

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XXVII¹⁾

Sind *trans*-verknüpfte 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen darstellbar?

Hans Paulsen*, Hartmut Höhne und Philippe L. Durette

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

Eingegangen am 18. Juni 1975

Di-*O*-acetyl- und Mono-*O*-acetyl-*trans*-decalin-2 α ,3 β -diol (4) und (7) reagieren mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS) zum *trans*-verknüpften 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ion 8. Bei Einwirkung von TFMS auf 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose (10) ist die Bildung *trans*-verknüpfter *ido*-Ionen 11 und/oder 12 nachweisbar. Von 10 reagiert auch die Bootkonformation 14 unter Nachbargruppenreaktionen zu den isomeren *gulo*- 16, *altro*- 17 und *talo*-Ionen 18.

Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XXVII¹⁾

Can *trans*-Linked 1,3-Dioxolan-2-ylum Ions Be Made?

trans-Linked 1,3-dioxolan-2-ylum ion 8 is formed by reacting di-*O*-acetyl- and mono-*O*-acetyl-*trans*-decalin-2 α ,3 β -diol (4) and (7) with trifluoromethanesulfonic acid (TFMS). Formation of *trans*-linked *ido*-ions 11 and/or 12 can be shown to result from reaction of TFMS with 2,3,4-tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose (10). In 10, also boat conformation 14 shows neighboring group reaction with formation of isomeric *gulo*-, *altro*-, and *talo*-ions 16, 17, and 18.

Bisher waren *trans*-verknüpfte 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ionen nicht gewinnbar und ließen sich auch in keinem Fall als intermediär auftretende Zwischenprodukte nachweisen²⁾. *cis*-Cyclohexan-1,2-diol-diacetat reagiert mit Trifluormethansulfonsäure (TFMS) durch „front-side participation“ normal zum *cis*-verknüpften 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ion³⁾. Das gleiche Ion wird ausschließlich aus dem *trans*-Cyclohexan-1,2-diol-diacetat erhalten, wobei in einer „back-side participation“ die diaxiale Konformation reagiert³⁾. Ein entsprechendes *trans*-verknüpftes Ion ist hierbei nicht nachzuweisen. Bei der Reaktion von *trans*-Cyclohexan-1,2-diol-äthylorthoacetat⁴⁾ mit SbCl₅, die direkt zum *trans*-verknüpften Ion führen sollte, tritt eine schnelle intensive Zersetzung ein³⁾.

Die hohe Instabilität des Ions ist offenbar auf die aus sterischen Gründen erzwungene starke Verzerrung des 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringes in der *trans*-Verknüpfung zurückzuführen. Eine Röntgenstrukturanalyse des 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan-2-ylum-perchlorats hatte gezeigt, daß hier der Dioxolanring voll planar angeordnet ist, da dies zu

¹⁾ XXVI. Mittel.: H. Paulsen, H. Meyborg und H. Behre, Chem. Ber. 108, 3190 (1975).

²⁾ H. Paulsen, Pure Appl. Chem. 41, 69 (1975).

³⁾ H. Paulsen und H. Meyborg, Chem. Ber. 108, 3176 (1975).

⁴⁾ S. Winstein und R. E. Buckles, J. Amer. Chem. Soc. 65, 613 (1943).

einer Stabilisierung des mesomeren kationischen Systems beiträgt⁵⁾. Neuere Röntgenstrukturanalysen am Acetoxonium-Salz des *cis*-Cyclohexan-1,2-diols weisen aber darauf hin, daß eine teilweise Verdrillung des 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ringes erlaubt ist⁶⁾. Erste Hinweise auf das Vorhandensein eines *trans*-verknüpften Ions erhielten wir aus Beobachtungen bei der TFMS-Reaktion mit 1,6-Anhydro- β -D-idopyranose-triacetat. Wir haben daher diese Frage am konformativ fixierten *trans*-Decalin-2,3-diol genauer überprüft.

trans-Verknüpftes 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ion des *trans*-Decalin-2 α ,3 β -diols

trans-Decalin-2 α ,3 β -diol (**6a**)⁷⁾ läßt sich am günstigsten durch das von uns⁸⁾ entwickelte Verfahren der Raney-Nickel-Isomerisierung aus *trans*-Decalin-2 α ,3 α -diol (**3a**)⁷⁾ gewinnen. In **6a** sind zwei Hydroxylgruppen äquatorial angeordnet, so daß dies das energetisch begünstigte Isomere darstellt. Aus dem Isomerisierungsgemisch **3a** + **6a** kann **3a** leicht durch Behandlung mit Aceton entfernt werden, da nur **3a** hiermit eine Isopropylidenverbindung bilden kann.

Die Diole **3a** und **6a** wurden in die Diacetate **1** und **4** übergeführt, die dann in CD₃NO₃ mit steigenden Mengen TFMS behandelt wurden. NMR-spektroskopisch wurde die Bildung eines Acetoxonium-Ions an dem Erscheinen des charakteristischen Acetoxonium-Methyl-Signals (δ 3.03 ppm) und dem Signal der abgespaltenen protonierten Essigsäure (δ 2.47 ppm) festgestellt. Eine Integration der Signale ergibt die Anteile an unverändertem Ausgangsprodukt, an Acetoxonium-Verbindungen und an Hydrolyseprodukten, gebildet durch vollständige Essigsäureabspaltung. Zur Produktanalyse wurden die Reaktionsansätze mit NaHCO₃-Lösung hydrolysiert, zu den freien Diolen **3a** und **6a** verseift und nach Überführung in die Trifluoracetate **3b** und **6b** gaschromatographisch⁹⁾ untersucht. Auch ein Vergleich mit dem *trans*-Decalin-2 β ,3 α -diol¹⁰⁾ wurde vorgenommen. Alle Ergebnisse sind in der Tab. zusammengefaßt.

Tab. Reaktionen der *trans*-Decalin-2,3-diole mit TFMS in CD₃NO₂

| Subst. | Mol- äquivv. TFMS | Zeit h | % Acetoxo- nium-Ion (NMR) | % Hydro- lyse zum Diol | % Aus- gangs- mat. | Isomerenverh. ^{a)} | | Ausb. % 8 | Verhältnis 8 : 2 |
|----------|-------------------------|-----------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------|---------------------|-----------------------------------|
| | | | | | | % 3b | % 6b | | |
| 1 | 2 | 20 | 71 | 9 | 20 | 100 | 0 | 0 | 0 : 100 |
| 4 | 2 | 19 | 28 | 7 | 65 | | | | |
| 4 | 4 | 6 | 41 | 17 | 42 | 2 | 98 | 39 | 95 : 5 |
| 4 | 5 | 22 | 54 | 13 | 33 | 15 | 85 | 39 | 72 : 28 |
| 4 | 10 | 20 | 44 | 14 | 42 | | | | |
| 7 | 6 | 2 | 44 | 17 | 39 | <0.5 | >99.5 | 38 | 99 : 1 |

^{a)} *trans*-Decalin-2 β ,3 α -diol-bis(trifluoracetat) war in keinem Fall nachzuweisen.

⁵⁾ H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. **106**, 2324 (1973).

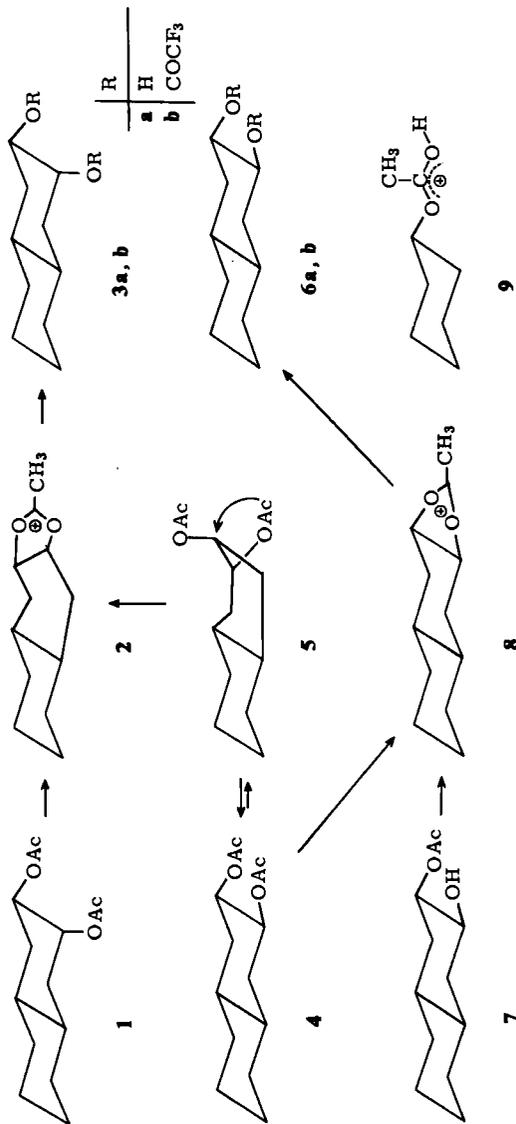
⁶⁾ H. Paulsen und R. Dammeyer, Chem. Ber. **109**, 605 (1976), nachstehend.

⁷⁾ M. E. Ali und L. N. Owen, J. Chem. Soc. **1958**, 2119.

⁸⁾ K. Heyns, G. Rüdiger und H. Paulsen, Chem. Ber. **105**, 1019 (1972).

⁹⁾ T. Ueno, N. Kurihara und M. Nakajima, Agric. Biol. Chem. **31**, 1189 (1966).

¹⁰⁾ W. S. Johnson, V. J. Bauer, J. L. Margrave, M. A. Frisch, L. H. Dreyer und W. N. Hubbard, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 606 (1961).



Das Diacetat **1** reagiert mit 2 Moläquiv. TFMS in 20h in einer normalen „front-side participation“-Reaktion³⁾ zu 71% zum Acetoxonium-Ion **2**. Hierbei tritt, wie die Produktanalyse zeigt, keine Isomerisierung ein.

Auch das Diacetat **4** liefert mit 2 Moläquiv. TFMS in 19 h bereits 28% eines Acetoxonium-Ions. Am günstigsten verläuft die Reaktion mit 4 Moläquiv. TFMS, wobei 41% Acetoxonium-Ion und etwa 17% zusätzliches Hydrolyseprodukt beobachtet wird. Die Produktanalyse zeigt, daß jetzt auch in kleinen Mengen das isomere Diol **3a** offenbar aus dem Kation **2** gebildet wird. Bei weiterer Erhöhung der eingesetzten TFMS-Menge steigt der Anteil an gebildetem Acetoxonium-Ion nur noch geringfügig an. Dafür nimmt der Anteil an unerwünschtem Isomerisierungsprodukt **3a** zu.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt deuten: Aus **4** wird bei Einwirkung von TFMS unter Essigsäureabspaltung in der Tat stark bevorzugt das *trans*-verknüpfte Acetoxonium-Ion **8** gebildet. Dieses Ion wäre somit existent und stabil genug, daß es über längere Zeit in Lösung unter den gegebenen Bedingungen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. In geringem Ausmaß reagiert **4** auch, offenbar aus der Bootkonformation **5** heraus, in einer „back-side participation“-Reaktion zum stabileren isomeren *cis*-verknüpften Acetoxonium-Ion **2**. Die Anteile der beiden erhaltenen Ionen **8**:**2** verhalten sich etwa wie 95:5.

Es könnten noch Bedenken gegen das Ion **8** in dem Sinne angeführt werden, daß das beobachtete Acetoxonium-Methyl-Signal (δ 3.03 ppm) nicht dem cyclischen Ion **8**, sondern einem offenen Ion vom Typ **9** mit protonierter Acetylgruppe zuzuordnen wäre. Ein entsprechend protoniertes Diacetat **4** könnte bei der Hydrolyse auch ein Monoacetat liefern. Bei Behandlung von Cyclohexylacetat mit TFMS unter gleichen Bedingungen wird aber keine Verschiebung des Acetyl-Methyl-Signals in den Bereich der charakteristischen Acetoxonium-Methyl-Signale beobachtet, so daß diese Möglichkeit nicht in Betracht kommt.

Für die Existenz des *trans*-verknüpften Ions **8** sprechen auch Befunde der Reaktion des Monoacetats **7**. Nach Lundt und Pedersen¹¹⁾ können Monoacetate von 1,2-Diolen bei Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure ebenfalls sehr leicht in einer „front-side participation“-Reaktion in Acyloxonium-Ionen übergehen. Wir haben daher das Monoacetat **7**, das durch partielle Acetylierung von **6a** erhältlich ist, mit TFMS umgesetzt. Mit 6 Moläquiv. TFMS ergibt **7** bereits in 2 h den hohen Anteil von 44% Acetoxonium-Ion. Die Produktanalyse zeigt, daß jetzt nahezu ausschließlich das Ion **8** vorliegt, wie es bei einer nur möglichen „front-side participation“-Reaktion auch erwartet werden muß. An der Existenz des Ions **8** dürfte somit kein Zweifel mehr bestehen.

***trans*-Verknüpftes 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ion der 1,6-Anhydro- β -D-idopyranose**

1,6-Anhydro- β -D-hexopyranose-triacetate reagieren bei Einwirkung von TFMS zu Acetoxonium-Ionen, die weiteren Umlagerungs- oder Ringkontraktionsreaktionen unterliegen können^{12,13)}. Auch bei der Reaktion von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose (**10**) mit TFMS ist eine Bildung von Acetoxonium-Ionen zu beobachten. Dies ist überraschend, denn in dem fixierten bicyclischen System von **10** sind alle drei

¹¹⁾ I. Lundt und C. Pedersen, Acta Chem. Scand. 26, 1938 (1972).

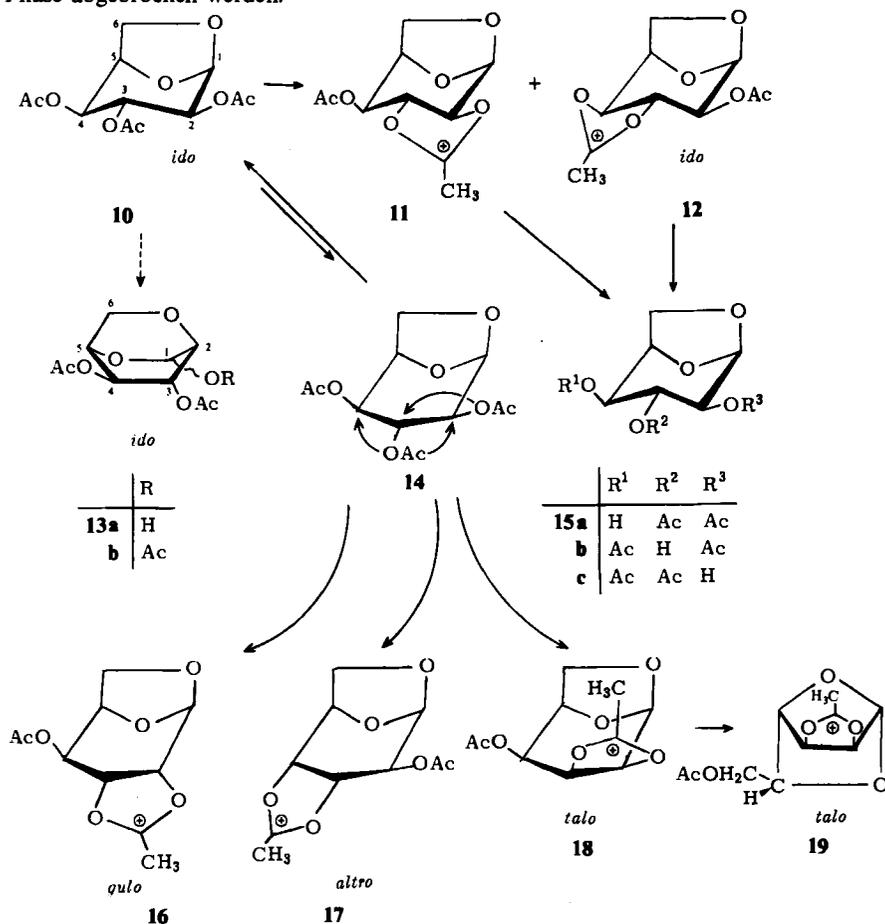
¹²⁾ P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. 107, 937, 951 (1974).

¹³⁾ P. L. Durette und H. Paulsen, Carbohydr. Res. 35, 221 (1974).

OAc-Gruppen äquatorial angeordnet, und es kann eine „front-side und back-side participation“ normalerweise nicht stattfinden.

Setzt man das *ido*-Triacetat **10** mit zwei Moläquivalenten TFMS um, so sind in etwa 4 h mehrere Acetoxonium-Methyl-Signale bei δ 3.00–3.10 im NMR-Spektrum zu erkennen. Das Hauptsignal liegt bei δ 3.00 und damit bei etwas höherem Feld als das Acetoxonium-Methyl-Signal eines *altro*-Ions **17** (δ 3.06) oder eines entsprechenden *manno*-Ions (δ 3.03)^{1,2}. Das Signal der bei der Bildung der Acetoxonium-Ionen entstehenden protonierten Essigsäure findet sich bei δ 2.47. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde hydrolysiert, das Produkt säulenchromatographisch aufgetrennt und die einzelnen Fraktionen identifiziert. Aus der Produktanalyse läßt sich der Reaktionsverlauf ableiten.

Aus dem Reaktionsansatz wurden nicht umgesetztes Ausgangsprodukt **10** und Zersetzungsprodukte in größerer Menge ($\approx 50\%$) isoliert. Die Umsetzung von **10** verläuft relativ langsam, während bereits erhebliche Zersetzungsreaktionen parallel ablaufen. Dies ist bei schwieriger Bildung und hoher Instabilität eines *trans*-verknüpften Acetoxonium-Ions vom Typ **11** bzw. **12** zu erwarten. Die Reaktion muß daher in einer mittleren Phase abgebrochen werden.



In der Diacetat-Fraktion wird als erstes Produkt ein Gemisch der *ido*-Diacetate **15a–c** gefunden, das beim Nachacetylieren reines *ido*-Triacetat **10** zurückliefert. Die *ido*-Diacetate sollten durch Hydrolyse der *ido*-Ionen **11** und/oder **12** gebildet werden. Ihr Auffinden ist als Indiz dafür zu werten, daß bei der Reaktion von **10** mit TFMS *trans*-verknüpfte Acetoxonium-Ionen **11** bzw. **12** gebildet werden können, was mit den vorher beschriebenen Befunden an den Decalin-diolen in guter Übereinstimmung steht. Infolge ihrer Instabilität dürften die Ionen **11** bzw. **12** die Hauptquelle der beobachteten Zersetzungsprodukte sein.

Neben dieser „*cis*“-Reaktion von **10** ist aber auch eine „*trans*“-Reaktion möglich, wobei allerdings die Nachbargruppenreaktion aus der Bootkonformation **14** hervorgehen muß. Wie aus **14** erkenntlich, kann sie auf verschiedenen Wegen erfolgen, die entsprechenden Produkte ließen sich auch gewinnen. Die Isolierung eines *gulo*-Diacetats weist auf die Anwesenheit des *gulo*-Ions **16** hin, das durch Reaktion von 3-OAc unter Abspaltung von 2-OAc entsteht. Das Auffinden eines *altro*-Diacetats beweist die Anwesenheit des *altro*-Ions **17**. Dieses wird durch Reaktion von 3-OAc unter Abspaltung von 4-OAc gebildet. Das mit dem *altro*-Ion **17** normalerweise im Gleichgewicht stehende 2,3-*manno*-Ion¹²⁾ war infolge seines geringeren Anteiles nicht nachweisbar.

Als weiteres Produkt ließ sich das Diacetat der 1,5-Anhydro- α -D-talofuranose isolieren, was zeigt, daß das *talo*-Furanose-Ion **19** in der Reaktionsmischung enthalten ist. Nach unseren Befunden^{12, 16)} kann **19** durch Ringkontraktion aus dem *talo*-Ion **18** entstehen. Dieses wiederum wird durch Nachbargruppenreaktion von 2-OAc unter Abspaltung von 3-OAc gebildet. Die letzte, vierte Reaktionsmöglichkeit, die Reaktion von 4-OAc unter Abspaltung von 3-OAc, sollte zu einem 3,4-*talo*-Ion führen, das infolge zu geringer Menge nicht nachzuweisen war.

In verhältnismäßig hohen Anteilen ($\approx 8\%$) wurde die bisher nicht darstellbare 2,6-Anhydro-D-idopyranose **13a** isoliert. Das 270-MHz-NMR-Spektrum läßt sich voll analysieren (Exp. Teil) und steht mit der Struktur **13a** in bester Übereinstimmung. Nachacetylierung von **13a** liefert ein Triacetat **13b**, das aus einem Gemisch von 30% α - und 70% β -Form besteht. Im 270-MHz-NMR-Spektrum sind nebeneinander α - und β -Form voll zu analysieren, so daß an der Struktur kein Zweifel besteht. Die ungewöhnliche Bildung der Anhydroverbindung **13a** ist vergleichbar mit der Bildung einer 3,6-Anhydro-D-glucopyranose bei der Umsetzung von 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose-triacetat mit TFMS¹³⁾. Diese Reaktionen könnten über Orthoesterzwischenstufen ablaufen, da jüngst die Bildung von Anhydroverbindungen aus Orthoestern beobachtet wurde^{17, 18)}. Eine Angabe über den Reaktionsablauf erscheint noch verfrüht.

Der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* dankt P. L. Durette für die Gewährung eines Forschungstipendiums. Frau H. Nürnberg sei für die Mitwirkung an den Untersuchungen gedankt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeiten.

¹⁴⁾ H. Paulsen, W.-P. Trautwein, F. Garrido Espinosa und K. Heyns, Chem. Ber. **100**, 2822 (1967).

¹⁵⁾ E. Sorkin und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **28**, 1 (1945).

¹⁶⁾ P. L. Durette, P. Köll, H. Meyborg und H. Paulsen, Chem. Ber. **106**, 2333 (1973).

¹⁷⁾ P. Köll und H. Meyborg, Tetrahedron Lett. **1974**, 4499.

¹⁸⁾ A. F. Bochkov, J. V. Obruchnikov, V. N. Chernetsky und N. K. Kochetkov, Carbohydr. Res. **36**, 191 (1974).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf mit Kieselgel 60 F 254 beschichteten Merck-Alufolien verfolgt. Laufmittel Äther, Äther/Petroläther, Aceton, Benzol/Methanol. Anfärbung mit Schwefelsäure. Wasserfreies Nitromethan wurde durch Destillation über P_4O_{10} dargestellt und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. NMR: Varian T 60 und HA 100, Bruker WH 270; Zuordnung der Signale durch homo-INDOR-Experimente. Optische Drehungen Perkin-Elmer 141 Polarimeter (10-cm-Küvette), Roussel-Jouan 71 Polarimeter (1-cm-Küvette).

trans-Decalin-2 α ,3 α -diol (3a) wurde nach Lit.²⁾ aus *trans- Δ^2 -Octalin*¹⁰⁾ dargestellt. Zur Gewinnung des *trans- Δ^2 -Octalins* erwies es sich als günstiger, die Entbromierung des *trans- Δ^2 -Octalin-dibromids*¹⁰⁾ mit Zinkstaub in Äther und nicht in 95proz. Äthanol durchzuführen.

trans-Decalin-2 α ,3 β -diol (6a): 500 mg 3a werden in 40 ml Wasser und 8 ml Essigester mit 500 mg Raney-Ni in eine heizbare Schüttelente gegeben. Das Gefäß wird mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und 3 Tage bei 80°C geschüttelt. Die Lösung wird dreimal mit 30 ml Essigester sorgfältig extrahiert. Der Extrakt wird getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt, und der Rückstand (440 mg) in 30 ml absol. Aceton aufgenommen und mit 0.1 g konz. Schwefelsäure 23 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit wäbr. konz. NH_3 schwach alkalisch gemacht, vom $(NH_4)_2SO_4$ filtriert und eingeengt. Der kristalline Rückstand wird mit heißem Petroläther behandelt, wobei 3a als Isopropylidenverbindung in Lösung geht und 6a zurückbleibt. Aus Benzol oder Methanol/Wasser Schmp. 165.5 bis 166.5°C (Lit.²⁾ 168°C). Ausb. 40%. Die Isomerisierung von 3a zu 6a mit Natriumäthylat²⁾ ist uns nicht gelungen.

Di-O-acetyl-trans-decalin-2 α ,3 α -diol (1): 3.4 g (20 mmol) 3a werden in 20 ml absol. Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise mit 8.16 g (80 mmol) Acetanhydrid versetzt und 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird auf Eis gegeben, mit Chloroform extrahiert, mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und mit Toluol nachdestilliert. Ausb. 85% Sirup.

$C_{14}H_{22}O_4$ (252.2) Ber. C 66.12 H 8.72 Gef. C 66.01 H 8.68

Di-O-acetyl-trans-decalin-2 α ,3 β -diol (4): Darstellung wie bei 1 aus 6a. Ausb. 80%. Kristalle aus Äther/Petroläther, Schmp. 58°C.

$C_{14}H_{22}O_4$ (252.2) Ber. C 66.12 H 8.72 Gef. C 66.00 H 8.76

Mono-O-acetyl-trans-decalin-2 α ,3 β -diol (7): 650 mg (3.8 mmol) 6a in 5 ml absol. Pyridin werden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 408 mg (4 mmol) Acetanhydrid in 5 ml absol. Pyridin versetzt und 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Das DC (Äther) zeigt etwa 70–80% Monoacetat 7 neben wenig 6a und 4. Nach Aufarbeitung wie bei 1 und dickschichtchromatographischer Trennung ergeben sich 30% 7. Aus Äther/Petroläther Schmp. 96°C.

$C_{12}H_{20}O_3$ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.49 Gef. C 68.01 H 9.61

Umsetzung von 1, 4 und 7 mit TFMS: Lösungen von 50.4 mg (0.2 mmol) 1 oder 4, bzw. 21.2 mg (0.1 mmol) 7 in 0.3 ml absol. CD_3NO_3 werden in NMR-Röhrchen mit Lösungen von 0.036 bis 0.177 ml (2–10 Moläquiv.) Trifluormethansulfonsäure (TFMS) in 0.2 ml absol. CD_3NO_3 vereinigt. Die Bildung der Acetoxonium-Ionen wird dann NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit wäbriger $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert und eingeengt. Das Acetatgemisch wird in Methanol mit katalytischen Mengen Natriummethylat entacetyliert, wiederum eingeengt und nach Nakajima⁹⁾ mit Trifluoracetanhydrid und CF_3CO_2Na in Formamid unter Zusatz weniger Tropfen absol. CH_2Cl_2 in die Trifluoracetate 3b und 6b übergeführt. Vom eingeengten Gemisch werden 0.5–1.0 μ l in den Gaschromatographen eingespritzt. Perkin-Elmer F 20, QF 1-Kapillarsäule, 105°C. R_F -Werte (bezogen auf 3b): 3b 1.0, 6b 1.3, *trans-Decalin-2 β ,3 α -diol-bis(trifluoracetat)* 0.6.

2,3,4-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-idopyranose (10): 1,6-Anhydro- β -D-idopyranose wurde durch Entacetylierung von Penta-O-acetyl- α -D-idopyranose¹⁴⁾ und anschließende saure Äquilibrium-

runge¹⁵⁾ dargestellt. Acetylierung ergab kristallines **10**, Schmp. 70–70.5°C, $[\alpha]_D^{20} = -75.7^\circ$ ($c = 1$, in CHCl_3). Lit.¹⁵⁾ Schmp. 66–67°C, $[\alpha]_D^{15} = -75.1^\circ$ ($c = 2.1$, in CHCl_3).

NMR (C_6D_6): 1-H δ 5.40 ppm d, 2-H 4.98 q, 3-H 5.56 t, 4-H 5.15 oct, 5-H 4.12 t (breit), 6_{en} -H 3.80 q, 6_{ex} -H 3.28 oct, OAc 1.69 s, 1.59 s und 1.57 s. $J_{1,2}$ 1.8, $J_{2,3}$ 8.6, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 4.5, $J_{4,6ex}$ 1.2, $J_{5,6en}$ 0.6, $J_{5,6ex}$ 5.1 und $J_{6en,6ex}$ 8.0 Hz.

Reaktion von 10 mit TFMS: Zu 5 g **10** in 40 ml absol. Nitromethan werden unter Rühren 4.65 ml $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (≈ 3 Moläquiv.) in 15 ml absol. Nitromethan getropft. Es wird 4 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsabschluß gerührt und mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert. Die Mischung wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt zum Sirup (3.5 g) eingeeengt. 3.4 g Sirup werden an einer Säule mit 370 g Kieselgel mit dem Laufmittel Äther/Petroläther (30–50°C) 2:1 chromatographiert (Dauer 75 Tage). Es ergeben sich folgende Fraktionen:

1. *Frakt.*: 440 mg (9%) unverändertes **10**.

2. *Frakt.*: 83 mg Mischfraktion.

3. *Frakt.*: 149 mg (3.5%) kristalline *3,4-Di-O-acetyl-2,6-anhydro-D-idopyranose* (**13a**). Aus Äther Schmp. 79–83°C; $[\alpha]_D^{20} = -48.9^\circ$ ($c = 1.075$ in CHCl_3).

Die 4. *Frakt.*, 187 mg (4.2%), besteht ebenfalls nahezu vollständig aus **13a**. Infolge geringer Verunreinigungen kristallisiert sie nicht. — NMR (270 MHz. In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ liegen 30% α -Form und 70% β -Form vor): α -Form 1-OH δ 6.80 ppm d, 1-H 5.42 t, 2-H 4.73 q, 3-H 4.65 d, 4-H 4.52 d, 5-H 4.98 d, 6'-H 3.83 d, 6''-H 3.91 q. $J_{1,OH}$ 5.5, $J_{1,2}$ 4.0, $J_{2,3}$ 5.2, $J_{3,4} \approx 5$, $J_{4,5} < 0.5$, $J_{5,6'}$ < 0.5, $J_{5,6''}$ 3.3, $J_{6',6''}$ 11.1 Hz. β -Form 1-OH δ 6.98 ppm d, 1-H 5.21 d, 2-H 4.79 s, 3-H 4.66 d, 4-H 4.53 d, 5-H 5.09 d, 6'-H 3.75 d, 6''-H 4.31 q. $J_{1,OH}$ 4.3, $J_{1,2} < 0.5$, $J_{2,3} < 0.5$, $J_{3,4}$ 5.0; $J_{4,5} < 0.5$, $J_{5,6'}$ < 0.5, $J_{5,6''}$ 3.9, $J_{6',6''}$ 10.2 Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (246.2) Ber. C 48.78 H 5.73 Gef. C 48.40 H 5.60

Das Diacetat **13a** wird mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert zur *1,3,4-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro- α,β -D-idopyranose* (**13b**): Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -68.8^\circ$ ($c = 0.88$, in CHCl_3). Es liegt nach dem NMR ein Anomerengemisch von 30% α -Form und 70% β -Form vor. NMR (270 MHz, C_6D_6): α -Form: 1-H δ 6.66 ppm d, 2-H 5.61 d, 3-H 4.83 q, 4-H 4.66 d, 5-H 5.60 d, 6'-H 3.77 d, 6''-H 3.63 q; $J_{1,2}$ 4.5, $J_{2,3}$ 3.4, $J_{3,4}$ 5.1, $J_{4,5} < 0.5$, $J_{5,6'}$ < 0.5, $J_{5,6''}$ 3.5, $J_{6',6''}$ 10.9 Hz. β -Form: 1-H δ 6.45 ppm s, 2-H 5.80 s, 3-H 4.74 d, 4-H 4.57 d, 5-H 5.76 d, 6'-H 3.86 d, 6''-H 4.28 q; $J_{1,2} < 0.5$, $J_{2,3} < 0.5$, $J_{3,4}$ 4.7, $J_{4,5} < 0.5$, $J_{5,6'}$ < 0.5, $J_{5,6''}$ 3.8, $J_{6',6''}$ 10.4 Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (288.3) Ber. C 49.99 H 5.59 Gef. C 49.55 H 5.60

5. *Frakt.*: 54 mg (1.3%) Mischfraktion, die *ido*-Diacetate **15a**, **b**, **c** enthaltend.

6. *Frakt.*: 68 mg (1.6%) *ido*-Diacetate **15a**, **b** und **c**, die durch Hydrolyse von **11** + **12** gebildet werden. Nachacetylierung ergibt ein Triacetat, das mit **10** identisch ist.

7. *Frakt.*: 12 mg (0.3%) Mischfraktion, hauptsächlich **15a**, **b**, **c**.

8. *Frakt.*: 120 mg (2.8%), enthält *gulo*-Diacetate, die durch Hydrolyse von **16** entstehen, neben **15a**, **b**, **c**. Die Nachacetylierung liefert ein Gemisch, das nach dem NMR-Spektrum aus 2,3,4-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- β -gulopyranose¹²⁾ und **1** besteht. Durch mehrfaches Kristallisieren sind 21 mg reine 2,3,4-Tri-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-gulopyranose (Schmp. 111–113°C) gewinnbar, identisch mit einer Vergleichssubstanz.

9. *Frakt.*: 65 mg (1.5%), besteht hauptsächlich aus 1,5-Anhydro-D-talofuranose-diacetaten, die durch Hydrolyse aus **19** entstehen. Die Nachacetylierung liefert ein Produkt, das mit 2,3,6-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro- α -D-talofuranose¹⁶⁾ identisch ist.

10. *Frakt.*: 39 mg (0.9%) Mischfraktion.

11. *Frakt.*: 70 mg (1.6%), besteht hauptsächlich aus *altro*-Diacetaten, die aus **17** durch Hydrolyse gebildet werden. Die Nachacetylierung ergibt ein Produkt, das mit 2,3,4-Tri-O-acetyl-1,6-Anhydro- β -D-altropyranose¹²⁾ identisch ist.

12. *Frakt.*: 1.55 g (36%) Mischfraktion, Entacetylierungs- und Zersetzungsprodukte.