

Johannes Christian Jochims und Gisela Taigel

## Stereospezifische Fernkopplungen über fünf $\sigma$ -Bindungen in $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ -Fragmenten



Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Eingegangen am 15. April 1969)

*cis*-2-Methyl-1-oxa-5-oxo-substituierte Cyclopentane zeigen im Gegensatz zu den *trans*-Verbindungen  $^5J$ -Kopplungen von 0.35–0.40 Hz zwischen den Methylprotonen und dem Proton an C-5. Beispiele sind die Isopropylidenzucker **1–18**, die 1,3-Dioxolane **20** und **21**, das Orthoacetat **22** und die Furanosen **23–25**. Die analogen Sechsringverbindungen **26–28** zeigen keine entsprechende  $^5J$ -Kopplung. Die Kopplung scheint vor allem vom Abstand der Sauerstoff-Funktion an C-5 zur 2-Methylgruppe abzuhängen. Die  $^5J$ -Kopplung ist positiv. Auch die  $^4J$ -Kopplung von 0.7 Hz zwischen den geminalen Methylgruppen der Acetonacetale **1–18** und **32** ist positiv. Alle Spektren zeigen bei 80° bessere Auflösung als bei 23°. Anwendungen zur Bestimmung der anomeren Konfiguration von Furanosen und zur Konfigurationsanalyse von Zuckern wie **33** und **34** werden besprochen.

### Stereospecific Long Range Couplings over Five $\sigma$ -Bonds in $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$ -Fragments



In contrast to the *trans*-compounds, *cis*-2-methyl-1-oxa-5-oxosubstituted cyclopentanes show  $^5J$ -couplings of 0.35–0.40 Hz between the methyl protons and the proton at C-5. Examples are the isopropylidene sugars **1–18**, the 1,3-dioxolanes **20** and **21**, the orthoacetate **22**, and the furanoses **23–25**. The analogous six-ring compounds **26–28** do not show a corresponding  $^5J$ -coupling. The coupling seems to depend first of all on the distance between the oxygen function at C-5 and the 2-methyl group. The  $^5J$ -coupling as well as the  $^4J$ -coupling of 0.7 Hz between the gem. methyl groups in the acetone acetals **1–18** and **32** is positive. All spectra show a better resolution at 80° than at 23°. Applications for the determination of the anomeric configuration of furanoses and for the analysis of the structure of sugars such as **33** and **34** are described.

Magnetische Fernkopplungen von Protonen, die durch fünf  $\sigma$ -Bindungen voneinander getrennt sind, sind unseres Wissens zuerst von Lemieux und Stevens<sup>1)</sup> beobachtet und seither von mehreren Autoren beschrieben worden, z. B. 1. c.2–11), jedoch scheinen solche  $^5J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen zur Lösung stereochemischer Fragen bisher kaum verwendet worden zu sein.

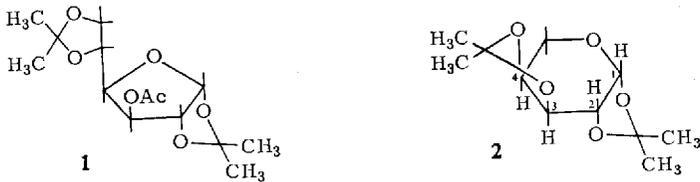
<sup>1)</sup> R. U. Lemieux und J. D. Stevens, Canad. J. Chem. **43**, 2059 (1965).

<sup>2)</sup> E. J. Boros, K. J. Coskran, R. W. King und J. G. Verkade, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1140 (1966).

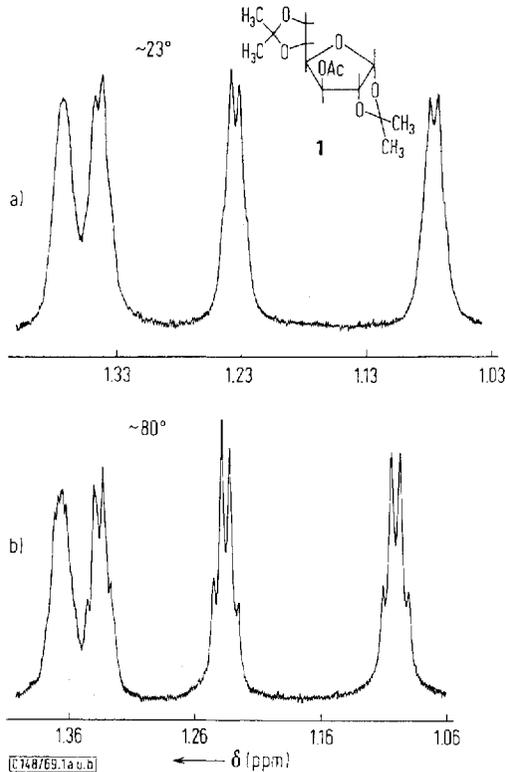
<sup>3)</sup> K. C. Ramey und J. Messick, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4423.

<sup>4)</sup> K. Tori und M. Ohtsuru, Chem. Commun. **1966**, 886.

<sup>5)</sup> J. Delmau und J. Duplau, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 559.



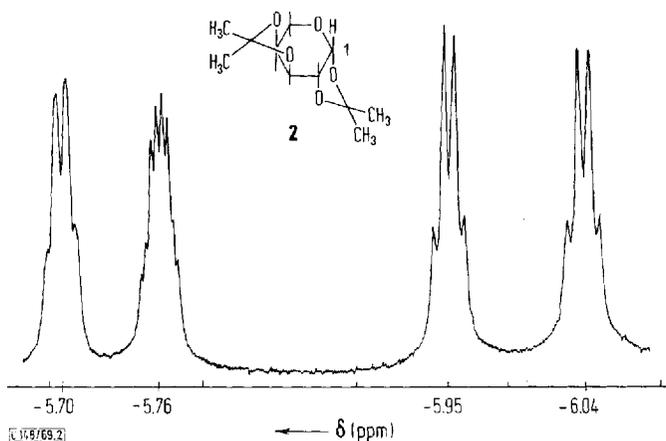
Bei starker Dehnung der Protonenresonanzen der Methylgruppen einer Lösung von 3-O-Acetyl-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose (1) in Benzol- $d_6$  (siehe Abbild. 1a) erscheinen drei der Methylgruppen als schlecht aufgelöste Quartetts



Abbild. 1. 100-MHz-Protonenresonanz der Isopropyliden-Methylgruppen von 1 in  $C_6D_6$ , stabilisiert auf Benzol mit Tetramethylsilan als innerem Standard bei  $\sim 23^\circ$  (a) und bei  $\sim 80^\circ$  (b)

- 6) J. C. Jochims, G. Taigel und W. Meyer zu Reckendorf, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3227.
- 7) N. V. Riggs und S. M. Verma, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3767.
- 8) C. B. Barlow, E. O. Bishop, P. R. Carey und R. D. Guthrie, Carbohydrate Res. 9, 99 (1969).
- 9) K. G. R. Pachler und P. L. Wessels, J. South African chem. Inst. 19, 49 (1966).
- 10) L. D. Hall und J. F. Manville, Carbohydrate Res. 8, 295 (1968).
- 11) N. de Wolf, P. W. Henniger und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 86, 1227 (1967).

und eine Methylgruppe als breites, nicht aufgelöstes Multiplett. Bei  $80^\circ$  ist die Auflösung ganz erheblich verbessert, wie Abbild. 1b zeigt. Drei Methylgruppen erscheinen nun als recht scharfe Quartetts und für das Signal bei tiefstem Feld wird eine Oktettstruktur erkennbar. Besonders schön spalten die Methylgruppen der 1.2;3.4-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -L-arabinopyranose (**2**) in Benzol bei  $80^\circ$  auf (Abbild. 2).



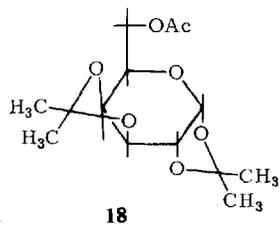
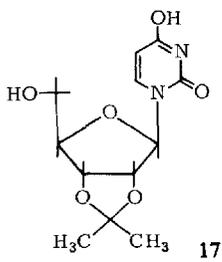
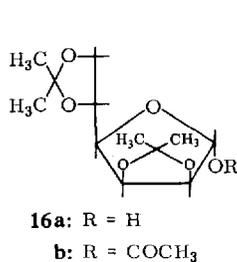
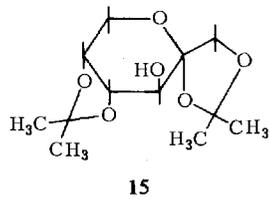
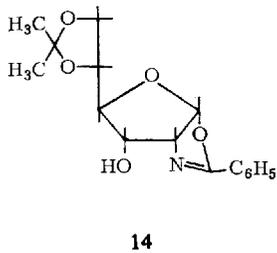
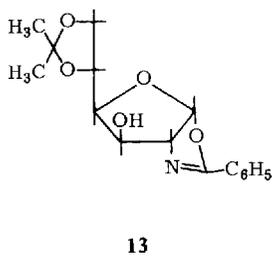
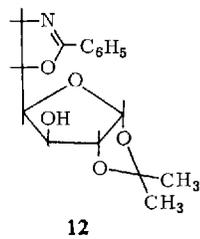
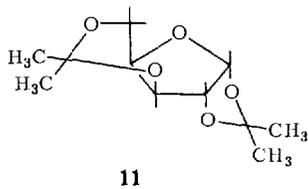
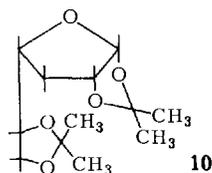
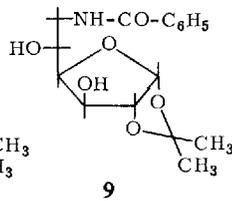
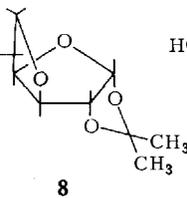
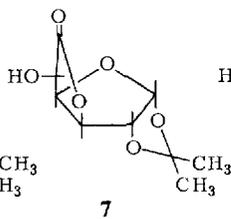
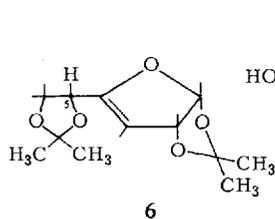
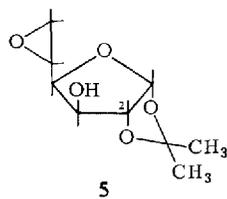
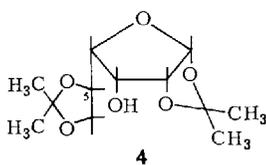
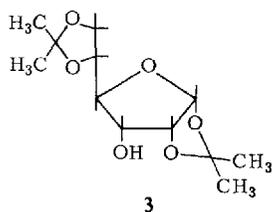
Abbild. 2. 100-MHz-Protonenresonanz der Isopropyliden-Methylgruppen von **2** in  $C_6D_6$ , mit Benzol als innerem Standard bei  $\sim 80^\circ$

Strahlt man in diesem Spektrum zur Spinentkopplung die Frequenz des Oktetts bei  $-5.760$  ppm<sup>12)</sup> ein, so fällt einmal das Quartett bei  $-6.038$  ppm zu einem Singulett zusammen und gleichzeitig vereinfacht sich das durch zahlreiche Kopplungen komplizierte Signal des anomeren Protons 1-H. Strahlt man andererseits die Frequenz des Signals von 1-H ein, so wird aus dem Oktett bei  $-5.760$  ppm ein Quartett mit  $0.70$  Hz Linienabstand. Beim Einstrahlen der Frequenz des Quartetts bei  $-5.697$  ppm schließlich fällt das Quartett bei  $-5.950$  ppm zu einem Singulett zusammen. Diese Versuche zeigen, daß die Methylgruppen jedes Isopropylidenrestes mit  $0.70$  Hz miteinander gekoppelt sind. Eine Methylgruppe der 1.2-Isopropylidengruppe von **2** ist jedoch außerdem mit  $0.35$  Hz an das anomere Proton 1-H gekoppelt.

Genau das gleiche Verhalten zeigen die Verbindungen **3** bis **12**.

Stets findet man bei etwa  $80^\circ$  gut aufgelöste  $^4J$ -Fernkopplungen von  $0.65$ – $0.70$  Hz der Isopropyliden-Methylgruppen untereinander, und stets koppelt genau eine, und zwar die bei tieferem Feld erscheinende Methylgruppe des 1.2-Isopropylidenrestes mit dem anomeren Proton 1-H mit  $0.35$  Hz (vgl. Tab.). Nicht 1.2-ständige Isopropylidengruppen (Verbindungen **1**–**4**, **6**, **10**, **11**, **13**–**18**) zeigen also keine auflösbaren  $^5J$ -Kopplungen, bewirken jedoch Linienverbreiterungen von etwa  $0.1$  Hz und weniger (Tab.).

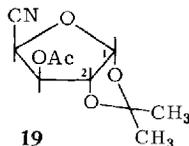
<sup>12)</sup> Gerechnet zu hohem Feld von Benzol als innerem Standard.



Während Kopplungen geminaler Methylgruppen von etwa 0.6 Hz im System  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$  schon häufig beschrieben worden sind, z. B. l. c.<sup>13-15</sup>, scheint die



<sup>5</sup>J-Kopplung einer Methylgruppe zu 1-H erst einmal erwähnt worden zu sein. *Pachler et al.*<sup>9)</sup> beschreiben im Molekül **19** nicht aufgelöste Fernkopplungen einer Methylgruppe zu 1-H und 2-H, machen jedoch keine Angabe über Größe, Vorzeichen oder sterische Zuordnung dieser Kopplung.



Im folgenden sollen diese stereospezifischen <sup>5</sup>J-Kopplungen näher charakterisiert werden.

### 1) Temperaturabhängigkeit der Spektren

Die Verbesserung der Auflösung durch Erwärmen der benzolischen Lösung aller untersuchten Substanzen erfolgt von Verbindung zu Verbindung und für jede Methylgruppe verschieden stark. So ist z. B. in Verbindung **9** die nicht an 1-H ferngekoppelte Methylresonanz bei 1.22 ppm (Tab.) bei 23° breiter als die zusätzlich gekoppelte Methylresonanz bei 1.43 ppm, während bei 85° die Verhältnisse gerade umgekehrt sind. Wegen des Siedepunktes von Benzol sind wir über 85° gewöhnlich nicht hinausgegangen, obwohl die optimale Auflösung bei dieser Temperatur noch nicht erreicht ist. Ein charakteristisches Bild der Methylgruppen bei 85° zeigt Abbild. 1b, ein optimales Bild Abbild. 2. In Dimethylsulfoxid, rein oder in Gemischen mit  $\text{CDCl}_3$  oder Benzol, ist die Auflösung bei 80° merklich schlechter als in reinem Benzol, ebenso in konzentrierten Lösungen und in nicht entgasten Proben.

Die Ursache der Temperaturabhängigkeit der Spektren ist uns nicht klar. Pseudorotation des 1,3-Dioxolanringes<sup>16)</sup> erscheint unwahrscheinlich, da sich z. B. die Kopplung  ${}^3J_{1,2} = 3.7$  Hz in **1** zwischen 23 und 80° nicht meßbar ändert. Abkühlung einer Lösung von **2** oder **20** in Aceton- $d_6$  oder Methanol- $d_4$  bis auf  $-60^\circ$  bewirkt nur eine zunehmende Verschlechterung der Auflösung. Wir glauben daher nicht an ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zweier Konformationen. Auch behinderte Rotation der geminalen Methylgruppen ist unwahrscheinlich, da Verbindung **20** mit nur einer Methylgruppe die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Auflösungsverbesserung mit wachsender Temperatur kann jedoch ein Relaxationseffekt sein (abnehmende Viskosität mit wachsender Temperatur!).

### 2) Konfiguration der <sup>5</sup>J-gekoppelten Methylgruppe

Bei der mit 0.35 Hz an das anomere Proton gekoppelten Methylgruppe der Verbindungen **1-12** und **18** handelt es sich um die *endo*-ständige, *trans* zum anomeren Proton 1-H stehende Methylgruppe des 1,2-Isopropylidenrestes. Diese Zuordnung läßt sich mit dem Kern-Overhauser-Effekt (N.O.E.)<sup>17,18)</sup> beweisen. Strahlt man z. B. bei Verbindung **2** die Signalfrequenz der Methylgruppe bei 1.10 ppm (Tabelle)

<sup>13)</sup> C. Pascual und W. Simon, *Helv. chim. Acta* **50**, 94 (1967).

<sup>14)</sup> W. J. Mijs, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **86**, 220 (1967).

<sup>15)</sup> L. Schuster und P. Schuster, *Tetrahedron [London]* **25**, 199 (1969).

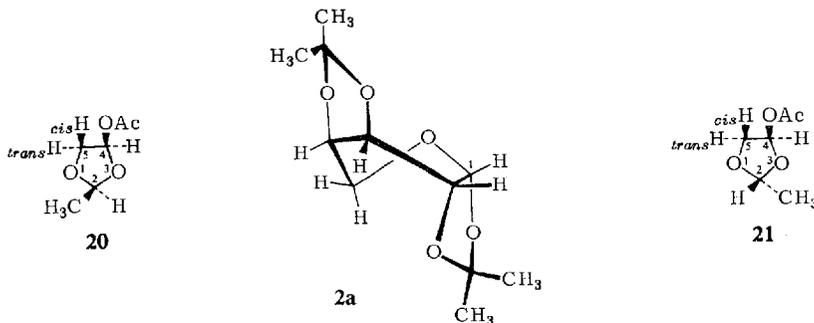
<sup>16)</sup> J. R. Durig und D. W. Wertz, *J. chem. Physics* **49**, 675 (1968).

<sup>17)</sup> R. Kaiser, *J. chem. Physics* **42**, 1838 (1965).

<sup>18)</sup> F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5250 (1965).

ein, also der Methylgruppe des 1.2-Isopropylidenrestes, die nicht mit 1-H koppelt, so nimmt das Integral für das Signal von 2-H relativ zu den Integralen von 1-H, 3-H und 4-H um  $15 \pm 5\%$  zu. Diese Methylgruppe muß also einen geringen räumlichen Abstand von 2-H haben. Einstrahlen des Signals der mit 1-H koppelnden Methylgruppe bei 1.40 ppm ändert die Integrale der Signale 1-H, 2-H, 3-H und 4-H innerhalb der Fehlergrenze nicht. Nach Betrachtungen am Modell unter Berücksichtigung der schon bekannten<sup>19)</sup> Konformation des Pyranoserings von **2** kommt nur die *exo*-Methylgruppe in die Nähe von 2-H. Die mit 1-H koppelnde Methylgruppe muß also *endo* stehen. Ganz analog wird bei Einstrahlen der Methylfrequenz bei 1.20 ppm (Tab.) das Signal von 3-H relativ zu den Signalen 1-H, 2-H und 4-H um  $10 \pm 5\%$  intensiver, während Einstrahlen der Signalfrequenz der zugehörigen Methylgruppe bei 1.50 ppm keinen gesicherten Effekt auf die Intensität der Ringprotonen hat. Die Methylgruppe bei 1.50 ppm steht also *endo* und die Methylgruppe bei 1.20 ppm *exo* am 3.4-*O*-Isopropylidenrest. Verbindung **2** hat demnach eine Schrägboot-Konformation (**2a**) (skew conformation)<sup>19)</sup> mit vom Pyranosering abgewendeten *endo*-Methylgruppen.

Entsprechende N.O.E.-Effekte zeigen die *exo*-Methylgruppen von **5** auf 2-H und *exo*-Methylgruppen der 5.6-Isopropylidenreste von **4** und **6** auf 5-H. Kein N.O.E.-Effekt konnte dagegen beim Einstrahlen der Signalfrequenz der *C*-Methylgruppen der Verbindungen **20** und **21** beobachtet werden.



Bei den Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** erscheinen die Resonanzen der *endo*-Methylgruppen stets bei tieferem Feld als die der *exo*-Methylgruppen. Auch die Signale der *endo*-Methylgruppen der nicht 1.2-ständigen Isopropylidenreste zeigen infolge geringer, nicht aufgelöster <sup>5</sup>J-Kopplungen deutlich breitere Linien als die der *exo*-Methylgruppen (siehe unten). Die in der Tabelle angegebenen Zuordnungen der Methylgruppen der übrigen Verbindungen beruhen auf der Annahme analoger relativer chemischer Verschiebungen und Linienbreiten.

Bei den stereoisomeren 1.3-Dioxolanen **20** und **21** erscheint in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten<sup>20, 21, 22)</sup> das Proton 2-H der *cis*-Verbindung (**20**) bei höherem Feld als das der *trans*-Verbindung (**21**).

<sup>19)</sup> C. Cone und L. Hough, Carbohydrate Res. **1**, 1 (1965).

<sup>20)</sup> N. Baggett, J. M. Duxbury, A. B. Foster und J. M. Webber, J. chem. Soc. [London] **C** **1966**, 208.

<sup>21)</sup> D. Gagnaire und J. B. Robert, Bull. Soc. chim. France **1965**, 3646.

<sup>22)</sup> P. A. J. Gorin und T. Ishikawa, Canad. J. Chem. **44**, 1787 (1966).

Lage (ppm, Tetramethylsilan innerer Standard) und Kopplungen (Hz) der C-Methylgruppen der Verbindungen 1–18, 20–28 und 34

1	3- <i>O</i> -Acetyl-1,2;5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose <sup>a)</sup>			} <sup>b)</sup> 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.37 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.08 = 0.70	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.37 $\cup$ 1-H	: 5.71 = 0.35	
	5,6 <i>endo</i> <sup>d)</sup>	: 1.34 $\cup$ 5,6 <i>exo</i>	: 1.23 = 0.68	
	5,6 <i>endo</i>	: 1.34 $\cup$ 5-H	: $\sim$ 4.2 $\approx$ 0.1	
2	1,2;3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\beta$ -L-arabinopyranose <sup>a)</sup>			} 80°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.40 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.10 = 0.70	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.40 $\cup$ 1-H	: 5.22 = 0.35	
	1,2 <i>exo</i>	: 1.10 $\cup$ 2-H	: 4.18 $\sim$ 0.1	
	3,4 <i>endo</i>	: 1.50 $\cup$ 3,4 <i>exo</i>	: 1.20 = 0.68	
	3,4 <i>endo</i>	: 1.50 $\cup$ 4-H	: 3.88 $\sim$ 0.1	
3	1,2;5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose <sup>e)</sup>			} 75°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.55 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.26 $\sim$ 0.7	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.55 $\cup$ 1-H	: 5.68 $\sim$ 0.35	
	5,6 <i>endo</i> <sup>d)</sup>	: 1.49 $\cup$ 5,6 <i>exo</i>	: 1.36 = 0.70	
4	1,2;5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-gulofuranose <sup>a)</sup>			} 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.46 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.20 = 0.69	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.46 $\cup$ 1-H	: 5.36 = 0.35	
	5,6 <i>endo</i>	: 1.48 $\cup$ 5,6 <i>exo</i>	: 1.34 = 0.65	
5	5,6-Anhydro-1,2- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose <sup>e)</sup>			} 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.41 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.22 = 0.65	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.41 $\cup$ 1-H	: 6.03 = 0.35	
6	3-Desoxy-1,2;5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\Delta^3$ - $\alpha$ -D-glucufuranose <sup>a)</sup>			} 80°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.49 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.38 = 0.70	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.49 $\cup$ 1-H	: 5.78 = 0.3–0.4	
	5,6 <i>endo</i>	: 1.42 $\cup$ 5,6 <i>exo</i>	: 1.27 = 0.68	
	5,6 <i>endo</i>	: 1.42 $\cup$ 5-H	: 4.38 $\sim$ 0.1	
7	1,2- <i>O</i> -Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranurono- $\gamma$ -lacton <sup>e)</sup>			} 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.41 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.20 = 0.70	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.41 $\cup$ 1-H	: 5.92 = 0.3–0.4	
8	3,6-Anhydro-1,2- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose <sup>a)</sup>			} 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.39 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.16 = 0.70	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.39 $\cup$ 1-H	: 5.70 = 0.35	
9	6-Benzamino-6-desoxy-1,2- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose <sup>e)</sup>			} 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.43 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.22 = 0.7	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.43 $\cup$ 1-H	: 6.08 = 0.3–0.4	
10	3-Desoxy-1,2;5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktofuranose <sup>a)</sup>			} 80°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.54 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.20 = 0.7	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.54 $\cup$ 1-H	: 5.51 = 0.3–0.4	
	5,6 <i>endo</i> <sup>d)</sup>	: 1.39 $\cup$ 5,6 <i>exo</i>	: 1.31 = 0.65	
11	1,2;3,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-xylofuranose <sup>a)</sup>			} 85°
	1,2 <i>endo</i>	: 1.43 $\cup$ 1,2 <i>exo</i>	: 1.11 = 0.7	
	1,2 <i>endo</i>	: 1.43 $\cup$ 1-H	: 5.95 = 0.3–0.4	
	3,5 <i>endo</i> <sup>d)</sup>	: 1.37 $\cup$ 3,5 <i>exo</i>	: 1.13 = 0.65	
12	1',2'- <i>O</i> -Isopropyliden-2-phenyl- $\beta$ -L-idofuranol[6',5': 4,5]- $\Delta^2$ -oxazolin <sup>e)</sup>			} 90°
	1',2' <i>endo</i>	: 1.39 $\cup$ 1',2' <i>exo</i>	: 1.21 $\sim$ 0.6–0.7	
	1',2' <i>endo</i>	: 1.39 $\cup$ 1'-H	: 6.16 = 0.3–0.4	
13	5',6'- <i>O</i> -Isopropyliden-2-phenyl- $\alpha$ -D-glucufuranol[2',1': 4,5]- $\Delta^2$ -oxazolin <sup>e)</sup>			(85°)
	5',6' <i>endo</i> <sup>d)</sup>	: 1.33 $\cup$ 5',6' <i>exo</i>	: 1.31 = 0.6–0.7	
14	5',6'- <i>O</i> -Isopropyliden-2-phenyl- $\alpha$ -D-allofuranol[2',1': 4,5]- $\Delta^2$ -oxazolin <sup>e)</sup>			(85°)
	5',6' <i>endo</i> <sup>d)</sup>	: 1.47 $\cup$ 5',6' <i>exo</i>	: 1.34 = 0.7	
15	1,2;4,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-fructopyranose <sup>f)</sup>			} 85°
	$\sim$ 1.52 $\cup$		1.30 = 0.7	
	1.52 $\cup$ (?)		1.52	
16a	2,3;5,6-Di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose <sup>a)</sup>			} 80°
	1.50 $\cup$		1.34 = 0.6–0.7	
	1.38 $\cup$		1.09 = 0.6–0.7	
	1.50 $\cup$ 3-H und/		$\sim$ 4.5 = $\sim$ 0.1	
	und 1.38	oder 5-H		

16b	1- <i>O</i> -Acetyl-2,3;5,6-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose <sup>a)</sup>			
	2,3 <i>endo</i> <sup>d)</sup> : 1.33 $\cup$ 2,3 <i>exo</i> :	1.08 = 0.70	} 85°	
	5,6 <i>endo</i> <sup>d)</sup> : 1.41 $\cup$ 5,6 <i>exo</i> :	1.27 = 0.70		
	2,3 <i>endo</i> : 1.33 $\cup$ 2-H u./o,3-H :	$\sim$ 4.40 $\sim$ 0.1		
	5,6 <i>endo</i> : 1.41 $\cup$ 5-H :	$\sim$ 4.40 $\sim$ 0.1		
17	2',3'- <i>O</i> -Isopropyliden-uridin <sup>e)</sup>			
	2,3 <i>endo</i> <sup>d)</sup> : 1.53 $\cup$ 2,3 <i>exo</i> :	1.29 $\sim$ 0.7	} 80°	
	2,3 <i>endo</i> : 1.53 $\cup$ 3-H :	4.98 $\sim$ 0.1		
18	6- <i>O</i> -Acetyl-1,2;3,4-di- <i>O</i> -isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktopyranose <sup>a)</sup>			
	1,2 <i>endo</i> : 1.44 $\cup$ 1,2 <i>exo</i> :	1.10 = 0.70	} 85°	
	3,4 <i>endo</i> <sup>d)</sup> : 1.41 $\cup$ 3,4 <i>exo</i> :	1.17 = 0.70		
	1,2 <i>endo</i> : 1.44 $\cup$ 1-H :	5.48 = 0.35		
	3,4 <i>endo</i> <sup>d)</sup> : 1.41 $\cup$ 4-H :	3.98 $\sim$ 0.1		
20	<i>cis</i> -4-Acetoxy-2-methyl-1,3-dioxolan <sup>g)</sup>			
	<i>cis</i> -2 : 1.34 $\cup$ 4-H :	6.18 = +0.40 $\pm$ 0.02	} 75°	
	<i>cis</i> -2 : 1.34 $\cup$ 5-H <i>cis</i> :	5.04 = +0.08 $\pm$ 0.03		
	<i>cis</i> -2 : 1.34 $\cup$ 5-H <i>trans</i> :	3.56 $\sim$ 0		
21	<i>trans</i> -4-Acetoxy-2-methyl-1,3-dioxolan <sup>g)</sup>			
	<i>trans</i> -2 : 1.26 $\cup$ 4-H :	6.27 = +0.13 $\pm$ 0.05	} 75°	
	<i>trans</i> -2 : 1.26 $\cup$ 5-H <i>cis</i> :	3.97 = +0.01 $\pm$ 0.01		
	<i>trans</i> -2 : 1.26 $\cup$ 5-H <i>trans</i> :	3.62 = +0.10 $\pm$ 0.02		
22	3,4-Di- <i>O</i> -acetyl-1,2- <i>O</i> -[1-methoxy- $\alpha$ -thyliden]- $\beta$ -L-rhamnopyranose <sup>a)</sup>			
	1,2 <i>endo</i> : 1.78 $\cup$ 1-H :	4.95 = 0.35	} 80°	
	6-CH <sub>3</sub> : 1.13 $\cup$ 1-H :	4.95 $\sim$ 0		
23	1,2,3-Tri- <i>O</i> -acetyl-5-desoxy- $\beta$ -D-xylofuranose <sup>a)</sup>			
	5-CH <sub>3</sub> : 1.16 $\cup$ 1-H :	6.37 = 0.35	} 85°	
	5-CH <sub>3</sub> : 1.16 $\cup$ 3-H :	5.23 = 0.1-0.2		
24	1,2,3-Tri- <i>O</i> -acetyl-5-desoxy- $\alpha$ -D-xylofuranose <sup>a)</sup>			
	5-CH <sub>3</sub> : 1.06 $\cup$ 1-H :	6.64 $\sim$ 0.1 oder weniger	} 80°	
	5-CH <sub>3</sub> : 1.06 $\cup$ 3-H :	5.47 $\sim$ 0.3		
25	Methyl-2,3-di- <i>O</i> -acetyl-5-desoxy- $\alpha$ -L-arabinofuranosid <sup>a)</sup>			
	5-CH <sub>3</sub> : 1.34 $\cup$ 1-H :	5.34 $\sim$ 0.1 oder weniger	} 80°	
	5-CH <sub>3</sub> : 1.34 $\cup$ 3-H :	4.87 $\sim$ 0.1		
26	Methyl-2-desoxy-3,4-di- <i>O</i> -methyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosid <sup>a)</sup>			
	6-CH <sub>3</sub> : 1.32 $\cup$ 1-H :	4.05 $\sim$ 0 (80°)		
27	1,2,3,4-Tetra- <i>O</i> -acetyl- $\beta$ -L-rhamnopyranose <sup>a)</sup>			
	6-CH <sub>3</sub> : 1.20 $\cup$ 1-H :	5.88 $\sim$ 0 (85°)		
28	1,2,3,4-Tetra- <i>O</i> -acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranose <sup>a)</sup>			
	6-CH <sub>3</sub> : 1.20 $\cup$ 1-H :	6.25 = 0.1-0.2 (85°)		
34	1,2;3,4-Di- <i>O</i> - $\alpha$ -thyliden-6- <i>O</i> - <i>p</i> -toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-galaktopyranose <sup>a)</sup>			
	a: 1,2 <i>endo</i> : 1.22 $\cup$ 1-H :	5.1-5.4 = $\sim$ 0.3 (75°)		
	3,4 <i>endo</i> : 1.15			
	b: 1,2 <i>endo</i> : 1.21 $\cup$ 1-H :	5.1-5.4 = $\sim$ 0.3 (75°)		
	3,4 <i>exo</i> : 0.95			
	c: 1,2 <i>exo</i> : 1.07; 3,4 <i>endo</i> :	1.13		
	d: 1,2 <i>exo</i> : $\sim$ 1.07; 3,4 <i>exo</i> :	$\sim$ 0.95 <sup>h)</sup>		

a) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit Benzol als Locksignal und einer Spur Tetramethylsilan als innerem Standard.

b) Chemische Verschiebungen bei  $\sim$ 23°. Die Kopplungen wurden bei den hinter der Klammer stehenden Temperaturen bestimmt. „ $\cup$ “ bedeutet „gekoppelt“, „=“ bedeutet „Größe der Kopplung“, „1,2 *endo*“ bedeutet „*endo*-Methylgruppe des 1,2-Isopropylidenrestes“ usw.

c) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (3:1:1) + Spur Tetramethylsilan als innerem Standard.

d) Zuordnung nicht gesichert, sondern aus Analogiegründen angenommen.

e) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (2:1:1) + Spur Tetramethylsilan als innerem Standard.

f) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> + Benzol als Locksignal + Spur TMS als innerem Standard + Tropfen DMSO-d<sub>6</sub>.

g) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/TMS (4:1). Chemische Verschiebungen bei  $\sim$ 75° abgelesen.

h) Zuordnung nicht gesichert, da Banden weitgehend überdeckt.

### 3) Weitere <sup>5</sup>J-Kopplungen

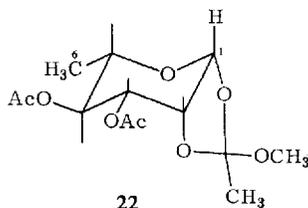
Während nur die *endo*-Methylgruppen der 1,2-Isopropylidenreste der Verbindungen 1–12 und 18 eine auflösbare <sup>5</sup>J-Fernkopplung von stets 0,35 Hz zum *trans*-ständigen anomeren Proton 1-H zeigen, findet man weitere nicht aufgelöste <sup>5</sup>J-Fernkopplungen von etwa 0,1 Hz auch bei anderen Methylgruppen. Strahlt man zur Entkopplung

z.B. die Signalfrequenz der *exo*-Methylgruppe des 1.2-Isopropylidenrestes von **2** bei 1.10 ppm ein, so verschärft sich das Signal von 2-H. Merklicher sind die Linien des Quartetts bei 1.50 ppm der *endo*-Methylgruppe des 3.4-Substituenten durch eine nicht aufgelöste Fernkopplung zum 4-H verbreitert. Weitere derartige durch Spinkopplung gesicherte  $^5J$ -Fernkopplungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die *endo*-Methylgruppen scheinen in jedem Fall stärker gekoppelt zu sein als die *exo*-Methylgruppen.

#### 4) Strukturelle Voraussetzungen für die $^5J$ -Kopplungen

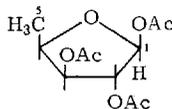
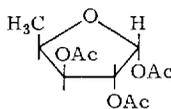
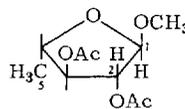
1.2-Isopropyliden-furanosen (**1**, **3–12**) und 1.2-Isopropyliden-pyranosen (**2**, **18**) zeigen gleichgroße  $^5J$ -Kopplungen von 0.35 Hz der *endo*-Methylgruppe zum *trans*-ständigen Proton 1-H.

Im L-Rhamnose-orthoacetat **22** ist eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch  $\text{OCH}_3$  ersetzt, die nach der Genese<sup>23, 24</sup>) *exo* stehen sollte. Übereinstimmend damit ist das NMR-Signal der *endo*-Methylgruppe (1.78 ppm) in ein Dublett mit 0.35 Hz Linienabstand aufgespalten, welches beim Einstrahlen der Signalfrequenz von 1-H zum Singulett wird.



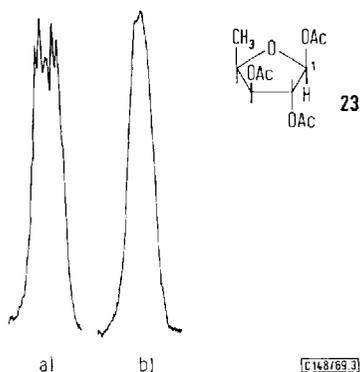
In den 1.3-Dioxolanen **20** und **21** ist der ankondensierte Zuckerring völlig weggefallen, eine Methylgruppe an C-2 ist durch H ersetzt und der *O*-Alkylrest an C-4 durch *O*-Acetyl. Die Methylgruppe an C-2 des *cis*-1.3-Dioxolans (**20**) zeigt die etwas größer gewordene, auflösbare  $^5J$ -Kopplung von 0.40 Hz zum *trans*-ständigen 4-H, während die Methylsignale der *trans*-Verbindung (**21**) etwas verbreiterte Singulett sind (Tab.).

Man kann nun das System noch weiter abändern, indem man den Sauerstoff in 1-Position der 2-methyl-4-oxy-substituierten 1.3-Dioxolane z. B. durch Kohlenstoff ersetzt wie in der 5-Desoxy-xylose **23**. Die NMR-Resonanz von 1-H dieser Verbindung bei  $\sim 23$  und  $\sim 85^\circ$  zeigt Abbild. 3. In diesem Beispiel ist die 1-H, 2-H-Kopplung sehr temperaturabhängig. Die  $^5J$ -Kopplung zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe 5 beträgt unverändert 0.35 Hz. Erwartungsgemäß zeigen die anomere Verbindung (**24**) und das 5-Desoxy-arabinofuranosid **25** keine auflösbare Fernkopplung, da hier  $\text{CH}_3$ -5 und 1-H *cis*-ständig sind.

**23****24****25**

<sup>23</sup>) E. Fischer, M. Bergmann und A. Rabe, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2362 (1920).

<sup>24</sup>) H. S. Isbell und H. L. Frush, J. Res. nat. Bur. Standards **43**, 161 (1949).



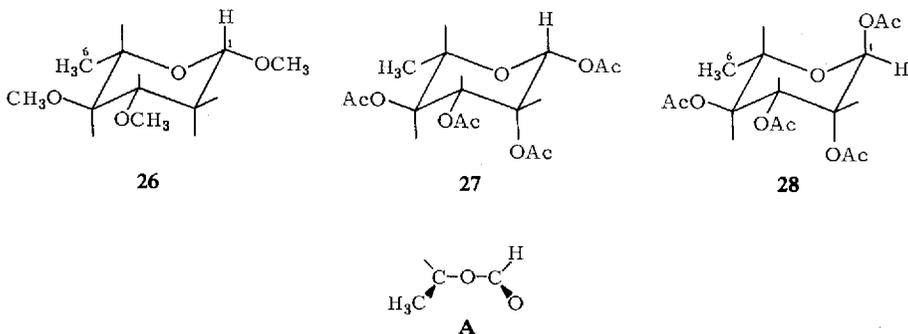
Abbild. 3. 100-MHz-Signal des anomeren Protons 1-H der Verbindung **23** in Benzol- $d_6$  bei  $\sim 23^\circ$  (b) und  $\sim 85^\circ$  (a)

Ersetzt man jedoch den Sauerstoff in 3-Position des *cis*-2-methyl-4-oxy-substituierten 1,3-Dioxolansystems durch ein C-Atom, so ist eine auflösbare Fernkopplung zwischen 2-CH<sub>3</sub> und 4-H nicht mehr zu beobachten. So koppelt z. B. in Verbindung **25** trotz *trans*-Stellung CH<sub>3</sub>-5 nicht sichtbar mit 2-H.

Obligatorisch für die Fernkopplung ist auch die zweifache Sauerstoff-Funktion an C-4 des 1,3-Dioxolansystems. Das zeigen die nicht 1,2-ständigen Isopropylidengruppen der Verbindungen **1–4**, **6**, **11**, **13–18** und besonders klar die Dioxolane **20** und **21**, bei denen keine auflösbaren Kopplungen zu den Protonen an C-5 beobachtet wurden.

Bemerkenswerterweise verschwindet die auflösbare  $^5J$ -Kopplung schließlich auch völlig, wenn das Fünfringsystem durch einen Sechsring ersetzt wird. Obwohl z. B. CH<sub>3</sub>-6 und 1-H in **22**, **26** und **27** *trans* zueinander stehen und auch sonst alle bisher als essentiell für die  $^5J$ -Kopplung erkannten Merkmale vorhanden sind, können wir keine Kopplung zwischen CH<sub>3</sub>-6 und 1-H feststellen.

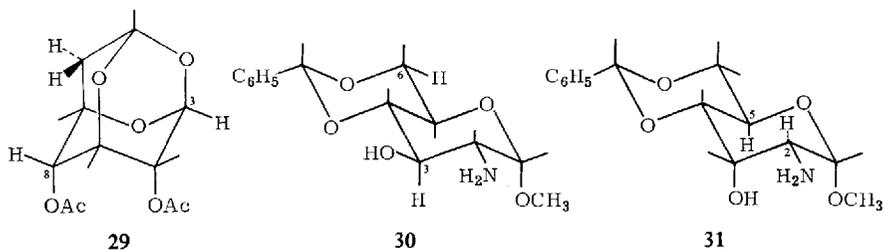
Verbindung **28** zeigt eine geringe, nicht aufgelöste Kopplung von CH<sub>3</sub>-6 und 1-H (Tab.).



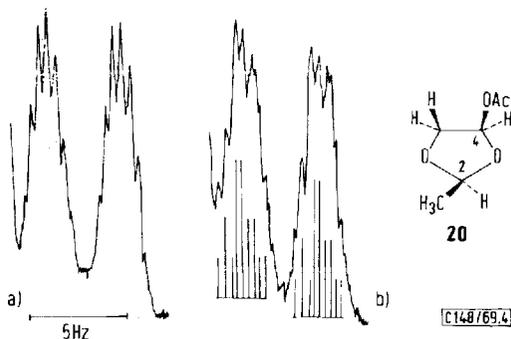
Nach diesen Versuchen ist also für die beschriebene  $^5J$ -Fernkopplung von 0,35 Hz die Anordnung A mit *trans*-ständigem CH<sub>3</sub> und H hinreichend, wobei die mittleren C-Atome und der mittlere Sauerstoff einem Fünfring angehören müssen.

5) Vorzeichen der  ${}^5J_{\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}}$  und der  ${}^4J_{\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}$ -Kopplung

Vorzichen von  ${}^5J_{\text{H},\text{H}}$ -Kopplungen in  $\sigma$ -Systemen sind kaum bestimmt worden. Im Adamantanderivat **29** fanden wir<sup>6)</sup> eine positive Kopplung von 3-H und 8-H. Barlow et al.<sup>8)</sup> beschrieben eine negative Kopplung von  $-0.22$  Hz zwischen 3-H und dem äquatorialen 6-H der Verbindung **30** und eine positive Kopplung von  $+0.26$  Hz zwischen 2-H und 5-H der Verbindung **31**.



Die hier behandelte  ${}^5J$ -Kopplung ist positiv, wie durch selektive Spinentkopplung<sup>25, 26)</sup> an Verbindung **20** gezeigt werden konnte (Abbild. 4), und zwar relativ zur als positiv angenommenen Kopplung  ${}^3J_{2,2-\text{CH}_3} = +4.94$  Hz oder zur ebenfalls als positiv angenommenen Kopplung  ${}^3J_{4,5 \text{ cis}} = +0.90$  Hz. Die Vorzeichenbestimmung wird möglich, weil 2-H sowohl mit 4-H wie mit 5-H<sub>cis</sub> geringfügig gekoppelt ist<sup>27)</sup>.



Abbild. 4. a) 100-MHz-Signal von 4-H der Verbindung **20** bei  $\sim 75^\circ$  in Benzol ohne und b) unter selektiver Bestrahlung der bei tieferem Feld liegenden großen Linie des Quartetts von 2-H. Darunter das berechnete Spektrum für  ${}^5J_{2-\text{CH}_3,4} > 0$

Nach der gleichen Technik erweisen sich auch die sehr geringen Kopplungen  ${}^5J_{2-\text{CH}_3,4}$  und  ${}^5J_{2-\text{CH}_3,5 \text{ trans}}$  der Verbindung **21** als positiv (Tab.).

Das Vorzeichen der oft beschriebenen  ${}^4J$ -Kopplung von etwa 0.7 Hz in Systemen  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  scheint bisher nicht bestimmt worden zu sein. Nachdem Dreeskamp<sup>28)</sup> für die entsprechende Kopplung von 0.56 Hz im Aceton ein positives Vorzeichen

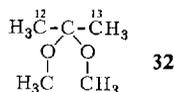
25) R. Freeman und D. H. Whiffen, Proc. physic. Soc. **B** 79, 794 (1962).

26) W. A. Anderson und R. Freeman, J. chem. Physics **37**, 85 (1962).

27) Eine vollständige Analyse der Spektren von **20** und **21** wird gesondert veröffentlicht.

28) H. Dreeskamp, Z. physik. Chem., Neue Folge **59**, 321 (1968).

fand, war nach experimentell begründeten Überlegungen<sup>29)</sup> über den Einfluß der Elektronegativität auch in Acetonacetalen die  $^4J$ -Kopplung positiv zu erwarten. Das konnten wir durch heteronukleares „tickling“ der Verbindung **32** nach der von *Dreeskamp*<sup>28)</sup> beschriebenen Methode bestätigen. Relativ zur als positiv angenommenen  $^3J_{^{13}\text{C}, ^{12}\text{CH}}$ -Kopplung von +3.4 Hz beträgt  $^4J_{^{12}\text{CH}, ^{13}\text{CH}} = +0.68$  Hz.



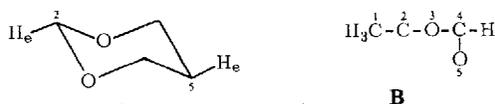
## 6) Zum Mechanismus

Die bisher beobachteten  $^5J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen über 5  $\sigma$ -Bindungen hinweg lassen sich kaum einheitlich nach einem planaren „extended W“-Mechanismus beschreiben (z. B. I. c.<sup>7)</sup>). Es wurden  $^5J$ -Kopplungen zwischen koaxialen<sup>2)</sup> und nicht-koaxialen Protonen (z. B. **29**) beschrieben. Die gekoppelten Protonen können mit den sie verbindenden Atomen koplanar in Form eines verlängerten W<sup>7)</sup>, in einer anderen Geometrie<sup>2)</sup> oder auch nicht-koplanar (z. B. **29**) angeordnet sein. Bei den hier beschriebenen Verbindungen ist nur eine sehr grobe Annäherung an eine ebene verlängerte W-Geometrie zwischen einem Methylproton und dem Acetalproton möglich. Diese Geometrie wäre in **26** und **27** in Übereinstimmung mit der fehlenden Kopplung in diesen Molekülen zwar noch schlechter, in **28** jedoch sehr viel besser verwirklicht. Dennoch zeigt **28** nur eine geringe Fernkopplung.

Nach unseren Ergebnissen hängt die Fernkopplung entscheidend von der Anwesenheit und Orientierung der Sauerstoffatome ab. In den 2-methyl-4-oxy-substituierten 1.3-Dioxolanen ist für die Fernkopplung nur der Sauerstoff 1 entbehrlich. Die 2-Methylgruppe und der Sauerstoff an C-4 müssen *cis* zueinander stehen. In **20** und **21** haben die 2-Methylgruppe und 4-H sehr ähnliche Abstände voneinander<sup>27)</sup> (etwa 4.3 Å. Diese und die folgenden Abstände wurden an Dreiding-Modellen abgelesen.) Der Abstand der 2-Methylgruppe vom 4-Sauerstoff beträgt jedoch etwa 3.5 Å bei **20** und 4.5 Å bei **21**. Der auffälligste Unterschied beim Übergang von *cis*-substituierten Fünfringen der Art **20** oder **23** zu den entsprechenden Sechsringen wie **26** und **27** ist der erheblich größere Abstand von etwa 4.8 Å zwischen der Methylgruppe (CH<sub>3</sub>-6) und der *cis*-ständigen Sauerstoff-Funktion (1-O).

Beträchtliche und mit den hier beschriebenen verwandte Fernkopplungen zeigen 2e-H und 5e-H in 1.3-Dioxanen<sup>3,5)</sup>.

Für die  $^5J$ -Kopplung in Fragmenten **B**



ist also außer der Geometrie der koppelnden Protonen und der sie verbindenden Atome und der Elektronegativität der als unentbehrlich erkannten Sauerstoffatome 3 und 5 vor allem die Orientierung und der Abstand der Methylgruppe 1 und der Sauerstoff-Funktion 5 entscheidend, obwohl O-5 außerhalb des  $\sigma$ -Systems liegt,

<sup>29)</sup> D. J. Sardella, Chem. Commun. 1968, 1613.

„über das die Kopplung verläuft“. Mit abnehmendem Abstand C-1, O-5 nimmt die Kopplung zu. Wir nehmen an, daß die beiden mehr oder weniger parallelen freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome 3 und 5 für die Übertragung der Spininformation maßgeblich sind.

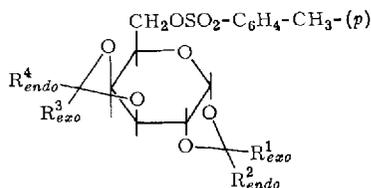
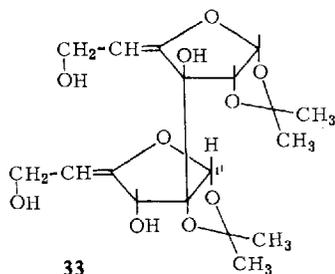
### 7) Anwendungen

Über die  $^4J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3}$ -Kopplungen in den Isopropylidenzuckern (z.B. **1**) lassen sich die zur gleichen Isopropylidengruppe gehörenden Methylsignale und über die  $^5J_{\text{CH}_3, 1}$ -Kopplungen die einzelnen Isopropylidengruppen zuordnen. Die *endo*- und *exo*-Methylgruppe der Isopropylidenreste in 1.2-Stellung des Zuckers können unterschieden werden. So konnte z.B. bei der Strukturaufklärung der Verbindung **33** ein „Singulett“ bei 6.06 ppm aufgrund einer Fernkopplung von 0.35 Hz zu einer Isopropyliden-Methylgruppe dem Proton 1'-H zugeordnet werden<sup>30</sup>.

Die Konfiguration von Orthoacetaten der Art **22** und allgemeiner von 2-methyl-4-oxy-substituierten 1.3-Dioxolanen kann eindeutig festgelegt werden.

Die Beobachtungen an den Zuckern **23** – **25** eröffnen eine Möglichkeit zur Bestimmung der anomeren Konfiguration von Furanosen, da eine Fernkopplung auch dann noch zu beobachten ist, wenn  $\text{CH}_3-5$  durch  $\text{CH}_2\text{OR}$  ersetzt wird. Hierüber soll gesondert berichtet werden.

Zum Abschluß sei die Konfigurationsanalyse der isomeren 1.2;3.4-Di-*O*-äthyliden-6-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galaktopyranosen **34**<sup>31</sup>) gegeben. Aus D-Galaktose, Acetaldehyd und HCl-Gas erhielten wir nach Tosylierung eine kristallisationsfreudige Substanz vom



	$R^1_{exo}$	$R^2_{endo}$	$R^3_{exo}$	$R^4_{endo}$
<b>34a</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H *

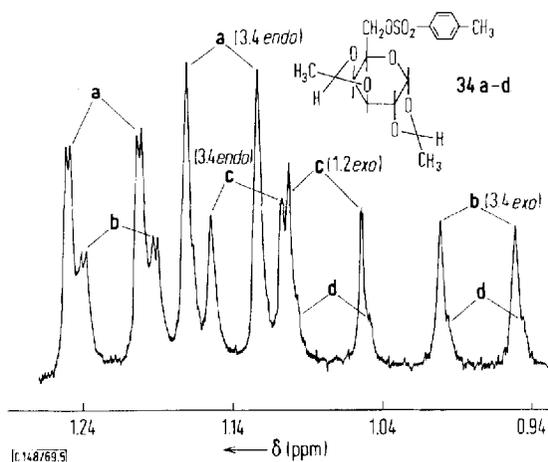
\* Zuordnung nicht gesichert, da die Signale von anderen Absorptionen überdeckt sind.

Schmp. 120–121° und  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-65^\circ$  (vgl. aber l. c.<sup>31</sup>), die sich dünn- und säulenchromatographisch und beim Umkristallisieren einheitlich verhielt. Das Protonenresonanzspektrum (Tab.) zeigt jedoch das Vorliegen von wenigstens drei, wahrscheinlich allen vier Galaktopyranosen **34**. Abbild. 5 zeigt die Resonanzen der aliphatischen Methylgruppen: Die Hauptsubstanz **a** und die Nebensubstanz **b** zeigen je eine mit etwa 0.3 Hz an 1-H ferngekoppelte Methylgruppe. Verbindungen

<sup>30</sup>) W. Meyer zu Reckendorf et al., in Vorbereitung.

<sup>31</sup>) J. G. Buchanan und K. J. Miller, Chem. and Ind. 1958, 625.

a und b haben also eine *endo*-ständige Methylgruppe am 1.2-Äthylidenrest. Da weitere Fernkopplungen nicht zu beobachten sind, haben c und d *exo*-ständige 1.2-Äthylidengruppen. Die Methinprotonen in 2-Stellung der 1.3-Dioxolanringe erscheinen als zwei komplexe Signalhaufen bei etwa 4.4–4.7 und 5.0–5.4 ppm.



Abbild. 5. 100-MHz-Spektrum der aliphatischen Methylprotonen von **34** in Benzol- $d_6$  bei 75°. Zuordnungen gemäß Formeln **34**

Da *exo*-ständige Methinprotonen (*cis* zu den Protonen des Zuckerringes) bei höherem Feld erscheinen als *endo*-Methinprotonen<sup>20, 21, 22</sup>, läßt sich die im Spektrum angegebene Zuordnung der übrigen Methylgruppen leicht treffen. Das Mengenverhältnis der vier Verbindungen beträgt etwa **a** : **b** : **c** : **d** = 6 : 3 : 3 : 1.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Th. Wieland für die Förderung dieser Arbeit. Herr Doz. Dr. W. Meyer zu Reckendorf und Frau A. Seeliger überließen uns freundlicherweise die meisten der hier vermessenen Verbindungen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Spektren wurden bei 100 MHz mit einem HA-100-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Zur Spinentkopplung dienten zwei Meßsender der Firma Wandel und Goltermann, Reutlingen. Zum  $^{13}\text{C}$ -tickling-Experiment verwendeten wir die Anordnung HD-60 der Firma NMR-Specialties, New-Kensington, Pa. 15068 USA.

Alle Proben wurden durch wiederholtes Einfrieren und Pumpen entgast und unter Quecksilbervakuum abgeschmolzen.

Die Verbindungen **3–5**, **7–9**, **12–14** und **33** verdanken wir Herrn Doz. Dr. W. Meyer zu Reckendorf, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster.

Die Verbindungen **1**, **2**, **11**, **15**, **16a**, **17**, **18** und **32** stammen aus Beständen des Instituts und wurden durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt.

Die Verbindungen **6**<sup>32</sup>, **10**<sup>32</sup>, ein Gemisch der Verbindungen **20** und **21**<sup>33</sup>, das Orthoacetat **22**<sup>23</sup> und ein Gemisch der Acetate **27** und **28**<sup>23</sup> wurden nach bekannten Methoden hergestellt.

<sup>32</sup>) H. Zinner, G. Wulf und R. Heinatz, Chem. Ber. **97**, 3536 (1964).

<sup>33</sup>) E. Späth und L. Raschik, Mh. Chem. **76**, 75 (1946).

Verbindung **16b** erhielten wir durch Acetylierung von **16a** mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* nach üblicher Aufarbeitung als farblosen Sirup, der nach dem Protonenresonanzspektrum die reine  $\alpha$ -Form darstellt.

Verbindungen **23** und **24** erhielten wir analog aus *5-Desoxy-D-xylose*<sup>34)</sup>. Nach Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Benzin (40°)/Äther (7 : 3) gewannen wir von Verunreinigungen befreite sirupöse Fraktionen, die neben **23** wenig **24** bzw. neben **24** wenig **23** enthielten.

Verbindung **25** entstand als einheitlicher Sirup bei Acetylierung von *Methyl-5-desoxy- $\alpha$ -L-arabinofuranosid*<sup>35)</sup> mit *Acetanhydrid* in *Pyridin*.

*Methyl-3,4-di-O-methyl- $\beta$ -L-canarosid* (**26**): *L-Canarose*<sup>36)</sup> wird nach *Kuhn*<sup>37)</sup> methyliert. Das dabei entstehende Gemisch der anomeren permethylierten *2-Desoxy-L-rhamnopyranoside* kristallisiert beim Destillieren (Sdp.<sub>12</sub> 88–90°). Aus Pentan kristallisiert die reine  $\beta$ -Form (**26**) mit Schmp. 36° und  $[\alpha]_D^{20}$ : +70.4° ( $c = 1.2$ , CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (190.2) Ber. C 56.82 H 9.54 Gef. C 56.47 H 9.40

*1,2;3,4-Di-O-äthyliden-6-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-galaktopyranose* (**34**): In eine Suspension von 25 g *D-Galaktose* in 60 g frisch dest. *Acetaldehyd* wird 5 Min. lang trockenes *HCl*-Gas eingeleitet. Nach 24stdg. Rühren bei 22° hat sich die Galaktose weitgehend gelöst. Es wird mit Wasser verdünnt, mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert und 5 mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die getrocknete Benzollösung wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in *Pyridin* aufgenommen und mit *p-Toluolsulfochlorid* wie üblich tosyliert. Der resultierende Sirup, nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch mehrerer Substanzen, wird an einer Kieselgelsäule aufgetrennt. Dabei wird zuerst mit Benzol/Benzin (60–90°) entwickelt, dann mit Benzol und schließlich mit CHCl<sub>3</sub>. Wir erhalten so 3.3 g eines kristallinen Produktes, welches nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch der reinen Verbindungen **34** ist. Umkristallisation aus Benzol/Benzin oder Äthanol sowie Versuche zur weiteren Auftrennung an Kieselgel (Säule und Dünnschichtplatte) änderten die Zusammensetzung nicht. Schmp. 120–121°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –65.0° ( $c = 0.9$ , CHCl<sub>3</sub>) (Lit.<sup>31)</sup>: Schmp. 131–132°;  $[\alpha]_D^{24}$ : –71° ( $c = 2$ , CHCl<sub>3</sub>)).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S (387.4) Ber. C 52.70 H 5.98 Gef. C 53.16 H 5.73

<sup>34)</sup> B. Green und H. Rembold, Chem. Ber. **99**, 2162 (1966).

<sup>35)</sup> H. Zinner, K. Wessely und H. Kristen, Chem. Ber. **92**, 1618 (1959).

<sup>36)</sup> B. Iselin und T. Reichstein, Helv. chim. Acta **27**, 1146 (1944).

<sup>37)</sup> R. Kuhn, H. Trischmann und I. Löw, Angew. Chem. **67**, 32 (1955).