

Reaktionen von Acetylglycalen und Acetylpsudoglycalen mit Natriumsalzen unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse

Kurt Heyns* und Ja In Park

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 16. Januar 1976

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-dideoxy-hex-1-enopyranosen (Acetylglycale) reagieren in Acetonitril mit dem Natriumsalz von Dicyanessigsäure-methylester (2) unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse zu den kettenverzweigten 3-Desoxy-3-*C*-(dicyanmethyl)-hex-1-enopyranosen. Entsprechend verlaufen die Reaktionen von Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-hex-2-enopyranosid mit 2. Bei den Reaktionen von Glycalen mit Alkoholen unter BF_3 -Ätherat-Katalyse entstehen Alkyl- α,β -hex-2-enopyranoside, die auch durch Substitution von Methyl-4,6-di-*O*-acetyl- α -D-hex-2-enopyranosid gebildet werden¹⁻⁷⁾. Unter diesem Aspekt wird der Reaktionsmechanismus diskutiert. An dem von R. J. Ferrier postulierten Allylcarboxonium-Ion (5-Acetoxy-6-acetoxymethyl-D-erythro-5,6-dihydropyrylium-Ion), das als reaktive Zwischenstufe bei der Umsetzung von Tri-*O*-acetylglucal sowie auch von Di-*O*-acetylpsudoglucal unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse angesehen werden muß, ist neben der 1-Substitution zum Glycosid auch eine 3-Substitution zum 3-Desoxy-3-*C*-glycal zu diskutieren. Ferner wurden die molaren Drehwerte für cyclische Olefine berechnet, wobei für den Ringbeitrag von 2,3-Dihydro-4*H*-pyran der empirische Wert $\pm 240^\circ$ und für allylische Hydroxygruppen $\pm 95^\circ$ (quasi-axial) bzw. $\pm 130^\circ$ (quasi-äquatorial) verwendet wurde.

Reaction of Acetylglycals and Acetylpsudoglycals with Sodium Salt catalysed by Boron Trifluoride

The reaction of 3,4,6-tri-*O*-acetyl-1,2-dideoxy-hex-1-enopyranoses (acetylglycals) in acetonitril with the sodium salt of methyl dicyanoacetate (2) catalysed by boron trifluoride affords branched chain 3-deoxy-3-*C*-(dicyanomethyl)-hex-1-enopyranoses. — A corresponding reaction proceeds between methyl 4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-hex-2-enopyranosid and 2. By reactions of glycals with alcohols catalysed by boron trifluoride the same alkyl α,β -hex-2-enopyranosides are obtained, which are formed via substitution of methyl 4,6-di-*O*-acetyl- α -D-hex-2-enopyranosides. The reaction mechanism is discussed under these aspects. The allyloxocarbenium ion (5-acetoxy-6-acetoxymethyl-D-erythro-5,6-dihydropyrylium ion) postulated by R. J. Ferrier as reactive intermediate in reactions of tri-*O*-acetylglucal as well as di-*O*-acetylpsudoglucal with alcohols catalysed by boron trifluoride can undergo a 1-substitution to yield the glycoside and also a 3-substitution by which a 3-deoxy-3-*C*-glycal is obtained. The molecular rotation for cyclic olefines has been calculated in which were taken as the empirical value $\pm 240^\circ$ for the ring contribution of 2,3-dihydro-4*H*-pyran and for the allylic hydroxy group $\pm 95^\circ$ (semiaxial) and $\pm 130^\circ$ (semiequatorial).

¹⁾ R. J. Ferrier, W. G. Overend und A. E. Ryan, J. Chem. Soc. 1962, 3667.

²⁾ R. J. Ferrier, J. Chem. Soc. 1964, 5443.

³⁾ D. M. Ciment und R. J. Ferrier, J. Chem. Soc. C 1966, 441.

⁴⁾ R. J. Ferrier und G. H. Sankey, J. Chem. Soc. C 1966, 2339.

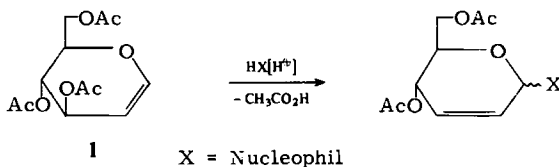
⁵⁾ R. J. Ferrier und N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570.

⁶⁾ R. J. Ferrier und N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 581.

⁷⁾ R. J. Ferrier, N. Prasad und G. H. Sankey, J. Chem. Soc. C 1968, 974.

E. Fischer und *K. Zach*⁸⁾ fanden im Jahre 1913 eine neue Klasse von Zuckerderivaten, die Glycale, die auf Grund ihrer Doppelbindung ungewöhnlich reaktionsfähig sind und besonders zu Additions- und Umlagerungsreaktionen neigen. *Ferrier et al.*¹⁻⁷⁾ untersuchten eingehend Umlagerungsreaktionen von Glycalen im sauren Medium, wobei Essigsäure, Toluolsulfonsäure und Bortrifluorid-Ätherat als Katalysatoren dienten.

Aus Glycalderivaten entstanden unter diesen Bedingungen Pseudoglycalderivate, wobei unter Austritt einer Acetylgruppe an C-3 und Verschiebung der Doppelbindung von $\Delta^{1,2}$ nach $\Delta^{2,3}$ ein nucleophiles Agens an C-1 eintritt.



Als nucleophile Agentien verwendeten *Ferrier et al.*⁹⁾ substituierte Purinbasen, zu biochemisch interessanten Hex-2-enopyranosylpurin-Derivaten führend, die beim Erhitzen im inerten Lösungsmittel zu Verbindungen mit 3-Desoxyglycalstruktur isomerisieren. Hier ist die Purinbase mit dem C-Atom 3 des Pyranoseringes verknüpft. *Fuertes et al.*¹⁰⁾ fanden bei der Reaktion von Di-*O*-acetylxylal mit 6-Chlorpurinderivaten hauptsächlich das umgelagerte Produkt neben dem an C-3 durch die Purinbase substituierten Xylal. Di-*O*-acetylalabinal lieferte dagegen neben Umlagerungsprodukten eine Reihe von Verbindungen, die durch Anlagerung der Purinbase entstanden waren. Dementsprechend lieferte Tri-*O*-acetylglycal mehr Umlagerungsprodukte, während beim Galactal überwiegend Additionsprodukte gefunden wurden.

B. Fraser-Reid^{11,12)} fand bei der Reaktion von Methyl-4,6-benzyliden- α -*D*-erythro-hex-2-enopyranosid mit Simmons-Smith-Reagenz 85% des erwarteten Cyclopropanderivates und 10% 4,6-*O*-Benzyliden-3-desoxy-3-*C*-(jodmethyl)-*D*-allal. Nochmalige Umsetzung der Cyclopropanderivate mit dem Simmons-Smith-Reagenz führte zu dem 3-Desoxy-3-*C*-(jodmethyl)-*D*-allal-Derivat.

Reaktionen von Tri-*O*-acetylglycalen und Methyl-di-*O*-acetylpsudoglycalen mit dem Natriumsalz von Dicyanessigsäure-methylester

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-didesoxy-*D*-arabino-hex-1-enopyranose (1) (Tri-*O*-acetylglycal) reagiert mit dem Natriumsalz des Dicyanessigsäure-methylesters (2) unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse bei 0°C zu 4,6-Di-*O*-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-*C*-(dicyanmethyl)-*D*-ribo-hex-1-enopyranose (4) und -*D*-arabino-hex-1-enopyranose (3). Durch Säulentrennung konnten 4 (31%), 3 (27,4%) und das Di-*O*-acetylpsudoglycal (5) (5,4%) rein erhalten werden. Die Konfiguration an der Verzweigung läßt sich durch spektroskopische Daten eindeutig zuordnen. Daß es sich um die 1,2-ungesättigten Zucker und nicht um 2,3-ungesättigte handelt, ist für 3 und 4 anhand der ¹H-NMR- und IR-Spektren gesichert.

Bei den angegebenen Reaktionsbedingungen traten weder C-1-verzweigte Zucker noch Dimerisierungsprodukte auf.

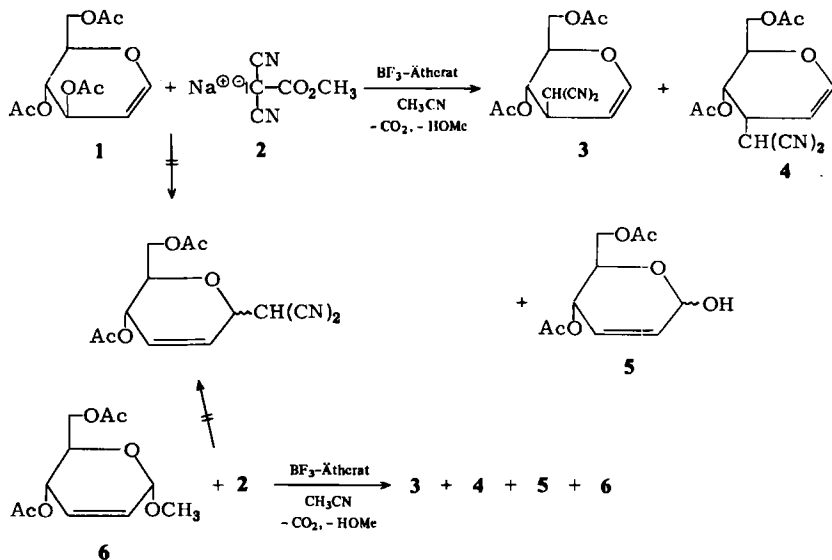
⁸⁾ *E. Fischer* und *K. Zach*, *C.* **1913**, **1**, 1968.

⁹⁾ *R. J. Ferrier* und *M. M. Ponpipom*, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 553, 560.

¹⁰⁾ *M. Fuertes*, *G. Garcia-Munoz*, *R. Madronero* und *M. Stud*, *Tetrahedron* **26**, 4823 (1970); **28**, 623 (1972).

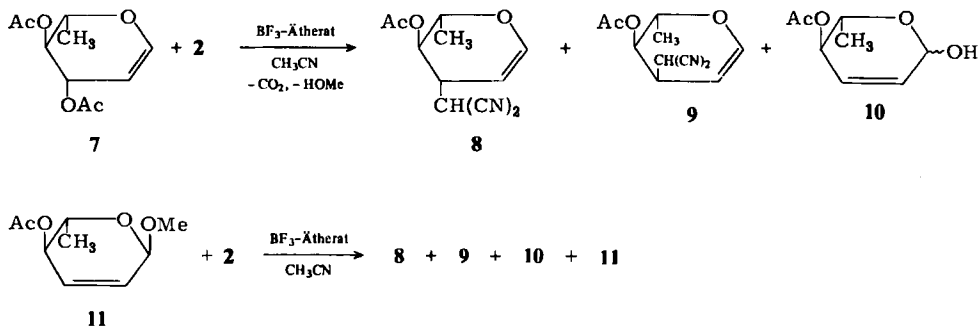
¹¹⁾ *B. Fraser-Reid* und *B. Radatus*, *Chem. Commun.* **1970**, 770.

¹²⁾ *B. Fraser-Reid* und *B. Radatus*, *Can. J. Chem.* **47**, 4095 (1969); **50**, 2909, 2919 (1972).

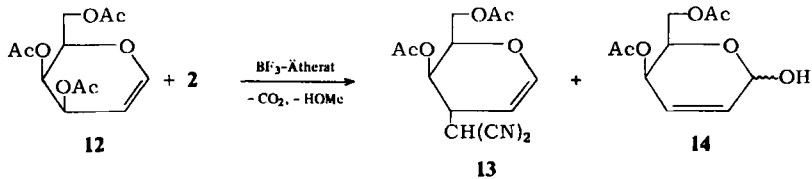


Auch Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (6) wurde unter gleichen Bedingungen umgesetzt, wobei unter analogem Reaktionsverlauf neben wenig Ausgangsprodukt und Di-*O*-acetylpsudoglucal 5 die Verbindungen 3 und 4 entstanden.

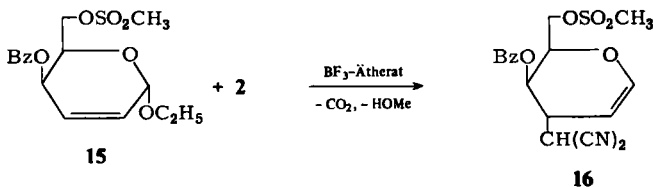
In einer weiteren Reihe wurde 3,4-*O*-acetyl-1,2,6-trideoxy-L-*arabino*-hex-1-enopyranose (7) (3,4-Di-*O*-acetyl-L-rhamnal) umgesetzt, überraschenderweise mit schlechten Ausbeuten: nach chromatographischer Trennung konnten 0.7% 4-*O*-Acetyl-1,2,3,6-tetradesoxy-3-*C*-(dicyanmethyl)-L-*arabino*-hex-1-enopyranose (8), 12.7% des L-*ribo*-Isomeren 9 und 14.6% Acetylpsudorhamnal (10) isoliert werden.



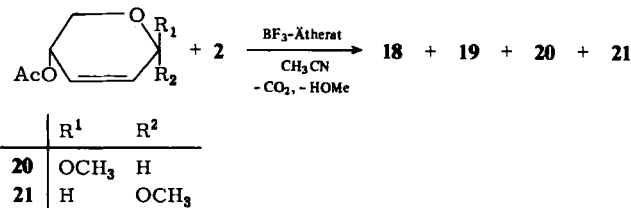
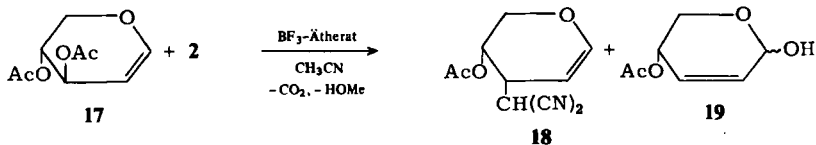
Methyl-4-*O*-acetyl-2,3,6-trideoxy- α -L-*erythro*-hex-2-enopyranosid (11) lieferte in gleicher Weise neben wenig Ausgangsprodukt analoge Reaktionsprodukte wie 7. Weiter wurde 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-dideoxy-D-*lyxo*-hex-1-enopyranose (12) (3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-galactal) unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse mit 2 umgesetzt, wobei 62.9% 4,6-Di-*O*-acetyl-1,2,3-trideoxy-3-*C*-(dicyanmethyl)-D-*xyl*o-hex-1-enopyranose (13) und 14.4% 4,6-Di-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-D-*threo*-hex-2-enopyranose (14) entstanden.



Um eine Derivatisierung des C-3-verzweigten Zuckers zu ermöglichen, wurde als Pseudogalactalderivat das Äthyl-4-*O*-benzoyl-2,3-dideoxy-6-*O*-methylsulfonyl- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosid **15**¹³⁾ mit **2** unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse umgesetzt. Dabei entstand neben wenig vermutlich 4-*O*-Benzoyl-2,3-dideoxy-6-*O*-methylsulfonyl-D-*threo*-hex-2-enopyranose zu 74.4% die gewünschte 4-*O*-Benzoyl-1,2,3-trideoxy-3-*C*-(dicyanomethyl)-6-*O*-methylsulfonyl-D-*xylo*-hex-1-enopyranose (**16**).



Aus der Pentosereihe wurde 3,4-Di-*O*-acetyl-1,2-dideoxy-D-*threo*-pent-1-enopyranose (Di-*O*-acetylxytal) (**17**) unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse mit dem Natriumsalz **2** umgesetzt, wobei nur ein am C-3 verzweigter Zucker, die 4-*O*-Acetyl-1,2,3-trideoxy-3-*C*-(dicyanomethyl)-D-*erythro*-pent-1-enopyranose (**18**) zu 63.3%, und die 4-*O*-Acetyl-2,3-dideoxy-D-*glycero*-pent-2-enopyranose (**19**) zu 8.2% entstanden.

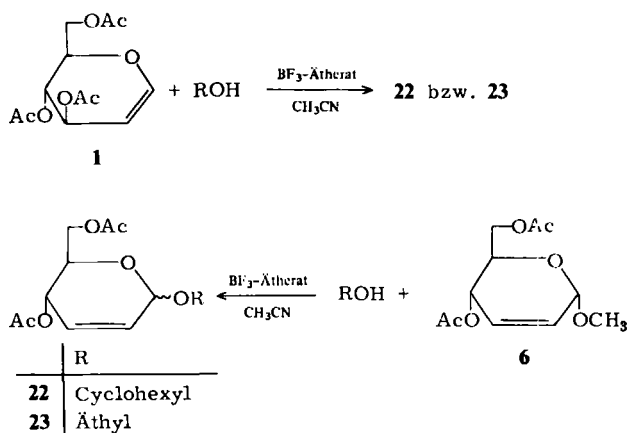


Bei der Reaktion von Acetylpsudoxylal wurden beide Isomeren, Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α - bzw. β -D-*glycero*-pent-2-enopyranosid (**21** bzw. **20**) eingesetzt, um zu prüfen, ob die austretende Methoxygruppe einen Einfluß auf die sterische Lage des eintretenden

¹³⁾ D. M. Ciment, R. J. Ferrier und W. G. Overend, J. Chem. Soc. C 1966, 446.

Nucleophils ausübt. *Stork* und *White*¹⁴⁾ beschrieben den *cis*-Prozeß, bei dem das angreifende Nucleophil von der gleichen Seite in ein cyclisches System eintritt wie die austretende Gruppe. Beide Anomeren (**20** und **21**) lieferten das gleiche Ergebnis, womit der beschriebene *cis*-Prozeß hier auszuschließen ist.

Um das Verhalten gegenüber Alkoholen zu prüfen, wurde Tri-*O*-acetylglucal (**1**) unter den beschriebenen Bedingungen mit Cyclohexanol bzw. Äthanol umgesetzt, ebenso das Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**6**), wobei neben einer geringen Menge des β -Anomeren das Cyclohexyl- (**22**) (55%) bzw. Äthyl-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**23**) (62%) isoliert werden konnte.



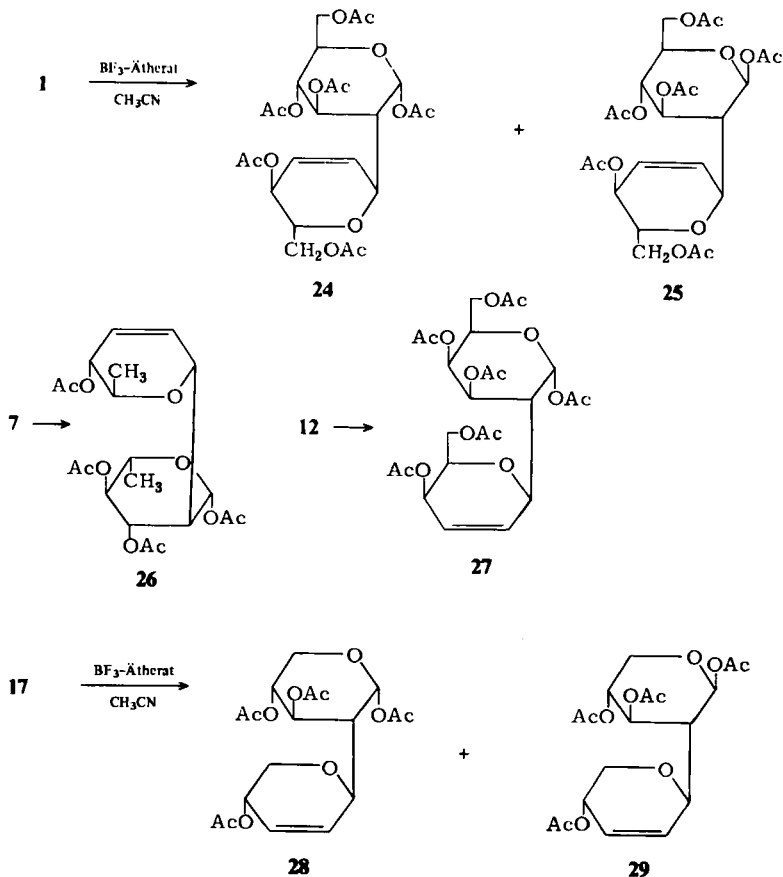
Weiterhin wurde Tri-*O*-acetylglucal mit verschiedenen Natriumsalzen von CH-aciden Verbindungen, wie Malonsäure-diäthylestern, Cyanessigestern, Acetylmalonsäure-diäthylester und Malodinitril, umgesetzt. Unter üblichen Bedingungen erfolgte keine Reaktion. Alle Natriumsalze sind schwerlöslich in Acetonitril, andererseits reagierten sie mit Bortrifluorid-Ätherat zu Komplexen^{15, 16)}, weshalb sie für einen nucleophilen Angriff nicht zur Verfügung stehen. Beim Überschuß an BF_3 -Ätherat erhält man dann die normalen Dimerisierungsprodukte der betreffenden Glycale.

Die Reaktionen von Tri-*O*-acetylglucal mit Natriumcyanid bzw. Natriumthiocyanat ergaben hauptsächlich Dimerisierungsprodukte. Um eine bessere Löslichkeit der Natriumsalze zu erzielen, wurde die Reaktion in Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylformamid durchgeführt, jedoch auch hier keine Reaktion beobachtet. Da einige Reaktionen, wie oben beschrieben, zu Dimerisierungsprodukten führten, wurden mit den Verbindungen **1**, **7**, **12** und **17** Dimerisierungsreaktionen⁶⁾ vorgenommen. Acetylglycale wurden in absolutem Acetonitril mit katalytischen Mengen von BF_3 -Ätherat dimerisiert. Aus **1** entstanden dabei **24** und **25**. Aus **7** entstand jedoch nur ein Produkt, nämlich **26**. Entsprechend führte die Dimerisierungsreaktion von Tri-*O*-acetylgalactal (**12**) zu **27**. Aus **17** entstanden als Dimerisierungsprodukte **28** und **29**.

¹⁴⁾ G. *Stork* und W. N. *White*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4609 (1956).

¹⁵⁾ G. T. *Morgan* und R. B. *Tunstall*, J. Chem. Soc. **1924**, 1963.

¹⁶⁾ F. M. *Dean*, S. *Murray* und W. *Taylor*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 440.



Strukturbeweis und Konformationsanalyse der an C-3 verzweigten Glycalle und Dimerisierungsprodukte

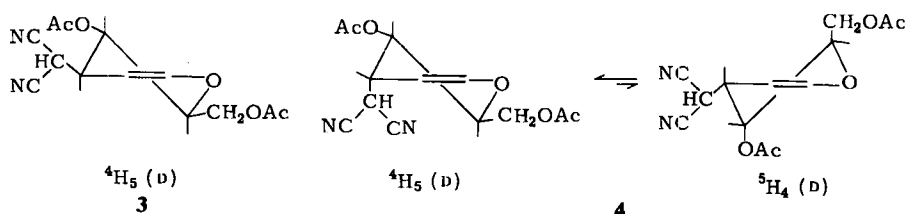
Für 1,2-ungesättigte Zucker werden angegeben: 1-H bei $\delta = 6.6\text{--}6.7$ ppm als Dublett eines Dubletts und 2-H bei $\delta = 4.7\text{--}4.8$ ppm als Dublett eines Dubletts (od. ddd) aufgespalten^{17, 18)}.

Für Enopyranosen wird von Hall et al.^{17, 18)} als energetisch begünstigte Konformation die des Halbsessels angegeben. Im Falle von **3** folgt, daß für die vicinale Kopplung ${}^3J_{4,5}$ eine diaxiale Kopplung vorliegen muß. Der gefundene Wert von ${}^3J_{4,5} = 10.0$ Hz bestätigt diese Annahme. Weiterhin sollte für das 3-H in Verbindung **3** ein ddd vorliegen, welches durch das Proton in der C-Verzweigung weiter aufgespalten wird. Tatsächlich findet man für 3-H ein Multipllett, das mit ${}^3J_{3,4} = 9.0$ Hz eine quasi-axiale Kopplung aufweist. Als zusätzlicher Strukturbeweis ist die relativ große Allylkopplung von ${}^4J_{1,3} = -2.1$ Hz

¹⁷⁾ L. D. Hall und L. F. Johnson, Tetrahedron **20**, 883 (1964).

¹⁸⁾ A. A. Chalmers und R. H. Hall, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 728.

zu werten¹⁹⁻²³⁾, welche auf ein quasi-axial ständiges Allylproton an C-3 hindeutet. Aus allen Werten findet sich die unten angegebene *arabino*-Konfiguration von **3** bestätigt, welche die Malodinitril-Verzweigung in quasi-äquatorialer Stellung enthält.



Für das Isomere mit *ribo*-Konfiguration (**4**) findet man mit ${}^3J_{4,5} = 7.5$ Hz sowie mit ${}^3J_{3,4} = 6$ Hz Kopplungen, die nur über ein Gleichgewicht im Sinne von ${}^4H_5(D) \rightleftharpoons {}^5H_4(D)$ erklärbar sind. Hier scheint das Konformere mit axialer Verzweigung etwas bevorzugt zu sein. Ferrier et al.⁹⁾ berichteten, daß bei 9-(4',6'-Di-O-acetyl)-1',2',3'-tridesoxy-D-*arabino*-hex-1'-enopyranos-3'-yl)-2,6-dichlorpurin die Kopplungen ${}^3J_{3',4'} = 8.5$ Hz und ${}^3J_{4',5'} = 9.5$ Hz betragen, woraus sie eindeutig die *trans*-Stellung von 3'-H zu 4'-H und von 4'-H zu 5'-H ableiten. Demgegenüber zeigte die Verbindung mit *ribo*-Konfiguration ${}^3J_{3',4'} = 4.7$ Hz und ${}^3J_{4',5'} = 10.5$ Hz, woraus die quasi-axiale Lage von 3'-H resultiert.

Der Unterschied der Kopplungskonstanten bei der letzteren Verbindung und bei **4** könnte darauf zurückgeführt werden, daß die C-N-Bindung einem größeren „Allyl-Effekt“^{18, 24)} unterliegt als die C-C-Bindung. Bei der 4-O-Acetyl-1,2,3,6-tetradeseoxy-3-C-(dicyanomethyl)-L-*arabino*- bzw. -*ribo*-hex-1-enopyranose (**8** bzw. **9**) sind die Verhältnisse sehr ähnlich wie bei **3** und **4**. Auch hier muß man die Halbsesselkonformation voraussetzen. Die Kopplungskonstante ${}^3J_{4,5} = 9.0$ Hz spricht eindeutig dafür, daß **8** in der ${}^5H_4(L)$ -Form vorliegt. Die Kopplungskonstante ${}^3J_{3,4} = 9.0$ Hz legt eindeutig die Konfiguration an C-3 als L-*arabino* fest, wobei in **8** die Dicyanomethyl-Verzweigung eine quasi-äquatoriale Lage einnimmt. Aus den Daten des ¹H-NMR-Spektrums von **9** folgt, daß für die *ribo*-Konfiguration wiederum ein ${}^4H_5(L) \rightleftharpoons {}^5H_4(L)$ -Gleichgewicht vorliegt, in dem das Konformere mit axialer Verzweigung bevorzugt ist.

Für **13** kommt aufgrund der gefundenen Kopplungskonstanten ${}^3J_{3,4} = 3.6$ Hz, ${}^3J_{4,5} = 2.5$ Hz und ${}^4J_{1,3} = -1.9$ Hz nur die *xyl*-Konfiguration in Frage. Auch der positive Drehwert deutet auf diese Konfiguration hin. In der Verbindung müßte wegen der quasi-axialen Malodinitril-Gruppe ein Gleichgewicht zwischen der ${}^4H_5(D)$ - und der ${}^5H_4(D)$ -Form vorliegen. Wegen der kleinen Kopplungskonstanten ist es schwierig zu sagen, welche Konformation bevorzugt ist.

Aus den Daten von **18** kann man ableiten, daß aufgrund der Kopplungskonstanten ${}^3J_{4,5a} = 7.8$ Hz und ${}^3J_{4,5c} = 3.8$ Hz ein Gleichgewicht zwischen ${}^5H_4(D) \rightleftharpoons {}^4H_5(D)$ vorliegt, wobei die ${}^4H_5(D)$ -Form mit der axialen Malodinitril-Verzweigung bevorzugt

¹⁹⁾ R. J. Abraham, H. Gottschalk, H. Paulsen und W. A. Thomas, J. Chem. Soc. **1965**, 6268.

²⁰⁾ E. W. Garbisch jr., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5561 (1964).

²¹⁾ B. Coxon, H. J. Jennings und K. A. McLauchlan, Tetrahedron **23**, 2395 (1967).

²²⁾ M. Barfield und B. Chakrabati, Chem. Rev. **69**, 757 (1969).

²³⁾ M. Barfield, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1066 (1971).

²⁴⁾ R. J. Ferrier und G. H. Sankey, J. Chem. Soc. C **1966**, 2345.

ist. Das wird einerseits durch die Kopplungskonstante ${}^4J_{3,5e} = 0.6$ Hz unterstützt. Andererseits zeigt die Kopplungskonstante ${}^2J_{5e,5a} = -11.2$ Hz²⁵⁻²⁷), daß die 4-Acetoxy-Gruppe *gauche* zu 5-H_e und 5-H_a steht. Die Kopplungskonstante ${}^3J_{3,4} = 6.3$ Hz deutet auf quasi-äquatoriale Lage von 3-H, was mit der Kopplungskonstanten ${}^3J_{3,4} = 6.0$ Hz in **4** und ${}^3J_{3,4} = 5.6$ Hz in **9** zu vergleichen ist. Der positive Drehwert deutet ebenfalls auf die *erythro*-Konfiguration hin.

Bei Dimerisierungsprodukten sind einerseits die Konformation des Pyranosidringes und andererseits die des 2-Enopyranosidringes zu diskutieren.

Für **24** und **25** kommt beim Pyranosidring nur die ${}^4C_1(D)$ -Form in Frage, was auch durch die großen Kopplungskonstanten ${}^3J_{3,4} = 9.0$ Hz und ${}^3J_{4,5} = 10.4$ Hz bei **24** bzw. ${}^3J_{3,4} = 9.2$ Hz und ${}^3J_{4,5} = 10.2$ Hz bei **25** bestätigt wird. Die Kopplungskonstanten ${}^3J_{2,3} = 11.2$ Hz bei **24** bzw. ${}^3J_{2,3} = 11.0$ Hz bei **25** legen für die Verzweigung die *gluco*-Konfiguration fest. Aus ${}^3J_{1,2}$ läßt sich die Konfiguration der anomeren Acetoxy-Gruppe bei **24** als α - bzw. bei **25** als β -ständig interpretieren. Bei der Konformationsbestimmung des 2-Enopyranosylringes ist, einerseits wegen der Multiplizität der Signale, andererseits wegen der Verdeckung der Signale von **24** und **25** die Zuordnung nicht möglich. Da jedoch von **25**⁶⁾ berichtet wurde, daß der 2-Enopyranosidring in ${}^5H_6(D)$ -Form vorliegt und in dieser Arbeit die Konformation von **26** eindeutig bestimmt wird, liegt es nahe, auch für **24** die gleiche Konformation wie bei **25** anzunehmen. Diese Konformation ist auch aus energetischen Gründen bevorzugt.

Beim Dimerisierungsprodukt **26** waren die Kopplungskonstanten sehr ähnlich denen von **24** und **25**. Aus den großen Kopplungskonstanten ${}^3J_{3,4} = 10.4$ Hz und ${}^3J_{4,5} = 10.4$ Hz läßt sich die ${}^1C_4(L)$ -Konformation festlegen. Wiederum kann für die Verzweigung an C-2 aus ${}^3J_{2,3} = 11$ Hz die *L-gluco*-Konfiguration festgelegt werden. Die Zuordnung der 1-Acetoxygruppe ist aus ${}^3J_{1,2} = 9.0$ Hz als β -L-Anomeres möglich. Beim 2-Enopyranosidring ist die Festlegung der Konformation als ${}^0H_5(L)$ -Form aus der kleinen Kopplungskonstanten ${}^3J_{4,5} = 1.6$ Hz gesichert. Der Energiegewinn durch die quasi-äquatoriale Lage der C-2/C-1'-Bindung und die quasi-axiale Lage der 4-Acetoxy-Gruppe scheint den durch die äquatoriale Stellung der 6-Methylgruppe bedingten Energiegewinn überzukompensieren, wobei die hier beschriebene Konformation bevorzugt ist. Für **27** kommt beim Pyranosidring nur die ${}^4C_1(D)$ -Form in Frage, was aus der Kopplungskonstanten ${}^3J_{2,3} = 11.4$ Hz gefolgert wird. Gleichzeitig legt die Kopplungskonstante ${}^3J_{2,3}$ die Konfiguration an C-2 fest, wobei die Verzweigung die äquatoriale Lage einnimmt. Aus ${}^3J_{1,2} = 3.4$ Hz kann man die α -D-Konfiguration der 1-Acetoxygruppe ableiten. Der 2-Enopyranosidteil war im 1H -NMR-Spektrum schwierig zu interpretieren; auch Entkopplungsversuche waren wenig erfolgreich. Jedoch scheint aufgrund der Kopplungskonstanten ${}^3J_{3,4} \approx 4$ Hz und ${}^3J_{4,5} \approx 3$ Hz die ${}^0H_5(D)$ -Konformation sehr wahrscheinlich. Die Kopplungskonstanten sind sehr ähnlich denen des Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- α -D-*threo*-hex-2-enopyranosids³⁾, das in ${}^0H_5(D)$ -Konformation vorliegt. Die ${}^0H_5(D)$ -Konformation ist weiterhin aus energetischen Gründen bevorzugt.

Die Kopplungskonstanten ${}^3J_{4,5a} = 10.6$ Hz, ${}^3J_{4,5e} = 5.8$ Hz und ${}^2J_{5a,5e} = -11.2$ Hz bei **28** bzw. ${}^3J_{4,5a} = 8.4$ Hz, ${}^3J_{4,5e} = 5.0$ Hz und ${}^2J_{5a,5e} = -11.8$ Hz bei **29** legen beim

²⁵⁾ B. Coxon, *Tetrahedron* **22**, 2218 (1966).

²⁶⁾ G. Kotowycz und R. U. Lemieux, *Chem. Rev.* **73**, 669 (1973).

²⁷⁾ R. U. Lemieux, K. A. Watanabe und A. A. Pavia, *Can. J. Chem.* **47**, 4413 (1969).

Tab. 1. Kopplungskonstanten in Hz nach einer Analyse erster Ordnung

Verbindung	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	$J_{5,5}$	$J_{5,6}$	$J_{3,7}$
3	5.9	-2.1	2.0	-	9.0	-	10.0	-	a)	4.5
4	6.1	-1.9	4.3	-	6.0	-	7.5	-	a)	6.3
8	6.0	-2.2	1.7	-	9.0	-	9.0	-	6.1	4.5
9	6.3	-2.0	3.6	0.9	5.6	-	6.3	-	6.2	7.2
13	6.2	-1.9	3.6	1.1	3.6	-	2.5	-	a)	6.1
18	6.0	-2.0	2.7	-	6.3	0.6	$J_{4,5e}$ 3.8 -11.2 $J_{4,5a}$ 7.8	-	-	5.3

a) Nicht analysiert.

Tab. 2. Chemische Verschiebung ($^1\text{H-NMR}$ -Signale in ppm)^{a)} der 3-Desoxy-3-C-(dicyanmethyl)-1-enopyranose in CDCl_3

Verbindung	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	6-H'	7-H
3	6.88 (dd)	4.82 (dd)	3.12(9)	5.16 (t) ^{b)}	4.08 (ddd)	4.46 (dd)	4.38 (dd)	3.99 (d)
4	6.62 (dd)	4.82 (dd)	3.24(10)	5.32 (dd)		4.1 - 4.5 (m)		3.86 (d)
8	6.66 (dd)	4.67 (dd)	3.02 (11)	4.86 (t) ^{b)}	3.89 (ddd)		1.32 (d)	3.82 (d)
9	6.56 (dd)	4.75 (ddd)	3.17(11)	5.06 (t) ^{b)}	4.31 (d)		1.31 (d)	3.81 (d)
13	6.66 (dd)	4.83 (ddd)	2.86(9)	5.07(7)		4.20 - 4.40 (m)		3.80 (d)
18	6.60 (dd)	4.72 (dd)	2.94 (22)	4.99 (ddd)	5-H ₁ : 4.13 (dd) 5-H ₂ : 3.79 (dd)			3.91 (d)

a) 100-MHz-Spektrum. Multiplizität der Signale: d = Dublett.

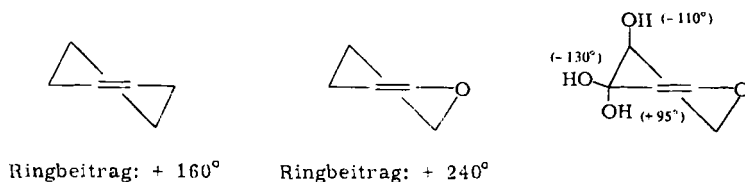
b) Zusammengefallenes Quartett.

Pyranosidring eindeutig die ${}^4C_1(D)$ -Konformation fest. Die Kopplungskonstanten ${}^3J_{2,3} = 11.6$ Hz bei **28** und ${}^3J_{2,3} = 9.6$ Hz bei **29** beweisen die äquatoriale Lage der Verzweigung. Wiederum läßt sich aus der Kopplungskonstanten ${}^3J_{1,2} = -3.0$ Hz bei **28** bzw. ${}^3J_{1,2} = 7.6$ Hz bei **29** die Konfiguration der 1-Acetoxygruppe festlegen.

Die Konformation des 2-Enopyranosidringes konnte aus ${}^3J_{4',5a'} = 8.0$ Hz, ${}^3J_{4',5e'} = 5.2$ Hz und ${}^2J_{5a',5e'} = -11.0$ Hz bei **28** bzw. ${}^3J_{4',5a'} = 7.8$ Hz, ${}^3J_{4',5e'} = 5.2$ Hz und ${}^2J_{5a',5e'} = -11.0$ Hz bei **29** als ${}^0H_5(D)$ -Form bewiesen werden.

Berechnung der molaren Drehwerte von Olefinzuckern

Die Konformationsanalyse von optisch aktiven Verbindungen ist auch durch Berechnung der molaren Drehwerte (Na-D-Linie) möglich. Ausgehend von den allgemeinen Regeln von *Whiffen*³²⁾ und *Brewster*³³⁾ haben *Lemieux* und *Martin*³⁴⁾ die Beiträge zur optischen Drehung auf vier asymmetrische Konformationselemente aus jeweils vier O- und C-Atomen zurückgeführt, die bei einer Sesselkonformation Torsionswinkel von 60° einschließen. Aus einer Reihe von Modellsubstanzen wurden empirische Standardbeiträge für die einzelnen asymmetrischen Konformationselemente ermittelt. Durch Ablesen aller asymmetrischen Konformationselemente des Moleküls und Addition der zugehörigen Beiträge ergibt sich ein Gesamtbeitrag der molekularen Drehung. Das Verfahren, das *Brewster* auf Cyclohexen und Cyclopentenderivate angewandt hatte, wurde weiter ausgebaut, um Konfiguration und Konformation von Olefinzuckern zu bestimmen. Bei Cyclohexenderivaten wurde als Ringbeitrag wie bei *Brewster* $\pm 160^\circ$ für die jeweilige Halbsesselform benutzt.



Für die allylische, quasi-axiale Hydroxy-Gruppe wurde der nach Experimenten korrigierte Drehwertbeitrag $+95^\circ$ und für die axiale Hydroxygruppe an C-4 -110° eingesetzt. Für die Hydroxymethylgruppe an C-6 wurden als Mittelwert der drei möglichen Konformationen $+30^\circ$ eingesetzt. Das Alkyl-hex-2-enopyranosid wurde als Cyclohexenderivat behandelt und für die axiale α -D-Alkoxy-Gruppe wurde $+140^\circ$ als Drehwertbeitrag gerechnet. Bei der 1-Enopyranose wurde der Ringbeitrag $+240^\circ$ für die ${}^4H_5(D)$ -Form eingesetzt und wie üblich gerechnet.

Wie aus der Tab. 3 ersichtlich, gehören das natürlich vorkommende Konduritol E²⁹⁾ und Konduritol F³⁰⁾ der D-Reihe an.

Die Drehwerte der Olefinzucker zeigen, bis auf Glucal-, 6-Desoxyglucal und 3-Desoxyglucal-Derivate eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, woraus man bei den genannten Ausnahmen zwei Konformere im Gleichgewicht vermuten kann. Der errechnete Anteil an ${}^4H_5(D)$ - und ${}^5H_4(D)$ -Form ist in Tab. 3 angegeben. Bei C-3-verzweigten Glycalen war die Berechnung der Drehwerte wegen der schwierigen Abschätzung des Drehwertbeitrages des Malodinitril-Restes sehr unsicher, auf jeden Fall aber ist das Vorzeichen ein Maß für die Konfiguration an C-3.

Tab. 3. Berechnete und gemessene molare Drehwerte

	Ber. $[M]_D$	Gem. $[M]_D$
D-Arabinol	${}^4H_5 + 380^\circ$ ${}^5H_4 - 15^\circ$	+ 227° ²⁸⁾ (W)
5-Desoxy-D-allal	${}^4H_5 + 410^\circ$	+ 420° ²⁸⁾ (W)
6-Desoxy-D-gulal ^{a)}	${}^4H_5 + 175^\circ$	+ 174° ²⁸⁾ (W)
Methyl- α -D-glycero-pent-2-enopyranosid	${}^6H_5 + 140^\circ$	+ 168° ²⁷⁾ (C)
Methyl- β -D-glycero-pent-2-enopyranosid	${}^5H_6 + 115^\circ$	+ 141° ²⁷⁾ (C)
Äthyl- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid	${}^6H_5 + 210^\circ$	+ 174° (C)
Konduritol E	${}^2H_4^{b)}$ + 485°	+ 484° ²⁹⁾ (W)
Konduritol F	${}^2H_4^{b)}$ + 140°	+ 148° ³⁰⁾ (W)
4,6-O-Benzyliden-1,2,3-tridesoxy-3-C-jod-methyl-D-ribo-hex-1-enopyranose		+ 463° ¹²⁾ (C)
4		+ 232° (C)
8		+ 177° (C)
13		+ 336° (C)
18		+ 197° (C)
D-Xylal	${}^5H_4 - 235^\circ$ ${}^4H_5 + 35^\circ$	- 280° ²⁸⁾ (W)
D-Glucal	${}^4H_5 + 115^\circ$ (60%) ${}^5H_4 - 195^\circ$ (40%)	- 10° ²⁸⁾ (W)
6-Desoxy-D-glucal ^{a)}	${}^4H_5 + 85^\circ$ (54%) ${}^5H_4 - 225^\circ$ (46%)	- 59° ²⁸⁾ (W)
4-Desoxy-D-glucal	${}^4H_5 + 110^\circ$ (68%) ${}^5H_4 - 305^\circ$ (32%)	- 21° ²⁸⁾ (M)
D-Galactal	${}^4H_5 - 5^\circ$	- 9° ²⁸⁾ (W)
Methyl- α -D-threo-hex-2-enopyranosid	${}^6H_5 - 135^\circ$	- 214° ³¹⁾ (Ä)
3-Desoxy-D-glucal	${}^4H_5 + 320^\circ$ (59%) ${}^5H_4 - 100^\circ$ (41%)	+ 147° ³¹⁾ (M)
3,6-Didesoxy-D-glucal ^{a)}	${}^4H_5 + 290^\circ$ (42%) ${}^5H_4 - 130^\circ$ (58%)	+ 44° ³¹⁾ (M)
4,6-O-Benzyliden-1,2,3-tridesoxy-3-C-jod-methyl-D-arabino-hex-1-enopyranose		- 479° ¹²⁾ (C)
1,2,3-Tridesoxy-4-O-acetyl-3-(6-chlor-9-purinyll)-D-threo-pent-1-enopyranose		- 248° ¹⁰⁾ (C)
3		- 93° (C)
9		- 431° (C)

^{a)} Aus dem Enantiomeren.

^{b)} Nach der 1,2,3,4-Tetrahydroxy-5-cyclohexen-Nomenklatur.

Abk.: W: Wasser; C: Chloroform; M: Methanol; Ä: Äthanol.

²⁸⁾ R. J. Ferrier, Adv. Carbohydr. Chem. **20**, 67 (1965), und darin aufgeführte Zitate.

²⁹⁾ S. J. Angyal und P. T. Gilham, J. Chem. Soc. **1958**, 375.

³⁰⁾ Y. Plouvier, C. R. Acad. Sci. **255**, 360 (1962).

³¹⁾ O. Achmatowicz und B. Szechner, Tetrahedron Lett. **1972**, 1205.

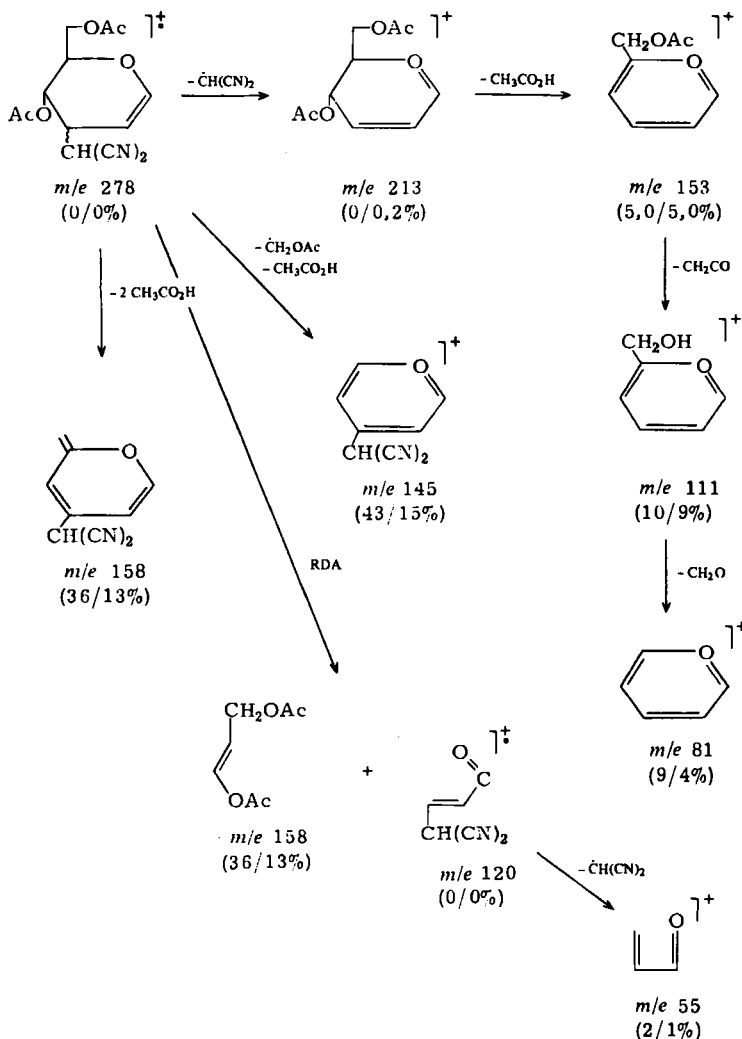
³²⁾ D. H. Whiffen, Chem. Ind. (London) **1956**, 964.

³³⁾ J. H. Brewster, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5483 (1959).

³⁴⁾ R. U. Lemieux und J. C. Martin, Carbohydr. Res. **13**, 139 (1970).

Massenspektren der Acetyl-3-desoxy-3-C-(dicyanmethyl)-hex-1-enopyranosen

Mit den angegebenen Strukturen der 1-Enopyranosen sind auch ihre Massenspektren in guter Übereinstimmung. Im Schema sind die Hauptzerfallswege der kristallinen Vertreter 3 und 4 zusammengefaßt. Die Spektren wurden bei 70 eV unter Direktinlaß bei 20 bzw. 70°C aufgenommen und unterscheiden sich nur geringfügig in der Intensität der wesentlichen Fragmente. Als einen der Hauptzerfallswege findet man bei 2-Enopyranosiden^{9,35)} die zum Allylcarboxonium-Kation führende Abspaltung des Aglycons. Hier



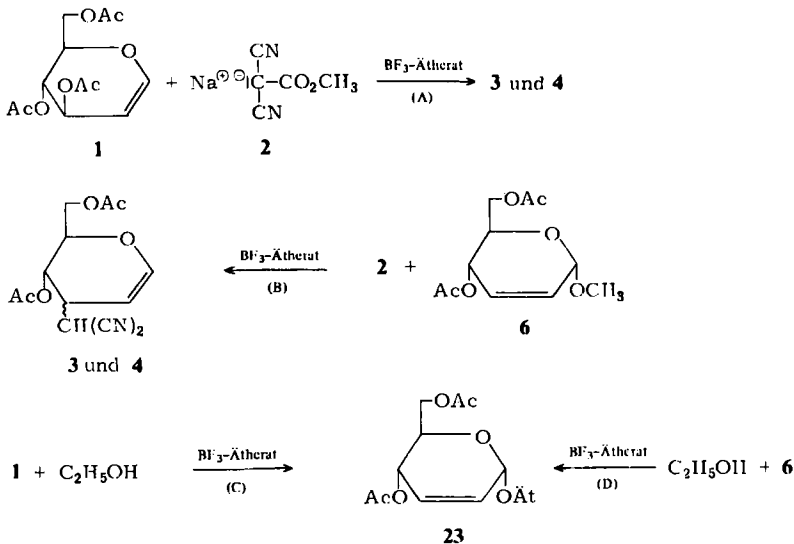
Massenspektren bei 70 eV. In Klammern relative Intensität: erste Zahl (20°C), zweite Zahl 4 (70°C)

³⁵⁾ R. J. Ferrier, N. Vethaviasar, O. S. Chizov, V. I. Kadentsev und B. M. Zolotavev, Carbohydr. Res. 13, 269 (1970).

wird unter Abspaltung des Malodinitrils als Radikal das Allylcarboxonium-Kation m/e 213 gebildet, das durch Abspaltung von Essigsäure in das Kation m/e 153 und anschließend unter Ketenabspaltung in das 6-(Hydroxymethyl)pyrylium-Ion m/e 111 übergeht. Dieses zerfällt unter Abspaltung von Formaldehyd zum Pyrylium-Ion m/e 81. Im Gegensatz zu Glycosiden findet man bei den C-3-verzweigten Zuckern einige Zerfallswege, die Ionen relativ hoher Intensität aufweisen, bei denen noch der Verzweigungsrest, hier der Malodinitrilrest, enthalten ist. Das deutet darauf hin, daß die C–C-verzweigte Bindung deutlich schwerer als andere C–C-Bindungen gespalten wird. Sogar eine Abtrennung des CH_2OAc -Restes als Radikal ist aus dem Molekülion m/e 278 unter C–C-Bindungsspaltung möglich, ohne daß die C–C-verzweigte Bindung gelöst wird. Das daraus resultierende Ion m/e 205 führt nach Abspaltung von Essigsäure zum Ion m/e 145. Die zweifache Essigsäure-Abspaltung aus dem Molekülion führt zum Radikalion m/e 158. Die Entstehung des Ions m/e 158 ist auch durch Retro-Diels-Alder-Abspaltung^{9, 36)} möglich. Jedoch tritt in **9** kein Ion auf, das aus der Retro-Diels-Alder-Abspaltung entstanden sein kann. Es ist interessant, daß in **9** die Intensität des Pyrylium-Ions m/e 95 (75%) mit dem Methylrest viel größer ist als die des Pyrylium-Ions m/e 145 (2%) mit dem Malodinitrilrest. Anscheinend ist es leichter, ein CH_2OAc -Radikal abzuspalten als ein CH_3 -Radikal.

Diskussion des Reaktionsmechanismus

Nachdem die Isolierung der Reaktionsprodukte gelungen war, ließen sich die Isomeren zuordnen. Hierfür wurden einerseits die optischen Drehungen herangezogen (Tab. 3); andererseits wurden die Zuordnungen durch Analyse der ¹H-NMR-Spektren gestützt. Hierfür war jeweils eine Konformationsanalyse der in den Olefinen vorliegenden Halbsesselform notwendig. Bei den Umsetzungen von **1** mit **2** bzw. Äthanol unter Bortrifluorid-Katalyse ergaben sich die C-3-verzweigten 1-Enopyranosen **3** und **4** bzw. Äthyl-hex-2-



³⁶⁾ R. A. Finan, R. I. Reed, W. Snedden und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. 1963, 5945.

enopyranosid (**23**) (Reaktionen A bzw. C). Das gleiche gilt bei der Umsetzung von **6** zu **3** und **4** (Reaktion B) wie auch zu **23** (Reaktion D). Man kann die Reaktionen A und D als Substitutionen bezeichnen und die Reaktionen B und C als Umlagerungsreaktionen. *Fraser-Reid*^{11,12)} bezeichnete Reaktionen wie C als „Forward-Allylumlagerung“ und Reaktionen wie B als „Reverse-Allylumlagerung“.

Dieser Aspekt läßt folgende Schlußfolgerung zu:

1. Aus den Acetylglucalen und Alkyl-*O*-acetylpsudoglycalen entsteht zuerst unter Einfluß von Bortrifluorid-Ätherat das Allylcarboxonium-Ion als reaktionsfähige Zwischenstufe. Diese wurde durch Isolierung und Charakterisierung des von *Ferrier* angenommenen Allylcarboxonium-Ions als Undecachloro-bis-antimonat(V) bestätigt.

2. Im nächsten Schritt greift ein Nucleophil, z. B. ein Alkohol oder Enoläther (z. B. Acetylglucal), an C-1 des Allylcarboxonium-Ions an, so daß ein Alkyl-hex-2-enopyranosid bzw. das Dimerisierungsprodukt des betreffenden Glycals entsteht. Dagegen greift das Anion von **2** das Allylcarboxonium-Ion in C-3 an und führt zu 3-Desoxy-3-C-(dicyanmethyl)glucalen. Man kann den Angriff der Nucleophile an C-1 als 1,2-Addition bzw. an C-3 als 1,4-Addition an eine *O*-alkylierte α,β -ungesättigte Carbonylverbindung (**30c** bzw. **31c**) formulieren. Hierbei kann die austretende Gruppe wiederum als Nucleophil agieren, wie bei der Umsetzung von **20** bzw. **21** mit **2** deutlich gezeigt werden konnte. Aus **20** tritt als Reaktionsprodukt **21** auf und umgekehrt.

Weil die Reaktion durch die Bildung des Allylcarboxonium-Ions nach dem S_N1 -Typ abläuft, ist die Konfiguration des Produkts unabhängig von der Lage der 3-Acetoxygruppe, diese beeinflusst aber die Reaktionsgeschwindigkeit. Das wird durch die Reaktion von Psudoglycalen mit Nucleophilen bestätigt¹⁰⁾. Andererseits fanden *Paulsen et al.*³⁷⁾ bei der Reaktion von Acetylglucal und Acetylallal mit Dimethylphosphit unter Bortrifluorid-Katalyse bei 60°C ein Anomerengemisch der Dimethyl(4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α - β -*D*-erythro-hex-2-enopyranosyl)phosphonate. In beiden Fällen war das Anomeren-Verhältnis 1 : 2. Jedoch ist die 3-Acetoxy-Gruppe bzw. 1-Alkoxy-Gruppe notwendig für diese Art Reaktion, weil ja durch den Austritt der gesamten Gruppe das Allylcarboxonium-Ion entsteht. *Ferrier et al.*⁵⁾ berichteten, daß bei den Umsetzungen von Tri-*O*-acetylglucal mit Formaldehyd-dimethylacetal unter Bortrifluorid-Katalyse nicht der gewünschte C-2-verzweigte Zucker erhalten wurde, sondern nur das umgelagerte Methyl-acetylpsudoglycal. Demgegenüber ist es uns gelungen, durch die Umsetzung von 4,6-Di-*O*-acetyl-1,2,3-tridesoxy-*D*-erythro-hex-1-enopyranose den gewünschten C-2-verzweigten Zucker zu synthetisieren³⁸⁾.

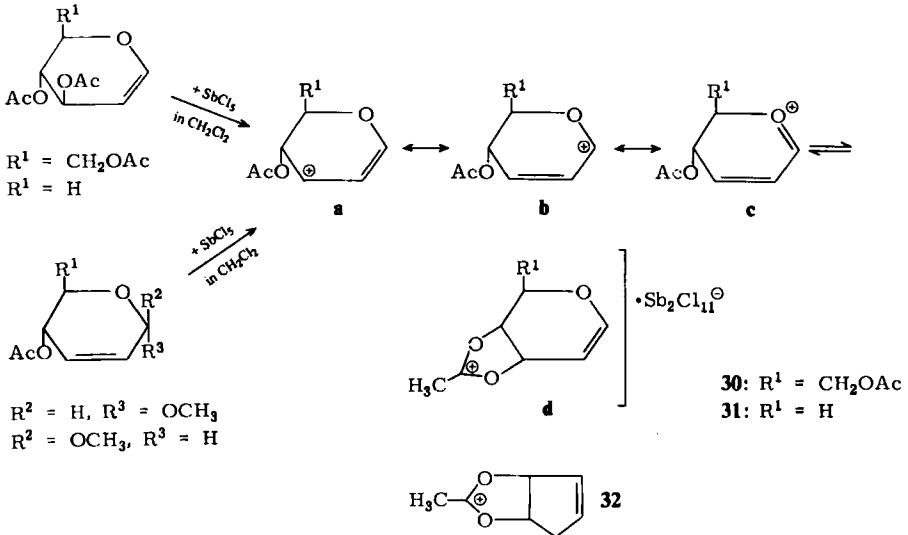
Die IR-Spektren des 5-Acetoxy-6-acetoxymethyl-*D*-erythro-5,6-dihydropyrylium-undecachloro-bis-antimonats(V) (**30**) und 5-Acetoxy-*D*-glycero-5,6-dihydropyrylium-undecachloro-bis-antimonats(V) (**31**) zeigen keine Carbonyl-Bande. Eine Adduktbildung von Antimonpentachlorid an die 4-Acetoxygruppe kommt nicht in Frage, weil in **30** nach der Elementaranalyse nur ein Moläquiv. Antimonpentachlorid an das Salz gebunden war, anderenfalls müßten 2 Moläquiv. Antimonpentachlorid gefunden werden. Allerdings ist es möglich, daß das Anion als $Sb_2Cl_{11}^{\ominus}$ vorliegt, was bisher bei den Verbindungen $KrF^{\oplus}Sb_2F_{11}^{\ominus}$, $O_2^{\oplus}Sb_2F_{11}^{\ominus}$ ³⁹⁾ gefunden worden ist. Andererseits ist vorstellbar, daß das Salz in der Form **30d** vorliegt und Antimonpentachlorid als Olefin- π -Komplex vorliegen könnte. Bis jetzt ist jedoch nicht bekannt, daß Antimonpentachlorid mit den olefinischen π -Elektronen π -Komplex-Verbindungen eingeht.

³⁷⁾ H. Paulsen und J. Thiem, Chem. Ber. **106**, 3850 (1973).

³⁸⁾ In Vorbereitung.

³⁹⁾ R. J. Gillespie und J. Passmore, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **17**, 49 (1975), D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin und N. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3895 (1964); H. Selig und R. D. Peacock, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 26; Z. K. Nikitina und V. Ya. Rosolowski, Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim. **1970**, 2173 [C. A. **74**, 119515q (1971)].

Pedersen et al.⁴⁰⁾ berichteten, daß bei der Reaktion von Tri-*O*-benzoyl-D-glucal in flüssigem HF bei -70°C ein Ion des Typs **30d** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet wurde. Owen und Smith⁴¹⁾ haben bei der Reaktion von 1,3-Dibromcyclopenten mit Natriumacetat und anschließender Acetylierung der Reaktionsprodukte ein 3,4-Di-*O*-acetyl-1-cyclopenten-*cis,trans*-Gemisch erhalten, woraus sie eine Zwischenstufe **32** annahmen. Das gleiche Ion **32** wurde auch von Brucher und Vara⁴²⁾ bei der Oxidation von Cyclopentadien mit Blei(IV)-tetraacetat angenommen. Aus der Reaktion entstand ebenfalls 3,4-Di-*O*-acetyl-1-cyclopenten-*cis,trans*-Gemisch. — Aus der Beteiligung der 4-Acetoxygruppe an der Zwischenstufe läßt sich erkennen, daß *cis*-ständige 3-Acetoxy- und 4-Acetoxygruppen einerseits langsamer reagieren als *trans*-ständige 3- und 4-Acetoxygruppen^{3, 6)}.



Andererseits treten bei der Reaktion von Glycalen mit Nucleophilen unter Säurekatalyse bei *trans*-ständigen Acetoxygruppen mehr Umlagerungsprodukte und bei *cis*-ständigen Additionsprodukte auf¹⁰⁾, weil die konkurrierende Additionsreaktion wegen des erschwerten Austritts der 3-Acetoxygruppe überwiegt.

Ein völliger Acetoxonium-Charakter des Ions **30** und **31** muß ausgeschlossen werden, da dann das Nucleophil nur von der Rückseite angreifen müßte, so daß sich eine *trans*-Öffnung des Acetoxoniumsalzes ergäbe. Dies ist im Fall von Rhamnal und Xylal nicht geschehen, wie die Reaktionsprodukte zeigen.

Eine eindeutige Aussage, wie das Ion **30** bzw. **31** in Lösung vorliegt und sich gegenüber dem angreifenden Nucleophil verhält, ist bis jetzt noch schwierig.

⁴⁰⁾ C. Pedersen und R. J. Ferrier, Adv. Carbohydr. Chem. **24**, 199 (1969).

⁴¹⁾ L. N. Owen und P. N. Smith, J. Chem. Soc. **1952**, 4035.

⁴²⁾ F. V. Brucher jr. und F. J. Cara, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5695 (1956).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch an Fertigplatten GF₂₅₄ auf Aluminiumfolie verfolgt. Laufmittel: Toluol/Essigester (2:1, 3:1 oder 4:1), Toluol/Äthanol (2:1), Essigester/n-Hexan (2:1), Äther/n-Hexan (1:2). Anfärbung mit 3proz. alkoholischem Naphthoresorcin und 2N H₂SO₄ (1:1). Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (E. Merck) bzw. Kieselgel nach Herrmann standardisiert. Optische Drehung: Perkin-Elmer Polarimeter 141, Schichtdicke 10 cm. IR: Perkin-Elmer, Modell 137 und 141 als KBr-Preßling oder in Nujol als Film. Gaschromatographie: Perkin-Elmer F 20: 2 m gepackte Glassäule mit 2.5% Nitrilsilicongummi, auf Chromosorb G (XE 60). ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 und HA 100, Bruker WH 270. Massenspektren: Varian MAT CH 4 und SM IB bei 70 eV. Einlaß direkt oder über HTE bei 160°C.

Allgemeine Arbeitsmethode bei der Reaktion von Olefinzuckern mit Natriumsalzen unter Bortrifluorid-Ätherat-Katalyse: Zu 1 mmol Olefinzucker und 2 mmol Natriumsalz wurden in 20 ml absol. Acetonitril bei 0°C 0.3 ml Bortrifluorid-Ätherat gegeben. Dann wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und der Ansatz mit festem Natriumhydrogencarbonat sowie anschließend mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Nach der Extraktion mit Chloroform wurde die Chloroformphase nach dem Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingedampft.

4,6-Di-O-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-C-(dicyanmethyl)-D-ribo- bzw. -arabino-hex-1-enopyranose (4 bzw. 3): a) Aus *Tri-O-acetylglycal* (1): 1.08 g (4 mmol) 1 und 1.2 g Natriumsalz von Dicyanessigsäure-methylester (2) wurden in 50 ml absol. Acetonitril gelöst. Bei Eisbadkühlung wurde 1.2 ml BF₃-Ätherat zugegeben, dann langsam auf Raumtemp. erwärmt. Aufarbeitung, wie oben beschrieben, und säulenchromatographische Trennung ergab 3 Fraktionen (Benzol/Essigester (4:1): 340 mg 4 (31%), Schmp. 94–95°C (Chloroform/n-Hexan), $[\alpha]_D^{20} = +83.5^\circ$ ($c = 2.7$ in CHCl₃); 304 mg 3 (27.4%), Schmp. 97–98°C (Chloroform/n-Hexan), $[\alpha]_D^{20} = -33.6^\circ$ ($c = 1.4$ in CHCl₃) und 60 mg (5.4%) 4,6-Di-O-acetylpsudoglycal (5)^{1,43}.

C₁₃H₁₄N₂O₅ (278.2) Ber. C 56.11 H 5.07 N 10.07

4: Gef. C 56.32 H 5.09 N 9.85

3: Gef. C 56.03 H 5.09 N 9.87

b) Aus *Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-α-D-erythro-hex-2-enopyranosid* (6): Zu 1.22 g (5 mmol) 6 und 1.5 g 2 gab man bei 0°C 1.5 ml Bortrifluorid-Ätherat und arbeitete wie üblich auf. Der zurückgebliebene Sirup wurde an Kieselgel eluiert (Benzol/Essigester 4:1). Neben wenig 6 wurden 420 mg 4, 330 mg 3 und 80 mg 5 rein erhalten. Alle Produkte zeigten die gleichen physikalischen Konstanten und ¹H-NMR-Spektren wie die beschriebenen Verbindungen.

4-O-Acetyl-1,2,3,6-tetradesoxy-3-C-(dicyanmethyl)-L-ribo- bzw. -arabino-hex-1-enopyranose (9 bzw. 8): a) Aus *3,4-Di-O-acetyl-1,2,6-tridesoxy-L-arabino-hex-1-enopyranose* (7): 10 g (46.7 mmol) Di-O-acetylrrhamnal (7) und 15 g von 2 wurden in 200 ml Acetonitril gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann wurden 15 ml BF₃-Ätherat langsam zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1 stdg. Rühren wurde wie üblich aufgearbeitet. Der hellgelbe Sirup wurde an Kieselgel mit Toluol/Essigester (2:1) eluiert: 1.3 g (12.7%) 9; Schmp. 134–136°C (CHCl₃/n-Hexan), $[\alpha]_D^{20} = -155^\circ$ ($c = 1.3$ in CHCl₃); 70 mg (0.7%) 8; Schmp. 131–132°C (CHCl₃/n-Hexan), $[\alpha]_D^{20} = +63.5^\circ$ ($c = 1.25$ in CHCl₃); 1.5 g (14.6%) *4-O-Acetyl-L-pseudorhamnal*⁴⁴ (10).

C₁₁H₁₂N₂O₃ (220.1) Ber. C 59.97 H 5.49 N 12.73 Gef. C 59.75 H 5.41 N 12.62

b) Aus *Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-α-L-erythro-hex-2-enopyranosid* (11): 700 mg (3.8 mmol) 11 und 1.05 g 2 in 20 ml absol. Acetonitril wurden unter Eisbadkühlung mit 1.1 ml Bortrifluorid-

⁴³ M. Bergmann, L. Zervas und J. Engler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1063 (1933); M. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 434, 79 (1923); 443, 223 (1925).

⁴⁴ K. H. Hollenbeak und M. E. Kühne, Tetrahedron 30, 2307 (1974).

Ätherat versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung (Äther/Petroläther (50–70°C) = 2:1) konnten neben wenig Ausgangs Verbindung **11** 120 mg **9** und 130 mg **10** isoliert werden. Die Menge an **8** reichte nicht zur Isolierung aus.

9: C₁₁H₁₂N₂O₃ (220.1) Ber. C 59.97 H 5.49 N 12.73 Gef. C 60.00 H 5.56 N 12.74

4,6-Di-O-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-C-(dicyanmethyl)-D-xylo-hex-1-enopyranose (**13**): 544 mg (2 mmol) Tri-*O*-acetyl-*D*-galactal (**12**) und 600 mg **2** in 50 ml Acetonitril wurden bei 0°C mit 0.6 ml Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Nach 3stdg Rühren bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet. Der hellgelbe Sirup lieferte, mit Toluol/Essigester (4:1) eluiert: 350 mg (62.9%) Sirup **13**, $[\alpha]_D^{20} = +121^\circ$ ($c = 1.45$ in CHCl₃); ferner 80 mg (14.4%) *4,6-Di-O-acetyl-pseudogalactal*⁴⁵⁾ (**14**) als Sirup.

C₁₃H₁₄N₂O₅ (278.2) Ber. C 56.11 H 5.09 N 10.07 Gef. C 54.90 H 4.95 N 9.28

4-O-Benzoyl-1,2,3-tridesoxy-3-C-(dicyanmethyl)-6-O-methylsulfonyl-D-xylo-hex-1-enopyranose (**16**): 340 mg (1 mmol) **15** und 200 mg **2** in 20 ml absol. Acetonitril wurden bei 0°C mit 0.3 ml Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Nach 3stdg Rühren wurde wie üblich aufgearbeitet und der gewonnene hellgelbe Sirup mit Toluol/Essigester (2:1) eluiert. Neben wenig Ausgangsprodukt (**15**) wurden 280 mg (74.4%) sirupöses **16** isoliert, das immer noch etwas Ausgangs Verbindung enthielt.

C₁₇H₁₆N₂O₆S (376.4) Ber. C 54.25 H 4.29 N 7.44 S 8.52

Gef. C 50.47 H 4.46 N 6.23 S 8.07

¹H-NMR (60 MHz) in CDCl₃ (δ ppm); 6.63 (q, 1-H), 4.83 (q, 2-H), 2.96–3.20 (m, 3-H), 5.32 (m, 4-H), 4.3–4.6 (m, 5-H; 6-H, 6'-H), 4.93 (d, 7-H), –2.93 (s, CH₃), 7.2–8.0 (m, C₆H₅).

4-O-Acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-C-(dicyanmethyl)-D-erythro-pent-1-enopyranose (**18**)

a) Aus *3,4-Di-O-acetyl-1,2-didesoxy-D-threo-pent-1-enopyranose* (**17**): Zu 950 mg (4.75 mmol) *3,4-Di-O-acetyl-D-xylal* (**17**) und 1.4 g **2** in 50 ml absol. Acetonitril wurden bei 0°C 1.5 ml Bortrifluorid-Ätherat gegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb ein hellgelber Sirup zurück, der durch die säulenchromatographische Trennung zwei Hauptfraktionen lieferte: 620 mg (63.3%) sirupöses **18**, $[\alpha]_D^{20} = +95.5^\circ$ ($c = 1.5$ in CHCl₃); und 80 mg (8.2%) *4-O-Acetyl-D-pseudoxylal* (**19**), Schmp. 79–80°C (Toluol), $[\alpha]_D^{20} = +192^\circ$ ($c = 0.73$ in CHCl₃).

C₁₀H₁₀N₂O₃ (206.2) Ber. C 57.3 H 4.86 N 13.6 Gef. C 56.1 H 4.52 N 12.2

C₇H₁₀O₄ (158.9) Ber. C 52.9 H 6.34 Gef. C 53.0 H 6.32

b) Aus *Methyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pent-2-enopyranosid* (**20**): 1.72 g (10 mmol) *Methyl-4-O-acetyl-β-D-pseudoxylal* (**20**) und 2.9 g **2** in 100 ml Acetonitril wurden bei 0°C mit 3 ml Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Nach 1stdg Rühren bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach Einengen der Chloroform-Phase blieben 2 g hellgelber Sirup zurück, der bei säulenchromatographischer Trennung 4 Fraktionen rein ergab: 25 mg (1.2%) **21**; 1.34 g (65%) **18**; 420 mg (5.8%) **20**; 320 mg (15.5%) **19**.

18: C₁₀H₁₀N₂O₃ (206.2) Ber. C 57.3 H 4.86 N 13.6 Gef. C 56.4 H 4.53 N 12.7

c) Aus *Methyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy-α-D-glycero-pent-2-enopyranosid* (**21**): Zu 60 mg **21** und 86 mg **2** in 5 ml Acetonitril gab man 0.1 ml Bortrifluorid-Ätherat. Die Reaktion wurde mit b) dünnschichtchromatographisch verglichen und ergab das gleiche Resultat, auch das Anomerenverhältnis stimmte überein.

Methyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy-α- bzw. *-β-D-glycero-pent-2-enopyranosid* (**21** bzw. **20**): 9.5 g (50 mmol) *Di-O-acetyl-xylal* und 15 ml absol. Methanol wurden in 150 ml absol. Acetonitril gelöst. Nach dem Abkühlen mit Eis/Kochsalz-Bad wurden schnell 9 ml Bortrifluorid-Ätherat zugegeben. Man ließ den Ansatz langsam auf Raumtemp. kommen und zerstörte das Bortrifluorid-Ätherat mit

⁴⁵⁾ H. Lohaus und O. Widmaier, Liebigs Ann. Chem. **520**, 301 (1925).

festem Natriumhydrogencarbonat und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach mehrfachem Extrahieren der Lösung mit Chloroform wurde die Chloroform-Phase intensiv mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach Einengen des Lösungsmittels verbleibende Sirup wurde an 500 g Kieselgel mit Essigester/n-Hexan (1:3) eluiert und lieferte 5.5 g (64%) **20** mit $[\alpha]_D^{20} = +140^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3); Lit.²⁷⁾: $[\alpha]_D^{20} = 135^\circ$ ($c = 1.56$ in CHCl_3); sowie 1.54 g (18%) **21** mit $[\alpha]_D^{20} = +148^\circ$ ($c = 1.1$ in CHCl_3); Lit.²⁷⁾: $[\alpha]_D^{20} = +148^\circ$ ($c = 1.32$ in CHCl_3).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (172.2) Ber. C 55.70 H 7.00

20: Gef. C 56.23 H 7.22

21: Gef. C 55.0 H 7.08

Nach der gaschromatographischen Untersuchung läßt sich das Anomeren-Verhältnis von α : β = 1 : 5 errechnen.

Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy- α -L-erythro-hex-2-enopyranosid (**11**): 10.7 g (50 mmol) Di-O-acetyl-L-rhamnal (**7**) und 10 ml absol. Methanol wurden in 100 ml absol. Acetonitril gelöst und unter Eis/Kochsalz-Kühlung 15 ml Bortrifluorid-Ätherat schnell zugegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion mit festem Natriumhydrogencarbonat abgebrochen. Nach Zugabe von gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde mit Chloroform mehrmals extrahiert, die Chloroform-Phase mit Calciumchlorid getrocknet und Chloroform i. Vak. abgezogen. Der zurückgebliebene Sirup lieferte, i. Hochvak. destilliert, 7.82 g (84.1%) mit Sdp._{0.1} 56–57°C, Lit.⁴⁶⁾: 49% mit Sdp. 52–54°C/0.1 Torr.

Äthyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (**23**)⁵⁾

a) Aus *Tri-O-acetylglucal* (**1**): 5 g (18 mmol) **1** und 4 ml absol. Äthanol wurden in 50 ml Acetonitril bei Eis/Kochsalz-Kühlung mit 6 ml Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ h wurde die Reaktion mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung abgebrochen. Dann wurde die Lösung mit Chloroform extrahiert, die Chloroform-Phase über Natriumsulfat getrocknet und Chloroform i. Vak. abgezogen. Beim Versetzen des zurückbleibenden Sirups mit Äthanol kristallisierten 2.93 g (61.7%) **23** aus.

b) Aus *Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid* (**6**): 500 mg (2.05 mmol) **6** und 1 ml absol. Äthanol wurden in 30 ml absol. Acetonitril bei 0°C mit 0.6 ml Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ h wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 290 mg (54.8%).

Cyclohexyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (**22**)

a) Aus **1**: Zu 540 mg (2 mmol) **1** und 600 mg Cyclohexanol wurden in 30 ml Acetonitril bei 0°C 0.6 ml Bortrifluorid-Ätherat gegeben. Danach wurde wie üblich aufgearbeitet. Der zurückbleibende Sirup ergab bei der Säulenchromatographie (n-Hexan/Essigester 2 : 1) 380 mg (60%) reines **22** als sirupöses Hauptprodukt. $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$ ($c = 1.05$ in CH_3OH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (312.3) Ber. C 61.6 H 7.70 Gef. C 59.3 H 7.46

b) Aus **6**: Zu 600 mg (2.5 mmol) **6** und 1 g Cyclohexanol wurden in 20 ml Acetonitril 0.75 ml Bortrifluorid-Ätherat gegeben. Der Ansatz wurde wie oben aufgearbeitet und getrennt: 510 mg (65.4%) **22**. Gef. C 59.7, H 7.43.

5-Acetoxy-6-acetoxymethyl-D-erythro-5,6-dihydropyrylium-undecachloro-bis-antimonat (V) (**30**)

a) Aus *Tri-O-acetylglucal* (**1**): Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden 2.72 g (10 mmol) **1** in 5 ml Dichlormethan bei -70°C langsam zu 6.5 ml (50 mmol) Antimonpentachlorid in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach 20 min wurde der farblose Kristallbrei durch eine Fritte filtriert, mit wenig auf -70°C vorgekühltem Dichlormethan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 520 mg (6%).

⁴⁶⁾ J. S. Brimacombe, L. W. Doner und A. J. Rollens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2977.

Bei Umkristallisationsversuchen aus absol. Dichlormethan, Nitromethan, Acetonitril und flüssigem Schwefeldioxid zersetzte sich das anfangs hellgelbe Salz immer über Rotviolett zu schwarzen Kohlen. Nach 1 h war das Salz in Stickstoff-Atmosphäre und bei -20°C schon violett verfärbt. Es ist stark luft- und lichtempfindlich. In absol. Dichlormethan, Nitromethan, Acetonitril und flüssigem Schwefeldioxid mäßig löslich unter Zersetzung und unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Wegen der sehr leichten Zersetzlichkeit konnte auch bei -70°C kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

$[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5]\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}$ (846.7) Ber. C 14.18 H 1.55 Cl 46.06

nach a): Gef. C 14.75 H 1.96 Cl 46.85

nach b): Gef. C 12.75 H 1.68 Cl 46.8

b) Aus Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (**6**): Unter gleichen Bedingungen wie bei a) wurde zu 1.95 ml Antimonpentachlorid in 3 ml absol. Dichlormethan 687 mg (3 mmol) **6** in 1 ml Dichlormethan getropft. Das Salz **30** wurde wie bei a) isoliert.

5-Acetoxy-D-glycero-5,6-dihydropyrylium-undecachloro-bis-antimonat (V) (**31**)

a) Aus 3,4-Di-O-acetylxytal (**17**): 1.07 g (5.35 mmol) **17** in 2 ml Dichlormethan wurde bei -70°C unter Feuchtigkeitsausschluß zu 3.25 ml Antimonpentachlorid in 5 ml Dichlormethan getropft. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden durch eine Fritte filtriert und wie üblich nachgewaschen und getrocknet. Ausb. ca. 200 mg.

$[\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3]\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}$ (774.6) Ber. C 10.85 H 1.17 Cl 50.34

nach a): Gef. C 11.40 H 1.45 Cl 48.20

nach b): Gef. C 11.40 H 1.45 Cl 49.4

b) Aus Methyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy- β -D-glycero-pent-2-enopyranosid (**20**): 348 mg (2 mmol) **20** in 1 ml Dichlormethan wurden bei -70°C zu 0.98 ml Antimonpentachlorid in 1 ml Dichlormethan gegeben. Das Salz wurde wie üblich isoliert.

Hydrolyse von 5-Acetoxy-6-acetoxymethyl-D-erythro-5,6-dihydropyrylium-undecachloro-bis-antimonat (V) (**30**): 8.2 g frisch hergestelltes Salz wurde unter starkem Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung zu 50 g Natriumacetat in 300 ml Wasser gegeben. Die grüne Suspension wurde mit Chloroform 5 mal extrahiert, die Chloroform-Phase mit gesätt. Natriumacetat-Lösung ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der dunkelbraune Rückstand mehrmals mit Toluol versetzt und jeweils abgezogen. Der Sirup wurde mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert. Nach der säulenchromatographischen Trennung wurde neben sehr vielen Nebenprodukten 270 mg 1,4,6-Tri-O-acetyl-D-pseudoglucal¹⁾ erhalten.

1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-C-(4',6'-di-O-acetyl-2',3'-didesoxy- α -D-erythro-hex-2'-enopyranosyl)- α - bzw. - β -D-glucopyranosid (**24** bzw. **25**): Zu 2.72 g (10 mmol) **1** in 50 ml absol. Acetonitril wurden bei 0°C 3 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat gegeben. Nach 10 min wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung das Bortrifluorid-Ätherat zerstört, die Lösung mit Chloroform extrahiert und wie üblich weiter aufgearbeitet. Der Rückstand kristallisierte beim Abziehen des Lösungsmittels und wurde aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert. Die Dimerisierungsprodukte **24** und **25** kristallisierten zusammen. Ausb. 1.42 g (52%). Schmp. $178-184^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 81.8^{\circ}$ ($c = 4$ in CHCl_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ (544.4) Ber. C 52.95 H 5.92 Gef. C 52.83 H 5.89

Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte das Verhältnis von **24** und **25** auf 1 : 1 geschätzt werden.

$^1\text{H-NMR}$, 270 MHz in CDCl_3 (δ ppm) und J (Hz): **24**: 1-H 6.36, 2-H 2.54, 3-H 5.51, 4-H 5.06, 1'-H 4.28, 2'-H 5.89, 3'-H 5.86. $J_{1,2} = 3.4$, $J_{2,3} = 11.2$, $J_{2,1'} = 7.5$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 10.4$, $J_{1',2'} = 1.2$, $J_{2',3'} = 10.4$, $J_{1',3'} = 1.3$.

25⁶⁾: 1-H 5.92, 2-H 2.21, 3-H 5.45, 4-H 5.00, 1'-H 4.38, 2'-H 6.03, 3'-H 5.80. $J_{1,2} = 9.0$, $J_{2,3} = 11.0$, $J_{2,1'} = 1.6$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5} = 10.2$, $J_{2',1'} = 1.6$, $J_{2',3'} = 10.6$, $J_{3',1'} = 2.0$.

1,3,4-Tri-O-acetyl-2-C-(4'-O-acetyl-2',3',6'-tridesoxy- α -L-erythro-hex-2'-enopyranosyl)-2,6-didesoxy- β -L-glucopyranosid (26): Zu 1.07 g (5 mmol) **7** in 30 ml Acetonitril wurden bei 0 °C 3 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Der kristalline Rückstand wurde aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert: 470 mg (44 %) **26**. Schmp. 179–180 °C. $[\alpha]_D^{20} = -137.6^\circ$ ($c = 8$ in CHCl_3).

¹H-NMR, 270 MHz in CDCl_3 , (δ ppm) und J (Hz): 1-H 5.90, 2-H 2.15, 3-H 5.44, 4-H 4.76, 5-H 3.67, 6-H 1.22, 1'-H 4.06–4.16, 2'-H 5.97, 3'-H 5.84, 4'-H 4.68, 5'-H 4.06–4.16, 6'-H 1.16. $J_{1,2} = 9.0$, $J_{2,3} = 11.0$, $J_{2,1'} = 1.6$, $J_{3,4} = 10.4$, $J_{4,5} = 10.4$, $J_{5,6} = 6.4$, $J_{1',2'} = 1.6$, $J_{1',3'} = 2.5$, $J_{2',3'} = 10.4$, $J_{3',5'} = 1.0$, $J_{3',4'} = 5.2$, $J_{4',5'} = 1.6$, $J_{4',1'} = 1.6$, $J_{5',6'} = 6.9$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$ (428.4) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 55.79 H 6.58

1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-C-(4',6'-di-O-acetyl-2',3'-didesoxy- β -D-threo-hex-2'-enopyranosyl)- α -D-galactopyranosid (27): Zu 136 mg (0.5 mmol) **12** in 10 ml Acetonitril wurden katalytische Mengen Bortrifluorid-Ätherat gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Der zurückbleibende farblose Sirup wurde mit sehr wenig Äthanol versetzt, wobei ein amorpher Niederschlag ausfiel. Beim Kristallisationsversuch aus Chloroform/n-Hexan blieb er sirupös. Ausb. 86 mg (63 %). $[\alpha]_D^{20} = -102.5^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3).

¹H-NMR, 270 MHz in CDCl_3 (δ ppm) und J (Hz): 1-H 6.42, 2-H 2.74, 3-H 5.27, 4-H 5.39, 5-H 4.21, 1'-H 4.28, 2'-H und 3'-H 6.03–5.93, 4'-H 5.10, 5'-H 4.28–4.09. $J_{1,2} = 3.4$, $J_{2,3} = 11.4$, $J_{2,1'} = 9.8$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{4,5} = 1.0$, $J_{2',3'} \approx 10.0$, $J_{1',2'} \approx 0.4$, $J_{2',4'} \approx 1.0$, $J_{3',4'} \approx 4.0$, $J_{4',5'} \approx 3.0$, $J_{4',1'} \approx 1.2$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ (544.4) Ber. C 52.95 H 5.92 Gef. C 52.23 H 5.68

1,3,4-Tri-O-acetyl-2-C-(4'-O-acetyl-2',3'-didesoxy- β -D-glycero-pent-2'-enopyranosyl)-2-desoxy- α -bzw. - β -D-xylopyranosid (28 bzw. 29): Zu 1.9 g (10 mmol) in 50 ml Acetonitril wurden 3 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat bei 0 °C gegeben und wie üblich aufgearbeitet. Beim Versetzen mit Äthanol wurde der Sirup kristallin. Die Dimerisierungsprodukte **28** und **29** kristallisierten zusammen aus. Ausb. 1.08 g (57 %). Schmp. 182–189 °C. $[\alpha]_D^{20} = +134^\circ$ ($c = 5$ in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (400.3) Ber. C 54.00 H 6.04 Gef. C 54.25 H 6.13

¹H-NMR, 270 MHz, in CDCl_3 (δ ppm) und J (Hz): **28**: 1-H 6.28, 2-H 2.42, 3-H 5.54, 4-H 4.99, 5-H_c^{*} 3.90, 5-H_a^{*} 3.67, 1'-H 4.19–4.29, 2'-H^{*} 5.95, 3'-H 5.84–5.73, 4'-H 5.18, 5'-H_c^{*} 4.14, 5'-H_a^{*} 3.41. $J_{1,2} = -3.0$, $J_{2,3} = 11.6$, $J_{2,1'} = 5.2$, $J_{3,4} = 9.2$, $J_{4,5a} = 10.6$, $J_{4,5e} = 5.8$, $J_{5a,5e} = -11.2$, $J_{1',2'}^{\text{*}} \approx 1.6$, $J_{2',3'}^{\text{*}} \approx 10.4$, $J_{2',4'}^{\text{*}} \approx 1.6$, $J_{3',4'}^{\text{*}} \approx 0.4$, $J_{4',5a'}^{\text{*}} = 8.0$, $J_{4',5e'}^{\text{*}} = 5.2$, $J_{5a',5e'} = -11.0$.

29: 1-H 5.80, 2-H 2.19, 3-H 5.49, 4-H 4.90, 5_c-H^{*} 3.49, 5_a-H^{*} 4.08, 1'-H 4.19–4.29, 2'-H^{*} 5.87, 3'-H 5.84–5.73, 4'-H 5.18, 5'-H_a^{*} = 3.42, 5'-H_c^{*} 4.20. $J_{1,2} = 7.6$, $J_{2,3} = 9.6$, $J_{2,1'} = 3.4$, $J_{3,4} = 8.2$, $J_{4,5a} = 8.4$, $J_{4,5e} = 5.0$, $J_{5e,5a} = -11.8$, $J_{1',2'}^{\text{*}} \approx 1.6$, $J_{2',3'}^{\text{*}} \approx 10.7$, $J_{2',4'}^{\text{*}} \approx 1.6$, $J_{3',4'}^{\text{*}} \approx 0.4$, $J_{4',5a'}^{\text{*}} = 7.8$, $J_{4',5e'}^{\text{*}} = 5.2$, $J_{5a',5e'}^{\text{*}} = -11.0$.

* Die Werte können sowohl **28** als auch **29** zugeordnet werden.

[10/76]