

Versuche zur Darstellung von (*R,S*)-2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]-heptan (= 1,5-Anhydro-2,3-didesoxy- β -D-glycero-pentofuranose = 1,4-Anhydro-2,3-didesoxy- α -D-glycero-pentopyranose)

Peter Köll*)* und Sharoch Deyhim**)

Fachbereich 4 der Universität Oldenburg,
Ammerländer Heerstr. 67–99, D-2900 Oldenburg*), und

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg**)

Eingegangen am 5. Dezember 1977

Corey-Winter-Eliminierung aus dem Thionocarbonat **2** der 1,5-Anhydro- β -D-ribofuranose (**1**) zum ungesättigten Derivat **3** gelingt nicht und somit auch nicht die Darstellung der Titelverbindung **12** auf diesem Wege. Stattdessen entsteht der Orthoester **4**. Hingegen gelingt die Eliminierungsreaktion am Derivat **6** des Methyl-5-*O*-trityl-D-ribofuranosids (**5**) leicht. Vollständige Hydrierung des Olefinzuckers **9** führt zu den Anomeren des Methyl-2,3-dideoxy-D-glycero-pentofuranosids (**11**), die sich in geringer Ausbeute zum Bicyclus **12** cyclisieren lassen.

Preparation of (*R,S*)-2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptane (= 1,5-Anhydro-2,3-dideoxy- β -D-glycero-pentofuranose = 1,4-Anhydro-2,3-dideoxy- α -D-glycero-pentopyranose)

Corey-Winter elimination of the thionocarbonate **2** of 1,5-anhydro- β -D-ribofuranose (**1**) does not yield the unsaturated derivative **3** and therefore attempts to prepare the title compound **12** via **3** failed. Instead the orthoester **4** is formed. On the other hand the elimination reaction of the derivative **6** of methyl 5-*O*-trityl-D-ribofuranoside (**5**) proceeds smoothly. Hydrogenation and hydrogenolysis of the unsaturated sugar **9** gives the anomers of methyl 2,3-dideoxy-D-glycero-pentofuranoside (**11**), which can be cyclized in moderate yield to the bicyclus **12**.

Das Grundsystem des 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptans findet sich substituiert in einer Reihe von Anhydrozuckern, nämlich in den 1,5-Anhydropento-¹⁾ und -hexofuranosen²⁾ sowie den 2,6-Anhydrohexulofuranosen³⁾. Für vergleichende Untersuchungen an diesen verschiedenen Verbindungsklassen erschien die Synthese des Grundsystems wünschenswert. Der genannte Bicyclus ist zwar bereits dargestellt worden⁴⁾, dies jedoch nur in Form des Racemates. Um zu einem der optischen Antipoden zu gelangen, lag es nahe, auf die Kohlenhydrate des genannten Typs als „chiralen pool“ zurückzugreifen.

Ausgehend von 1,5-Anhydro- β -D-ribofuranose (**1**)^{1, 5)} wurde durch Umsetzung mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol das Thionocarbonat **2** in glatter Reaktion dargestellt. In weiteren

¹⁾ P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. **106**, 3565 (1973).

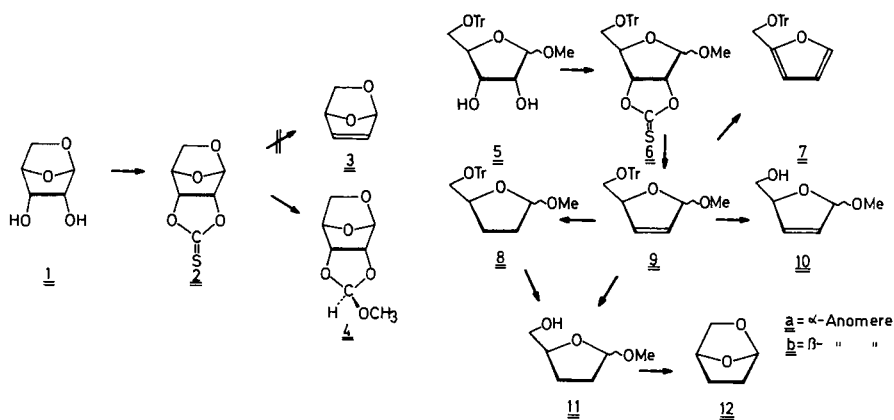
²⁾ P. Köll, Chem. Ber. **106**, 3559 (1973), und dort zitierte Literatur; F. Micheel, O.-E. Brodde und K. Reinking, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 124; P. Köll, Tetrahedron Lett. **1978**, 51.

³⁾ P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. **111**, 2909 (1978), vorstehend.

⁴⁾ H. K. Hall und F. DeBlauwe, J. Am. Chem. Soc. **97**, 655 (1975).

⁵⁾ E. Vis und H. G. Fletcher jr., J. Am. Chem. Soc. **79**, 1182 (1957).

Schritten sollte in 2,3-Stellung durch *Corey-Winter-Eliminierung*⁶⁾ eine Doppelbindung zu **3** eingeführt werden, deren anschließende Hydrierung zur Titelverbindung **12** geführt hätte. Es wurde bei der Umsetzung von **2** mit siedendem Trimethylphosphit jedoch erhebliche Zersetzung beobachtet und als einzige Verbindung mit nur 33% Ausbeute eine Substanz isoliert, deren Eigenschaften völlig von den für **3** zu erwartenden abwichen. Dies war überraschend, da eigene Untersuchungen an anderen Anhydrozuckersystemen stets ausgezeichnete Ausbeuten an Eliminierungsprodukt mittels der genannten Methode gegeben hatten^{6,7)}. Das ¹H-NMR-Spektrum sowie die übrigen analytischen Daten wiesen daraufhin, daß statt des erwarteten Produktes der Orthoester **4** entstanden war. Stabilisierung des durch Schwefelabspaltung aus **2** vermutlich entstehenden Carbens erfolgt also nicht durch CO₂-Eliminierung, sondern durch Addition von Methanol, bzw. die CO₂-Abspaltung zu **3** ist so erschwert und **3** unter den Reaktionsbedingungen so instabil, daß **4** zum Hauptprodukt werden kann. Es wurde sichergestellt, daß kein Methanol im eingesetzten Trimethylphosphit vorhanden war. Dieses wurde also erst während der Reaktion vom Reagenz geliefert. So wurde bei drastischer Verminderung des Phosphitanteils zwar eine deutliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, die einzige isolierbare Verbindung war jedoch auch hier nur der Orthoester **4**, der allerdings in noch wesentlich geringerer Ausbeute anfiel (<5%). Das Orthoformiat **4** kann in zwei diastereomeren Formen auftreten. Das NMR-Spektrum zeigt jedoch eine einheitliche Substanz. Es wird vermutet, daß dasjenige Diastereomere gebildet wird, in dem die Methylgruppe sterisch günstig in *exo*-Stellung angeordnet ist.



Da die vorgenannten Versuche vermuten ließen, daß die hypothetische Verbindung **3**, sollte sie je gebildet werden, unter drastischen Eliminierungsbedingungen zu instabil ist, um isoliert werden zu können, wurde eine andere Synthesestrategie gewählt. Durch Einführung einer 2,3-Didesoxyfunktion in ein monocyclisches Zuckerderivat und erst sich daran anschließende Cyclisierung sollte ein Zugang zu **12** eröffnet werden.

⁶⁾ E. J. Corey und R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2677 (1963); E. J. Corey, F. A. Carey und R. A. E. Winter, *ebenda* **87**, 934 (1965).

⁷⁾ P. Köll, T. Schultek und R.-W. Rennecke, *Chem. Ber.* **109**, 337 (1976); P. Köll und T. Schultek, *ebenda* **110**, 1994 (1977).

D-Ribose wurde in bekannter Weise⁸⁾ mit Methanol in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure zum Gemisch der α - und β -Furanoside umgesetzt. Selektive Monotriptylierung führte zum Anomerengemisch **5**, das aufgetrennt werden konnte. Reaktion mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol gab die Thionocarbonate **6**. Darauf folgende *Corey-Winter*-Eliminierung⁶⁾ verlief problemlos. Dies war nach den Untersuchungen an anderen Ribosederivaten⁹⁾, die keinen Erfolg hatten, jedoch nicht unbedingt zu erwarten. Die ungesättigten Derivate **9** sind allerdings sehr empfindlich. Geringe Säurespuren führen bereits zur Eliminierung von Methanol unter Bildung des Tritylfurfurylalkohols **7**. Diese Eliminierung wird auch bereits bei der säulenchromatographischen Reinigung von **9** an Kieselgel beobachtet. Entsprechende Reaktionen sind, auch unter basischen Bedingungen, aus der Literatur bekannt¹⁰⁾.

Für die nachfolgende katalytische Hydrierung ist es wichtig, daß Schwefel- und Phosphor-derivate zunächst entfernt werden. Dies geschieht in einfacher Weise durch Behandlung der Hydrierungslösungen mit Raney-Nickel. Anschließend Wasserstoffanlagerung am Palladium-Kohle-Kontakt führt je nach Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Produkten. Wird in neutraler Lösung hydriert, so erfolgt zunächst Abspaltung der Tritylgruppe unter Bildung von **10**, das sich jedoch schnell zu Furfurylalkohol zersetzt. Macht man die Lösung mit Trimethylamin jedoch leicht alkalisch, wird dies vermieden. In diesem Fall erfolgt zunächst Sättigung der Doppelbindung zu **8**. Das Endprodukt der Hydrierung sind die Anomeren des Methyl-2,3-didesoxy-D-glycero-pentofuranosids (**11**), die als klare Flüssigkeiten durch Destillation im Hochvakuum gewonnen werden können.

Entsprechend den Versuchen von *Hall* und *De Blauwe*⁴⁾, die ausgehend von 2-Methoxy-5-hydroxytetrahydropyran den racemischen Bicyclus **12** dargestellt hatten, sollte anschließend aus **11** durch *p*-Toluolsulfonsäure-katalysierte thermische Cyclisierung in Phthalsäureester bei 110°C im Hochvakuum **12** gebildet, abdestilliert und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs kondensiert werden. Unter diesen Bedingungen konnte im Kondensat durch GC-MS-Untersuchung jedoch kein **12** festgestellt werden. Es wurde lediglich neben Ausgangsprodukt die Bildung von Furfurylalkohol und Zersetzungsprodukten beobachtet. Es muß angemerkt werden, daß sich **11** unter den genannten Bedingungen leicht destillieren läßt (Sdp. 45°C/0.13 mbar).

Bei weiteren Versuchen wurde daher auf den Phthalsäureester verzichtet und statt *p*-Toluolsulfonsäure wasserfreie Oxalsäure als Katalysator verwendet. Die Reaktion wurde bei leichtem Unterdruck in einem Temperaturbereich von 80–150°C durchgeführt. Während der Reaktion wurden die entstandenen leichtflüchtigen Substanzen mit einem Stickstoffstrom in eine Kühlfalle getrieben. Im Kondensat konnte durch GC-MS-Untersuchung neben geringen Mengen Ausgangsprodukt **11** (*m/e* = 132) und Zersetzungsprodukten eine Substanz mit der Masse 100 festgestellt werden. Das Massenspektrum dieser Substanz wies auf das gewünschte Produkt **12** hin. Durch präparative Gaschromatographie wurde sie aus dem Gemisch abgetrennt.

⁸⁾ R. Barker und H. G. Fletcher, J. Org. Chem. **26**, 4605 (1961).

⁹⁾ G. L. Tong, W. W. Lee und L. Goodman, J. Org. Chem. **30**, 2854 (1965).

¹⁰⁾ J. Cleophax, J. Hildesheim und S. D. Gero, Tetrahedron Lett. **1967**, 1685; Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 4111; J. P. Horwitz, J. Chua, M. A. DaRooge, M. Noel und I. L. Klundt, J. Org. Chem. **31**, 205 (1966); R. G. S. Ritchie und W. A. Szarek, Carbohydr. Res. **18**, 443 (1971); J. R. McCarthy, M. J. Robins, L. B. Townsend und R. K. Robins, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1549 (1966).

Das NMR-Spektrum von **12** war, abgesehen von der Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen an C-2 und C-3 vollständig interpretierbar und steht in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Der Wert der optischen Rotation, $[\alpha]_D = -70^\circ$, dürfte relativ ungenau sein, da nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen und die Konzentrationsbestimmung der vermessenen Lösung nur gaschromatographisch erfolgen konnte.

Experimenteller Teil

Methoden und verwendete Geräte entsprechen denen der vorstehenden Mitteilung³⁾. Gaschromatographie auf Perkin-Elmer F 21 und Carlo Erba Fractovap 2400 T. GC-MS-Analyse: Varian MAT 111.

1,5-Anhydro-2,3-O-thiocarbonyl-β-D-ribofuranose (2): 1.6 g 1,5-Anhydro-β-D-ribofuranose (**1**)¹¹ in 150 ml alkoholfreiem 2-Butanol wurden mit 3.5 g *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol 30 h bei 115°C unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, die verbliebene kristalline Masse in eiskaltem Methanol aufgenommen und sofort abfiltriert. Es wurden 1.3 g kristallines Thionocarbonat erhalten. Aus der Mutterlauge wurden nach längerem Stehenlassen bei -20°C weitere 0.3 g Substanz gewonnen und eine Gesamtausbeute von 76% erreicht. Schmp. 205–210°C, $[\alpha]_D^{25} = -37^\circ$ ($c = 1$ in Aceton). – ¹H-NMR (270 MHz in [D₆]-DMSO): 1-H δ = 5.91 s, 2-H 5.41 d, 3-H 5.14 d, 4-H 5.20 d, 5_{en}-H 3.57 d und 5_{ex}-H 3.42 q; $J_{1,2} = 0$, $J_{2,3} = 6.0$, $J_{3,4} = 0$, $J_{4,5en} = 0$, $J_{4,5ex} = 3.8$ und $J_{5en,5ex} = 7.8$ Hz.

C₆H₆O₄S (174.2) Ber. C 41.38 H 3.47 S 18.41 Gef. C 41.39 H 3.42 S 18.25

1,5-Anhydro-2,3-O-(methoxymethylen)-β-D-ribofuranose (4): 0.30 g **2** wurden in 10 ml Phosphorsäure-trimethylester suspendiert und unter N₂-Schutzgas bei 130°C unter Rückfluß 48 h gerührt. Anschließend wurde i. Hochvak. eingeeengt und zehnmal mit je 5 ml Toluol nachdestilliert. Der verbliebene Sirup wurde auf einer Kieselgelsäule (2 × 50 cm) mit Ether/Petrolether (9:1) als Eluierungsmittel gereinigt. Beim Einengen der etherischen Lösungen kristallisierte der Orthoester aus. Zur vollständigen Kristallisation wurde die Probe **2** d bei -20°C gelagert. Ausb. 0.10 g farblose Blättchen (33%), Schmp. 30–32°C, $[\alpha]_D^{25} = -80.0^\circ$ ($c = 0.7$ in CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz in C₆D₆): 1-H δ = 5.25 s, 2-H 4.03 d, 3-H 3.75 d, 4-H 4.00 d, 5_{en}-H 2.48 d, 5_{ex}-H 2.81 q, OCH₃ 3.04 s, Orthoformyl-H 5.93 s; $J_{1,2} = 0$, $J_{2,3} = 5.4$, $J_{3,4} = 0$, $J_{4,5en} = 0$, $J_{4,5ex} = 3.8$ und $J_{5en,5ex} = 7.2$ Hz.

C₇H₁₀O₅ (174.2) Ber. C 48.28 H 5.79 Gef. C 48.30 H 5.80

Methyl-5-O-(triphenylmethyl)-β-D-ribofuranosid (5b): 40 g Methyl-β-D-ribofuranosid⁸⁾ wurden in 200 ml absol. Pyridin mit 75 g frisch kristallisiertem Chlortriphenylmethan 1 h bei 100°C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf Eis gegossen und viermal mit je 200 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und zur vollständigen Entfernung von Pyridin zehnmal mit 100-ml Portionen Toluol nachdestilliert. Die Lösung des Rückstands in Ether wurde nach Behandlung mit Aktivkohle zum Sirup eingeeengt. Ausb. 85 g (86%), $[\alpha]_D^{25} = -17.0^\circ$ ($c = 1.2$ in CHCl₃) (Lit.¹¹⁾ $[\alpha]_D^{20} = -18.8^\circ$, $c = 1.8$ in CHCl₃).

C₂₅H₂₆O₅ (406.5) Ber. C 73.87 H 6.45 Gef. C 73.94 H 6.51

Methyl-5-O-(triphenylmethyl)-α-D-ribofuranosid (5a): 4.0 g Methyl-α-D-ribofuranosid⁸⁾ wurden in 20 ml absol. Pyridin mit 7.5 g Chlortriphenylmethan umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie vorstehend Ausb. 8.7 g (88%) Sirup, der aus Ether/Petrolether kristallisiert werden konnte. Schmp. 100–102°C, $[\alpha]_D^{25} = +77^\circ$ ($c = 0.5$ in CHCl₃).

C₂₅H₂₆O₅ (406.5) Ber. C 73.87 H 6.45 Gef. C 73.90 H 6.49

¹¹⁾ N. J. Leonard, F. C. Sciavolino und V. Nair, J. Org. Chem. **33**, 3169 (1968).

Methyl-2,3-O-thiocarbonyl-5-O-(triphenylmethyl)-β-D-ribofuranosid (6b): Zu 25 g **5b** in 60 ml 2-Butanon, das zuvor durch Behandlung mit neutralem Aluminiumoxid der Aktivität 1 von Alkohol befreit wurde, wurden 11 g *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol gegeben. Es wurde 6 h bei 110°C unter Rückfluß gekocht, anschließend i. Vak. eingengt, der Rückstand in Ether aufgenommen und das Imidazol mit zweimal 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die etherische Phase wurde dann über MgSO₄ getrocknet und zum Sirup eingengt, der aus Ether/Petrolether kristallisiert werden konnte. Ausb. 21.3 g (77%), Schmp. 119–121°C, $[\alpha]_D^{25} = -21.4^\circ$ (*c* = 0.5 in CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz in CDCl₃): 1-H δ = 5.06 d, 2-H und 3-H 5.18 d und 4.97 d, 4-H 4.53 q, 5-H 3.31 q, 5'-H 3.15 t, arom. H 7.2–7.4 m, OCH₃ 3.12 s; *J*_{1,2} = 0, *J*_{2,3} = 6.8, *J*_{3,4} = 0, *J*_{4,5} = 5.6, *J*_{4,5'} = 8.8 und *J*_{5,5'} = 9.6 Hz.

C₂₆H₂₄O₅S (448.5) Ber. C 69.62 H 5.39 S 7.15 Gef. C 69.60 H 5.40 S 7.19

Methyl-2,3-O-thiocarbonyl-5-O-(triphenylmethyl)-α-D-ribofuranosid (6a): 5.0 g **5a** wurden wie bei **6b** umgesetzt. Nach Kristallisation aus Ether/Petrolether Ausb. 4.4 g (80%), Schmp. 182 bis 184°C, $[\alpha]_D^{25} = +113.7^\circ$ (*c* = 0.4 in CHCl₃).

C₂₆H₂₄O₅S (448.5) Ber. C 69.62 H 5.39 S 7.15 Gef. C 69.63 H 5.39 S 7.10

Methyl-2,3-didesoxy-5-O-(triphenylmethyl)-β-D-glycero-pent-2-enofuranosid (9b): 16 g **6b** wurden in 50 ml Phosphorigsäure-trimethylester bei 125°C 4 h unter N₂-Atmosphäre unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde dann i. Vak. abgezogen und zehnmal mit je 20 ml Toluol i. Vak. nachdestilliert. Der verbliebene Sirup kristallisierte beim Kühlen durch. Die Kristalle wurden aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 11.3 g (85%), Schmp. 83°C, $[\alpha]_D^{25} = -73.0^\circ$ (*c* = 1.5 in Benzol) (Lit.¹¹) Schmp. 82–83°C, $[\alpha]_D^{23} = -72.2^\circ$, *c* = 1.1 in CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz in CDCl₃): 1-H δ = 5.74 t, 2-H 5.82 o, 3-H 6.11 s, 4-H 4.87 m, 5-H 3.25 q, 5'-H 3.11 q, OCH₃ 3.40 s und arom. H 7.1–7.5 m; *J*_{1,2} = 2.2, *J*_{1,3} = 1, *J*_{2,3} = 6.0, *J*_{2,4} = 1, *J*_{3,4} = 1.4, *J*_{3,5} = 1.4, *J*_{4,5} = 6.4, *J*_{4,5'} = 4.4, *J*_{5,5'} = 9.6 Hz.

C₂₅H₂₄O₃ (372.5) Ber. C 80.62 H 6.49 Gef. C 80.58 H 6.51

Methyl-2,3-didesoxy-5-O-(triphenylmethyl)-α-D-glycero-pent-2-enofuranosid (9a): 3.5 g **6a** wurden wie bei **9b** beschrieben umgesetzt. Ausb. 2.2 g Sirup (76%), der chromatographisch noch weiter gereinigt wurde. $[\alpha]_D^{25} = -57.0^\circ$ (*c* = 0.7 in Benzol).

C₂₅H₂₄O₃ (372.5) Ber. C 80.62 H 6.49 Gef. C 80.54 H 6.55

Methyl-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pentofuranosid (11b): 9.0 g **9b** wurden mit 3 g Raney-Nickel in 100 ml Methanol 20 h unter Wasserstoff bei Normaldruck gerührt. Dann wurde das Raney-Nickel unter N₂-Atmosphäre abfiltriert und mit 300 ml Methanol gewaschen. Die methanolische Lösung wurde auf 180 ml eingengt, und 1.5 g eines 20proz. Palladium/Kohle-Katalysators sowie 1 ml einer 25proz. wäbr. Trimethylaminlösung wurden zugegeben. Der Ansatz wurde 4 d bei Normaldruck hydriert, die Lösung in der Kälte auf 40 ml eingengt, wobei das Triphenylmethan auszufallen begann. Zur vollständigen Fällung des Triphenylmethans wurde die Lösung über Nacht bei –20°C stengelassen, die Kristalle wurden abfiltriert und mit 10 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Das Methanol wurde in der Kälte abgezogen und die verbliebene Flüssigkeit bei 45°C/0.13 mbar destilliert. Ausb. 2.7 g (85%), $[\alpha]_D^{25} = -126.0^\circ$ (*c* = 0.7 in Benzol) (Lit.¹²) $[\alpha]_D^{25} = -128^\circ$, *c* = 1.5 in CHCl₃).

C₆H₁₂O₃ (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.58 H 9.20

Methyl-2,3-didesoxy-α-D-glycero-pentofuranosid (11a): 1.2 g **9a** wurden wie vorstehend beschrieben hydriert. Nach 6 d wurde die Reaktion abgebrochen. Nach der Aufarbeitung und Destillation Ausb. 0.32 g (75%), $[\alpha]_D^{25} = +145.0^\circ$ (*c* = 0.5 in Benzol) (Lit.¹²) $[\alpha]_D^{25} = +147.0^\circ$, *c* = 1.5 in CHCl₃).

C₆H₁₂O₃ (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.60 H 9.22

¹² R. U. Lemieux, K. A. Watanabe und A. A. Pavia, Can. J. Chem. **47**, 4413 (1969).

Methyl-2,3-didesoxy-5-O-(triphenylmethyl)-β-D-glycero-pentofuranosid (8b): 2.0 g **9b** wurden in 20 ml Methanol ca. 1 h mit Raney-Nickel gerührt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde dieser mit 10 ml Methanol gewaschen. Die methanolische Lösung wurde auf 15 ml eingengt und nach Zugabe von 50 mg Pd/C-Katalysator und 0.25 ml einer 25proz. wäbr. Trimethylaminlösung 2 d hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der verbliebene Sirup wurde auf einer Säule getrennt. Als Hauptprodukt wurde **8b** erhalten, Ausb. 0.80 g (40%) Sirup, $[\alpha]_D^{25} = -46.3^\circ$ ($c = 1.1$ in Benzol). Außerdem konnte auch ein Anteil **11b** isoliert werden (0.074 g, entsprechend 10%).

$C_{25}H_{26}O_3$ (374.5) Ber. C 80.19 H 7.00 Gef. C 80.33 H 7.30

Methyl-2,3-didesoxy-5-(triphenylmethyl)-α-D-glycero-pentofuranosid (8a): 0.50 g **9a** wurden wie vorstehend hydriert. Nach 48 h wurde aufgearbeitet. Nach der säulenchromatographischen Trennung von 300 mg Rohprodukt wurden 190 mg (38%) **8a** als Sirup erhalten, $[\alpha]_D^{25} = +51.2^\circ$ ($c = 0.6$ in Benzol). Als Nebenprodukt konnten 16.6 mg (9%) **11a** gewonnen werden.

$C_{25}H_{26}O_3$ (374.5) Ber. C 80.19 H 7.00 Gef. C 79.90 H 7.05

O-(Triphenylmethyl)furfurylalkohol (7): 0.30 g **9** (Anomerengemisch) wurden in 10 ml Aceton gelöst und ca. 2 g Kieselgel hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. war **9** vollständig zu **7** umgesetzt. Das Kieselgel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die verbleibende kristalline Masse wurde aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.25 g (91%), Schmp. 135–137°C (Lit.¹³⁾ 137–139°C).

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.67 H 5.93

1,5-Anhydro-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pentofuranose (12): 0.25 g **11b** wurden in einer Mikrodestillationsapparatur mit 15 mg wasserfreier Oxalsäure versetzt und sodann langsam von 80°C auf die Endtemp. von 150°C bei leichtem Unterdruck (ca. 80–130 mbar) erhitzt. Gleichzeitig wurde durch eine Glaskapillare Stickstoff in die Reaktionsmischung geblasen, um die entstehenden Substanzen überzutreiben. Kühlfallen dienten zur vollständigen Kondensation der entstandenen leichtflüchtigen Substanzen. Nach ca. 30 min wurden die Kondensate (0.1 g) im GC-MS-System untersucht. Das Kondensat bestand aus verschiedenen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, Substanzen der Masse 98 und 100 und dem Ausgangsprodukt. Die Substanz mit der Masse 100 wurde durch präp. GC abgetrennt und unmittelbar in 0.3 ml Deuteriobenzol zur NMR-spektroskopischen Untersuchung aufgenommen und als **12** identifiziert. Drehwert in dieser Lösung $[\alpha]_D^{25} = -69.7^\circ$ ($c = 0.23$ in C_6D_6). Die Konzentrationsbestimmung erfolgte gaschromatographisch, wobei übliches Detektionsverhalten im FID vorausgesetzt wurde. – Massenspektrum: Hauptintensitäten oberhalb $m/e = 40: 100, 70, 54, 44, 43, 42, 41$. – 1H -NMR (270 MHz in C_6D_6): 1-H $\delta = 5.53$ q, 2-, 2'-H und 3-, 3'-H 0.89–1.26 m, 4-H 4.18 o, 5_{en} -H 3.06 d und 5_{ex} -H 3.30 o; $J_{1,2en} = 0, J_{1,2ex} = 2.4, J_{1,3ex} = 0.5, J_{3ex,4} = 4.9, J_{3ex,5ex} = 0.6, J_{4,5ex} = 3.1$ und $J_{5en,5ex} = 6.4$ Hz.

¹³⁾ C. D. Hurd und C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **55**, 423 (1933).