durch die kürzlich abgeschlossene Kristallstrukturanalyse aller acht Diastereomeren dieser Verbindungsklasse¹.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

¹H-N.m.r.-Spektren. — Das 2,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Grundgerüst der 1,6-Anhydrohexofuranosen ist relativ starr und würde vergleichsweise leicht nur ein Umklappen des 1,3-Dioxanringes der Anhydrobrücke von der Sessel- in die Wannenkonformation erlauben, was jedoch bisher nicht beobachtet wurde. Insofern kann erwartet werden, daß die in den ¹H-N.m.r.-Spektren der 2,3,5-Tri-O-acetyl-1,6-anhydrohexofuranosen gefundenen Kopplungskonstanten zwischen vicinalen H-Atomen auch in den freien Verbindungen in gleicher Größenordnung auftreten werden. Die ¹H-N.m.r.-Spektren der genannten Acetate mit α -galacto-^{2,3}, α -talo-³, β -manno-⁴, α -gulo-⁴, β -gluco-⁵, β -altro-⁵, β -allo-⁶ und α -ido-Konfiguration⁷ wurden veröffentlicht. Eine Aufstellung der in Abhängigkeit von der jeweiligen Konfiguration zu erwartenden Kopplungsbeträge konnte bereits vor Komplettierung der Synthese aller genannten Isomeren gegeben werden⁵. Diese Aufstellung muß zwischenzeitlich lediglich insofern korrigiert, bzw. ergänzt werden, als eine Kopplung $J_{2,3endo}$ um einen Betrag von ~ 3 Hz deutlich kleiner ist als die entsprechende Kopplung bei *exo*-Anordnung der betreffenden H-Atome.

Die Messung der ¹H-N.m.r.-Spektren der freien isomeren 1,6-Anhydrohexofuranosen in Deuteriumoxyd bei 270 bzw. 300 MHz bestätigt diese Annahme (vergl. Tab. I). Es werden bei diesen Meßfrequenzen in allen Fällen Spektren mit soweit getrennten Signalen erhalten, daß eine Interpretation nach 1. Ordnung ohne besondere Probleme möglich ist. Lediglich beim *gulo*-Isomeren fallen die Resonanzen für H-5, H-6_{endo}, und H-6_{exo} zusammen. Die in Tab. I angegebenen Kopplungskonstanten stehen in Einklang mit den Werten die in den entsprechenden Acetaten gefunden wurden. Die beschriebene umfassende Analyse der ¹H-N.m.r.-Spektren der freien 1,6-Anhydrohexofuranosen (vergl. Tab. I) sichert zudem über entsprechende 2D-Experimente die Interpretation der ¹³C-N.m.r.-Spektren der entsprechenden Substrate (s.u.).

¹³C-N.m.r.-Spektren. — Die breitbandentkoppelten ¹³C-N.m.r.-Spektren der 1,6-Anhydrohexofuranosen in D₂O wurden bei einer Meßfrequenz von 67.9 bzw. 75.5 MHz aufgenommen, wobei Aceton als interner Standard diente. Die Ergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt. Die Zuordnung der Signale bei niedrigstem Feld zum acetalischen Atom C-1 ist evident. Durch "Off-resonance"-Experimente wurde zudem die Lage der Signale für C-6 jeweils zweifelsfrei bestimmt. Im übrigen wurde unter Berücksichtigung bekannter Shift-Regeln für Furanosen⁸ eine Zuordnung der übrigen Signale getroffen, wie sie sich in Tab. II findet. Dieser

TABELLE I

¹H-N.M.R.-DATEN DER 1,6-ANHYDROHEXOFURANOSEN^a

Konfiguration	Chemische Verschiebungen						Meßfrequenz (MHz)
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6endo H-6exo	
<i>β</i> -manno	5.13d	4.19q	4.41q	4.26m	3.73m	4.29q	270
<i>α</i> -gulo	5.07d	4.09q	4.49q	4.32m	3.59s(b)	3.88s	300
<i>β</i> -allo	5.11s	4.40d	4.26d	4.17s(b)	3.71q	3.62s(b)	270
<i>α</i> -talo	5.09s	4.28d	4.33d	4.22d(b)	3.88m	3.87o	300
<i>β</i> -gluco	4.97s	4.33s	4.23d(b)	4.34q	3.71s(b)	4.11q	270
<i>α</i> -ido	4.89s	4.22d	4.30o	4.38o	3.86m	3.65t	270
<i>β</i> -altro	5.20d	4.13q	4.04d	4.00s	3.64m	3.97q	270
<i>α</i> -galacto	5.20d	4.12m	4.14d	4.08m	3.92m	3.44m	270
Kopplungskonstanten							
	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6endo}	J _{5,6exo}	Andere
<i>β</i> -manno	4.7	9.3	6.9	2.2	2.7	0.9	J _{4,6exo} 2.0
<i>α</i> -gulo	4.7	9.4	6.5	~2.1	^b	^b	J _{4,6exo} ~1.7
<i>β</i> -allo	0	6.2	0	~1.0	2.4	~1.0	J _{4,6exo} ~1.2
<i>α</i> -talo	0	6.3	0	~4.0	12.9	6.4	J _{4,6exo} ~1.7
<i>β</i> -gluco	0	2.0	7.0	~1.0	3.0	0	J _{4,6exo}
<i>α</i> -ido	0	2.1	6.4	3.6	10.0	6.0	J _{4,6exo} 1.5
<i>β</i> -altro	4.6	2.4	0	~1.0	2.6	~1.0	J _{4,6exo} ~1.5
<i>α</i> -galacto	4.1	2.4	0	4.2	11.0	6.6	J _{4,6exo} 1.5

^aIn D₂O (Interner Standard: Aceton δ 2.08 bzw. D₂O δ 4.65 gegenüber Me₄Si-Signal). ^bNicht bestimmbar.

TABELLE II

¹³C-N.M.R. DATEN DER 1,6-ANHYDROHEXOFURANosen^a

Konfiguration	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Meßfrequenz (MHz)
<i>β-manno</i>	97.61	68.12	65.45	79.66	64.06	66.44	75.47
<i>α-gulo</i>	97.09	68.00	67.05	75.81	64.43	65.58	75.47
<i>β-allo^b</i>	104.72	72.94	70.12	86.28	65.13	65.97	67.88
<i>α-talo^b</i>	103.60	73.31	68.39	85.38	61.77	64.91	75.47
<i>β-gluco^b</i>	104.20	79.66	78.13	80.45	63.94	66.50	75.47
<i>α-ido^b</i>	103.63	80.03	80.12	76.83	64.35	65.62	75.47
<i>β-altro</i>	99.29	80.40	76.60	85.71	65.48	66.03	67.88
<i>α-galacto^c</i>	98.14	80.36	74.86	84.75	62.06	64.93	67.88

^aIn Deuteriumoxyd (Interner Standard: Aceton δ 30.50 gegenüber Me₄Si-Signal). ^bZuordnung durch 2D-Korrelation mit Protonenspektrum zusätzlich abgesichert. ^cZuordnung durch das Spektrum der partiell deuterierten Verbindung zusätzlich gesichert^d.

TABELLE III

¹³C-N.M.R. DATEN DER 2,3,5-TRI-*O*-ACETYL-1,6-ANHYDROHEXOFURANosen^a

Konfiguration	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Meßfrequenz (MHz)
<i>β-manno</i>	95.76	68.21	66.33	74.93	66.33	63.60	15.08
<i>α-gulo</i>	95.65	68.56	67.11	73.19	64.89	62.42	75.47
<i>β-allo</i>	102.37	74.09	71.58	81.26	66.91	63.38	75.47
<i>α-talo</i>	101.73	74.42	70.47	80.29	63.27	62.33	15.08
<i>β-gluco^b</i>	101.35	79.21	76.44	76.16	66.00	63.66	75.47
<i>α-ido</i>	100.53	79.36	77.98	73.94	64.51	62.46	75.47
<i>β-altro</i>	97.15	78.42	76.21	80.20	67.05	63.40	75.47
<i>α-galacto</i>	96.41	78.32	75.35	78.93	63.43	62.03	67.88

^aIn (²H)Chloroform [Interner Standard: (²H)Chloroform: δ 77.00 gegenüber Me₄Si-Signal] ohne Signallagen der Acetylgruppen. Lediglich die Signallagen für C-1, C-5 und C-6 sind gesichert. Die übrigen Signale wurden im Sinne des konsistenten Datensatzes der Verschiebungen bei den freien Verbindungen analog zugeordnet. ^bZuordnung durch 2D-Korrelation mit Protonenspektrum zusätzlich abgesichert.

Datensatz ist in sich selbst konsistent, d.h. nach Parametrisierung können die chemischen Verschiebungen jedes einzelnen Isomeren in Abhängigkeit von der jeweiligen Stereochemie aus denjenigen eines beliebigen anderen Isomeren mit lediglich geringer Abweichung berechnet werden. Da verschiedene Parametersätze möglich sind, die das zugrundeliegende Modell auf unterschiedlichen Perfektions-ebenen zu verfeinern erlauben, verzichten wir auf deren Angabe.

Stattdessen sollen Experimente zur Absicherung der in Tab. II angegeben Werte angeführt werden. Zur Überprüfung der getroffenen Zuordnungen wurden an fünf Isomeren, nämlich denjenigen mit *β-manno*, *β-allo*-, *α-talo*-, *β-gluco*- und *α-ido*-Konfiguration 2D-N.m.r.-Experimente mit Korrelation zu den Protonen-

spektren (s.o.) durchgeführt. Die vorgeschlagenen Zuordnungen wurden in jedem Fall bestätigt*.

In den ^{13}C -N.m.r.-Spektren der 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydrohexofuranosen in (^2H)Chloroform (Tab. III) ist die Zuordnung der jeweiligen Resonanzen für C-1 zweifelsfrei und die (im Gegensatz zu den freien Verbindungen) deutlich abgesetzte Lage von C-6 wurde ebenfalls durch "Off-resonance"-Experimente bestätigt. Im übrigen wurden auch in diesem Fall die genannten Shift-Regeln⁸ zur Interpretation des übrigen Datensatzes herangezogen unter Berücksichtigung der bei den freien Verbindungen gewonnenen Erkenntnissen. Die Konsistenz der Daten wurde jedoch lediglich durch ein einziges 2D-Experiment am *gluco*-Isomeren überprüft und bestätigt*.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die untersuchten Substanzen wurden in ~10%-igen Lösungen in D_2O bzw. CDCl_3 bei einer Temperatur von $\sim 28^\circ$ auf N.m.r.-Geräten Bruker WP 80, WH 270 und AM 300 vermessen. Die freien 1,6-Anhydrohexofuranosen wurden vor Vermessung ausreichend mit D_2O zum Austausch der H-Atome der Hydroxylgruppen behandelt. Die Standardisierung der gemessenen chemischen Verschiebungen ist in Tab.I-III aufgeführt. Die ^1H , ^{13}C -2D-Korrelationsexperimente wurden mit Standard-Software des Bruker-Gerätes AM 300 vorgenommen.

DANKSAGUNG

Wir danken unseren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die sich in den zurückliegenden Jahren mit der Entwicklung der Chemie der 1,6-Anhydrohexofuranosen beschäftigt und das Material zusammengetragen haben, das uns die vorliegende Untersuchung ermöglichte.

LITERATUR

- 1 P. KÖLL, W. SAAK UND S. POHL, *Carbohydr. Res.*, 174 (1988) 9-22.
- 2 R. U. LEMIEUX UND R. NAGARAJAN, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 1270-1278.
- 3 S. J. ANGYAL UND K. DAWES, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2747-2760.
- 4 K. HEYNS, P. KÖLL UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 830-836.
- 5 K. HEYNS, W.-D. SOLDAT UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2063-2070.
- 6 K. HEYNS UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2228-2232.
- 7 P. KÖLL, H.-G. JOHN UND J. SCHULZ, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1982) 613-625.
- 8 R. G. S. RITCHIE, N. CYR, B. KORSCH, H. J. KOCH UND A. S. PERLIN, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1424-1433.
- 9 S. J. ANGYAL, J. D. STEVENS UND L. ODIER, *Carbohydr. Res.*, 169 (1987) 151-157.

*Anmerkung bei der Korrektur (9.5.88): Inzwischen wurden alle Zuordnungen, sowohl an den freien 1,6-Anhydrohexofuranosen als auch an deren Acetaten, durch XHCORR-2D-Experimente bestätigt.