

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXII¹⁾

Umlagerungsreaktionen bei Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure auf 1,6-Anhydro- β -D-allopyranose-, 1,6-Anhydro- β -D-altropyranose- und 1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose-triacetate

Philippe L. Durette und Hans Paulsen *

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 23. Oktober 1973

Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allopyranose (**5**) reagiert bei Einwirkung von Trifluormethansulfonsäure (TFMS) schnell in erster Phase überwiegend zum *allo*-Ion **8**. In zweiter Phase wird **8** in erheblichen Anteilen in das ringkontrahierte 1,6-Anhydroallofuranose-Ion **9** umgewandelt. Die Ringkontraktion verläuft mit Retention. Ein Mechanismus der Ringkontraktion wird diskutiert. Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-altropyranose (**23**) und Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-mannopyranose (**40**) liefern mit TFMS ein gleichartiges Reaktionsgemisch, in dem das *altro*-Ion **25** und *manno*-Ion **26** in einem Gleichgewichtsverhältnis von etwa 3:1 vorliegen. Die Stereochemie der Ringöffnungsreaktionen bei der Hydrolyse der Acetoxonium-Ionen wird mit Hilfe spezifisch deuterio-acetylierter 1,6-Anhydrohexopyranose-Derivate untersucht.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXII¹⁾

Rearrangement Reactions of 1,6-Anhydro- β -D-allopyranose, 1,6-Anhydro- β -D-altropyranose, and 1,6-Anhydro- β -D-mannopyranose Triacetates by the Action of Trifluoromethanesulfonic Acid

In the presence of trifluoromethanesulfonic acid (TFMS), tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allopyranose (**5**) reacts rapidly in the first stage preferably to the *allo*-ion **8**. In the second stage **8** is converted in considerable amounts to the ring-contracted 1,6-anhydroallofuranose ion **9**. The ring contraction takes place with retention of configuration. A mechanism for the ring contraction is discussed. Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-altropyranose (**23**) and tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-mannopyranose (**40**) afford with TFMS similar reaction mixtures in which the *altro*-ion **25** and *manno*-ion **26** are present in an equilibrium ratio of 3:1. The stereochemistry of the hydrolytic ring-opening reactions of the acetoxonium-ions is investigated with the help of specifically deuterio-acetylated 1,6-anhydrohexopyranose derivatives.

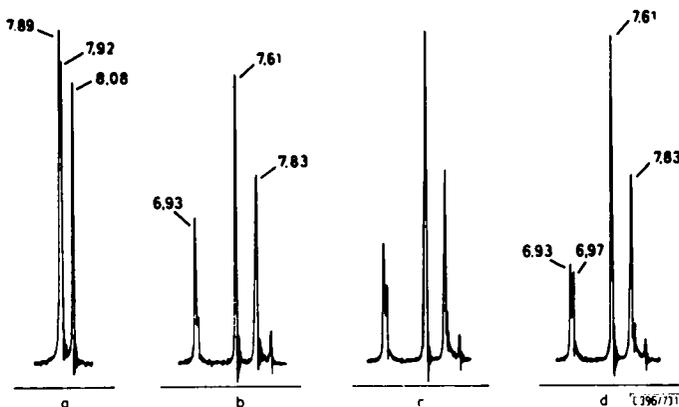
In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ haben wir Umlagerungs- und Ringkontraktionsreaktionen untersucht, die bei Einwirkung von TFMS auf 1,6-Anhydrohexopyranose-triacetate der *galacto*- und *gulo*-Reihe eintreten. Es ist von Interesse, diese Umwandlungen bei veränderter Stereochemie bei weiteren isomeren 1,6-An-

¹⁾ XXI. Mitteil.: Ph. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. 107, 937 (1974), vorstehend.

hydrohexopyranose-Verbindungen zu verfolgen. Insbesondere erschien die 1,6-Anhydro- β -D-allopyranose interessant, da nach den bisherigen Überlegungen¹⁾ bei dieser Verbindung weitere Ringkontraktionsreaktionen zu erwarten sind.

Reaktion von Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allopyranose mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS)

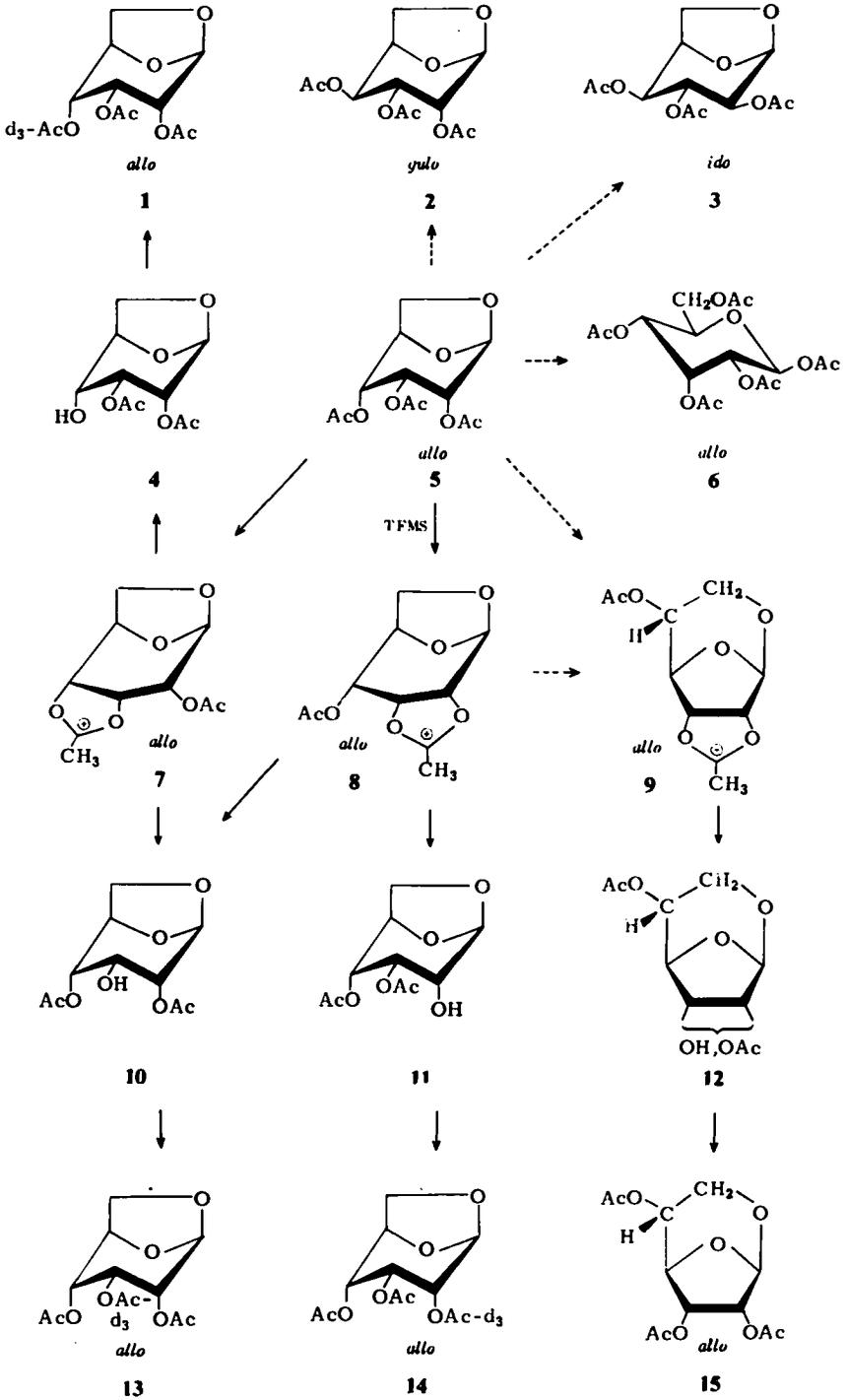
Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allopyranose (**5**) wurde in absol. Nitromethan mit zwei Moläquiv. Trifluormethansulfonsäure (TFMS) umgesetzt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Die drei Acetylmethyl-Signale von **5** nehmen schnell an Intensität ab. Es erscheint ein Acetoxonium-Signal bei τ 6.93, das Signal der abgespaltenen protonierten Essigsäure bei τ 7.61 und das Rest-Acetylmethyl-Signal des Ions bei τ 7.83. Nach der Integration der Signale ist nach 60 min das *allo*-Triacetat **5** zu 90% in Acetoxonium-Ionen übergeführt. Läßt man die Reaktionslösung länger stehen, so erscheint ein zweites Acetoxonium-Signal bei τ 6.97, das nach 48 h das in der Anfangsphase beobachtete Signal an Intensität übertrifft. Offenbar unterliegen die primär gebildeten Acetoxonium-Ionen bei längerer Reaktionszeit einer weiteren Umwandlung. In der Endphase ist noch ein drittes, sehr schwaches Acetoxonium-Signal bei τ 6.99 zu beobachten. Aus der Abbildung ist der Verlauf dieser Reaktionslösungen gut erkennbar.



Ausschnitte aus den NMR-Spektren (nur Acetyl- und Acetoxonium-Methylsignale) von Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allopyranose (**5**) und der Reaktionslösung von **5** mit TFMS. (τ -Werte in CD_3NO_2 , innerer Standard TMS.)

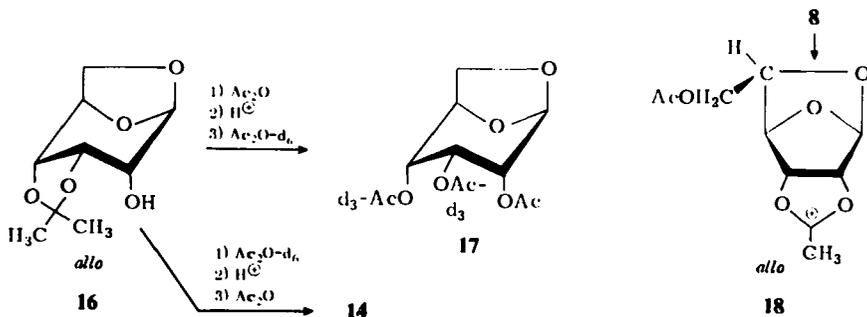
- Spektrum von **5**: Drei OAc-Signale, Signal bei τ 8.08 entspricht 3-OAc.
- Reaktion von **5** mit TFMS nach 1 h: Signal τ 6.93 Acetoxonium-Methylsignal von **8**; Signal τ 7.83 Acetyl-Methylsignal von **8**; Signal τ 7.61 protonierte Essigsäure.
- Reaktion von **5** mit TFMS nach 24 h: Aufspaltung des Acetoxonium-Methylsignals τ 6.93 zeigt die Umlagerung von **8** zu **9** an.
- Reaktion von **5** mit TFMS nach 47 h: Acetoxonium-Methylsignale τ 6.93 für **8**, τ 6.97 für **9**; Acetyl-Methylsignal für **8** und **9** τ 7.83; Signal 7.61 protonierte Essigsäure

Die Reaktionslösungen wurden mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert und der mit Dichlormethan extrahierbare Anteil auf einer Kieselgelsäule aufgetrennt. Bei der Kurzzeitreaktion (15 min) findet man im wesentlichen die *allo*-Diacetate **4** + **10** + **11**, die durch Hydrolyse aus den offenbar sehr schnell gebildeten Ionen **7** und **8**



entstehen. Ein größerer Ansatz wurde von einer Langzeitreaktion (24 h) aufgetrennt und analysiert. Die Hauptfraktion (57%) bestand aus einem Gemisch der *allo*-Diacetate **4** + **10** + **11** mit den kontrahierten *allo*-Diacetaten **12**.

Um die Allopyranose-diacetate NMR-spektroskopisch charakterisieren zu können, war es notwendig, spezifisch deuterio-acetylierte Derivate von **5** herzustellen, die eine eindeutige Zuordnung der drei Acetylmethyl-Signale von **5** erlaubten. Hierzu wurde die Isopropyliden-Verbindung **16**²⁾ einmal erst mit [D₆]Acetanhydrid umgesetzt, sauer hydrolysiert und normal nachacetyliert, was die an ¹C-2 markierte Verbindung **14** ergibt. Zum anderen wurde **16** erst normal acetyliert, sauer hydrolysiert und dann mit [D₆]Acetanhydrid nachacetyliert, wobei die an C-3 und C-4 markierte Verbindung **17** erhalten wird. Der Vergleich der NMR-Spektren von **5** mit denen von **14** und **17** ergibt, wenn man berücksichtigt, daß äquatoriale Acetoxygruppen in nicht-aromatischen Lösungsmitteln bei höherem Feld absorbieren³⁾, die folgende Zuordnung: 2-OAc τ 7.847, 3-OAc 8.014 und 4-OAc 7.827 (CDCl₃).



Aus der Hauptfraktion der Diacetate, die aus dem TFMS-Reaktionsansatz von **5** abgetrennt worden war, kristallisierte ein Diacetat unmittelbar aus. Dieses wurde mit [D₆]Acetanhydrid nachacetyliert und ein Triacetat erhalten, dessen NMR-Spektrum bis auf das Fehlen des 3-OAc-Signals bei τ 8.014 mit dem NMR-Spektrum des Triacetats **5** übereinstimmte. Demnach liegt das deuterierte Produkt **13** vor, und das isolierte kristalline Diacetat besitzt die Struktur **10** mit freier 3-OH-Gruppe⁴⁾. Ein zweites Diacetat ließ sich durch nochmalige Chromatographie der Hauptfraktion rein gewinnen. Die Nachacetylierung dieser Substanz mit [D₆]Acetanhydrid ergab ein Produkt, das mit der Vergleichssubstanz **14** (Fehlen des 2-OAc-Signals τ 7.847) identisch war, woraus sich für das Diacetat die Struktur **11** mit freier 2-OH-Gruppe ergibt. Das dritte noch mögliche Allopyranose-diacetat **4** mit freier 4-OH-Gruppe, das durch Hydrolyse des *allo*-Ions **7** entstehen sollte, lag in der Hydrolysenlösung in geringer Menge vor, sodaß es nicht sicher als Triacetat **1** identifiziert werden konnte.

Aus diesen Befunden läßt sich der folgende Reaktionsablauf ableiten: Durch TFMS-Einwirkung entsteht sehr schnell in einer *cis*-Reaktion aus dem *allo*-Triacetat **5** überwiegend das *allo*-Ion **8**. Die *cis*-Reaktion zum *allo*-Ion **7** verläuft aus nicht erkennbaren Gründen offenbar langsamer, so daß die Anteile an **7** geringer sind.

²⁾ K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **106**, 611 (1973).

³⁾ R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1005 (1957); **80**, 6098 (1958).

Wird die gesamte Hauptfraktion der Diacetate **4** + **10** + **11** + **12** acetyliert, so erhält man ein Gemisch aus Pyranose-triacetat **5** mit Furanose-triacetat **15**. Beide Komponenten lassen sich NMR-spektroskopisch mit Hilfe von Vergleichssubstanzen einwandfrei nebeneinander identifizieren. Nach Integration der Signale beträgt das Verhältnis von **5**:**15** etwa 2,3:1. Dies zeigt, daß der Anteil an Kontraktionsprodukten mit nahezu einem Drittel der Reaktionsprodukte bemerkenswert hoch liegt.

Um die Kontraktionsprodukte, insbesondere **15**, rein zu gewinnen, wurde ein anderer Weg unter Benutzung des Trennverfahrens von *Heyns* und *Köll*⁵⁾ beschritten. Ein Reaktionsansatz vom *allo*-Triacetat **5** (70 h) wurde hydrolysiert und das Gemisch, das bevorzugt die Diacetate **10**, **11** und **12** enthält, mit Natriummethylat entacetyliert und dann direkt mit Aceton bei Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure umgesetzt. Hierbei entsteht aus der 1,6-Anhydro- β -D-allopyranose ein Gemisch der 3,4-Isopropyliden-Verbindung **16** mit der entsprechenden 2,3-Isopropyliden-Verbindung und aus der 1,6-Anhydro- β -D-allofuranose die nur mögliche 2,3-Isopropyliden-Verbindung. Bei Hydrolyse dieses Gemisches mit 90proz. Essigsäure wird die Isopropylidengruppe nur bei den Pyranose-, nicht aber den Furanose-Derivaten abgespalten. Die intakt gebliebene 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-allofuranose⁵⁾ konnte dann direkt in kristalliner Form isoliert werden. Nach anschließender Abspaltung der Isopropylidengruppe mit \approx H₂SO₄ und Reacetylierung ergab sich reine Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allofuranose (**15**)⁵⁾. Diese Reaktionsfolge beweist, daß die Ringkontraktionsreaktion unter Retention der Konfiguration abläuft. Sie eröffnet ferner einen neuen präparativen Weg zu dieser Substanzklasse.

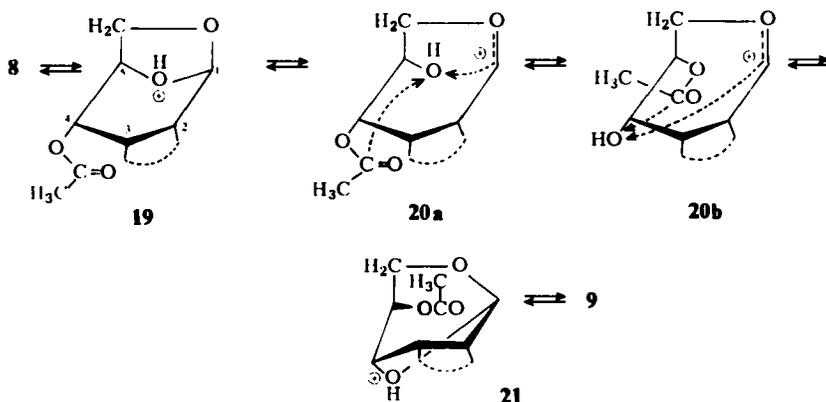
Eine Ringkontraktion mit Retention erfordert, wie in der vorherigen Mitteilung eingehend diskutiert wurde¹⁾, eine ringgeöffnete Zwischenstufe. Die hier untersuchte Reaktion der *allo*-Verbindung gibt, da sie gut NMR-spektroskopisch zu verfolgen ist, zusätzliche Informationen darüber, welches die Ausgangsstufe der Ringkontraktion sein könnte. Der Befund, daß in der ersten Phase der Reaktion schnell und nahezu vollständig das *allo*-Ion **8** (Acetoxonium-Methyl τ 6.93; Acetyl-Methyl τ 7.83) entsteht, in der zweiten Phase die Signale dieses Ions wieder zurückgehen und die Signale des kontrahierten *allo*-Ions **9** (Acetoxonium-Methyl τ 6.97) herauswachsen (s. Abbild.), spricht dafür, daß das *allo*-Ion **8** die Vorstufe der Kontraktionsreaktion ist. Dies würde für die in der *galacto*-Reihe beobachtete Kontraktion bedeuten, daß vermutlich auch dort ein 2,3-Talopyranose-Acetoxonium-Ion das Ausgangsprodukt der Kontraktion zum 2,3-Talofuranose-Acetoxonium-Ion darstellt. Eine reversible Umwandlung von Pyranose- und Furanose-Acetoxonium-Ionen wäre auch besser verständlich, da das Verhältnis zwischen kontrahiertem und unkontrahiertem Ion dann durch die Stabilität der einzelnen Ionen determiniert würde.

Im Fall der *allo*-Kontraktion kann, vergleichbar mit der *talo*-Kontraktion¹⁾, der folgende Mechanismus diskutiert werden: Die protonierte Form **19** bildet eine ringgeöffnete Zwischenstufe **20a**. Durch Rekombination ist über **19** die Pyranose **8** zurück-

⁴⁾ J. F. King und A. D. Allbutt, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 49; *Can. J. Chem.* **47**, 1445 (1969); **48**, 1754 (1970).

⁵⁾ K. Heyns und P. Köll, *Chem. Ber.* **105**, 2228 (1972).

zuerhalten. Acylwanderung von **20a** zu **20b** erlaubt jetzt einen Ringschluß zwischen 4-OH und C-1, wodurch die ringkontrahierte Verbindung **21** gebildet wird, die das Furanose-Ion **9** liefert. Alle Stufen wären dabei reversibel.



Am 1,6-Anhydroring-Sauerstoff wäre natürlich ebenfalls Protonierung und Bildung einer ringgeöffneten Stufe, in der der 1,6-Anhydroring geöffnet ist, möglich. Diese Stufe kann einerseits zum Pyranose-Ion **8** rekombinieren, die andere Reaktionsmöglichkeit der Acylwanderung und Ringschluß zwischen 4-OH und C-1 würde zu dem 1,5-Anhydroallofuranose-Ion **18** führen. Wie unten erörtert wird, ist dieses Ion jedoch sterisch ungünstig. Es wurde im Reaktionsansatz auch nicht gefunden. Bei der Reaktion ist zu bedenken, daß, da **5** und TFMS im Verhältnis 1:2 eingesetzt wurden, ein begrenztes Angebot an Anionen vorhanden ist. In flüssigem HF, bei dem ein unbegrenztes Anionenangebot vorliegt, das gleichzeitig auch noch als gutes Nucleophil wirken kann, wären durchaus Ringkontraktionen zu Bis-Acetoxonium-Ionen von Furanosylfluoriden möglich⁷⁾. Mit sehr großem Überschuß von Acetanhydrid erfolgt, wie die Acetolysereaktionen zeigen, Ringöffnung des 1,6-Anhydrorings.

Eine anteilige Bildung des Allofuranose-Ions **9** kann offensichtlich nur deshalb erfolgen, weil das Allofuranose-Ion **9** und das Allopyranose-Ion **8** vergleichbar stabil sind. Die günstige Stabilität ist aus sterischen Gründen verständlich, denn im tricyclischen System in **9** sind die Ringe *exo*-verknüpft. Eine ähnlich günstige *exo*-Verknüpfung der Ringe findet sich nur noch im entsprechenden Talofuranose-Ion, das, wie gefunden¹⁾, ebenfalls durch Ringkontraktion gebildet werden kann. Ein Mannofuranose-Ion, wie es Formel **22** zeigt, ist aus sterischen Gründen erheblich ungünstiger, da der Acetoxonium-Ring *endo*-ständig in diesem System geknüpft ist und somit Wechselwirkungen mit der 1,6-Anhydrobrücke auftreten müßten. Eine ähnlich ungünstige *endo*-Anordnung liegt in einem Gulofuranose-Ion vor. In beiden Fällen ist die Bildung entsprechender kontrahierter Ionen auch nicht zu beobachten (s. unten). Die Sonderstellung der *talo*- und *allo*-Konfiguration hinsichtlich der Ringkontraktionsreaktionen ist nach diesen Überlegungen gut verständlich. In der *galacto*-, *ido*-, *gluco*- und *altro*-Konfiguration können schon deshalb keine entsprechenden 1,6-Anhydrofuranose-Ionen auftreten, weil die 2-OH- und 3-OH-Gruppe in *trans*-Stellung zueinander angeordnet sind.

Beim 1,6-Anhydrotalofuranose-Ion wurde noch eine zweite Ringkontraktion zum 1,5-Anhydrotalofuranose-Ion beobachtet^{1,6)}. Eine entsprechende Reaktion des *allo*-Ions **9**, die zum zweifachkontrahierten Ion **18** führen müßte, ließ sich in der *allo*-Reihe nicht sicher nachweisen. Beide Ionen, **18** und das 1,5-Anhydrotalofuranose-Ion, besitzen gleichermaßen eine sterisch günstige *exo*-Anordnung des tricyclischen Systems. Im 1,5-Anhydrotalofuranose-Ion ist die relativ voluminöse CH₂OAc-Gruppe am C-5 ebenfalls günstig *exo*-ständig zum Furanosering angeordnet¹⁾. Im *allo*-Ion **18** dagegen steht die CH₂OAc-Gruppe ungünstig in *endo*-Stellung zum Furanosering. Diese Ungunst ist offensichtlich bereits ausreichend, um einen sich evtl. bildenden Anteil an **18** auf eine sehr kleine Konzentration herabzudrücken. Das in der Endphase der Reaktion von **5** mit TFMS beobachtete zusätzlich erscheinende, sehr schwache Acetoxonium-Signal bei τ 6.99 ist möglicherweise auf einen kleinen Anteil an **18** zurückzuführen. Die von Pedersen⁷⁻⁹⁾ bei Einwirkung von flüssigem HF auf Monosaccharidester in einigen Fällen beobachteten Ringkontraktionen sollten mit den hier entwickelten Überlegungen in Beziehung gebracht werden können.

In dem Hydrolysegemisch des Reaktionsansatzes von *allo*-Triacetat **5** mit TFMS wurden, wie in der *galacto*-Reihe, in kleiner Menge (\approx 3–4%) isomerisierte Triacetate gefunden, wie: Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-altropyranose (**23**), Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-gulopyranose (**2**) und Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose (**3**). Als Bildungsmöglichkeit wäre auch hier ein sehr kleiner Anteil an *trans*-Öffnungsprodukten der Kationen **7** und **8** mit Acetat-Anionen zu diskutieren. So ergäbe der Angriff am C-2 des *allo*-Ions **8** das *altro*-Triacetat **23**, der Angriff am C-4 des *allo*-Ions **7** das *gulo*-Triacetat **2**. Das *ido*-Triacetat **3**, als die stabilste 1,6-Anhydro-Verbindung, könnte evtl. auch aus in kleiner Menge vorhandenen Sekundär-Kationen, die aus **23** oder **2** entstehen, gebildet werden. Eine Direktisomerisierung von **5** läßt sich jedoch nicht sicher ausschließen.

Die Triacetate **23** und **2** können ihrerseits mit TFMS in der für sie charakteristischen Weise weiterreagieren. So ließen sich in kleiner Menge (\approx 2%) die *altro*-Diacetate **28** + **29** und *manno*-Diacetate **27** + **30** isolieren, dem *altro*-Ion **25** und *manno*-Ion **26** entstammend, die beide wiederum aus **23** gebildet wurden (s. unten). Auch *gulo*-Diacetate wurden aufgefunden, gebildet aus einem *gulo*-Ion, das aus **2** entsteht. Die Diacetatgemische wurden nachacetyliert und die erhaltenen entsprechenden 1,6-Anhydrohexopyranosen als Triacetate charakterisiert. In kleiner Menge ließ sich auch die Anwesenheit der ringgeöffneten 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-allopyranose nachweisen, die bei Nachacetylierung das Pentaacetat **6** ergibt.

Reaktion von Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-altropyranose mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS)

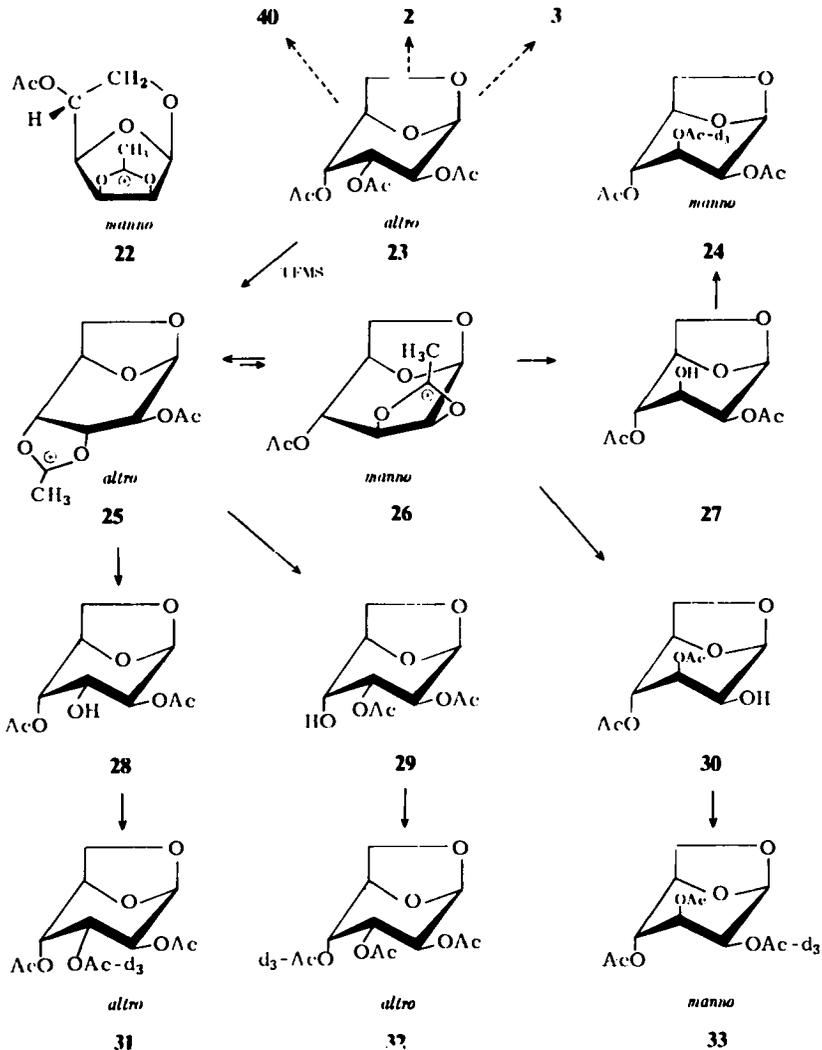
Die Umsetzung von Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-altropyranose (**23**) mit TFMS in Nitromethan verläuft relativ übersichtlich und schnell. Nach etwa 13 h sind 90% von **23** umgesetzt und man beobachtet zwei Acetoxonium-Signale τ 6.94 und 6.97 mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 3:1. Das größere Signal ist, wie die Analyse der

⁶⁾ Ph. L. Durette, P. Köll, H. Meyborg und H. Paulsen, Chem. Ber. **106**, 2333 (1973).

⁷⁾ C. Pedersen, persönl. Mitteilung. Siehe: Adv. Carbohydr. Chem. **26**, 185 (1971).

⁸⁾ C. Pedersen, Acta Chem. Scand. **18**, 60 (1964); **22**, 1888 (1968).

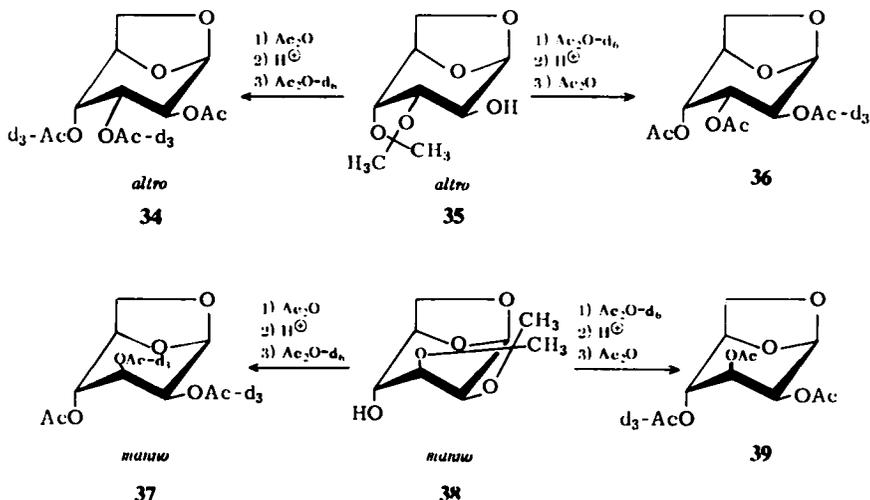
⁹⁾ S. Jacobsen, S. R. Jensen und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. **26**, 1561 (1972).



Hydrolysenprodukte zeigt, dem *altro*-Ion 25, das kleinere dem *manno*-Ion 26 zuzuordnen. Es besteht offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Kationen $25 \rightleftharpoons 26$, bei dem das *altro*-Ion 25 einen entsprechend größeren Anteil innehat. Die geringere Stabilität des *manno*-Ions 26 gegenüber dem *altro*-Ion 25 ist verständlich, da in 26 eine sterische Wechselwirkung des Acetoxonium-Ringes mit der 1,6-Anhydrobrücke eintreten kann. In dem sterisch äußerst günstigen *altro*-Ion 25 sind keine Wechselwirkungen zu erwarten. Ein größerer Reaktionsansatz von 23 mit TFMS (24 h) wurde hydrolysiert und zur Charakterisierung der Produkte säulenchromatographisch an Silicagel aufgetrennt.

Als Hauptprodukt (48%) wurden die beiden *altro*-Diacetate 28 + 29 isoliert, die aus dem Ion 25 gebildet werden und die beim Nachacetylieren reines *altro*-Triacetat

23 zurückgeben. Um das Verhältnis von 28 zu 29 zu bestimmen, war eine genaue Zuordnung der OAc-Signale in 23 notwendig, die über spezifisch deuterio-acetylierte Derivate von 23 geführt wurde. Hierzu wurde die Isopropyliden-Verbindung 35¹⁰⁾ in der im Formelschema angegebenen Weise in die an C-2 markierte Form 36 und in die an C-3 und C-4 markierte Form 34 übergeführt. Die Analyse der NMR-Spektren von 34 und 36 ergab in nichtaromatischen Lösungsmitteln folgende Zuordnung: Äquat. 2-OAc τ 7.906, äquat. 3-OAc τ 7.995, axial 4-OAc τ 7.842. Eine entsprechende Zuordnung hatten *Hall* und *Hough*¹¹⁾ angenommen.



Die Nachacetylierung der *altro*-Diacetate 28 + 29 mit [D₆]Acetanhydrid ergibt die Triacetate 31 + 32, bei denen aus dem Signal-Verhältnis 4-OAc : 3-OAc im NMR-Spektrum sich das Produktverhältnis von 31 zu 32 wie 1.5 : 1.0 ermitteln läßt. Die Acetoxonium-Ringöffnung von 25 führt also zu einer leichten Bevorzugung des Diacetats 28 mit axialer OAc-Gruppe, was den Vorstellungen von *King* und *Allbutt*⁴⁾ entspricht. Von einer stereoselektiven Ringöffnung kann aber kaum die Rede sein.

Die in nächstgrößerer Menge aus dem Reaktionsgemisch von 23 isolierten Produkte sind die *manno*-Diacetate 27 + 30, die aus dem *manno*-Ion 26 entstehen und die bei Nachacetylierung das reine *manno*-Triacetat 40 liefern. Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von 27 zu 30 wurde auch hier, in gleicher Weise wie bei den *altro*-Verbindungen, eine Zuordnung der OAc-Signale von 40 über spezifisch deuterio-acetylierte Verbindungen vorgenommen. Die Analyse der NMR-Spektren der aus 38 gewonnenen markierten Verbindungen 37 und 39 ergibt in nichtaromatischen Lösungsmitteln die folgende Zuordnung: Äquat. 2-OAc τ 7.945, axial 3-OAc τ 7.860, axial 4-OAc τ 7.841. Zu einer ähnlichen Zuordnung kommen *Hall* und *Hough*¹¹⁾ durch Vergleich mit 1,6-Anhydro-3-acetamidohexopyranose-Derivaten.

10) F. H. Newth und L. F. Wiggins, J. Chem. Soc. 1950, 1734.

11) L. D. Hall und L. Hough, Proc. Chem. Soc. (London) 1962, 382.

12) Ph. L. Durette und H. Paulsen, unveröffentlicht.

Die Nachacetylierung von **27** + **30** mit $[D_6]$ Acetanhydrid führt zu den Triacetaten **24** + **33**. Aus der Intensität der 3-OAc- : 2-OAc-Signale des NMR-Spektrums ergibt sich ein Produktverhältnis von **24** zu **33** wie 1.2 : 1.0. Die Ringöffnung des *manno*-Ions **26** verläuft somit praktisch nicht stereoselektiv. Die Bevorzugung der OAc-Axialform **30** ist denkbar gering.

Die Bildung des *altro*-Ions **25** in einer *cis*-Reaktion aus dem *altro*-Triacetat **23** ist gut verständlich. Eine direkte Bildung des *manno*-Ions **26** könnte aus der Bootkonformation des *altro*-Triacetats **23** in einer *trans*-Reaktion unter Abspaltung der 3-Acetat-Gruppe erfolgen. Wie sich an der Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose zeigen ließ¹²⁾, sind derartige *trans*-Reaktionen in Bootkonformationen prinzipiell, wenn auch recht langsam, möglich. Es wäre dann bei **23** auch eine entsprechende *trans*-Reaktion unter Abspaltung der 2-Acetat-Gruppe denkbar, die zum *allo*-Ion **8** führen müßte, das nicht gefunden wurde. Da in der 1,6-Anhydrohexose-Reihe die *cis*-Reaktion aber in der Regel schneller abläuft, nehmen wir an, daß bei **23** die *cis*-Reaktion stark bevorzugt abläuft und nahezu vollständig das *altro*-Ion **25** auf diesem Wege gebildet wird. Das anwesende *manno*-Ion **26** entsteht sekundär über die Umlagerung $25 \rightleftharpoons 26$. Es wurden auch Versuche unternommen, um diesen Reaktionsablauf durch Einsatz selektiv deuteriomarkierter Verbindungen, wie **34** und **36**, zu überprüfen. Bei Einwirkung von TFMS tritt jedoch innerhalb der Triacetate ein sehr schneller Acetylgruppenaustausch ein, so daß derartige Untersuchungen auf diesem Wege nicht möglich sind.

In kleiner Menge ($\approx 3\%$) wurden, wie bei fast allen 1,6-Anhydrohexopyranose-Derivaten, auch bei der Reaktion von **23** isomerisierte Triacetate gefunden: Tri-*O*-acetyl- β -D-mannopyranose (**40**), Tri-*O*-acetyl- β -D-gulopyranose (**2**) und Tri-*O*-acetyl- β -D-idopyranose (**3**). Als *trans*-Öffnungsprodukte des *altro*-Ions **25** mit Acetat können das *manno*-Triacetat **40** (am C-3) und das *ido*-Triacetat **3** (am C-4) angesprochen werden. Das sehr stabile *gulo*-Triacetat **2** ist möglicherweise mit einem, in geringer Menge vorhandenen, anderen Kation im Gleichgewicht. Vom *gulo*-Triacetat **2** ließ sich auch ein sekundär mit TFMS gebildetes Kation an dem Auftreten von *gulo*-Diacetaten nachweisen.

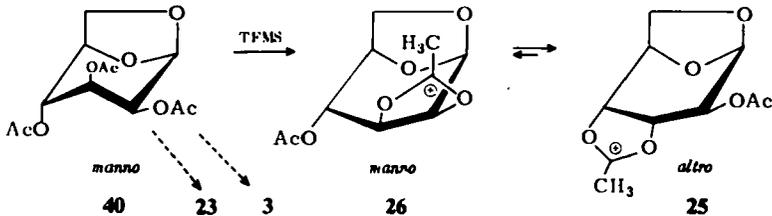
Ringkontraktionsprodukte, die das Reaktionsgeschehen in der *talo*-¹³⁾ und *allo*-Reihe beherrschen, treten bei der Reaktion von **23** nicht auf. Nur das *manno*-Ion **26** könnte aufgrund der 1,2-*cis*-Anordnung ein kontrahiertes Ion bilden, das dann die Formel **22** besäße. Aus **22** ist zu erkennen, daß infolge der *endo*-Stellung des Acetoxonium-Ringes das Ion nicht sehr stabil sein sollte. Daher liegt **22**, falls ein Gleichgewicht zwischen **26** und dem kontrahierten Ion **22** besteht, nur in sehr kleiner, nicht nachweisbarer Menge vor.

Reaktion von Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-mannopyranose mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS)

Die Reaktion von Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-mannopyranose (**40**) mit TFMS liefert sehr ähnliche Produkte, wie sie bereits aus dem *altro*-Triacetat **23** erhalten wurden. Nach einer Reaktionszeit von nur 1 h liefert die Reaktionslösung von **40** ein NMR-Spektrum, das weitgehend dem NMR-Spektrum der ausreagierten Lösung von

¹³⁾ Ph. L. Durette und H. Paulsen, Carbohydr. Res., im Druck.

23 entspricht (75% Umsatz). Es werden zwei Acetoxonium-Signale bei τ 6.94 und 6.97 im Verhältnis etwa 3:1 gefunden, die dem *altro*-Ion **25** und dem *manno*-Ion **26** entsprechen. Das Signal der protonierten Essigsäure erscheint bei τ 7.53. Ein größerer Ansatz wurde 2 h reagieren gelassen, dann hydrolysiert und chromatographisch aufgetrennt. Hierbei wurde die gleiche *altro*-Diacetat-Fraktion **28** + **29** (20.8%) und *manno*-Diacetat-Fraktion **27** + **30** (\approx 7%) erhalten wie bei der Reaktion von **23**. In kleiner Menge (2–3%) waren ebenfalls isomerisierte Triacetate, wie das *altro*-Triacetat **23** und das *ido*-Triacetat **3**, nachzuweisen. Durch *trans*-Öffnungsreaktion mit Acetat könnte **23** aus dem *manno*-Ion **26** und **3** aus dem *altro*-Ion **25** entstehen.



Wenn die Produkte aus **23** und **40** auch gleich sind, so ist der Bildungsweg jedoch unterschiedlich. Das *manno*-Ion **26** kann jetzt in einer *cis*-Reaktion entstehen. Das *altro*-Ion **25** könnte direkt aus **40** unter Abspaltung einer Acetat-Gruppe an C-3 in einer *trans*-Reaktion gebildet werden. Eine gleichfalls mögliche *trans*-Reaktion unter Abspaltung einer Acetat-Gruppe an C-4, müßte ein *talo*-Ion liefern. Unter den Hydrolysenprodukten wurden aber keine *talo*-Diacetate gefunden. Aus der *gluco*-Serie¹³⁾ ist bekannt, daß die Diaxialanordnung an C-3 und C-4 keine nachweisbare *trans*-Reaktion eingeht. Da *cis*-Reaktionen außerdem meist schneller ablaufen und **40** offenbar besonders schnell reagiert, kann man annehmen, daß aus **40** weitgehend nur in einer *cis*-Reaktion das *manno*-Ion **26** gebildet wird und das hier in hohen Anteilen vorhandene *altro*-Ion **25** sekundär über die Umlagerung $26 \leftrightarrow 25$ aus dem *manno*-Ion **26** entsteht.

Ph. L. Durette dankt der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Forschungsstipendium. Frau *H. Nürnberger* sei für die Unterstützung bei den Untersuchungen gedankt.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Methoden sind die gleichen wie in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ und wurden dort genau beschrieben.

2,3,4-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allopyranose (**5**): **5** wurde aus D-Allose¹⁴⁾ nach *Pratt* und *Richtmyer*¹⁵⁾ erhalten und mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Schmp. 85–87°C, Lit.¹⁵⁾ Schmp. 88–89°C.

NMR (CDCl₃): τ 1-H 4.49 d, 2-H und 4-H 4.89 m, 3-H 4.73 t, 5-H 5.33 oct, 6_{en}-H 6.05 q, 6_{ex}-H 6.21 q; 2-OAc 7.847, 3-OAc 8.014, 4-OAc 7.827 (Zuordnung durch spezifisch deuterioacetylierte Derivate); $J_{1,2}$ 2.3, $J_{2,3} = J_{3,4}$ 4.6, $J_{4,5}$ 2.4, $J_{5,6_{en}}$ 1.3, $J_{5,6_{ex}}$ 5.2, $J_{6_{en},6_{ex}}$ 8.4 Hz. — (C₆D₆): τ 1-H 4.65 d, 2-H 4.87 oct, 3-H 4.75 t, 4-H 5.03 oct, 5-H 5.95 quint, 6_{en}-H und 6_{ex}-H 6.79–6.97 m, OAc 8.22 s, 8.27 s und 8.32 s; $J_{1,2}$ 2.4, $J_{2,3} = J_{3,4}$ 4.5, $J_{2,4}$ 1.1, $J_{4,5}$ 2.5 Hz.

¹⁴⁾ *D. C. Baker, D. Horton und C. G. Tindall jr.*, Carbohyd. Res. **24**, 192 (1972).

¹⁵⁾ *J. W. Pratt und N. K. Richtmyer*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1906 (1955).

Umsetzung von **5** mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS)

Zu einer Lösung von 6 g **5** in 60 ml absol. Nitromethan wurden 3.8 ml (2 Moläquivv.) TFMS hinzugefügt und die Lösung 24 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Es wurde mit 100 ml gesättigter wäßr. NaHCO₃-Lösung 1 h unter Rühren hydrolysiert, die organischen Phasen wurden getrocknet (Na₂SO₄), zur Trockene eingengt und der erhaltene Sirup (4.8 g) wurde an einer Silicagelsäule (4 × 75 cm, 350 g Merck 7734) chromatographiert. Elution zunächst mit Äther/Petroläther (60–70°C) im Verhältnis 2:1, anschließend 4:1 und zum Schluß mit reinem Äther. Die Ausbeuten wurden unter Abzug von 584 mg zurückgewonnenem **5** berechnet.

1. *Frakt.*: 91 mg (1.7%) Mischung aus Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro-β-D-gulopyranose (**2**) mit Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro-β-D-idopyranose (**3**), NMR-spektroskopisch und chromatographisch identifiziert.

2. *Frakt.*: 31 mg (0.6%) Mischfraktion.

3. *Frakt.*: 86 mg (1.6%) Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro-β-D-altropyranose (**23**). NMR-Spektroskopisch identifiziert. Schmp. 101–102°C, Lit.¹⁶⁾ Schmp. 100–101°C.

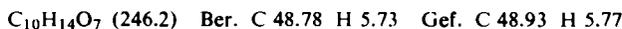
4. *Frakt.*: 52 mg (1%) Mischung aus **23** und **5**.

5. *Frakt.*: 584 mg nicht umgesetztes *allo*-Triacetat **5**.

6. *Frakt.*: 55 mg (1.2%) Mischung von **5** mit *gulo*-Diacetaten und *allo*-Diacetaten. Nachacetylierung ergibt eine Mischung von **5**, **15** mit **2**.

7. *Frakt.*: 77 mg (1.7%) Mischung von *allo*-Diacetaten **4**, **10**, **11**, *gulo*-Diacetaten, *manno*-Diacetaten **27** + **30**, *altro*-Diacetaten **28** + **29**, Allofuranose-diacetaten **12** und 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-allopyranose. Nachacetylierung ergab eine Mischung der Triacetate **5**, **2**, **40**, **23**, **15** mit **6**. Das ringgeöffnete Produkt **6** zeigte im NMR-Spektrum (CDCl₃) das charakteristische Tieffeld-Dublett (τ 4.00, *J*_{1,2} 8.5 Hz) und Triplett (τ 4.31, *J*_{2,3} = *J*_{3,4} 2.8 Hz) für 1-H und 3-H von β-D-Allopyranose-pentaacetat (**6**)¹⁷⁾. Die anderen Triacetate konnten NMR-spektroskopisch an charakteristischen Signalen und chromatographisch in verschiedenen Lösungsmittelsystemen nachgewiesen werden.

8. *Frakt.*: 2.64 g (57%) Gemisch der Diacetate **10** (langsamste Komponente), **12** (mittlere Komponente) und **11** (schnellste Komponente) mit evtl. **4**. Ein Teil der Fraktion wurde zum Sirup eingengt. Aus Äthanol kristallisierte die langsamste Komponente 2,4-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro-β-D-allopyranose (**10**) aus. Nach Umkristallisation aus Äthanol Schmp. 167 bis 168.5°C, [α]_D²⁰ = –62.8° (c = 1.0 in CHCl₃).



NMR (CDCl₃; OH mit D₂O ausgetauscht): τ 1-H 4.43 d, 2-H und 4-H 5.02 m, 3-H 5.85 t, 5-H 5.26 quint, 6_{en}-H und 6_{ex}-H 6.11–6.30 m, OAc 7.80 s und 7.83 s; *J*_{1,2} 2.2, *J*_{2,3} –*J*_{3,4} 4.9, *J*_{4,5} 2.2 Hz.

Acetylierung von **10** mit [D₆]Acetanhydrid/Pyridin ergab kristalline 2,4-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro-3-*O*-trideuterioacetyl-β-D-allopyranose (**13**), in Schmp. und [α]_D mit **5** identisch. Im NMR-Spektrum von **13** fehlt das 3-OAc-Signal bei τ 8.014.

Die Mutterlauge der Kristallisation von **10** wurde zum Sirup eingengt und nochmals an einer Silicagelsäule mit Äther/Dichlormethan 1:1 chromatographiert. Die schnell laufende Komponente **11** konnte abgetrennt werden. Die Fraktionen wurden zum Sirup eingengt

¹⁶⁾ N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1727 (1941).

¹⁷⁾ R. U. Lemieux und J. D. Stevens, Can. J. Chem. **43**, 2059 (1965); Ph. L. Durette, unveröffentlicht.

und dieser mit $[D_6]$ Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Es ergab sich kristalline *3,4-Di-O-acetyl-1,6-anhydro-2-O-trideuterioacetyl- β -D-allopyranose* (**14**), mit gleichen Daten von Schmp. und $[\alpha]_D$ wie **5**. Im NMR-Spektrum von **14** fehlt das 2-OAc-Signal bei τ 7.847.

Eine andere Probe der 8. Frakt. wurde normal mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Es ergab sich ein Gemisch des Pyranose-triacetats **5** mit dem Furanose-triacetat **15**. Eine Integration der getrennten Signale im NMR-Spektrum von **5** + **15** ergab ein Verhältnis von **5** zu **15** wie 2.3:1. Das sind 1.84 g **5** und 0.8 g **15**. Die Isolierung von **15** s. unten.

9. Frakt.: 792 mg *allo*-Diacetat **10** mit Zersetzungsprodukten.

1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-allofuranose: Zu einer Lösung von 3 g **5** in 30 ml Nitromethan wurden 1.9 ml (2 Moläquivv.) TFMS zugefügt. Die Lösung wurde 70 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßr. Phase mit Dichlormethan extrahiert und die kombinierten organischen Phasen zum Sirup (1.5 g) eingeengt. Der Sirup wurde mit katalytischen Mengen Natriummethylat in Methanol deacetyliert, mit Dowex WX-8 H^{\oplus} neutralisiert und eingeengt. Nach Heyns und Köll⁵⁾ wurde der dann erhaltene Sirup (0.68 g) mit 50 ml absol. Aceton und 0.2 ml konz. Schwefelsäure 10 h gerührt. Nach Neutralisation mit K_2CO_3 wurde eingeengt und der Sirup (0.87 g) 48 h mit 10 ml 90proz. Essigsäure bei Raumtemp. behandelt. Es wurde i. Vak. destilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und dieses mit Chloroform extrahiert. Nach Einengen der Chloroformphase kristallisierte der Rückstand aus Diisopropyläther/*n*-Heptan. Umkristallisation aus Äther ergab 0.15 g (7%), Schmp. 144–146°C, $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). Lit.⁵⁾ Schmp. 147°C, $[\alpha]_D^{20} = +14.4^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). NMR-Daten stimmten überein mit denen der Lit.⁵⁾.

Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-allofuranose (**15**): 0.14 g der *1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-allofuranose* wurden mit $\text{N H}_2\text{SO}_4$ (15 ml) hydrolysiert. Nach Neutralisation mit Dowex 2X-8 OH^{\ominus} wurde eingeengt und mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert (0.15 g Sirup, 76%). Optische Drehung und NMR-Spektrum entsprachen den veröffentlichten Daten⁵⁾.

3,4-Di-O-acetyl-1,6-anhydro-2-O-trideuterioacetyl- β -D-allopyranose (**14**): *1,6-Anhydro-3,4-isopropyliden- β -D-allopyranose* (**16**)²⁾ (210 mg) wurde mit einem Überschuß von $[D_6]$ Acetanhydrid und Pyridin mehrere Tage bei Raumtemp. acetyliert, bis die Reaktion vollständig war (Chromatogr., Äther). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und mit Toluol mehrere Male nachdestilliert. Der Sirup wurde in Wasser gelöst und 4–5 h bei 40°C mit IR-120 H^{\oplus} behandelt. Die Reaktion ist chromatographisch zu verfolgen, denn bei zu langer Reaktionszeit treten Acetylwanderungen auf. Die Hydrolysenlösung wurde filtriert, konzentriert und mit einem großen Überschuß an Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Nach Abdestillieren der Mischung und Nachdestillieren mit Toluol kristallisierte das Produkt aus Äthanol (147 mg, 49%). Schmp. und $[\alpha]_D$ stimmten mit den Daten von **5** überein. Im NMR-Spektrum fehlte das 2-OAc-Signal bei τ 7.847.

2-O-Acetyl-1,6-anhydro-3,4-bis-O-trideuterioacetyl- β -D-allopyranose (**17**): 210 mg **16**²⁾ wurden mit einem Überschuß an Acetanhydrid/Pyridin mehrere Tage bei Raumtemp. acetyliert (Chromatogr., Äther). Es wurde destilliert und mit Toluol nachdestilliert. Der Sirup wurde in Wasser bei 40°C mit IR-120 H^{\oplus} gerade so lange behandelt, wie zur Abspaltung der Isopropylidengruppe notwendig (4–5 h). Die Mischung wurde filtriert, zum Sirup eingeengt und dieser mit einem Überschuß an $[D_6]$ Acetanhydrid/Pyridin nachacetyliert. Nach dem Einengen und Nachdestillation mit Toluol ergaben sich Kristalle aus Äthanol (89 mg, 29%). Schmp. und $[\alpha]_D$ stimmten mit denen von **5** überein. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) fehlten die Signale für 3-OAc τ 8.014 und 4-OAc τ 7.827.

2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -*D*-altropyranose (**23**): 1,6-Anhydro- β -*D*-altropyranose¹⁸⁾, mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert, ergab **23**. Schmp. 100–101°C. Lit.¹⁶⁾ Schmp. 100 bis 101°C.

NMR (C₆D₆): τ 1-H 4.41 d, 2-H 4.68 q, 3-H 4.52 q, 4-H 4.76 q, 5-H 5.96 quint, 6_{en}-H und 6_{ex}-H 6.74 m; OAc 8.25 s, 8.26 s und 8.37 s; $J_{1,2}$ 1.5, $J_{2,3}$ 9.1, $J_{3,4}$ 4.2, $J_{4,5}$ 2.3 Hz.

Umsetzung von 23 mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS)

6 g **23** wurden völlig analog, wie bei der Reaktion von **5** mit TFMS beschrieben, umgesetzt, in gleicher Weise aufgearbeitet und an einer Silicagelsäule aufgetrennt. Die Ausbeute wurde unter Abzug von 590 mg zurückgewonnenem **23** berechnet.

1. *Frakt.*: 57 mg (1.1%) Mischung aus Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -*D*-gulopyranose (**2**) und Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -*D*-idopyranose (**3**). NMR-Spektroskopisch und chromatographisch identifiziert.

2. *Frakt.*: 5 mg (0.1%) Mischfraktion.

3. *Frakt.*: 590 mg nicht umgesetztes **23**.

4. *Frakt.*: 39 mg (0.7%) Mischung **23** mit Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -*D*-mannopyranose (**40**). NMR-Spektroskopisch und chromatographisch identifiziert.

5. *Frakt.*: 80 mg (1.7%) Mischung **23**, **40**, *gulo*-Diacetate, *manno*-Diacetate **27** + **30** und *altro*-Diacetate **28** + **29**. Nachacetylierung ergab Triacetatgemisch von **23**, **40**, **2**. NMR-Spektroskopisch und chromatographisch identifiziert.

6. *Frakt.*: 965 mg (21%) *manno*-Diacetate **27** + **30**. Nachacetylierung ergab reines Triacetat **40**. Nachacetylierung mit [D₆]Acetanhydrid/Pyridin ergab die partiell deuterierten Verbindungen **24** + **33**, in Schmp. und $[\alpha]_D$ mit **40** identisch. Die Integration der OAc-Signale im NMR-Spektrum (CDCl₃) ergab für 4-OAc (τ 7.841) : 3-OAc (τ 7.860) : 2-OAc (τ 7.945) ein Verhältnis von 3:1.4:1.6. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von **24** zu **33** wie 1.2:1.

7. *Frakt.*: 2.24 g (48%) *altro*-Diacetate **28** + **29**. Nachacetylierung ergab reines Triacetat **23**. Acetylierung mit [D₆]Acetanhydrid/Pyridin lieferte die kristalline Mischung **31** + **32**, in Schmp. und $[\alpha]_D$ mit **23** identisch. Integration der OAc-Signale im NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigte für 4-OAc (τ 7.842) : 3-OAc (τ 7.995) : 2-OAc (τ 7.906) ein Verhältnis von 1.8:1.2:3, das einem Verhältnis von **31** zu **32** wie 1.5:1 entspricht.

8. *Frakt.*: 354 mg Restmenge an *altro*-Diacetaten **28** + **29** und Zersetzungsprodukten.

3,4-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro-2-*O*-trideuterioacetyl- β -*D*-altropyranose (**36**): 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden- β -*D*-altropyranose (**35**)¹⁰⁾ wurde in einer Folge zunächst mit [D₆]Acetanhydrid/Pyridin, Amberlite IR-120 H[®] und dann mit Acetanhydrid/Pyridin behandelt, wie bei der Darstellung von **14** beschrieben. Kristalle in Schmp. und $[\alpha]_D$ identisch mit **23**. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) fehlt das Signal für 2-OAc bei τ 7.906.

2-*O*-Acetyl-1,6-anhydro-3,4-bis-*O*-trideuterioacetyl- β -*D*-altropyranose (**34**): Die Isopropylidenverbindung **35** wurde in einer Folge mit Acetanhydrid/Pyridin, Amberlite IR-100 H[®] und [D₆]Acetanhydrid/Pyridin umgesetzt, wie für **17** beschrieben. Kristalle mit gleichen Werten für Schmp. und $[\alpha]_D$ wie für **23**. Im NMR-Spektrum fehlen die Signale für 3-OAc τ 7.995 und 4-OAc τ 7.842.

2,3-Di-*O*-acetyl-1,6-anhydro-4-*O*-trideuterioacetyl- β -*D*-mannopyranose (**39**): 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -*D*-mannopyranose (**38**)¹⁹⁾ wurde wie **14** in der Aufeinanderfolge

¹⁸⁾ Wir danken Herrn Prof. C. Pedersen, Kopenhagen, sehr für die Überlassung dieser Substanz.

¹⁹⁾ A. E. Knauf, R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1447 (1941).

[D₆]Acetanhydrid/Pyridin, Amberlite IR-120 H[®] und Acetanhydrid/Pyridin umgesetzt. Kristalle in Schmp. und [α]_D identisch mit **40**. Im NMR-Spektrum fehlt das 4-OAc-Signal bei τ 7.841.

4-O-Acetyl-1,6-anhydro-2,3-bis-O-trideuterioacetyl-β-D-mannopyranose (37): Die Isopropylidenverbindung **38**¹⁹⁾ wurde wie **17** in der Folge Acetanhydrid/Pyridin, Amberlite IR-120 H[®] und [D₆]Acetanhydrid/Pyridin umgesetzt. Kristalle in Schmp. und [α]_D identisch mit **40**. Im NMR-Spektrum fehlen die Signale für 2-OAc bei τ 7.945 und 3-OAc bei τ 7.860.

2,3,4-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-mannopyranose (40): 1,6-Anhydro-β-mannopyranose wurde durch Pyrolyse von Steinnußmehl dargestellt¹⁹⁾ und als kristalline Isopropylidenverbindung **38** isoliert. Hydrolyse und Acetylierung ergab **40**. Schmp. 87.5–88.5°C, Lit. 90–91°C¹⁹⁾, 86°C²⁰⁾.

NMR (CDCl₃): τ 1-H 4.57 t, 2-H 5.00 q, 3-H 4.73 oct, 4-H 5.19 t, 5-H 5.39 m, 6_{en}-H 5.76 q, 6_{ex}-H 6.15 q; 2-OAc 7.945, 3-OAc 7.860, 4-OAc 7.841; *J*_{1,2} 1.9, *J*_{1,3} 1.6, *J*_{2,3} 5.5, *J*_{3,4} = *J*_{4,5} 1.7, *J*_{3,5} 1.6, *J*_{5,6_{en}} 1.0, *J*_{5,6_{ex}} 5.9, *J*_{6_{en},6_{ex}} 7.7 Hz. Vgl. l. c.²¹⁾: *J*_{1,3} 1.6, *J*_{3,5} 1.5 Hz.

Umsetzung von 40 mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS)

7 g **40** in 70 ml absol. Nitromethan wurden mit 4.4 ml (2 Moläquivv.) TFMS 2 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Es wurde durch Rühren mit 150 ml gesättigter wäbr. NaHCO₃-Lösung hydrolysiert. Die organische Schicht wurde abgetrennt, die wäbr. Schicht fünfmal mit 60 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Schichten zum Sirup eingengt (6.7 g). Dieser wurde an einer Silicagelsäule (4 × 75 cm, 350 g Merck 7734) zunächst mit Äther/Petroläther (30–50°C) 2:1 und anschließend unter Erhöhung der Ätherkonzentration bis zu reinem Äther chromatographiert.

1. *Frakt.*: 101 mg (1.4%) Tri-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-idopyranose (**3**), Schmp. 69 bis 71°C, Lit.²²⁾ Schmp. 66–67°C, NMR-identisch mit einer Probe.

2. *Frakt.*: 96 mg (1.4%) Mischung von Tri-O-acetyl-1,6-anhydro-β-D-altropyranose (**23**) und unbekanntem Produkt. **23** kristallisierte aus Äthanol, Schmp. 101–101.5°C, Lit.¹⁶⁾ 100–101°C, NMR-identisch mit einer Probe.

3. *Frakt.*: 21 mg (0.4%) unbekanntes Produkt.

4. *Frakt.*: 90 mg nicht umgesetztes **40**.

5. *Frakt.*: 95 mg nicht umgesetztes **40** mit zweitem unbekanntem Produkt.

6. *Frakt.*: 409 mg (6.8%) *manno*-Diacetate **27** + **30**. Acetylierung ergab **40**, identisch mit einer Probe.

7. *Frakt.*: 94 mg (1.6%) Mischung von *manno*-Diacetaten **27** + **30** und *altro*-Diacetaten **28** + **29**.

8. *Frakt.*: 1246 mg (20.8%) *altro*-Diacetate **28** + **29**. Acetylierung ergab **23**, identisch mit einer Probe.

9. *Frakt.*: 3450 mg Restmenge an *altro*-Diacetaten **28** + **29** und Zersetzungsprodukte.

²⁰⁾ G. Zemplén, A. Gerecs und T. Valentin, Ber. Deut. Chem. Ges. **73**, 575 (1940).

²¹⁾ L. H. Hall, J. F. Manville und A. Tracey, Carbohyd. Res. **4**, 514 (1967).

²²⁾ E. Sorkin und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **28**, 1 (1945).