

## Oxidation cyclischer Ether durch Iod-tris(trifluoracetat). Synthese und NMR-Analyse einiger diastereomerer 3-Desoxypentofuranose-Derivate

Joachim Buddrus\* und Helmut Herzog

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie,  
Bunsen-Kirchhoff-Str. 11, D-4600 Dortmund 1

Eingegangen am 26. Juni 1978

---

Iod-tris(trifluoracetat) (**1**) oxidiert den cyclischen Ether **2** zu einem Gemisch (**3**), das aus den vier diastereomeren 3-Desoxypentofuranosen **A–D** besteht. Das Hauptisomere **A**, ein 3-Desoxy-*threo*-pentofuranose-Derivat, kristallisiert aus dem Gemisch und ist somit in einem einzigen Syntheseschritt zugänglich, während bisher mindestens sechs Stufen erforderlich waren. – Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der vier Diastereomeren wurden analysiert (Abb. 1 und 2). – Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren können auch  $\gamma$ -Effekte zur Konfigurationsbestimmung dieser Fünfringe herangezogen werden:  $\gamma$ -Substituenten, die von der *trans*- in die *cis*-Position wechseln, verursachen eine Tiefeldverschiebung des Protons zwischen 0.04 und 0.22 ppm.

### Oxidation of Cyclic Ethers by Iodine Tris(trifluoroacetate)

#### Synthesis and NMR Analysis of Some Diastereomeric 3-Desoxypentofuranose Derivatives

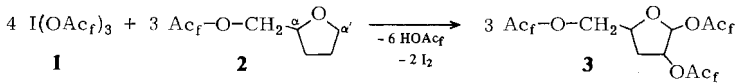
Iodine tris(trifluoroacetate) (**1**) oxidizes the cyclic ether **2** to yield a mixture (**3**) consisting of the four diastereomeric 3-deoxypentofuranoses **A–D**. The main isomer **A**, a derivative of 3-deoxy-*threo*-pentofuranose, crystallizes out of the mixture and is thus available in a single step, contrary to six steps necessary before. – The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the four diastereomers were analysed (fig. 1 and 2). According to the  $^1\text{H}$  NMR spectra  $\gamma$ -effects may also be used for determining the configuration in these five-membered rings:  $\gamma$ -substituents changing over from the *trans*- to the *cis*-position cause a low field shift of the proton between 0.04 and 0.22 ppm.

---

Wie wir früher berichtet haben<sup>1,2</sup>, oxidiert Iod-tris(trifluoracetat) (**1**) organische Moleküle. Ether werden in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung oxidiert. Die gleichzeitige Einführung zweier Sauerstofffunktionen in ein gesättigtes Ethermolekül ist ungewöhnlich. Zwar oxidiert auch Bleitetraacetat Ethermoleküle, jedoch nur in  $\alpha$ -Stellung (Ausnahme: Diisopropylether, der ebenfalls einer  $\alpha,\beta$ -Oxidation unterliegt<sup>3</sup>).

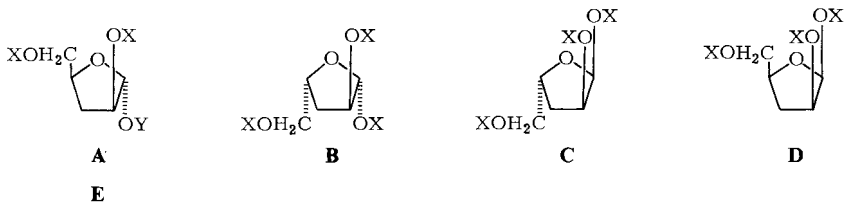
Wendet man die  $\alpha,\beta$ -Oxidation von Ethern mit **1** auf 5- und 6-gliedrige cyclische Ether an, so erhält man Desoxypentosen und -hexosen<sup>2</sup>. Desoxyzucker sind Bestandteil einiger Antibiotika und deshalb von Interesse. Nachfolgend wird die Oxidation des 5-Ringethers **2** und eine ausführliche  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -kernresonanzspektroskopische Untersuchung des dabei gebildeten Diastereomergemisches beschrieben.

Löst man **2** in Pentan und fügt **1** hinzu, so tritt Erwärmung und Iodausscheidung ein. Die Kugelrohrdestillation ergibt trifluoracetylierte 3-Desoxypentofuranose **3** in 71 proz. Ausbeute.



Obwohl das vermutlich elektrophile Reagenz **1** tertiäre C-Atome schneller als sekundäre oxidiert<sup>2)</sup>, wird die Oxidation dennoch in die  $\alpha'$ -Stellung gelenkt, da die  $\alpha$ -Stellung durch den -I-Effekt der Trifluoracetoxy-Gruppe desaktiviert ist.

Das Oxidationsprodukt **3** setzt sich erwartungsgemäß aus den vier Diastereomeren **A** bis **D** zusammen, deren Verhältnis **A**:**B**:**C**:**D** = 50:30:8:12 beträgt, wie die NMR-Analyse (s. unten) ergibt. Jedes Diastereomere stellt eine Mischung der beiden Enantiomeren dar.



**A-D**: X = Y = COCF<sub>3</sub>

**E**: X = H, Y = CH<sub>3</sub>

Aus dem öligen Diastereomerengemisch kristallisiert das Hauptisomere **A** nach einigen Tagen aus, Schmp. 58°C; die restlichen Isomeren konnten nur durch PGC voneinander getrennt werden. Die Diastereomeren weisen unterschiedliche Beständigkeit auf. Nach ca. 2 Monaten bei 0°C in CDCl<sub>3</sub> erleidet **A** nur geringe Veränderung, wobei **D** entsteht. **B** zersetzt sich weitgehend. Das gleiche gilt für **C**, wobei etwas **B** gebildet wird. **D** verändert sich ebenfalls, teilweise unter Bildung von **A**. Diese Versuche zeigen zweierlei: (1) **A** ist unter allen vier Diastereomeren am beständigsten. (2) Die bei der Aufbewahrung in CDCl<sub>3</sub> auftretende teilweise Isomerisierung ist das Ergebnis einer thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung und bestätigt die durch NMR getroffene Zuordnung, wonach jeweils **A** und **D**, ferner **B** und **C** Anomere sind.

Die Methanolyse von **A** ergibt das Methylglycosid **E**, dessen NMR-Spektrum mit dem in der Literatur beschriebenen<sup>4)</sup> übereinstimmt. Ob die bei dieser Reaktion beobachtete Retention eine Folge der Nachbargruppenbeteiligung durch die Trifluoracetoxy-Gruppe in 2- oder 5-Stellung oder eine Folge einer Gleichgewichtseinstellung zugunsten **E** ist, wurde nicht untersucht.

Die Verbindungen **A** und **D** gehören in die Reihe der 3-Desoxy-*threo*-pentofuranosen, **B** und **C** in die Reihe der 3-Desoxy-*erythro*-pentofuranosen. Vertreter der zuerst genannten Reihe sind erstmals 1963 von Goodman et al.<sup>5)</sup> aus D-Xylose synthetisiert worden. Später haben Khadem et al.<sup>4)</sup> diese Synthese vereinfacht, indem sie die entsprechende 2,3-Anhydroverbindung durch katalytische Hydrierung zur 3-Desoxyverbindung öffneten und dabei **E** erhielten. Trotz dieser Vereinfachung sind noch sechs Syntheseschritte erforderlich. Dagegen führt die Oxidation mit Hilfe von **1** in einem einzigen Schritt zu der kristallinen 3-Desoxy-*threo*-pentofuranose **A**, bei der es sich allerdings um das Racemat handelt.

Die Verbindung **B** stellt das pertrifluoracetylierte Racemat eines natürlich vorkommenden Zuckers dar, der 3-Desoxy-D-ribose im Antibiotikum Cordycepin.

## Konfiguration

(a)  $^1\text{H-NMR-Spektren}$ , *Kopplungskonstanten*: Die relative Anordnung der Substituenten in 1- und 2-Stellung geht aus den Kopplungskonstanten  $^3J_{1,2}$  hervor. Das anomere Proton in **A** oder **B** ergibt jeweils ein Singulett ( $^3J_{1,2} < 1$  Hz), steht demnach *trans*-ständig zum Proton in 2-Stellung; dann bleibt für das anomere Proton in **C** oder **D** ( $^3J_{1,2}$  je 4.5 Hz) nur die *cis*-Anordnung zum jeweiligen Proton in 2-Stellung übrig. Die genannten Kopplungskonstanten liegen in dem Bereich, den man für vicinale Protonen in Fünfringen beobachtet: 0–11 Hz für *trans*- und 4.5–10 Hz für *cis*-Anordnung<sup>6)</sup>.

*Chemische Verschiebung*,  $\beta$ -Effekt: Nach *Anteunis* et al. wird das Signal eines Fünfringprotons, in dessen Nachbarschaft Substituenten wie OH, Alkyl u. a. *cis*-ständig angeordnet sind, in charakteristischer Weise verschoben: Vicinale Substituenten verschieben das Signal nach höherem Feld („*syn*-Hochfeld-Regel“<sup>7, 8)</sup> oder „ $\beta$ -Effekt“<sup>9)</sup>, Substituenten in 3-Position nach tieferem Feld („ $\gamma$ -Effekt“)<sup>10)</sup>.

Unter den von den anomeren Protonen herrührenden Signalen sind die beiden bei höherem Feld den Isomeren **A** und **B** zuzuordnen (vgl. auch Lit.<sup>6)</sup>), da hier anomeres Proton und Acetoxygruppe in 2-Stellung *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Damit ist die zuvor aus den Kopplungskonstanten hergeleitete Konfiguration an den C-Atomen 1 und 2 auch durch die chemische Verschiebung der Signale der anomeren Protonen bestätigt.

Die relative Anordnung der beiden Substituenten in 2- und 4-Stellung geht ebenfalls aus der chemischen Verschiebung, jetzt aus der Differenz der  $\delta$ -Werte der Methylengruppe im Ring hervor. In **A** und **D** ist diese Differenz groß ( $\Delta\delta = 0.75$  bzw. 0.50 ppm), und in **B** und **C** beträgt sie Null. In **A** und **D** müssen die Substituenten in 2- und 4-Stellung *cis*-konfiguriert (entspricht der *threo*-Konfiguration in der offenkettigen Form) sein, da nur in dieser Konfiguration 3-H einem zweifachen  $\beta$ -Effekt unterliegt und somit beträchtlich (um 0.75 ppm) abgeschirmt ist. Für **B** und **C** bleibt dann nur die *trans*- (entspricht *erythro*-) Konfiguration übrig, die durch das Zusammenfallen der chemischen Verschiebung der beiden Methylenprotonen im Ring vollauf bestätigt ist.

$\gamma$ -Effekt: Die getroffenen Zuordnungen werden durch die  $\gamma$ -Effekte erhärtet. 1-H in **A** ist wegen des  $\gamma$ -Effektes der *cis*-ständigen 4-OAc<sub>r</sub>-Gruppe stärker entschirmt als 1-H in **B**. Das gleiche gilt für die relative Lage von 1-H in **C** und **D**. – Die  $\delta$ -Werte der 2-Protonen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Zu erwarten wäre eine Differenzierung wie bei 1-H. Vermutlich kompensieren sich hier die gegenläufigen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Effekte. – Unter den Protonen in 4-Stellung weist dasjenige in **D** die geringste Entschirmung auf, da hier alle drei Substituenten auf der anderen Seite der Ringebeane angeordnet sind. – Von den Signalen der Protonen in 3-Stellung gestatten nur die aus **A** und **D** Aussagen über einen  $\gamma$ -Effekt. Das Signal von 3-H in **D** ist wegen des  $\gamma$ -Effektes der dazu *cis*-ständigen Trifluoracetoxygruppe in 1-Stellung um 0.11 ppm nach tieferem Feld verschoben, wobei das Signal von 3-H in **A** als Bezug dient. Das gleiche gilt für 3'-H in **A** und **D**.

Alle genannten  $\beta$ - und  $\gamma$ -Effekte sind in Abb. 1 eingezeichnet. Die  $\beta$ -Effekte bewirken eine Verschiebung zwischen 0.15 und 0.25 ppm nach höherem Feld und die  $\gamma$ -Effekte eine solche zwischen 0.04 und 0.22 ppm nach tieferem Feld. Damit ist erneut bestätigt<sup>7, 10)</sup>, daß auch  $\gamma$ -Effekte zur Konfigurationsaufklärung herangezogen werden können.

(b)  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ , *Chemische Verschiebung*: Die  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  sind in Abb. 2 wiedergegeben. Der Übersicht halber sind die Signale herrührend von CF<sub>3</sub> (bei

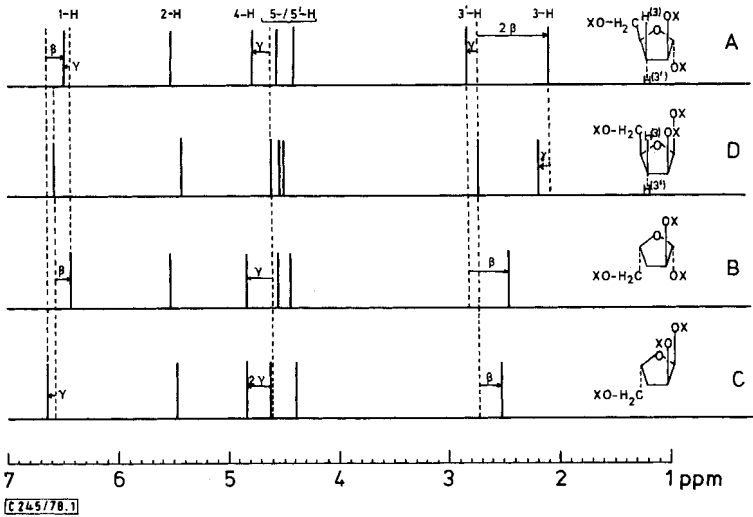


Abb. 1. Lage der Protonenfrequenzen in den Diastereomeren A – D.  $\beta$  und  $\gamma$ : Verschiebung der Signale durch  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Effekte. X = COCF<sub>3</sub>

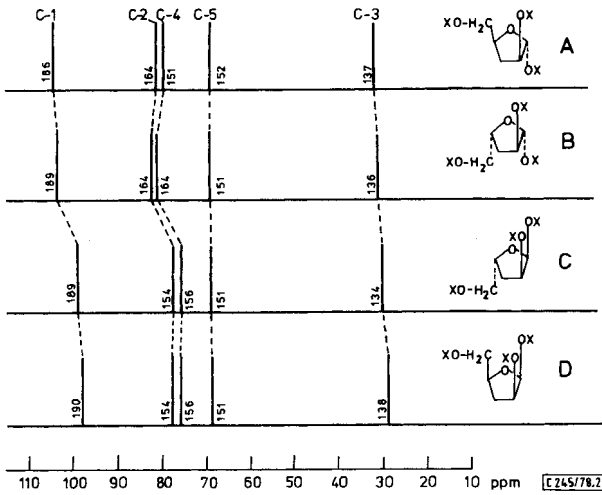


Abb. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektren der Verbindungen A – D. X = COCF<sub>3</sub>. Zahlen neben den Signalen: <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Werte in Hz

ca. 115.5 ppm; <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 290 Hz) und C=O (zwischen 155 und 160 ppm; <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 5–15 Hz) weggelassen; erstere weisen eine Lage auf, die weitgehend unabhängig von der Stellung der Trifluoroacetoxy-Gruppe sowohl innerhalb eines einzelnen Isomeren als auch innerhalb verschiedener Isomeren ist (die Signale unterscheiden sich maximal um den Betrag von 0.5 ppm); letztere konnten nicht zugeordnet werden. Die Zuordnung der restlichen C-Atome geschah durch off-Resonanz oder selektive Entkopplung. Man erkennt, daß

die Signale von **C** und **D** bei vergleichsweise hohem Feld liegen, wie auch die folgende Summenbildung<sup>11)</sup> der genannten C-Atome zeigt.

	A	B	C	D
$\sum_{i=1}^4 \delta_{C-i} - \sum_{i=1}^4 \delta_{C-i}^A$	0	-0.06	-13.66	-14.63 ppm <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld.

Die Hochfeldverschiebung in **C** und **D** ist eine Folge der Wechselwirkung der *cis*-ständigen Substituenten in 1,2-Stellung, wie bereits *Perlin* et al.<sup>12)</sup> für Cyclopentanole und bestimmte Furanoside gezeigt haben. Kann man aus den <sup>13</sup>C-Spektren auch die relative Anordnung zweier 1,3-ständiger Substituenten in Fünfringen entnehmen? **D** besitzt als einziges Isomeres zwei 1,3-*cis*-Anordnungen, gegenüber **C** sollten die  $\delta$ -Werte nach höherem Feld verschoben sein, sofern eine mit der 1,2-Wechselwirkung vergleichbare 1,3-Wechselwirkung existiert. Wie die Summenbildung zeigt, sind die Signale in der Tat nach höherem Feld verschoben, mit 1 ppm fällt der Effekt allerdings klein aus<sup>12)</sup>.

**Kopplungskonstanten:** Die Signale der C-Atome 1, 2 und 4 spalten durch die Kopplung mit den daran gebundenen Protonen jeweils in Dubletts auf, die C-Atome 3 und 5 nicht, wie zu erwarten, in Dubletts-Dubletts, sondern in Tripletts, da offenbar die Werte <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> und <sup>1</sup>J<sub>C,H'</sub> sehr ähnlich sind. Wie man den Zahlen aus Abb. 2 entnimmt, steigen die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> erwartungsgemäß mit der Anzahl der an das betreffende C-Atom gebundenen elektronegativen Substituenten, ein Zusammenhang mit der Konfiguration scheint aber nicht vorhanden zu sein.

## Konformation

Ein Fünfring nimmt in der Regel eine Vielzahl von Konformationen ein, von denen allerdings bestimmte bevorzugt sind<sup>6)</sup>. Diese Konformationen beeinflussen die chemische Verschiebung der Protonen<sup>7)</sup> und sind vermutlich auch für die unterschiedlichen Werte der  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Effekte in **A**–**D** verantwortlich. Genaue Angaben über die Konformationen von **A**–**D** können nicht gegeben werden. Die geringe Kopplung zwischen 1-H und 2-H in **A** und **B** (<1 Hz) weist auf einen Torsionswinkel um 90° hin. Daraus folgt, daß die beiden Wasserstoffe im zeitlichen Mittel überwiegend quasi-äquatorial und die beiden Trifluoracetoxy-Gruppen in 1- und 2-Stellung quasi-axial angeordnet sind. Mit anderen Worten: Auch in den beiden 3-Desoxyzuckern **A** und **B** tritt der anomere Effekt auf<sup>13)</sup>.

## Experimenteller Teil

Aufnahme der NMR-Spektren durch das Puls-Fourier-NMR-Gerät Jeol-FX-100 mit Texas-Rechner 980 B, 8 k Datenspeicher. Interner <sup>2</sup>H-lock, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, sofern nicht anders vermerkt. Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als innerer Standard. Zur besseren Erkennung der  $\delta$ - und *J*-Werte der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden Homonuclear-Entkopplungsexperimente durchgeführt. Die angegebenen *J*-Werte sind Absolutwerte.

2-(Trifluoracetoxymethyl)tetrahydrofuran (**2**): 9.0 g 2-(Hydroxymethyl)tetrahydrofuran (0.088 mol) in 30 ml Dichlormethan werden tropfenweise mit 22 g Trifluoressigsäureanhydrid (0.104 mol) versetzt. Die Lösung erwärmt sich und wird nach dem Abkühlen zwecks Entfernung von Trifluoressigsäure dreimal mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organi-

schen Phase wird destilliert, wobei 13 g **2** (73%) vom Sdp. 60°C/10 Torr übergehen; Reinheit laut GC (OV 17, 120°C): 99%.

*3-Desoxy-1,2,5-tris-O-(trifluoracetyl)pentofuranose [2,3-Bis(trifluoracetoxy)-5-(trifluoracetoxymethyl)tetrahydrofuran<sup>14</sup>, 3]*: Zu 12.12 g **2** (0.060 mol) in 60 ml Pentan (Gehalt an Isopentan: <1%) gibt man portionsweise 42 g Iod-tris(trifluoracetat)<sup>15</sup> (0.090 mol; das entspricht einem 10proz. Überschuß). Es wird zunächst gelegentlich geschüttelt und nach Abklingen der Reaktion 0.5 h gerührt. Man filtriert aus dem Ansatz (3 Phasen) 11.5 g Iod ab (Glasfritte) und wäscht die Iodkristalle mit wenig Pentan nach, um das anhaftende ölige Produkt abzuspülen. Das Filtrat besteht aus 2 Schichten und wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, zum Schluß bei ca. 60°C zwecks Entfernung restlichen Iods. Das anfallende Rohöl (19.5 g) wird im Kugelrohr bei 90°C/10<sup>-2</sup> Torr destilliert: 18 g Isomerenmischung (71%). GC (OV 17.5 m, 120°C Säulentemp., Temp. des Einspritzblocks <280°C): 4 Signale im Verhältnis A:B:C:D = 50:30:8:12<sup>16</sup>) (die Isomeren sind nach zunehmender Retentionszeit geordnet), ferner 2% Verunreinigung.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>F<sub>9</sub>O<sub>7</sub> (422.3) Ber. C 31.2 H 1.66 Gef. C 31.5 H 1.95

*Isolierung der Isomeren A–D*: Zwecks Kristallisation stellt man das aus der Oxidation von **2** gewonnene Öl bei Raumtemp. (ca. 18°C) beiseite. Statt des Öls kann man auch eine Mischung verwenden, die man durch Auflösen des Öls im gleichen Volumen Chloroform (40°C warm und frei von Ethanol) erhält. Nach 3 Tagen wird die von Kristallen durchsetzte Lösung weitere 3 Tage im Kühlschrank bei ca. +5°C aufbewahrt. Insgesamt fallen 2/3 der an **A** vorhandenen Menge aus. Die Rohkristalle enthalten etwas **B** und werden im gleichen Volumen Chloroform (40°C warm und frei von Ethanol) gelöst. Nach 2 Tagen kristallisiert **A** aus. Durch zweimalige Wiederholung dieses Kristallisationsvorgangs gewinnt man große, klare Kristalle, die aber laut GC- und NMR-Analyse noch 2% **B** enthalten. Aus 18 g Öl erhält man 3.5 g Isomeres **A**: *3-Desoxy-1,2,5-tris-O-(trifluoracetyl)-α-DL-threo-pentofuranose [2r,3t-Bis(trifluoracetoxy)-5t-(trifluoracetoxymethyl)tetrahydrofuran]*; Schmp. 57–58°C. Die Kristalle sind bei –20°C monatelang haltbar.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.05 (dddd, <sup>2</sup>J<sub>3,3'</sub> = 15, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 6.4, <sup>3</sup>J<sub>3,2</sub> = 1.7, <sup>4</sup>J<sub>3,1</sub> = 0.7 Hz; 3-H), 2.84 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>3,2</sub> = 15, <sup>3</sup>J<sub>3',4</sub> = 8.6, <sup>3</sup>J<sub>3',2</sub> = 6.5 Hz; 3'-H), 4.42 (m, 5-,5'-H), 4.74 (m, 4-H), 5.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 1.7, <sup>3</sup>J<sub>2,3'</sub> = 6.5 Hz; 2-H), 6.52 (s, Halbwertsbreite 1.5 Hz; 1-H).

**B**, **C** und **D** werden aus der Mutterlauge, die beim Kristallisieren von **A** anfällt, durch GC (15% OV 17, 2 m, 1/4', 120°C) isoliert.

*Isomeres D*: *3-Desoxy-1,2,5-tris-O-(trifluoracetyl)-β-DL-threo-pentofuranose [2r,3c-Bis(trifluoracetoxy)-5c-(trifluoracetoxymethyl)tetrahydrofuran]*, Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: 2.19 (m, 3-H), 2.73 (m, 3'-H), ca. 4.51 (m, 5-, 5'-H), ca. 4.6 (m, 4-H), 5.41 (m, 2-H), 6.57 (d, J = 5.0 Hz, 1-H).

*Isomeres B*: *3-Desoxy-1,2,5-tris-O-(trifluoracetyl)-β-DL-erythro-pentofuranose [2r,3t-Bis(trifluoracetoxy)-5c-(trifluoracetoxymethyl)tetrahydrofuran]*, Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: 2.43 (m, AB-Teil eines ABMX-Spinsystems mit ν<sub>A</sub> ≈ ν<sub>B</sub>, 3-, 3'-H), 4.49 (m, 5-, 5'-H), 4.81 (m, 4-H), 5.53 (t, 2-H), 6.43 s (1-H).

*Isomeres C*: *3-Desoxy-1,2,5-tris-O-(trifluoracetyl)-α-DL-erythro-pentofuranose [2r,3c-Bis(trifluoracetoxy)-5t-(trifluoracetoxymethyl)tetrahydrofuran]*, Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: 2.51 (m, AB-Teil eines ABMX-Spinsystems mit ν<sub>A</sub> ≈ ν<sub>B</sub>, 3-, 3'-H), 4.51 (m, 5-, 5'-H), 4.83 (m, 4-H), 5.47 (m, 2-H), 6.63 (d, J = 4.5 Hz, 1-H).

*Massenspektren der Isomeren A–D*: Die durch GC/MS-Kopplung erhaltenen Spektren unterscheiden sich nicht in der Lage der Signale und kaum in der Intensität der Signale voneinander. m/e = 309 (10%, (M – CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 295 (10, (M – CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 195 (10, (M – CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> – CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H)<sup>+</sup>), 181 (22, (M – CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> – CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H)<sup>+</sup>), 153 (22, (181 – CO)<sup>+</sup>), 69 (100, CF<sub>3</sub>).

*Methyl-3-desoxy- $\alpha$ -DL-threo-pentofuranosid* [5*t*-Hydroxymethyl-2*r*-methoxytetrahydro-3*t*-furanol] (**E**): Man erhitzt die Lösung von 0.5 g des Isomeren **A** (laut NMR durch ca. 2% Isomeres **B** verunreinigt) in 3 ml Methanol (über Mg-Späne destilliert) 3 h zum Sieden. Das Methanol wird abdestilliert (Wasserstrahlvakuum) und der Rückstand bei  $10^{-2}$  Torr 2 h getrocknet, wobei ein Sirup zurückbleibt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.64$  (dddm,  $J = 2.8$ ,  $J = 6$ ,  $J = 14.4$  Hz, 3-H, *cis* zu OH), 2.36 (ddd,  $J = 7$ ,  $J = 8.8$ ,  $J = 14.4$  Hz, 3'-H), 3.36 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.67 (AB-Teil von ABX, 5-, 5'-H), 4.25 (m, 2-, 4-H), 4.94 (s, 1-H).

Das NMR-Spektrum stimmt mit dem in Lit.<sup>4)</sup> für Methyl-3-desoxy- $\alpha$ -D-threo-pentofuranosid (Schmp. 47°C) angegebenen überein. Das  $\beta$ -Isomere hat sich nicht gebildet, da dessen in gleicher Literatur angegebene NMR-Signale fehlen.

## Literatur

- <sup>1)</sup> J. Buddrus, *Angew. Chem.* **85**, 115 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 163 (1973).
- <sup>2)</sup> Kurzmitteilung: J. Buddrus und H. Plettenberg, *Angew. Chem.* **88**, 478 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 436 (1976).
- <sup>3)</sup> Zusammenfassungen: <sup>3a)</sup> R. Criegee in K. B. Wiberg, *Oxidation in Organic Chemistry*, Part A, S. 319, Academic Press, New York 1965. — <sup>3b)</sup> D. G. Lee in R. L. Augustine, *Oxidation*, Bd. 1, S. 56, Marcel Dekker, New York 1969.
- <sup>4)</sup> H. S. El Khadem, T. D. Andichya und M. J. Withee, *Carbohydr. Res.* **33**, 329 (1974).
- <sup>5)</sup> G. Casini und L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1427 (1964).
- <sup>6)</sup> A. Gaudemer in H. B. Kagan, *Stereochemistry, Fundamentals and Methods*, Bd. 1, S. 89–94, Verlag George Thieme, Stuttgart 1977.
- <sup>7)</sup> M. Anteunis und D. Danneels, *Org. Magn. Reson.* **7**, 345 (1975).
- <sup>8)</sup> Anwendung: D. Van Haver, M. Samson und M. Vanderwalle, *Tetrahedron* **33**, 255 (1977).
- <sup>9)</sup> R. Knollmann, N. Jersch, I. Dyong, A. de Bruyn und M. Anteunis, *Chem. Ber.* **110**, 2729 (1977).
- <sup>10)</sup> F. Borremans, M. Anteunis und F. Anteunis-De Ketelaere, *Org. Magn. Reson.* **5**, 299 (1973).
- <sup>11)</sup> Zur Summenbildung siehe A. S. Perlin in E. Buncl und C. C. Lee, *Isotopes in Organic Chemistry*, Bd. 3, S. 186, Elsevier, Amsterdam 1977.
- <sup>12)</sup> R. G. S. Ritchie, N. Cyr, B. Korsch, H. J. Koch und A. S. Perlin, *Can. J. Chem.* **53**, 1424 (1975).
- <sup>13)</sup> Zusammenfassung: Ph. L. Durette und D. Horton, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1971**, 74.
- <sup>14)</sup> Man beachte, daß die Numerierung bei Zuckern am anomeren C-Atom, bei Tetrahydrofuran dagegen am O-Atom beginnt. Zur Beschreibung der NMR-Spektren wird die Zuckernomenklatur verwendet.
- <sup>15)</sup> M. Schmeisser, K. Dahmen und P. Sartori, *Chem. Ber.* **100**, 1633 (1967).
- <sup>16)</sup> Das in der Kurzmitteilung<sup>2)</sup> angegebene Isomerenverhältnis ist durch das hier genannte zu ersetzen.