

## „*trans*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol“ Leistungsfähige Synthesen für „Anhydrokondurite“ und „Anhydroinosite“

Reinhold Keller, Reinhard Schwesinger, Wolfram Fritsche,  
Heinz-Walter Schneider, Dieter Hunkler und Horst Prinzbach\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Lehrstuhl für Organische Chemie,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 22. Januar 1979

Ausgehend von den gut zugänglichen Dibrom-epoxycyclohexenen **3a**–**5a** können die Anhydrokondurite **10a**–**12a**, die Dianhydroinosite **13a**–**17a** sowie zahlreiche Derivate auf einfache und ergiebige Weise hergestellt werden. Das Diacetat **10b**, das Ditosylat **12e** und das Diacetat **12b** sind die Edukte für präparativ brauchbare Synthesen des „*trans*-“ bzw. des „*cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzols“ **1** bzw. **2**. Gleichzeitig werden effiziente Zugangswege zu diversen Derivaten der *allo*- und *muco*-Anhydroinosite (**27b**–**h** bzw. **35a**–**c**) sowie der *neo*-, *epi*- und *chiro*-Dianhydroinosite (**28c**, **33** bzw. **36a**, **b**) eröffnet. Eine dritte Synthese für **1** geht von **2** aus, wobei spezifisch substituierte Dianhydro-*epi*-inosit-Derivate (**39a**–**c**) die gezielt angestrebten Zwischenstufen sind. Über **39a** wird beispielsweise der 1,2:3,4-Dianhydro-*epi*-inosit **39d** leicht zugänglich.

### “*trans*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzene”

#### Efficient Syntheses for “Anhydroconduritols” and “Anhydroinositols”

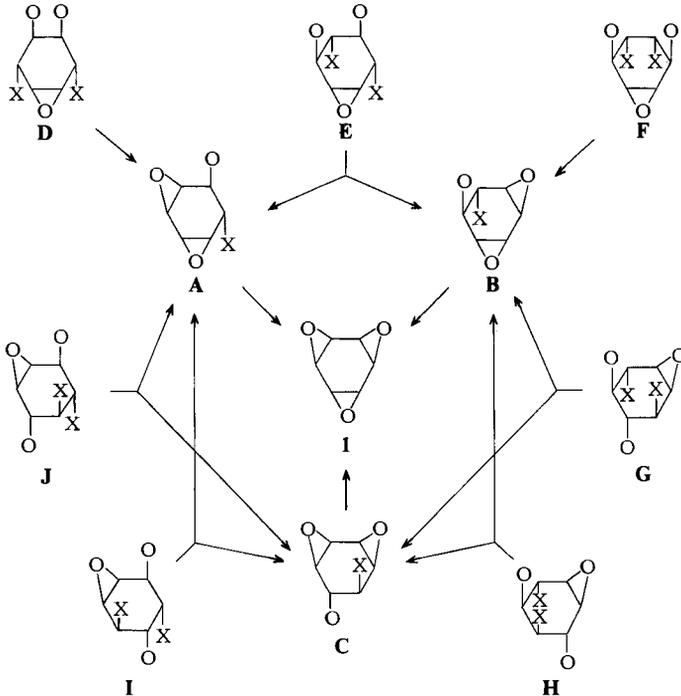
Starting from the readily available dibromo-epoxycyclohexenes **3a**–**5a** the anhydroconduritols **10a**–**12a**, the dianhydroinositols **13a**–**17a** as well as numerous derivatives can be simply and efficiently synthesized. The diacetate **10b**, the ditosylate **12e** and the diacetate **12b**, resp., are the educts for preparatively useful syntheses of “*trans*-” and “*cis*-trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzenes” **1** and **2**. Through the same efficient routes diverse derivatives of the *allo*- and *muco*-anhydroinositols (**27b**–**h**, **35a**–**c**) as well as of the *neo*-, *epi*-, and *chiro*-dianhydro-inositols (**28c**, **33**, **36a**, **b**) are obtained. A third synthesis for **1** starts from **2**. Specifically substituted dianhydro-*epi*-inositols (**39a**–**c**) are selectively formed intermediates. From **39a**, e. g., the 1,2:3,4-dianhydro-*epi*-inositol **39d** is easily available.

„*trans*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol“ **1**<sup>1)</sup> hatte ursprünglich als das aus stereoelektronischen Gründen zur konzertierten [ $\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s$ ]-Cycloreversion nicht oder kaum fähige Modell für das *cis*-Trioxid **2** interessiert<sup>2)</sup>. Nach der von Vogel et al.<sup>3)</sup> sowie Berchtold et al.<sup>4)</sup> über das Benzoloxid-*endo*-peroxid, von der Kölner Arbeitsgruppe auch durch Epoxidierung des *cis*-Benzoldioxids<sup>3)</sup>, erstmals realisierten Synthese hat sich die Prognose hinsichtlich der unterschiedlichen kinetischen Stabilität von *cis/trans*-isomeren Tris- $\sigma$ -homobenzolen auch für die Trioxa-Verbindungen **1** und **2** glänzend bestätigt. Eine leistungsfähigere Synthese für **1** wurde in dem Maße zunehmend erwünscht, wie **2** als reaktives, polyfunktionelles Cyclohexanderivat, speziell als Trisanhydro-*cis*-inosit, zum wertvollen Synthesebaustein wurde.



Die grundsätzlichen Chancen und Grenzen einer an der Herstellung von **2** orientierten (vgl. Schema 1 in Lit.<sup>2)</sup>), möglichst auf allen Stufen stereoselektiven Synthese für **1** seien an Hand des Schemas 1 verdeutlicht. Durch Epoxidöffnung mit einem Nucleophil  $X^{\ominus}$  entstehen aus **1** drei Einfach- (**A–C**) und sieben Zweifachöffnungsprodukte (**D–J**) (eines bzw. drei bei **2**). Dementsprechend können geeignete Derivate ( $X =$  Abgangsgruppe) des 1,2:5,6-Dianhydro-*neo*-(**A**), 1,2:5,6-Dianhydro-*chiro*-(**B**) und 1,2:3,4-Dianhydro-*epi*-inosits (**C**) als direkte Vorstufen von **1** fungieren. Potentielle Konkurrenz durch transannulare Etherbildung (in **A**, **B** und **C**) – unter sterischen Aspekten ohnedies ungünstig – sowie durch „Epoxidwanderung“ (in **B** und **C**)<sup>5)</sup> sollte bei guter Qualität der Abgangsgruppe  $X$  vermeidbar sein. Für jedes der Diepoxide **A–C** kommen vier der Epoxide **D–J** als Ausgangsprodukte in Frage. Fünf davon (**E**, **G**, **H**, **I**, **J**) können indes prinzipiell zu zwei der Diepoxide (**E** zusätzlich zum 1,4-Diepoxid), nur zwei (**D** und **F**) spezifisch (zu **A** bzw. **B**) abreagieren.

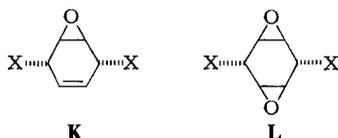
Die drei Dianhydro-inosite **A–C** ( $X = OH$ ) sind inzwischen von *Suami* et al.<sup>6)</sup> beschrieben worden. Die Herstellung der dabei eingesetzten selektiv veresterten Inosit-



Schema 1

vorstufen ist aufwendig, die Ausbeuten an **A**–**C** sind so gering, daß diese für die präparative Umwandlung in geeignete Derivate (z. B.  $X = \text{OSO}_2\text{R}$ ) nicht in Frage kommen. Auch für die Anhydroinosite **D**–**J** mit guten Abgangsgruppen ( $X = \text{Br}$  oder  $\text{OSO}_2\text{R}$ ) waren keine verwertbaren Synthesen literaturbekannt.

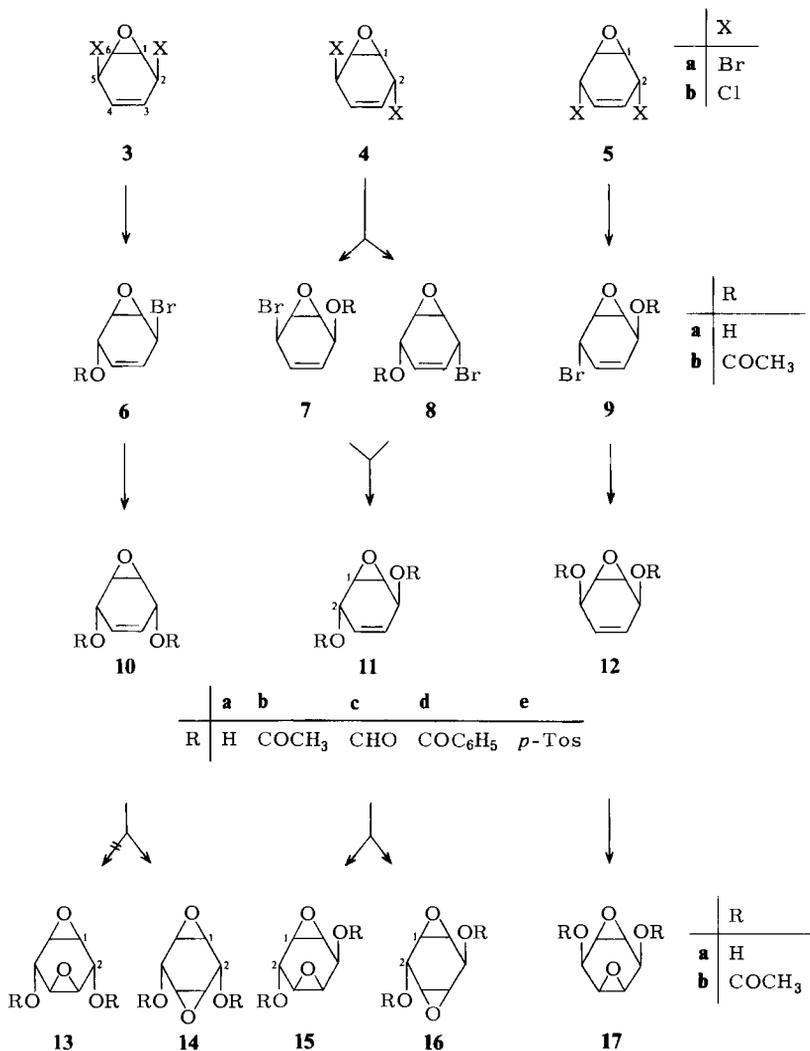
Anstoß zu den hier beschriebenen Arbeiten<sup>7)</sup> war der in der vorstehenden Arbeit<sup>2)</sup> explizit erläuterte Befund, daß die im Gemisch gut zugänglichen Dibrom-epoxycyclohexene **3a**–**5a** verlustfrei äquilibriert und durch Variation des Mediums einzeln angereichert und isoliert werden können. Im Verlauf dieser Untersuchungen ergab sich Bedarf an spezifisch modifizierten 2,3-Anhydrokonduriten **K** und *cis*-,*trans*-1,4-Dianhydroinositen



**L**. Da selbst die Grundgerüste ( $X = \text{OH}$ ) noch unbekannt (**K**) oder nur sehr mühsam und in geringen Mengen herstellbar waren (**L**), haben wir generell für beide Stoffklassen von **3a**–**5a** ausgehende, einfache und ergiebige Synthesen entwickelt. Diese sind im ersten Kapitel zusammengefaßt. Im zweiten Kapitel werden drei Alternativrouten zu **1** mit Vorstufen des Typs **A**, **B** und **C** beschrieben. Zum Verständnis des hierbei betriebenen Aufwandes sei vorausgeschickt, daß dieser nicht nur **1**, sondern gerade auch präparativ verwertbare, selektive Zugangswege zu den diversen Zwischenstufen zum Ziel hatte.

## 1. „Anhydrokondurite“ **10a**–**12a** und „Dianhydroinosite“ **13a**–**17a**

Die Klasse der „Kondurite“ (Cyclohex-5-en-1,2,3,4-tetraole) ist mehrfach bearbeitet worden<sup>8)</sup>. Um so mehr überrascht, daß die zugehörigen 2,3-Anhydroderivate **10a**–**12a** – im Sinne der eingangs für **1** und **2** abgesteckten Ziele als mannigfach modifizierbare Zwischenstufen wertvoll – noch unbekannt sind. Die Herstellung in präparativ befriedigender Weise aus den Dibromiden **3a**–**5a** hatte zur Voraussetzung, daß der Austausch der allylischen Halogene durch Sauerstoff-Funktionen ohne Beteiligung der Epoxidringe regio- und stereoselektiv bewirkt werden kann. In Analogie zu den bei der Äquilibrierung von **3a**–**5a** bzw. den Halogenaustauschreaktionen zu den Dichloriden **3b**–**5b** gemachten Erfahrungen gelingt dies mit Tetramethylammoniumacetat in Aceton. Essentiell für die Einheitlichkeit der Diacetate **10b**–**12b** ist der peinliche Ausschluß von Feuchtigkeit. Spuren von Wasser erhöhen die Löslichkeit des entstehenden, in wasserfreiem Aceton praktisch unlöslichen Tetramethylammoniumbromids und setzen gleichzeitig die Austauschgeschwindigkeit merklich herab. Partielle Isomerisierung durch Bromaustausch und ein entsprechender Verlust an sterischer Einheitlichkeit der Produkte sind die Konsequenzen. Bei gleichen Bedingungen liefern auch die Umsetzungen mit Tetraethylammoniumformiat oder Tetramethylammoniumbenzoat stereospezifisch die Diformiate **10c** bis **12c** bzw. Dibenzoate **10d**–**12d**. Vorzugsweise aus den Acetaten **10b**–**12b** werden die Anhydrokondurite **10a**–**12a** durch Ammonolyse in methanolischer Lösung ohne jedwede Beeinträchtigung der Epoxidringe freigesetzt. Auch deren Veresterung zu den Ditosylaten **10e**–**12e** ist bei geeigneter Pufferung unproblematisch.

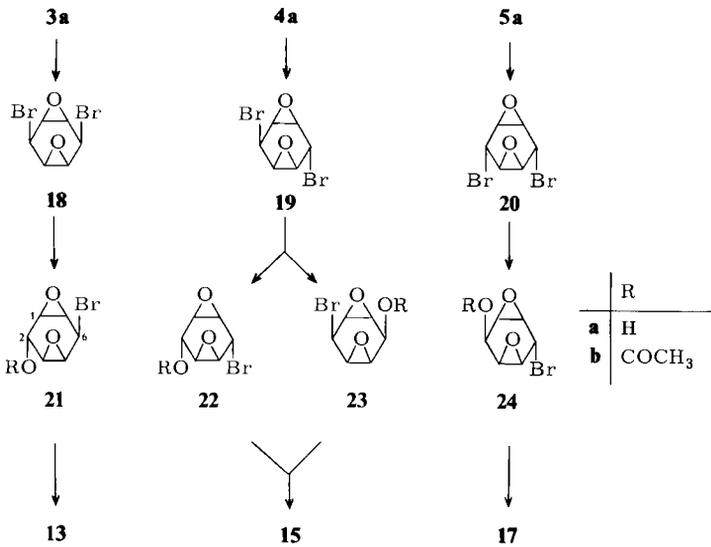


Da auch die Monobromide **6a**–**9a** als Zwischenstufen für uns interessant wurden (s. Anmerkungen), haben wir die relativen Geschwindigkeiten der beiden Substitutionschritte <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch ([D<sub>6</sub>]Aceton) abgeschätzt. Bei **3a** → **10b** ist der erste, bei **5a** → **12b** der zweite Schritt deutlich schneller. So kann aus **3a** mit einem Äquivalent Acetat **6b** praktisch einheitlich (>95%), aus **5a** aber nur **12b** (50%) isoliert werden. Im Fall von **4a** haben wir uns mit der Feststellung begnügt, daß unter gleichen Bedingungen ein Gemisch aller vier möglichen Produkte anfällt. Die Ammonolyse von **6b** zu **6a** ist quantitativ.

Wie die Anhydrokondurite **10a**–**e** bis **12a**–**e** können die fünf 1,4-Dianhydroinosite **13a**–**17a** und ihre diversen Ester die Palette stereoselektiver Zugangswege zu polyfunktionellen Cyclohexanderivaten weiter ergänzen. **13a**–**17a** sind im Rahmen der oben

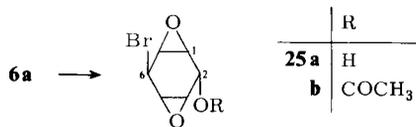
zitierten Arbeit von *Suami* et al.<sup>6)</sup> erstmals isoliert worden. Auch hier lassen Arbeitsaufwand und Bescheidenheit der Ausbeuten (8–40%, bezogen auf *myo*-Inositester bzw. 2–6% auf *myo*-Inosit) eine umfangreiche Folgechemie nicht zu. Abhilfe war durch Epoxidierung der nun gut zugänglichen Anhydrokonduktivverbindungen **10**–**12** angezeigt. In den Diestern **10b**–**10d**, **11b**–**11d** und **12b**–**12d** ist die C=C-Doppelbindung gegenüber elektrophilem Angriff elektronisch soweit deaktiviert und evtl. sterisch abgeschirmt, daß die Oxidationen mit *m*-Chlorperbenzoesäure oder selbst Trifluorperessigsäure erwartungsgemäß nur langsam erfolgen<sup>9)</sup>. Laut DC-Analyse entstehen dabei sehr komplexe Produktgemische; bei *trans*-Stellung von Epoxidring und Estergruppe sicherlich durch Epoxidöffnung unter Nachbargruppenbeteiligung<sup>10)</sup>. Schon mit *m*-Chlorperbenzoesäure recht schnell reagieren hingegen die Diole **10a**–**12a**. Aus **10a** und **12a** – die dirigierenden Wirkungen von OH-<sup>9, 11)</sup> und evtl. von Epoxidfunktionen<sup>12)</sup> sind entgegen- bzw. gleichgerichtet – wird in den Grenzen der Analysengenaugigkeit ( $\approx 2\%$ ; DC) jeweils nur ein Produkt erhalten; diese sind als 2,3:5,6-Dianhydro-*allo*- (**14a**) bzw. 1,2:4,5-Dianhydro-*cis*-inosit (**17a**) identifiziert. Speziell das Fehlen von **13a** unterstreicht den wohl bestimmenden Einfluß der allylischen OH-Gruppen auf den Reaktionsablauf in **10a**. Im Einklang damit gewinnt man aus **11a** ein Gemisch (ca. 1:8) von 1,2:4,5-Dianhydro-*epi*- (**15a**) und 1,2:4,5-Dianhydro-*neo*-inosit (**16a**). Da **16a** in Tetrahydrofuran auch das schwerer lösliche der beiden Isomeren ist, kann es mit relativ wenig Aufwand durch fraktionierende Kristallisation rein gewonnen werden (87%).

Das noch fehlende Isomere **13a** (1,2:4,5-Dianhydro-*muco*-inosit) sowie **15a**, nur Nebenprodukt aus **11a**, sind aus **3a** bzw. **4a** bei umgekehrter Reihenfolge der Reaktionsschritte – zuerst Epoxidierung, dann Bromsubstitution – in hoher Ausbeute erhältlich. Wie *Vogel* et al. bereits für **4a** und **5a** berichtet haben<sup>13)</sup>, setzen sich die Dibromide **3a**–**5a** nur sehr langsam auch mit Trifluorperessigsäure (Natriumhydrogenphosphatpuffer, 20°C) um. Selbst mehrtägige Reaktionszeiten können indes in Kauf genommen werden, da – bei großem Verbrauch an Persäure wegen Zersetzung – keinerlei Nebenreaktionen stören. Im Rahmen der Genauigkeit unserer Analysenmethoden erfolgt der Angriff in allen drei Beispielen unabhängig von der Stellung der Brom-Reste von der Seite des Epoxidringes zu **18**, **19** und **20**. Diese Stereospezifität mag auf den ersten Blick vor allem für **3a** überraschend kommen, ist aber bei der Vorzugskonformation mit quasi-äquatorialen Brom-Substituenten durchaus verständlich. Im Falle von **18** lassen sich die besonders langen Reaktionszeiten sowie der Arbeitsaufwand für die Reinisolierung von **3a** dadurch vermeiden, daß die Dibromide **18**–**20** sich – in enger Anlehnung an die für **3a**–**5a** ausgearbeiteten Bedingungen – äquilibrieren lassen und daß **18** z. B. in Acetonitril oder Aceton sehr viel schwerer löslich ist als **19/20**. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt deutlich langsamer als bei den Allylbromiden **3a**–**5a**, was aber bei der größeren thermischen Stabilität von **18**–**20** durch erhöhte Reaktionstemperatur kompensiert werden kann. Für die Herstellung von **18** wird deshalb das Originalgemisch **3a**–**5a** (Anteil **3a** < 4%) epoxidiert, das Rohprodukt aus **18**–**20** in Gegenwart von Tetraethylammoniumbromid in wasserfreiem Acetonitril gekocht, wobei reines **18** fast quantitativ (> 95%) aus der siedenden Lösung ausfällt. Unter Beachtung der für die entsprechenden Umsetzungen mit **3a**–**5a** spezifizierten Bedingungen gelingt auch in **18**–**20** die zweifache Substitution zu den Diacetaten **13b**, **15b** und **17b** ohne jedwede Epimerisierung. Deren Spaltung in Methanol/Ammoniak liefert quantitativ die reinen Diole **13a**, **15a** und **17a**.



Wie die Epoxybromhydrine **6a**–**9a** können die Diepoxybromhydrine **21a**–**24a** unter mehreren Aspekten als wertvolle Synthesezwischenprodukte gelten. Aus den bisher nicht systematischen Untersuchungen geht hervor, daß mit einem Äquivalent Acetat unter sonst gleichen Bedingungen **21b** sehr selektiv (>90%; Ammonolyse zu **21a** quantitativ), **24b** hingegen überhaupt nicht anfällt (nur **17b** neben **20**)<sup>14)</sup>, und daß aus **19** ein komplexes Gemisch mit allen vier möglichen Komponenten hervorgeht. Demnach ist wie bei **3a**–**5a** nur bei *endo-cis*-Stellung der Br-Reste der erste Schritt relativ zum zweiten schnell genug, um eine weitgehende Anreicherung des Monoacetats zu gestatten.

Zum dominanten Einfluß von Allyl-OH-Gruppen auf die Stereochemie der Epoxidierungen paßt es, daß **6a** – anders als **3a**–**5a** – praktisch quantitativ zum *trans*-Diepoxid **25a** oxidiert wird.

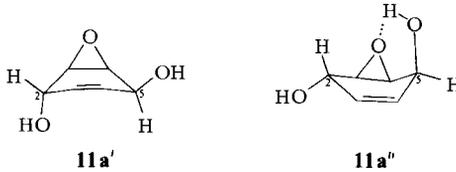


Die für die Stereoselektivität der Epoxidierung von **10a**–**12a** verantwortlich gemachte dirigierende Wirkung der allylischen OH-Gruppen dürfte deren quasi-axiale Stellung zur Voraussetzung haben. Nach der noch nicht endgültigen Analyse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Daten (s. Tab. 1 und exp. Teil)<sup>15)</sup> besteht weitgehend Übereinstimmung in den Kopplungsmustern der Diole **10a**–**12a** bzw. ihrer Ester und den Dibromiden **3a**–**5a**. Diese Übereinstimmung ist besonders augenfällig in den zahlreichen, für die *trans*-Verbindungen **4a**, **11a**, **11b** und **11e** den <sup>1</sup>H-NMR-Hochfeldspektren direkt entnommenen, Kopplungskonstanten. In den beiden Fällen, wo intramolekulare H-Brücken mit dem Epoxidsauerstoff prinzipiell möglich sind (**11a**, **12a**), haben diese – sterisch ohnedies nicht sonderlich günstig – keinen nachweisbaren Einfluß. Es darf deshalb angenommen werden, daß die Diole **10a**–**12a** und deren Ester sehr ähnliche konformative Verhältnisse aufweisen und wie die Dibromide **3a**–**5a** eher in der geschlossenen (**11a'**) als in der offenen Wann-

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ,  $J(\text{Hz})$ ) der Anhydrokondukte **10a**–**12a** und 1,4-Dianhydroinosite **13a**–**17a**

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H	OH	$J$
<b>10a</b>	6.72	5.59	4.26	4.26	5.59	6.72			$ J_{2,1} + J_{2,6}  =  J_{5,1} + J_{5,6}  = 3,0;  J_{3,2} + J_{3,5}  =  J_{4,2} + J_{4,5}  = 4,0;$ $ J_{3,1} + J_{3,6}  =  J_{4,1} + J_{4,6}  = 1,5-2,0$
<b>11a</b>	6.46	5.54	4.34	4.25	5.60	6.52	7.96 (2) 8.31 (5)		$J_{1,2} = 2,0, J_{1,3} = 2,5, J_{1,6} = 4,0, J_{2,3} = 4,5, J_{2,4} = 1,0, J_{2,5} = 1,0,$ $J_{2,6} = 1,0, J_{3,4} = 10,5, J_{3,5} = 2,0, J_{4,5} = 2,5, J_{4,6} = 2,0, J_{5,6} = 3,0$
<b>12a</b>	6.39	5.64	4.48	4.48	5.64	6.39	7.53		$ J_{2,1} + J_{2,6}  =  J_{5,1} + J_{5,6}  = 2,5;  J_{3,2} + J_{3,5}  =  J_{4,2} + J_{4,5}  = 1,5;$ $ J_{3,1} + J_{3,6}  =  J_{4,1} + J_{4,6}  = 2,0$
<b>13a</b>	6.79	5.40	6.79		6.79	5.40	6.79	7.66	$ J_{2,1} + J_{2,7}  =  J_{6,5} + J_{6,7}  = 2,0; J_{2,\text{OH}} = J_{6,\text{OH}} = 7,5$
<b>14a</b>	6.86	5.71	6.49		6.49	5.71	6.86	7.35	$ J_{2,1} + J_{2,7}  =  J_{6,1} + J_{6,7}  < 0,5;  J_{2,3} + J_{2,5}  =  J_{6,3} + J_{6,5}  \approx 2,5;$ $ J_{1,3} + J_{1,5}  =  J_{7,3} + J_{7,5}  = 1-1,5$
<b>15a</b>	6.51	5.74	6.51		6.51	5.74	6.51	7.72	$J_{1,2} = J_{2,3} = 1,5, J_{1,7} = J_{3,5} = 4,0, J_{2,\text{OH}} = 7,0, J_{5,6} = J_{6,7} = 3,0,$ $J_{6,\text{OH}} = 11,5$
<b>16a</b>	6.74	5.65	6.64		6.74	5.65	6.64	7.94	$J_{1,2} = J_{5,6} \approx 0,5; J_{1,7} = J_{3,5} = 5,0; J_{2,3} = J_{6,7} = 4,0; J_{2,\text{OH}} = J_{6,\text{OH}} =$ $11,0$
<b>17a</b>	6.57	5.74	6.57		6.57	5.74	6.57	7.70	$ J_{2,1} + J_{2,7}  =  J_{2,3} + J_{2,5}  =  J_{6,1} + J_{6,7}  =  J_{6,3} + J_{6,5}  = 3,0;$ $J_{2,\text{OH}} = J_{6,\text{OH}} = 11,0$

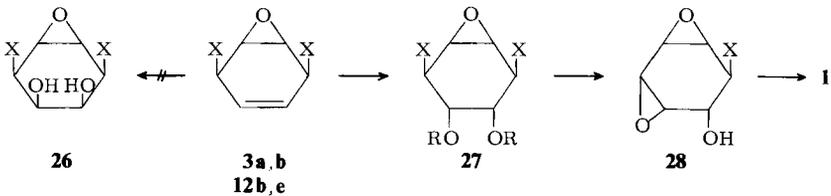
konformation (**11a''**) vorliegen. Diese sterischen Gegebenheiten lassen auch den Verlauf der Epoxidierungen verstehen. In **10a** sind die zwei quasi-axialen OH-Gruppen maßgebend. In **11a** ist es die 2-OH-Gruppe in **11a'**, welche für die Bildung des Hauptproduktes bestimmend ist. Im Falle von **12a** mit quasi-äquatorialer Stellung der OH-Gruppen in der geschlossenen Wannenkonformation muß nicht unbedingt eine vorgelagerte Inversion in die offene Wanne mit quasi-axialen OH-Gruppen postuliert werden. Da auch im *endo*-Dibromid **3a** der Angriff von der *endo*-Seite erfolgt, ist der Einfluß der OH-Gruppen hier möglicherweise unerheblich. Beurteilt nach den gleichen, spektroskopischen Kriterien dürften die 1,4-Diepoxide **13a** – **17a** als stärker abgeflachte Wannen vorliegen<sup>15)</sup>.



## 2. *trans*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol (1)

### a) Synthese über Vorstufen des Typs A und D

Die im Schema 2 skizzierte Synthese für **1** haben wir zu einem Zeitpunkt konzipiert, als das bei der Herstellung des Dibromidgemisches **3a** – **5a** extrem benachteiligte **3a** in präparativ verwertbaren Mengen verfügbar wurde<sup>16)</sup>. Impliziert war, daß **3a** – wie **5a** – spezifisch oder wenigstens hochselektiv auf der zu den Brom-Resten abgewandten Seite zum Anhydro-*allo*-inosit-Derivat **27a** hydroxyliert werden kann. In **27a** (Typ D in Schema 1) schienen alle Voraussetzungen für eine komplikationsfreie Epoxidbildung zum Dianhydro-*neo*-inosit-Ester **28a** (Typ A) gegeben. Die Erwartungen haben sich nicht bestätigt: **3a** setzt sich mit Kaliumpermanganat sehr viel langsamer um als **5a**; unter Bedingungen, welche schließlich Reaktion herbeiführen (großer Überschuß an Oxidationsmittel, *tert*-Butylalkohol, 20°C, lange Reaktionszeiten) ist in einem komplexen



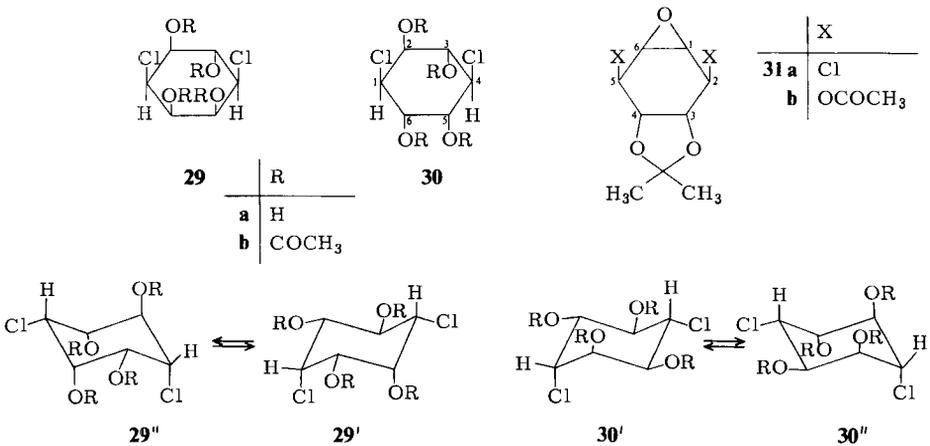
	X
<b>a</b>	Cl
<b>b</b>	OTos( <i>p</i> )

	X	R
<b>a</b>	Br	H
<b>b</b>	Cl	H
<b>c</b>	Cl	COCH <sub>3</sub>
<b>d</b>	OTos( <i>p</i> )	H
<b>e</b>	OTos( <i>p</i> )	COCH <sub>3</sub>
<b>f</b>	OCOCH <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	OCOCH <sub>3</sub>	Tos( <i>p</i> )
<b>h</b>	OH	Tos( <i>p</i> )

	X
<b>a</b>	Br
<b>b</b>	Cl
<b>c</b>	OTos( <i>p</i> )

Schema 2

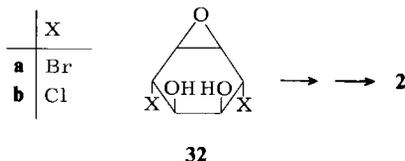
Gemisch von Zersetzungs- bzw. Folgeprodukten kein **27a** nachweisbar. Daß hierfür in erster Linie nicht eine induktive Beeinflussung der C=C-Doppelbindung durch die Brom-Reste verantwortlich ist, geht aus der größeren Reaktivität des Dichlorids **3b** hervor. Dieses reagiert noch immer so langsam, daß in Ethanol/Wasser (MgSO<sub>4</sub>-Puffer, 20°C) bzw. Aceton/Wasser<sup>17)</sup> KMnO<sub>4</sub> weitgehend durch das Medium verbraucht wird; in dem oxidationsunempfindlichen *tert*-Butylalkohol ist indes die Reaktionsgeschwindigkeit weniger wichtig; bei dreifachem Überschuß an KMnO<sub>4</sub> (20°C) gewinnt man in bis zu 85proz. Ausbeute ein kristallisiertes Diol (Schmp. 125°C). Auch nach Ketalisierung mit 2,2-Dimethoxypropan (zu **31a**) erweist sich das Rohprodukt als einheitlich. Insoweit als nicht angenommen werden muß, daß evtl. mitgebildetes **26a** besonders rasch weiter oxidiert wird, ist die KMnO<sub>4</sub>-Oxidation von **3b** stereospezifisch. An der *allo*-Konfiguration **27b** kamen allerdings Zweifel auf – zumal die Epoxidierung von **3a** nur von der  $\beta$ -Seite zu **18** erfolgt – als trotz vielfach variierten Reaktionsbedingungen keine Umwandlung zu **28b** bzw. **1** erreicht wurde. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestätigen die C<sub>s</sub>-Symmetrie, lassen aber eine eindeutige Unterscheidung der *allo*-/*cis*-Isomeren **27b**/**26a** wegen der Ähnlichkeit der relevanten Winkel bzw. Kopplungsparameter nicht zu. So entsprechen die für **27b** gemessenen Kopplungen  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,4} + J_{5,3}| = 4.5$  Hz zwar recht gut dem Mittelwert der quasi-*e,e*- und -*a,a*- $J_{2,3}$ - und - $J_{4,5}$ -Kopplungen im mobilen Halbsessel<sup>18)</sup>, sind aber nicht sehr verschieden von dem für die quasi-*e,a*- $J_{2,3}$ -



bzw. - $J_{4,5}$ -Kopplungen in **26a** plausiblen Betrag von ca. 4 Hz<sup>19)</sup>. Auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Hochfeldspektrum des Ketals **31a** ergeben sich keine eindeutigen Aussagen. Im Hinblick auf die Unsicherheit hinsichtlich der für **26a** plausiblen konformativen Verhältnisse ist auch die Nichtnachweisbarkeit von intramolekularen H-Brücken – vgl. z. B. **32a**, **b**/**35a** – kein überzeugendes Indiz. Die Zuordnung als **27b** ist jedoch eindeutig nach säurekatalysierter Hydrolyse: für den 1,4-Dichlor-1,4-dideoxyinosit und dessen Tetraacetat folgen aus <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum klar die *chiro*-Konfigurationen **30a**, **b**. Typisch ist u. a. die Triplet-Multiplizität beider H–C–Cl-Signale im Spektrum von **30b** mit den Kopplungskonstanten  $J_{1,2} = J_{1,6} = 3.5$  (ea, ee) und  $J_{3,4} = J_{4,5} = 10.5$  Hz (aa, aa) (hauptsächlich **30b'**, wenig **30b''**).

Für die gleichen Signale im *epi*-Isomeren **29b** wären entweder – (29') – t (ea, ea)-, dd (aa, ae)- oder – (29b''), wenig wahrscheinlich – t (ae, ae)-, t (ee, ea)-Multiplizitäten zu erwarten gewesen.

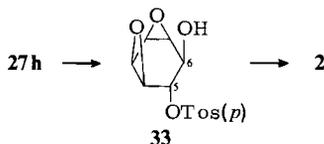
Das nächste Hindernis auf diesem Weg zu **1** kam beim Versuch, in **27b** den Epoxidring zu **28b** zu schließen. **27b** ist, für uns in dieser Konsequenz unerwartet, gegenüber diversen Basen (Natriummethanolat/Methanol, Natriumglycolat/Tetrahydrofuran, Natriumhydrid/Dimethoxyethan, DBN/Tetrahydrofuran) in weitem Temperaturbereich stabil, bis schließlich unter recht drastischen Bedingungen nur unspezifische Umwandlungen (Polymerbildung) ablaufen. Daß es nicht prinzipiell an der Qualität der Abgangsgruppen liegt, geht – wie beschrieben<sup>2)</sup> – aus Kontrollversuchen mit dem Dichlorid **32b** hervor. Wesentlich ist die Feststellung, daß Epoxidbildung mit Natriumglycolat in Tetrahydrofuran in **32b** zwar ca. 20mal langsamer ist als im Dibromid **32a**, die jeweiligen Ausbeuten an intermediärem Diepoxid sowie an **2** aber durchaus vergleichbar sind. Wir vermuten, daß primär stereoelektronische Faktoren dieses Verhalten von **27b** bestimmen; in dem Sinne, daß Konformationen bzw. Übergangszustände mit quasi-antiperiplanarem Cl/O<sup>⊖</sup>-Paar durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Halogenatomen und dem Epoxidsauerstoff behindert sind. Ähnliche, im Falle der Bromatome noch wirksamere Kräfte dürften für die im Vergleich mit **5a** größere Resistenz von **3a** gegenüber Permananganat mitverantwortlich sein. Bei effektiver sterischer Abschirmung der *endo*-Seite der geschlossenen Wanne (vgl. **11a'**) würde die Ausbildung des Manganatesesters auf der *exo*-Seite eine sehr viel stärkere quasi-axiale Ausrichtung der zwei ursprünglich quasi-äquatorialen Bromreste bedingen. Wenn diese Deutung im Falle von **27b** einiges für sich hat – vgl. die Größenordnungen der Chlor/Brom-Einflüsse im „anomeren Effekt“<sup>20)</sup> – so sollte dieser Zugang zu **1** über das Ditosylat **27d** eher realisierbar sein.



An diesem Punkt haben wir die Umwandlung der Dibromide **3a**–**5a** in die Anhydrokonkurite **10a**–**12a** in Angriff genommen. Mit dem aus **5a** erhaltenen Ditosylat **12e** war das geeignete Edukt gegeben. Die Umsetzung mit  $\text{KMnO}_4$  ist etwas rascher als bei **3b**, so daß hinsichtlich der Wahl des Lösungsmittels weniger Beschränkung besteht. In saurer wäßrig-ethanolischer Lösung noch ziemlich stabil, wird **12e** im schwach alkalischen Bereich ( $\text{MgSO}_4$ -Pufferung) hydroxyliert. Das in nicht optimierten Ausbeuten von 63–75% isolierte Diol ist laut DC- und <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Kontrolle sterisch einheitlich. Dem 360-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum können direkt die  $|J_{2,1} + J_{2,6}|$ - bzw.  $|J_{2,3} + J_{2,4}|$ -Werte (3.0 bzw. 4.5–5 Hz) entnommen werden. Diese sind nur wenig von den für **27b, c** bestimmten Werten (2.5, 3.0 bzw. 4.5, 5.5 Hz) verschieden. Bezüglich der Zuverlässigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Daten in der Strukturzuordnung als **27d** bzw. **26b** gelten die bei **27b** gemachten Einschränkungen. Beweisend sind schließlich die Hydrolyse zum *chiro*-Inosit<sup>21)</sup> und das Ergebnis der Basenbehandlung. Anders als **27b** nämlich reagiert **27d** – was bei der Ähnlichkeit der oben angeführten *J*-Werte und evtl. der Vorzugs-

konformation der Neutalmolekeln überraschen könnte – glatt unter den bei der Synthese von **2** ausgearbeiteten Bedingungen. Mit 2.25 Äquiv. Natriumglycolat/Tetrahydrofuran wird nach Totalumsatz (60°C) in 87–91% Ausbeute **1**, mit 1.2 Äquiv. Base bei 20°C hochselektiv (>90% neben 10% **1**) der 1,2:5,6-Dianhydro-*neo*-inosit-Ester **28c** gebildet. Ohne Verunreinigung durch **1** fällt **28c** – (91% isol.) – bei Verwendung von DBN/Tetrahydrofuran (1.1 Äquiv., 20°C) an; in diesem Milieu bleibt **28c** auch bei mehrstündigem Kochen unverändert. Das bei 360 MHz analysierte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **28c** (Abb. 1) reproduziert gut die am Modell für einen Halbsessel mit quasi-äquatorialen OH/OTos-Resten eruierten Erwartungswerte, wobei  $J_{5,6} = 7.5$  Hz darauf hindeutet, daß der Halbsessel – zur Verminderung der OH/OTos und evtl. auch der H(6)-O(3)-Wechselwirkung – etwas abgeflacht ist.

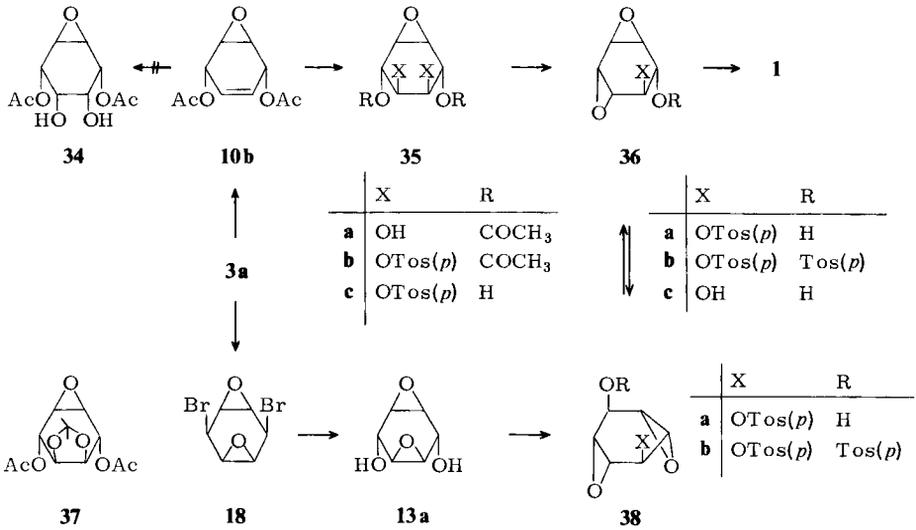
Eher leichter als das Ditosylat **12e** und auf Anrieb mit besserem Ergebnis (88%) konnte das Diacetat **12b** zu **27f** hydroxyliert werden. Auch hier ist durch DC- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohproduktes wie auch des daraus gewonnenen Ketals **31b** die Stereospezifität der Reaktion gesichert. An **27f** bestand Interesse, da durch jeweils zweifache Tosylierung (zu **27g**) und spezifische Acetatverseifung (zu **27h**) gegenüber **27d** nucleophile und nucleofuge Qualität der Substituenten an C-2, -5 und C-3, -4 vertauscht sind. Beide Reaktionsschritte liefern unter Standardbedingungen praktisch quantitative Ausbeuten. Für die Epoxidbildung in **27h** gibt es offensichtlich keine stereoelektronische Behinderung. Eindeutig rascher als bei **27d** – bereits bei 20°C mindestens vergleichbar schnell – werden unter sonst gleichen Bedingungen mit vergleichbarer Selektivität und Ausbeute *cis*-Benzoltrioxid **2** (2.25 Äquiv. Natriumglycolat/Tetrahydrofuran, 94%) bzw. das Dianhydro-*epi*-inosit-tosylat **33** (1.1 Äquiv. DBN/Tetrahydrofuran, 94%) gewonnen. In aprotischem Milieu (CDCl<sub>3</sub>) sind in **33** laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse ( $J_{4,5} = 2$ ,  $J_{5,6} = 6$ ,  $J_{6,7} = 3.5$ ,  $J_{6,OH} = 8.5$  Hz) wegen der H-Brücke von 6-OH zu O(3)<sup>22)</sup> quasi-a,a-Konformationen begünstigt – wenn auch weniger ausgeprägt als im Falle des analogen Bromids (vgl. Abb. 3 in Lit.<sup>2)</sup>).



### b) Synthese über Vorstufen des Typs B und F

In der zweiten Synthese für **1** (Schema 3) fungieren Anhydro-*muco*-(F) und Dianhydro-*chiro*-inosit-Derivate (B) als Vorstufen (**35** bzw. **36**)<sup>23)</sup>. Prinzipiell unterscheidet sich diese von der Erstsynthese im Austausch des *endo-cis*-Ditosylats **12e** durch das *exo-cis*-Diacetat **10b**. Dadurch werden insofern zwei zusätzliche Stufen erforderlich, als nach Hydroxylierung zu **35a** die Acetat- und OH-Reste in Nucleophile bzw. in Abgangsgruppen umfunktionierte werden müssen, was, wie bei **27f–h**, durch Tosylierung und Ammonolyse geschehen kann. Bezogen auf **3a** wird der Mehraufwand dadurch weitgehend kompensiert, daß **10b** aus **3a** in einem Schritt erzeugt wird. Dem oben skizzierten 6stufigen Reaktionsweg von **5a** zu **1** steht demnach mit **3a** → **10b** → **35a** → **35b** → **35c** → **36a** → **1** ein an Zahl und Art der Manipulationen vergleichbarer Zugang gegenüber. Die Hydroxylierung des *exo*-Diacetats **10b** ist unter gleichen Bedingungen – oberflächlich beurteilt – etwas schneller als die des *endo*-Ditosylats **12e**, etwas ergiebiger (isoliert 75%) und erfolgt mit der üblichen Einschränkung bezüglich Stabilität und Nachweisgrenze von **34** spezifisch

*trans* zu den Acetatresten zum 1,2-Anhydro-*muco*-inosit-diacetat **35a**. Die Einheitlichkeit wurde nach Ketalisierung (**37**) bzw. Veresterung (**35b**) bestätigt. Nach der säurekatalysierten Hydrolyse isoliert man quantitativ den *chiro*-Inosit. Die Veresterung zu **35b** (*p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin) ist unproblematisch und verlustfrei. Beim Umgang mit **35b** ist allerdings zu beachten, daß es speziell in protischen Lösungsmitteln nicht sonderlich stabil ist; so verändert sich **35b** beim Erwärmen in Methanol sehr rasch.



Schema 3

Der Ammonolyse in Methanol bei 20 °C tut dies keinen Abbruch, die Ausbeute an **35c** beträgt 99%. Unter Umständen kann dabei in geringem – dünnstschichtchromatographisch verfolgbarem – Ausmaß schon Cyclisierung zu **36a** einsetzen. Analog zu **27b–h** ist für **35a–c** das Gleichgewicht zwischen den Halbsesselkonformationen mit jeweils einem quasi-*trans*-diaxialen RO/X-Vicinalpaar durch die <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-Spektren ausgewiesen. Schneller als **27d**, vergleichbar mit **27h**, geht **35c** Epoxidbildung ein. Mit 2.25 Äquiv. Natriumglycolat/Tetrahydrofuran (20 °C) wird eine – nicht unbedingt endgültige – Ausbeute von 85–91% an **1** erreicht. Weniger sauber gelingt in diesem Fall die kinetische Trennung der zwei konsekutiven Cyclisierungsschritte. Mit 1.1 Äquiv. Base unter sonst gleichen Bedingungen wird schon nach ca. 50proz. Umsatz neben **36a** Trioxid **1** DC- bzw. <sup>1</sup>H-spektrometrisch identifiziert. Vorteilhafter für die Anreicherung von **36a** ist wiederum das System DBN/Tetrahydrofuran (1.0 Äquiv.), obwohl nicht die gleiche Selektivität wie im Falle von **28c** oder **33** erzielt wird. Zwar braucht es ca. 50 °C für eine ausreichend rasche Reaktion, doch wird erst bei ca. 60% Umsatz die Bildung von **1** nennenswert. Andererseits konkurriert mit der Tosylierung von **36a** zu **36b** in Pyridin bei 20 °C die Cyclisierung zu **1**.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich der 1,3-Dianhydro-inosite (Abb. 1) ist **36a** dadurch ausgezeichnet, daß – wie in **33** – bei Ausschluß starker externer H-Brücken (CDCl<sub>3</sub>) der Halbsessel mit quasi-*trans*-diaxialen OH/OTos-Resten durch eine intramolekulare

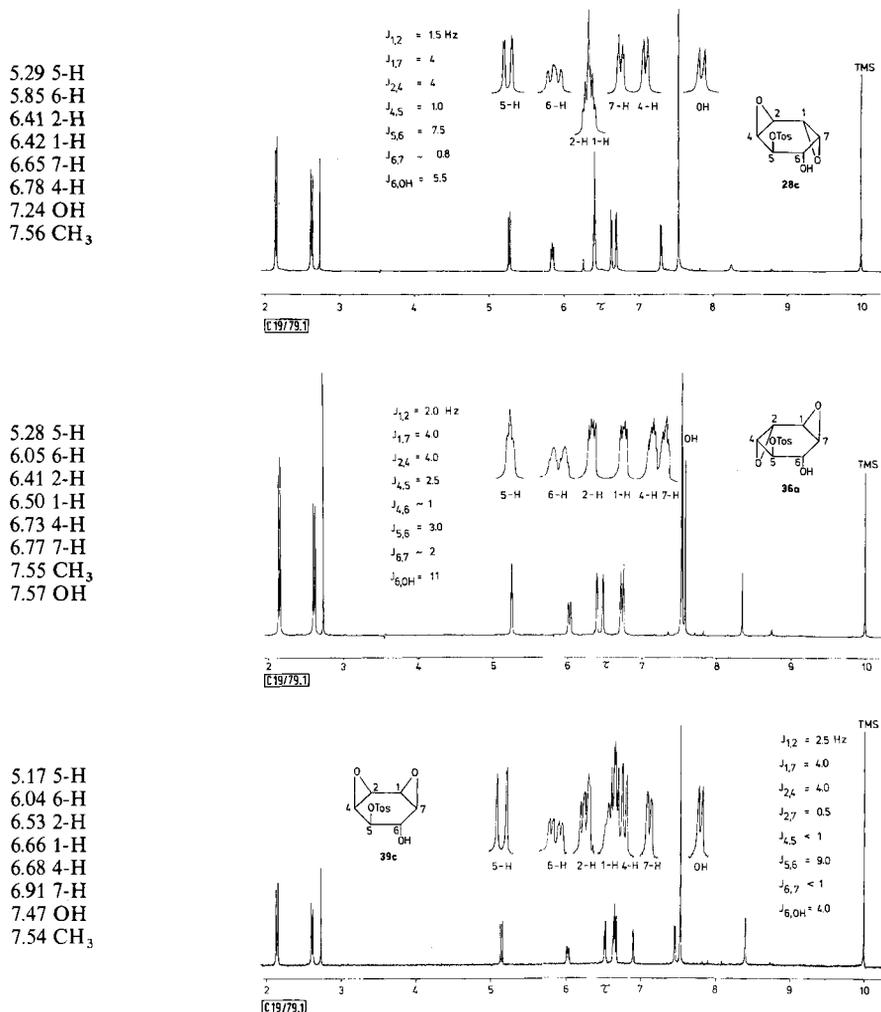


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz) der Dianhydroinosit-tosylate **28c**, **36a** und **39c**

H-Brücke zu O(3) ( $J_{6,OH} = 11$  Hz)<sup>22</sup>) begünstigt ist. Die sterischen Gegebenheiten sowie die überlegene Qualität der OTos-Abgangsgruppe dürften verantwortlich dafür sein, daß die – im Diol **36c** existente – Gleichgewichtseinstellung mit dem 1,2:4,5-Dianhydroisomeren („Epoxidwanderung“)<sup>6</sup>) bei der kontinuierlichen Verfolgung der Umwandlung **35c** → **1** nicht nachweisbar ist (kein **38a**). Auch im Ditosylat **36b** ( $|J_{5,4} + J_{5,7}| = |J_{6,7} + J_{6,4}| = 2.5$  Hz) wird – wahrscheinlich zur Verringerung der sterischen Hinderung zwischen den Tosylresten – deutlich die extreme e,e-Konformation vermieden.

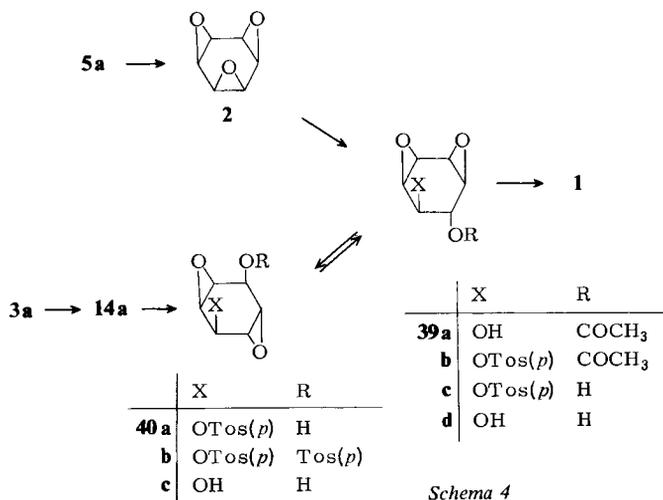
Bei in allen anderen Schritten vergleichbar guten Ausbeuten ist die auf **3a** bezogene Gesamt-ausbeute an **36a** bzw. **1** (57–64%) wie die Erstsynthese durch die Hydroxylierungsstufe limitiert. Als Möglichkeit, diesen Engpaß zu umgehen, kam die Umkehrung (**38a** → **36a**)<sup>5</sup>) der in **36a** offensichtlich zu langsamen „Epoxidwanderung“ in Frage. Diese Alternative hatte den Vorteil, daß für

das Diepoxydiol **13a** über das Dibromid **18**, ausgehend vom Rohgemisch **3a–5a**, ein in allen drei Stufen praktisch quantitativ und bequemer Zugang zur Verfügung stand. Die Einfachveresterung von **13a** zu **38a** gelingt allerdings nur mit mäßiger Selektivität (bei 1 Äquiv. *p*-Toluolsulfochlorid 65% **38a** neben 16% Ditosylat **38b**). Mit den üblichen Basen braucht der Schritt **38a** → **36a** beträchtliche thermische Aktivierung, so daß die schnelle Fortreaktion zu **1** die Isolierung bzw. die Identifizierung von **36a** ausschließt; vor allem aber sind unter diesen Umständen im einzelnen nicht aufgeklärte Konkurrenzprozesse unvermeidbar; das mit 55% **1** noch beste Ergebnis wurde mit Kalium-*tert*-butylat/Tetrahydrofuran erzielt.

Es wird derzeit untersucht, ob der unter den beschriebenen Bedingungen nur im Gleichgewichtsgemisch mit **13a** gebildete Dianhydro-*chiro*-inosit **36c**<sup>6)</sup> nicht vorteilhafter durch vorsichtige Epoxidbildung in dem **35c** entsprechenden Monotosylat hergestellt werden kann.

### c) Synthese über die Vorstufe des Typs C

Gemäß Schema 1 gibt es für die Dianhydro-*epi*-inosit-Derivate C – im Gegensatz zu A und B – keine spezifische Vorstufe: die Bildung von C erfolgt entweder in Konkurrenz mit A (I, J) oder B (G, H). Da zudem keines dieser vier Epoxide G–J mit guten Abgangsgruppen X zur Verfügung stand, haben wir Zugang durch „Umdrehen“ eines der Epoxidringe in dem inzwischen gut zugänglichen *cis*-Trioxid **2** gesucht (Schema 4). Dazu sollte einer der Epoxidringe in **2** selektiv durch ein solches O-Nucleophil geöffnet werden, welches bei der nachfolgenden Tosylierung der OH-Gruppe (X) geschützt und unter milden Bedingungen – also ohne Gefährdung der restlichen Epoxidringe und der Abgangsgruppe X – zum Hydroxylanion abwandeln ist. Der neben Tosylestern spezifisch verseifbare Acetatrest bot sich hierfür an. Die Schwierigkeit bestand darin, daß mit verschiedenen nucleophilen Partnern die Erstsitution in **2** häufig der relativ langsamste Schritt ist. Das ursprünglich als optimal angesehene, auf totalen Umsatz angelegte Vorgehen<sup>24)</sup> ist bezüglich der Selektivität nicht reproduzierbar. Es werden auch Diacetatdiole gebildet, die sich zwar ohne großen Aufwand sauber abtrennen lassen, insgesamt aber das Ergebnis sehr beeinträchtigen. Zwei- bzw. Mehrfachöffnung läßt sich praktisch



vollständig vermeiden, wenn die Umsetzung von **2** in Gegenwart von ca. 8 Äquiv. Natriumacetat in ca. 0.5 M Eisessiglösung (80 °C) nach ca. 45proz. Umsatz (40 min) abgebrochen wird. Die Signale von **2**, **39a** und der Folgeprodukte sind im 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum genügend getrennt, um eine zuverlässige Integration und damit kontinuierliche Konzentrationsbestimmung zuzulassen. Bei geringerem Überschuß an Natriumacetat und mithin schwächerer Pufferung ist die Umsetzung von **2** insgesamt schneller, die Zweitöffnung aber auch relativ zur Erstöffnung günstiger. Die Trennung von **2** und **39a** gelingt glatt nach Anreicherung von **39a** chromatographisch oder vorzugsweise sublimativ. Veresterung von **39a** zu **39b** und Acetatverseifung zu **39c** sind unter Standardbedingungen praktisch quantitativ.

Für **39a** ist in CDCl<sub>3</sub> – vgl. **33**, **36a** – durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein beträchtlicher Anteil ( $J_{5,6} = 6.0$  Hz) des Halbsessels mit quasi-*trans*-diaxialen Resten und einer intramolekularen H-Brücke von 6-OH zu O(3) ( $J_{6,OH} = 9.5$  Hz)<sup>22</sup>) am Konformerengleichgewicht ausgewiesen. Dies, wie auch die Begünstigung der durch die Art der Reste leicht modifizierten quasi-*e,e*-Konformation in **39b**, **c** ( $J_{5,6} = 9.5$  bzw. 9 Hz; Abb. 1), entspricht den Verhältnissen in **36a**, **b**. Die in **39a** wirksame H-Brücke ist in **39d** übrigens nicht mehr bedeutsam; u. a. durch  $J_{5,6} = 7.5$  Hz ist klar angezeigt, daß eine nachhaltige Verschiebung des Konformerengleichgewichtes zugunsten der durch OH/OH-Assoziation stabilisierten quasi-*e,e*-Form eingetreten ist. Daß in **39c** bzw. in dem zugehörigen Alkoholat-Ion die Einstellung von Konformationen mit *a,a*-Orientierung nicht sonderlich schwierig ist, zeigt sich daran, daß die Epoxidbildung zu **1** mit Natriumglycolat/Tetrahydrofuran bei 65 °C ohne signifikante Konkurrenzreaktion in Edukt und Produkt erfolgt. Wie bei **36a** – und trotz möglicherweise weniger favorisierter *a,a*-Konformation – findet unter diesen Bedingungen „Epoxidwanderung“ (zu **40a**), thermodynamisch durchaus vorteilhafter (vgl. **39d**  $\rightleftharpoons$  **40c**)<sup>6)</sup>, nicht statt.

Mit dem ohnedies verfügbaren<sup>2)</sup> 1,4-Diepoxid **14a** sind wir auch in diesem Fall der Möglichkeit nachgegangen, durch „Epoxidwanderung“ in dessen Monotosylat (**40a**) zu **39a** bzw. zu **1** zu kommen. Wie im Falle von **13a** fallen bei der Einwirkung von 1 Äquiv. *p*-Toluolsulfochlorid auf **14a** Mono- und Diester im Verhältnis ca. 4:1 an (62% **40a**, 17% **40b**), welche wiederum durch Kristallisation glatt trennbar sind. Bei einer gegenüber **38a** auch statistisch verringerten Wahrscheinlichkeit der „Epoxidwanderung“ bleiben beim Einsatz diverser Basensysteme die Ausbeuten an **1** noch bescheidener (15–30%); auch hier ist die Zwischenstufe (**39a**) nicht faßbar.

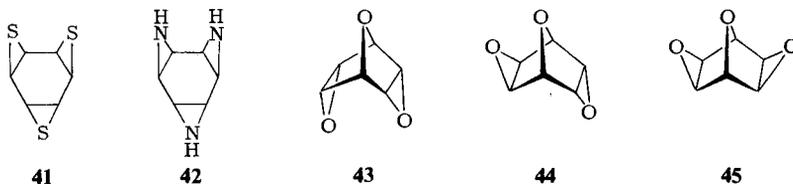
Nach Literaturvorschrift<sup>6)</sup> ist der Dianhydro-*epi*-inosit **39d** nur im Gemisch mit dem thermodynamisch stabileren **14a** und in einer Ausbeute von <0.5% (bezogen auf *myo*-Inosit) erhältlich. Die Herstellung aus dem Acetat **39a** war unter der Voraussetzung lohnend, daß bei der Verseifung die Isomerisierung zu **14a** vermieden werden kann. Die Problematik wird beispielsweise dadurch beleuchtet, daß bei der alkalischen Hydrolyse von **2** zu **14a** (KOH/D<sub>2</sub>O, 50 °C) die Stationärkonzentration von **39a** unterhalb der Nachweiskonzentration liegt. Unter den Standardbedingungen der Ammonolyse (Methanol/Ammoniak, 20 °C) ist **39d** indes stabil; selbst bei 50 °C wird über Stunden keine Gleichgewichtseinstellung mit **14a** registriert. Eine weitere Vereinfachung des Zugangs zu **39d** durch gezielte säurekatalysierte Einfachöffnung in **2** ist nach bisherigen Beobachtungen nicht praktikabel. Anders als in reiner Trifluoressigsäure<sup>14)</sup> treten z. B. in verdünnter Schwefelsäure schon nach geringem Umsatz neben **39d** Folgeprodukte auf.

## Anmerkungen

Die konkurrenzlos einfachen Synthesen der Anhydrokondurite **10a**–**12a**, der 1,4-Dianhydroinosite **13a**–**17a** sowie zahlreicher Derivate (z. B. Bromide **6**, **18**–**20**, **21**, **25**) unterstreichen einmal mehr den Wert der Dibrom-epoxycyclohexene **3a**–**5a** für die Synthese von polyheterosubstituierten Cyclohexanen<sup>25)</sup>. Wir verfolgen weitere naheliegende Möglichkeiten, das Synthesepotential dieser Dihalogenide auszuschöpfen. Bemühungen in dieser Richtung seien mit der – in der Regel regio- und stereospezifischen – Halogensubstitution durch diverse N-, S- und C-Nucleophile<sup>26)</sup> oder der – mit Pyridiniumchlorochromat bzw. RuO<sub>4</sub> durchgeführten – Oxidation diverser Anhydrokondurite bzw. Dianhydroinosite<sup>27)</sup> angedeutet. Hinweise liegen auch vor, daß bislang in der Natur nicht sehr reichlich vorhandene Inosite (*muco*-, *neo*-) durch selektive Hydrolyse von Vertretern der Reihe **13a**–**17a** leicht zu gewinnen sind<sup>27)</sup>. Eine der nachfolgenden Arbeiten<sup>28)</sup> wird biologisch interessante Inosadamine zum Gegenstand haben, für welche die 1,4-Dianhydroinosite ideale Edukte sind.

Bei der Bewertung der drei alternativen Zugänge zu **1** muß berücksichtigt werden, daß diese gleichzeitig leistungsfähige Routen für die Anhydroinosite **27** und **35** bzw. die 1,3-Dianhydroinosite **28** und **36** sind. Hinsichtlich ihrer – auf **3a** und **5a** bezogenen – Ausbeuten an *trans*-Trioxid **1** sind die drei Wege nicht sonderlich verschieden (43–65% (a), 57–64% (b), 59–64% (c)); beurteilt nach den Kosten (vor allem gegenüber Weg a) und Arbeitsaufwand (vor allem gegenüber Weg c) hat die Alternative b Vorteile. Diese Unterschiede im Hinblick auf **1** sind allerdings dadurch unwichtig geworden, daß die von der Kölner Arbeitsgruppe<sup>29)</sup> soeben publizierte Synthese mit *p*-Benzochinon als Ausgangsprodukt überlegen sein sollte.

Im gleichen Maße wie die Zahl der potentiellen Vor- und Zwischenstufen für **1** bzw. **2** differiert (vgl. Schema 1 hier und in Lit.<sup>2)</sup>), variiert auch die Zahl der für **1** bzw. **2** möglichen Epoxidöffnungsprodukte. Bei dem vermutlich ebenfalls planaren Bau von **1**<sup>30)</sup> erscheinen die Chancen eines durch die Art der Nucleophile bzw. die Art der Katalyse steuerbaren selektiven Angriffs an **1** beschränkt; in den noch wenig systematischen Untersuchungen werden allerdings beträchtliche Unterschiede für die einzelnen Nucleophile hinsichtlich der relativen Geschwindigkeiten von Einfach-, Zweifach- und Dreifachöffnung manifest. An Hand eines Dreifachöffnungsproduktes von **2** mit Thioharnstoff konnte in Anlehnung an die Synthese des *cis*-Isomeren aus **1** das *trans*-Benzoltrisulfid **41** erhalten werden<sup>31)</sup>; Versuche sind gestartet, analog über die aus **2** gewonnenen Triazide das *trans*-Benzoltriimin **42** zugänglich zu machen<sup>32)</sup>.



Nicht erfolgreich waren erste Versuche der *trans*annularen Etherbildung in **21a** und **25a** zu den mit **1** und **2** isomeren 1,2:3,6:4,5-Trihydro-*muco*- und 1,4:2,3:5,6-Trihydro-*allo*-inositen **43** bzw. **44**. In dem aus **2** isolierten **24a** war eine Überbrückung zu **45** ebenfalls nicht gelungen. Eine vorausgehende Fixierung bzw. Begünstigung der skew-Konformation sollte Abhilfe bringen. Der 1,2:3,6:4,5-Trihydro-*cis*-inosit **45** konnte inzwischen auf anderem Weg hergestellt werden<sup>33)</sup>.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Zu danken haben wir auch der *BASF Aktiengesellschaft* für die großzügige Überlassung von Ausgangsprodukten, der *Bruker-Physik*, Karlsruhe, für Meßzeit an Hochfeld-NMR-Geräten.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 125; UV: Zeiss DMR 21;  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian EM 360, EM 390, Bruker HX 180 R, WH 270, WH 360 ( $\tau$ , wo nicht anders spezifiziert, sind die 60-MHz-Daten angegeben;  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ); MS: Varian-MAT CH-4.

*DL*-5-Brom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2-ol (**6a**): In die Lösung von 4.5 g (19.3 mmol) **6b** in 20 ml Methanol wird ca. 10 min über KOH getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Nach 12 h Stehenlassen bei 20°C wird Lösungsmittel abgezogen, Acetamid weitgehend absublimiert (40°C,  $10^{-2}$  Torr), der feste Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert; 3.7 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 93°C. – IR (KBr): 3600–3200–2920, 1400, 1370, 1345, 1250, 1180, 1165, 1140, 1080, 1040, 1000, 940, 900, 810, 770, 580, 560  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 4.20$  (m, 4-H), 4.27 (m, 3-H), 5.00 (br. s, 5-H), 5.42 (br. s, 2-H), 6.38 (m, 1-H), 6.42 (br. s, 6-H), 7.62 (d, OH);  $J_{1,2} = 1.5$ ,  $J_{1,3} = 2$ ,  $J_{1,6} = 4.0$ ,  $J_{2,3} = 4.0$ ,  $J_{3,4} = 10.5$ ,  $J_{3,5} = 1.5$ ,  $J_{4,5} = 2.0$ ,  $J_{4,6} = 1.0$ ,  $J_{5,6} = 3.0$ ,  $J_{2,\text{OH}} = 7.5$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.6$ , 126.5 (C-3, -4), 62.0 (C-5), 59.4 (C-6), 53.7 (C-1), 44.1 (C-2).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_2$  (191.0) Ber. C 37.72 H 3.69 Br 41.83 Gef. C 37.68 H 3.68 Br 41.77

*DL*-5-Brom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2-ol-acetat (**6b**): 7.0 g (27.5 mmol) **3a** und 3.7 g (28 mmol) trockenes Tetramethylammoniumacetat<sup>34</sup> werden in 50 ml wasserfreiem Aceton 12 h bei 20°C gerührt. Man filtriert vom anfallenden Tetramethylammoniumbromid ab, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 50 ml Methylenchlorid auf und wäscht restliches Ammoniumsalz mit 20 ml Wasser aus. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert; 5.6 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 59°C. – IR (KBr): 3005, 2980, 2940, 1735, 1430, 1370, 1245, 1165, 1150, 1040, 1000, 900, 810, 780  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.10$ –4.35 (m, 3-, 4-H), 4.41 (m, 2-H), 4.91 (m, 5-H), 6.40 (m, 1-, 6-H), 7.90 (s,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.0$  (CO), 128.8 (C-4), 123.5 (C-3), 63.5 (C-2), 57.0 (C-1), 53.5 (C-6), 43.6 (C-5), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}_3$  (233.0) Ber. C 41.22 H 3.89 Br 34.28 Gef. C 41.14 H 3.76 Br 34.03

7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-diole (2,3-Anhydrokonurite A, C und D) (**10a**)–(**12a**): In die Lösung bzw. Suspension von 6.3 g (30 mmol) Diacetat **10b**, **11b** oder **12b** in 40 ml wasserfreiem Methanol wird unter Rühren trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis die Lösung völlig klar ist (ca. 10 min). Man läßt 5–8 h stehen, zieht Lösungsmittel ab, kristallisiert aus Essigester. 3.5–3.65 g (90–95%) farblose Kristalle.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-Isomeres (2,3-Anhydrokonurit A) **10a** (Schmp. 104°C): IR (KBr): 3600–3200, 3010, 1400, 1150, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: s. Tab. 1.

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-Isomeres (*DL*-2,3-Anhydrokonurit C) **11a** (Schmp. 93°C): IR (KBr): 3600 bis 3200, 3000, 2940, 1040, 900, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: s. Tab. 1.

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-Isomeres (2,3-Anhydrokonurit D) (**12a**) (Schmp. 102°C): IR (KBr): 3600–3200, 2950, 1400, 1050, 900  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR: s. Tab. 1.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  (128.1) Ber. C 56.85 H 6.29 **10a**: Gef. C 56.22 H 6.46

**11a**: Gef. C 56.48 H 6.45 **12a**: Gef. C 56.40 H 6.39

7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-diol-diacetate (**10b**)–(**12b**): Zur Aufschlammung von 7.0 g (50 mmol) trockenem Tetramethylammoniumacetat in 40 ml wasserfreiem Aceton werden unter Rühren 5.1 g (20 mmol) **3a**, **4a** oder **5a** gegeben. Nach 5 h wird vom ausgefallenen Tetramethylammoniumbromid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid gelöst und zweimal mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert. Aus Cyclohexan oder Methanol 4.0–4.2 g (95–100%) farblose Kristalle.

( $1\alpha,2\alpha,5\alpha,6\alpha$ )-Isomeres **10b** (Schmp. 83°C): IR (KBr): 2960, 1740, 1245, 900, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.0$ – $4.3$  (m, 3-, 4-H),  $4.3$ – $4.6$  (m, 2-, 5-H),  $6.6$ – $6.8$  (m, 1-, 6-H), 7.85 (2  $\text{CH}_3$ ).

*DL*-( $1\alpha,2\alpha,5\beta,6\alpha$ )-Isomeres **11b** (Schmp. 73°C): IR (KBr): 2960, 1740, 1650, 1240, 900  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 4.19$  (ddt, 3-H), 4.28 (m, 5-H), 4.34 (m, 4-H), 4.48 (m, 2-H), 6.42 (m, 6-H), 6.59 (dt, 1-H), 7.84 (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.90 (s,  $\text{CH}_3$ );  $J_{1,2} = 2.0$ ,  $J_{1,3} = 2.0$ ,  $J_{1,6} = 4.0$ ,  $J_{2,3} = 5.0$ ,  $J_{2,4} \approx 1$ ,  $J_{2,5} \approx 1.5$ ,  $J_{2,6} \approx 1$ ,  $J_{3,4} = 10.5$ ,  $J_{3,5} = 2.5$ ,  $J_{4,5} = 2.0$ ,  $J_{4,6} = 2$ – $2.5$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ – $2$  Hz.

( $1\alpha,2\beta,5\beta,6\alpha$ )-Isomeres **12b** (Schmp. 78°C): IR (KBr): 3040, 2950, 1740, 1370, 1245, 1035, 880, 755, 740, 600  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.4$ – $4.50$  (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 6.47 (m, 1-, 6-H), 7.91 (2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (212.2) Ber. C 56.63 H 5.70 **10b**: Gef. C 56.44 H 5.92

**11b**: Gef. C 56.56 H 5.75 **12b**: Gef. C 56.56 H 5.75

7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-diol-diformiat (**10c**)–(**12c**): Vgl. **10b**–**12b**: 9.0 g (50 mmol) trockenes Tetraethylammoniumformiat, 40 ml wasserfreies Aceton, 5.1 g (20 mmol) **3a**, **4a** oder **5a**; aus Methanol 3.1–3.6 g (85–97%) farblose Kristalle.

( $1\alpha,2\alpha,5\alpha,6\alpha$ )-Isomeres **10c** (Schmp. 76°C): IR (KBr): 3040, 2960, 1710, 1640, 1200, 900, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.80$  (s, 2 CHO), 4.10 (m, 3-, 4-H), 4.30 (m, 2-, 5-H), 6.61 (m, 1-, 6-H).

*DL*-( $1\alpha,2\alpha,5\beta,6\alpha$ )-Isomeres **11c** (Schmp. 85°C): IR (KBr): 2960, 1710, 1650, 1200, 900, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.70$ , 1.83 (d, CHO,  $J = 2$  Hz), 3.9–4.5 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 6.35, 6.55 (m, 1-, 6-H).

( $1\alpha,2\beta,5\beta,6\alpha$ )-Isomeres **12c** (Schmp. 87°C): IR (KBr): 2960, 1710, 1650, 1180, 900  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.58$  (s, 2 CHO), 4.25 (m, 3-, 4-H), 4.44 (m, 2-, 5-H), 6.31 (m, 1-, 6-H).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$  (184.1) Ber. C 52.18 H 4.38 **10c**: Gef. C 52.05 H 4.60

**11c**: Gef. C 52.11 H 4.49 **12c**: Gef. C 52.22 H 4.45

7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-diol-dibenzoate (**10d**)–(**12d**): 1.27 g (5 mmol) **3a**, **4a** oder **5a** und 2.14 g (11 mmol) trockenes Tetramethylammoniumbenzoat werden in 30 ml wasserfreiem Aceton 24 h bei 20°C gerührt; Tetramethylammoniumbromid wird abfiltriert, die Lösung weitgehend eingengt, mit Methanol versetzt, bei tiefer Temperatur der Kristallisation überlassen. Es wird abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen; 1.6–1.65 g (95–98%) farblose Kristalle.

( $1\alpha,2\alpha,5\alpha,6\alpha$ )-Isomeres **10d** (Schmp. 112.5–114.5°C): IR (KBr): 2994, 2925, 1718, 1597, 1446, 1317, 1311, 1306, 1250, 1179, 1092, 1067, 1024, 998, 983, 854, 841, 799, 748, 710, 685  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.70$ – $1.97$  (m, 4H), 2.25–2.68 (m, 6H), 4.07 (m, 3-, 4-H), 4.23 (m, 2-, 5-H), 6.20 (m, 1-, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.8$  (CO), 133.5 (C-p), 129.9 (C-m), 129.7 (C-s), 128.5 (C-o), 125.5 (C-3, -4), 64.4 (C-2, -5), 50.6 (C-1, -6).

*DL*-( $1\alpha,2\alpha,5\beta,6\alpha$ )-Isomeres **11d** (Schmp. 144.5–146°C): IR (KBr): 3055, 3027, 2918, 1710, 1597, 1578, 1489, 1447, 1399, 1320, 1265, 1250, 1180, 1159, 1110, 1095, 1066, 1021, 985, 940, 933, 923, 872, 793, 748, 710, 685, 670  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.75$ – $2.04$  (m, 4H), 2.33–2.70 (m, 6H), 3.92 (m, 1-H), 4.00–4.30 (m, 3H), 6.23, 6.40 (m, 1-, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.1$  (CO), 165.8 (CO), 133.5, 130.0, 129.9, 129.6, 128.5 (12C), 127.6 (C-4), 124.4 (C-3), 67.6 (C-5), 64.8 (C-2), 52.0 (C-1), 51.3 (C-6).

( $1\alpha,2\beta,5\beta,6\alpha$ )-Isomeres **12d** (Schmp. 137–139°C): IR (KBr): 3060, 2920, 1720, 1597, 1449, 1348, 1316, 1250, 1172, 1108, 1094, 1068, 1022, 1008, 999, 972, 894, 747, 705, 685, 638  $\text{cm}^{-1}$ . –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.75\text{--}2.06$  (m, 4H), 2.33–2.70 (m, 6H), 4.00 (m, 3-, 4-H), 4.14 (m, 2-, 5-H), 6.48 (m, 1-, 6-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.2$  (CO), 133.5 (C-p), 130.0 (C-s), 129.6 (C-m), 128.5 (C-o), 125.5 (C-3, -4), 67.7 (C-2, -5), 51.0 (C-1, -6).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (336.3) Ber. C 71.42 H 4.80 **10d**: Gef. C 71.50 H 5.23

**11d**: Gef. C 71.25 H 5.08 **12d**: Gef. C 71.45 H 5.08

7-Oxabicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-diol-bis(*p*-toluolsulfonate) (**10e**)–(**12e**): 1.28 g (10 mmol) **10a**, **11a** oder **12a** und 2.2 g (21 mmol) Triethylamin in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Eiskühlung mit 6.85 g (21 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid versetzt. Nach 5 h bei 20°C verdünnt man mit 10 ml Wasser und extrahiert mit 20 ml Chloroform. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  zieht man Lösungsmittel ab; aus Methanol 4.0–4.2 g (93–97%) farblose Kristalle.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-Isomeres **10e** (Schmp. 77°C): IR (KBr): 3020, 2970, 1600, 1355, 1345, 1190, 1175, 1095, 945, 930, 895, 855, 810, 690  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 2.23$  (m, 4H), 2.67 (m, 4H), 4.35 (m, 3-, 4-H), 4.92 (m, 2-, 5-H), 6.71 (m, 1-, 6-H), 7.56 (s, 2CH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,6} + J_{5,1}| = 3.0$ ,  $|J_{3,2} + J_{3,5}| = |J_{4,5} + J_{4,2}| = 3.5$ ,  $|J_{3,1} + J_{3,6}| = |J_{4,6} + J_{4,1}| = 2.0$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.5$  (C-p), 133.3 (C-s), 130.1 (C-m), 127.9 (C-o), 124.8 (C-3, -4), 69.1 (C-2, -5), 50.1 (C-1, -6), 21.7 (CH<sub>3</sub>).

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-Isomeres **11e** (Schmp. 119°C): IR (KBr): 3020, 1675, 1600, 1400, 1345, 1205, 1190, 1175, 1140, 1100, 1045, 1020, 955, 900, 850, 680, 570  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 2.18$  (m, 2H), 2.22 (m, 2H), 2.64 (m, 4H), 4.44 (m, 4-H), 4.47 (m, 3-H), 4.70 (m, 5-H), 4.94 (m, 2-H), 6.59 (m, 6-H), 6.63 (m, 1-H), 7.54 (s, 2 CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 2$ ,  $J_{1,3} = 2$ ,  $J_{1,6} = 3.5$ ,  $J_{2,3} = 4$ ,  $J_{2,5} \approx 1$ ,  $J_{3,4} = 11$ ,  $J_{4,5} = 2$ ,  $J_{4,6} = 1.8$ ,  $J_{5,6} = 3$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.6$  (C-p), 133.5 (C-s), 130.2 (C-m), 127.9 (C-o), 127.5 (C-4), 123.9 (C-3), 73.4 (C-5), 69.8 (C-2), 51.9 (C-1), 50.9 (C-6), 21.7 (CH<sub>3</sub>).

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-Isomeres **12e** (Schmp. 96°C): IR (KBr): 1995, 1360, 1190, 1195, 1120, 1090, 1040, 895, 845, 820, 660  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 2.34$  (m, 4H), 2.68 (m, 4H), 4.57 (m, 2-, 5-H), 4.81 (m, 3-, 4-H), 6.54 (m, 1-, 6-H), 7.56 (s, 2 CH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,6} + J_{5,1}| = 2$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,4} + J_{5,3}| = 0$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.6$  (C-p), 133.5 (C-s), 130.1 (C-m), 127.8 (C-o), 125.3 (C-3, -4), 73.1 (C-2, -5), 50.9 (C-1, -6), 21.7 (CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$  (436.4) Ber. C 55.09 H 4.61 S 14.69 **10e**: Gef. C 55.23 H 4.81 S 14.44

**11e**: Gef. C 54.94 H 4.72 S 14.85 **12e**: Gef. C 54.91 H 4.38 S 14.53

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol (1,2:4,5-Dianhydro-muco-inosit) (**13a**): In die Lösung von 6.85 g (30 mmol) **13b** in 50 ml wasserfreiem Methanol leitet man ca. 10 min trockenes Ammoniakgas ein. Nach 24 h Stehenlassen bei 20°C – laut DC-Kontrolle ist Ammonolyse vollständig – wird zur Trockne eingengt, Acetamid weitgehend sublimiert (50°C, 10<sup>-2</sup> Torr), der Rückstand aus Methylacetat umkristallisiert; 4.28 g (99%) farblose Kristalle, Schmp. 171°C<sup>6</sup>). – IR (KBr): 3650–3150, 3010, 2930, 1720, 1410, 1260, 1155, 1145, 940, 905, 850, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 5.40$  (m, 2-, 6-H), (m, 1-, 3-, 5-, 7-H), 7.66 (d, 2 OH);  $|J_{2,1} + J_{2,7}| = |J_{2,3} + J_{2,5}| = |J_{6,5} + J_{6,3}| = |J_{6,7} + J_{6,1}| = 2$ ,  $J_{2,\text{OH}} = J_{6,\text{OH}} = 7.5$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (144.1) Ber. C 50.00 H 5.58 Gef. C 50.08 H 5.47

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-diacetat (3,6-Di-O-acetyl-1,2:4,5-dianhydro-muco-inosit) (**13b**): 10.0 g (37 mmol) **18** und 10.6 g (80 mmol) trockenes Tetramethylammoniumacetat werden in 100 ml wasserfreiem Aceton 48 h bei 20°C gerührt. Man filtriert vom ausgefallenen Tetramethylammoniumbromid ab, engt das Filtrat ein, nimmt den Rückstand in 30 ml Methylchlorid auf und wäscht mit 20 ml Wasser. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert; 8.3 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 110°C<sup>6</sup>). – IR (KBr): 3040, 2950, 1745, 1370, 1245, 1050, 1040, 905, 860,

800, 770  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.40$  (m, 2-, 6-H), 6.88 (m, 1-, 3-, 5-, 7-H), 7.85 (s, 2  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.6$  (CO), 62.0 (C-2, -6), 50.1 (C-1, -3, -5, -7), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.29 Gef. C 52.61 H 5.17

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol (2,3:5,6-Dianhydro-allo-inosit) (**14a**): Zur Lösung von 3.2 g (25 mmol) **10a** in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gibt man unter Eiskühlung und Rühren 6.0 g (35 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure. Nach 24 h bei 20°C engt man auf ca. 10 ml ein und verdünnt mit 10 ml Wasser. *m*-Chlorbenzoesäure wird mit Ether (2 mal 30 ml) ausgeschüttelt, die wäßrige Phase zur Trockne eingengt; aus Methylacetat 3.5 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 75°C<sup>6)</sup>. – IR (KBr): 3650–3100, 3020, 2920, 1400, 1230, 1060, 1040, 900, 830, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 5.79$  (br. s, 2-, 6-H), 6.49 (br. d, 3-, 5-H), 6.86 (br. s, 1-, 7-H), 7.35 (br. s, 2 OH);  $|J_{1,3} + J_{1,5}| = |J_{7,5} + J_{7,3}| = 1 - 1.5$ ,  $|J_{2,1} + J_{2,7}| = |J_{6,7} + J_{6,1}| \approx 0.5$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,5}| = |J_{6,5} + J_{6,3}| \approx 2.5$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (144.1) Ber. C 50.00 H 5.58 Gef. C 50.14 H 5.35

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-diacetat (1,4-Di-*O*-acetyl-2,3:5,6-dianhydro-allo-inosit) (**14b**): 2.9 g (20 mmol) **14a**, 5 ml Essigsäureanhydrid, 10 ml wasserfreies Pyridin, 24 h, 20°C; aus Methanol 4.5 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 112–114°C<sup>6)</sup>. – IR (KBr): 3030, 2940, 1750, 1360, 1230, 1050, 1030, 920, 860, 800, 750  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.70$  (m, 2-, 6-H), 6.50 (m, 3-, 5-H), 6.90 (m, 1-, 7-H), 7.80 (s, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.29 Gef. C 52.43 H 5.34

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ) und *DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diole (1,2:4,5-Dianhydro-*epi/neo*-inosite) (**15a/16a**): Vgl. **14a**; 2.6 g (20 mmol) **11a**, 5.1 g (30 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure, 25 ml wasserfreies THF, 20 h bei 20°C. Es fällt ein Teil des schwerer löslichen **16a** (1.2 g, 42%) aus. Das Filtrat wird mit 30 ml Wasser verdünnt und 2 mal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die wäßrige Phase wird zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10 ml Methylacetat aufgenommen. Durch Animpfen mit **16a** erhält man weitere 1.3 g (45%) reines **16a**. Die Mutterlauge wird eingengt, der Rückstand in 5 ml Methylacetat/Ether (3:1) aufgenommen; nach 2 d bei –35°C 320 mg (11%) **15a**.

**15a**: Farblose Kristalle, Schmp. 125°C (Methylacetat)<sup>6)</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\tau = 5.41$  (dt, 2-H), 5.64 (dt, 6-H), 6.58 (dd, 1-, 3-H), 6.60 (dd, 5-, 7-H), 7.59 (d, 6-OH), 7.93 (d, 2-OH);  $J_{1,7} = J_{3,5} = 4.0$ ,  $J_{2,1} = J_{2,3} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = J_{6,7} = 3.0$ ,  $J_{2,\text{OH}} = 7.0$ ,  $J_{6,\text{OH}} = 11.5$  Hz.

**16a**: Farblose Kristalle, Schmp. 151°C (Methylacetat)<sup>6)</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 5.65$  (m, 2-, 6-H), 6.64 (m, 3-, 7-H), 6.74 (m, 1-, 5-H), 7.94 (d, 2 OH);  $J_{1,2} = J_{5,6} \approx 0.5$ ,  $J_{2,3} = J_{6,7} = 4.0$ ,  $J_{2,\text{OH}} = J_{6,\text{OH}} = 11.0$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (144.1) Ber. C 50.00 H 5.58 **15a**: Gef. C 49.87 H 5.60

**16a**: Gef. C 50.11 H 5.42

**15a, b aus 19**<sup>13)</sup>:

**15b**: Vgl. **13b**; 10.0 g (37 mmol) **19**, 80 ml wasserfreies Aceton, 10.6 g (80 mmol) Tetramethylammoniumacetat, 36 h bei 20°C; aus Methanol 8.2 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 136°C (subl.)<sup>6)</sup>. – IR (KBr): 3010, 2950, 1790, 1240, 1040, 860, 800  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 4.79$  (t, 6-H), 4.46 (t, 2-H), 6.64 (dd, 5-, 7-H), 6.68 (1-, 3-H);  $J_{1,2} = J_{2,3} = 3$ ,  $J_{1,7} = J_{3,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = J_{6,7} = 1.5$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.29 Gef. C 52.44 H 5.36

**15a**: Vgl. **13a**; aus 6.85 g (30 mmol) **15b** gewinnt man 4.28 g (99%) **15a**.

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol (1,2:4,5-Dianhydro-*cis*-inosit) (**17a**): Vgl. **14a**; 6.4 g (50 mmol) **12a**, 100 ml wasserfreies THF, 12.1 g (70 mmol) 85proz.

*m*-Chlorperbenzoesäure, 24 h bei 20°C; aus Methylacetat 7.2 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 170°C (subl.)<sup>6)</sup>. – IR (KBr): 3650–3150, 3000, 2920, 1410, 1255, 1055, 1040, 940, 900, 850, 800 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau$  = 5.74 (m, 2-, 6-H), 6.57 (m, 1-, 3-, 5-, 7-H), 7.70 (d, 2 OH);  $|J_{2,1} + J_{2,7}| = |J_{2,3} + J_{2,5}| = |J_{6,5} + J_{6,3}| = |J_{6,7} + J_{6,1}| = 3, J_{2,OH} = J_{6,OH} = 11.0$  Hz.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 50.00 H 5.58 Gef. C 50.21 H 5.32

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-diacetat (3,6-Di-*O*-acetyl-1,2:4,5-dianhydro-*cis*-inosit) (17b): Vgl. 14b; 1.44 g (10 mmol) 17a, 2.5 ml Essigsäureanhydrid, 5 ml wasserfreies Pyridin, 24 h, 20°C; aus Methanol 2.21 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 146°C<sup>6)</sup>. – IR (KBr): 3005, 1740, 1374, 1311, 1231, 1026, 994, 966, 946, 918, 906, 884, 867, 742, 720, 605, 587, 484, 472, 467 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau$  = 4.50 (br. s, 2-, 6-H), 6.52 (br. s, 1-, 3-, 5-, 7-H), 7.77 (s, 2 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.7 (CO), 66.5 (C-2, -6), 53.3 (C-1, -3, -5, -7), 20.9 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (228.2) Ber. C 52.63 H 5.29 Gef. C 52.44 H 5.11

2,6-Dibrom-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (1,2:4,5-Dianhydro-3,6-dibrom-3,6-didesoxy-*cis*-inosit) (18): 2.54 g (10 mmol) 3a in 50 ml Methylenchlorid werden mit 5.68 g (40 mmol) feingepulvertem Dinatriumphosphat und unter Eiskühlung mit 2.25 g (15 mmol) Trifluorperessigsäure (hergestellt aus Trifluoacetanhydrid und 85proz. Wasserstoffperoxid) versetzt, bei 0–10°C 2 d gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Dioxan umkristallisiert; 2.21 g (82%) farblose Nadeln, Schmp. 225–227°C. – MS (70 eV):  $m/e$  = 268 (12%, M<sup>+</sup>), 135 (9%), 133 (9%, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>BrO<sup>+</sup>), 119 (50%), 110 (100%, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 109 (33%), 82 (33%, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>), 81 (72%, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>), 53 (52%), 39 (36%, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>) (bezogen auf <sup>79</sup>Br). – IR (KBr): 3011, 2988, 2960, 1443, 1350, 1267, 1252, 1169, 1162, 1118, 940, 916, 896, 799, 767, 742, 686, 607, 448, 386 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\tau$  = 4.97 (m, 2-, 6-H), 6.37 (m, 1-, 3-, 5-, 7-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 90°C):  $\delta$  = 59.4 (C-1, -3, -5, -7), 45.4 (C-2, -6).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (269.9) Ber. C 26.70 H 2.24 Br 59.21 Gef. C 26.56 H 2.60 Br 59.11

Darstellung von 18 durch Äquilibrierung des Gemisches 18–20: 2.54 g (10 mmol) Rohgemisch 3a–5a (4:56:40) werden analog 3a epoxidiert und aufgearbeitet. Der scharf getrocknete feste Rückstand der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase wird in 30 ml wasserfreiem Acetonitril aufgenommen und zusammen mit 500 mg Tetraethylammoniumbromid unter Rückfluß erhitzt. Nach 8 h sind 2.59 g (96%) 18 ausgefallen. Die Mutterlauge enthält restliches Gemisch 18–20.

6-Brom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2-ol (1,2:4,5-Dianhydro-3-brom-3-desoxy-*epi*-inosit) (21a): 4.0 g (16 mmol) 21b, 30 ml Methanol, ca. 10 min trockenes Ammoniakgas 12 h bei 20°C. Man zieht Lösungsmittel ab, entfernt Acetamid durch Sublimation und kristallisiert aus Methylacetat; 3.3 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 174°C. – IR (KBr): 3600–3200, 3010, 3005, 2990, 2930, 1450, 1400, 1390, 1360, 1255, 1240, 1170, 1140, 1055, 955, 900, 800, 760, 730, 600, 570 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau$  = 5.28 (dt, 2-H), 5.31 (t, 6-H), 6.51 (m, 1-, 3-H), 6.58 (dd, 5-, 7-H), 7.63 (OH);  $J_{1,2} = J_{2,3} \approx 1.5, J_{1,7} = J_{3,5} = 3.5, J_{2,OH} = 6.5, J_{2,6} \approx 0.5, J_{5,6} = J_{6,7} \approx 2.7$  Hz.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>3</sub> (207.0) Ber. C 34.81 H 3.40 Br 38.59 Gef. C 34.83 H 3.39 Br 38.34

6-Brom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2-ol-acetat (6-*O*-Acetyl-1,2:4,5-dianhydro-3-brom-3-desoxy-*epi*-inosit) (21b): Vgl. 13b; 5.0 g (18.5 mmol) 18, 2.53 g (19 mmol) Tetramethylammoniumacetat, 50 ml wasserfreies Aceton, 48 h bei 20°C; aus Methanol 4.2 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 127°C. – IR (KBr): 3005, 2980, 1745, 1460, 1445, 1365, 1240, 1130, 1040, 1000, 900, 880, 800, 760, 730, 650, 600, 530, 440 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau$  = 4.31 (dt, 2-H), 4.32 (t, 6-H), 6.57 (m, 5-, 7-H), 6.60 (dd, 1-, 3-H), 7.80 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = J_{2,3} = 1.5, J_{1,7} = J_{3,5} = 3, J_{5,6} = J_{6,7} = 3.5$  Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>4</sub> (249.0) Ber. C 38.58 H 3.64 Br 32.08 Gef. C 38.50 H 3.61 Br 32.02

*DL-6-Brom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2-ol (DL-1,2:4,5-Dianhydro-3-brom-3-desoxy-neo-inosit) (25a):* Die Lösung von 3.0 g (15.7 mmol) **6a** und 4.3 g (25 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Chloroform wird 36 h bei 20°C gehalten, sodann mit 50 ml einer gesättigten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt und anschließend neutral gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abgezogen, der DC-einheitliche Rückstand aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; 3.1 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 117°C. – IR (KBr): 3600–3100, 2100, 1430, 1405, 1380, 1340, 1320, 1260, 1050, 1020, 910, 840, 780, 750, 730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 5.49$  (m, 6-H), 5.57 (dd, 2-H), 6.43 (m, 5-H), 6.55 (m, 3-H), 6.63 (m, 1-, 7-H), 7.89 (d, OH);  $J_{1,2} \approx 0.5$ ,  $J_{2,3} = 3.5$ ,  $J_{2,OH} = 10.5$ ,  $J_{2,6} \approx 0.5$ ,  $J_{3,5} = 3.5-4$ ,  $J_{5,6} = 0.5-1$ ,  $J_{6,7} = 2.5$  Hz.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>3</sub> (207.0) Ber. C 34.81 H 3.40 Br 38.59 Gef. C 35.07 H 3.36 Br 38.39

*DL-6-Brom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-4,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2-ol-acetat (DL-6-O-Acetyl-1,2:4,5-dianhydro-3-brom-3-desoxy-neo-inosit) (25b):* vgl. **14b**; 2.5 g (12 mmol) **25a**, 5 ml Essigsäureanhydrid, 15 ml wasserfreies Pyridin, 24 h bei 20°C; 2.9 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. 81°C. – IR (KBr): 3010, 2960, 1740, 1670, 1390, 1320, 1250, 1230, 1150, 1045, 920, 880, 840, 750, 710 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 4.56$  (d, 2-H), 5.46 (dt, 6-H), 6.53 (br. s, 3-, 5-H), 6.62 (m, 7-H), 6.68 (m, 1-H), 7.82 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} \approx 0.5$ ,  $J_{1,3} = 1.5$ ,  $J_{1,7} = 3$ ,  $J_{2,3} = 2.5$ ,  $J_{3,6} \approx 1$ ,  $J_{5,6} \approx 1$ ,  $J_{5,7} \approx 1.5$ ,  $J_{6,7} = 4$  Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>4</sub> (249.0) Ber. C 38.58 H 3.64 Br 32.08 Gef. C 38.83 H 3.65 Br 32.13

*2,5-Dichlor-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3,4-diol (2,3-Anhydro-1,4-dichlor-1,4-didesoxy-allo-inosit) (27b):* Zur Lösung von 2.5 g (15.2 mmol) **3b** in 10 ml *tert*-Butylalkohol gibt man unter Rühren innerhalb von 3 h tropfenweise 75 ml (30 mmol) einer 0.4 M wäbr. KMnO<sub>4</sub>-Lösung, gepuffert mit ca. 3.5 g MgSO<sub>4</sub>, zu. Vom anfallenden Mangandioxid wird abfiltriert, das Filtrat zur Hälfte eingengt und dreimal mit ca. 30 ml Ethylacetat extrahiert; nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird Lösungsmittel abgezogen; der laut DC- und <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle einheitliche ölige Rückstand kristallisiert aus Chloroform (ca. 10 ml); 2.5 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 125°C. – IR (KBr): 3600–3200, 2940, 2100, 1360, 1340, 1250, 1080, 900, 800, 750, 680, 620 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 5.62$  (ddd, 2-, 5-H), 5.93 (m, 3-, 4-H), 6.38 (m, 1-, 6-H), 6.54 (d, 2 OH);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| = 2.5$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 4.5$ ,  $|J_{3,1} + J_{3,6}| = |J_{4,1} + J_{4,6}| \approx 0.5$ ,  $J_{3,OH} = J_{4,OH} = 3.0$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 73.1$  (C-3, -4), 59.8 (C-2, -5), 58.8 (C-1, -6).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (199.0) Ber. C 36.20 H 4.05 Cl 35.62 Gef. C 36.21 H 4.15 Cl 35.51

*2,5-Dichlor-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3,4-diol-diacetat (5,6-Di-O-acetyl-2,3-anhydro-1,4-dichlor-1,4-didesoxy-allo-inosit) (27c):* 199 mg (1 mmol) **27b**, 0.5 ml Essigsäureanhydrid, 5 ml wasserfreies Pyridin, 24 h bei 20°C; aus Methanol 280 mg (99%) farblose Kristalle, Schmp. 128°C. – IR (KBr): 2995, 1755, 1365, 1240, 1200, 1155, 1060, 1040, 950, 945, 900, 840, 790 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 4.71$  (ddd, 3-, 4-H), 5.63 (m, 2-, 5-H), 6.32 (m, 1-, 6-H), 7.90 (s, 2 CH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| \approx 3$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 5.5$  Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (283.0) Ber. C 42.43 H 4.27 Gef. C 42.74 H 4.16

*(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-bis(*p*-toluolsulfonat)(2,3-Anhydro-1,4-bis-O-(*p*-tolylsulfonyl)-allo-inosit) (27d):* Zur Lösung von 2.18 g (5 mmol) **12e** in 30 ml Aceton und 5 ml Wasser tropft man innerhalb von 3 h unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 0.8 g (5 mmol) KMnO<sub>4</sub> und 0.8 g MgSO<sub>4</sub> in 30 ml Wasser zu. Man rührt 30 min, saugt vom anfallenden Mangandioxid ab, engt das Filtrat auf ca. 10 ml ein und extrahiert 3 mal mit je 30 ml Ethylacetat. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> zieht man Lösungsmittel ab; aus Ether 1.48–1.76 g (63–75%) farblose Kristalle, Schmp. 146°C. – IR (KBr): 3600–3200, 2920, 1595, 1370, 1180, 1170, 1100, 975, 870, 850, 810, 670 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 2.20$  (m, 4 H), 2.66

(m, 4H), 5.12 (ddd, 2-, 5-H), 6.05 (m, 3-, 4-H), 6.69 (m, 1-, 6-H), 7.49 (d, 2 OH), 7.55 (s, 2 CH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| = 3.0$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 4.5 - 5$ ,  $J_{3,\text{OH}} = J_{4,\text{OH}} \approx 3$  Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (470.5) Ber. C 51.05 H 4.71 S 13.62 Gef. C 51.15 H 4.59 S 13.84

*3,4-Di-O-acetyl-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-bis-(p-toluolsulfonat) (5,6-Di-O-acetyl-2,3-anhydro-1,4-bis-O-(p-tolylsulfonyl)-allo-inosit) (27e)*: 470 mg (1 mmol) **27d**, 0.5 ml Essigsäureanhydrid, 5 ml wasserfreies Pyridin, 24 h bei 20°C; aus Methanol 532 mg (96%) farblose Kristalle, Schmp. 183°C. – IR (KBr): 1750, 1600, 1375, 1230, 1195, 1180, 1095, 980, 920, 840, 810, 750, 665 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 2.19$  (m, 4H), 2.66 (m, 4H), 4.87 (m, 3-, 4-H), 5.03 (m, 2-, 5-H), 6.45 (m, 1-, 6-H), 7.56 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 8.06 (s, 2 COCH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| = 2$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 5$  Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (554.5) Ber. C 51.97 H 4.72 S 11.56 Gef. C 52.05 H 4.63 S 11.30

*(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-diacetat (1,4-Di-O-acetyl-2,3-anhydro-allo-inosit) (27f)*: Zur Lösung von 5.3 g (25 mmol) **12b** in 100 ml Methanol werden bei 0°C unter Rühren 100 ml einer 0.5 M wäbr. KMnO<sub>4</sub>-Lösung, gepuffert mit 6.0 g MgSO<sub>4</sub>, innerhalb von 4 h zugetropft. Mangandioxid wird abfiltriert, das Filtrat mit Aktivkohle gereinigt. Anschließend engt man das Filtrat bis zur Hälfte ein und extrahiert dreimal mit ca. 50 ml Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Rückstand aus ca. 20 ml Wasser umkristallisiert; 5.3 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 136°C. – IR (KBr): 3600 – 3200, 2960, 2940, 1740, 1370, 1240, 1040, 910, 890, 810 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 180 MHz):  $\tau = 4.70$  (m, 2-, 5-H), 6.21 (m, 3-, 4-H), 6.70 (br. s, 1-, 6-H), 7.23 (d, 2 OH), 7.85 (s, 2 CH<sub>3</sub>);  $|J_{1,2} + J_{1,3} + J_{1,4} + J_{1,5}| = |J_{6,2} + J_{6,3} + J_{6,4} + J_{6,5}| \approx 3$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 6.0$ ,  $J_{3,\text{OH}} = J_{4,\text{OH}} = 9.0$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 170.4$  (CO), 70.6 (C-2, -5), 70.4 (C-3, -4), 53.8 (C-1, -6), 20.9 (2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (246.1) Ber. C 48.78 H 5.73 Gef. C 48.69 H 5.71

*3,4-Bis-O-(p-tolylsulfonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-diacetat (1,4-Di-O-acetyl-2,3-anhydro-5,6-bis-O-(p-tolylsulfonyl)-allo-inosit) (27g)*: Die Lösung von 2.41 g (10 mmol) **27f** in 15 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Eiskühlung mit 5.7 g (30 mmol) p-Toluolsulfochlorid versetzt und 3 d bei 20°C gehalten. Man gibt unter Eiskühlung 5 ml Wasser zu, gießt nach 1 h auf 30 ml vorgekühlte verd. Schwefelsäure und schüttelt die Lösung mit 40 ml Chloroform aus. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel abgezogen, der hellgelbe ölige Rückstand mit 10 ml Methanol angerieben; farblose Kristalle, 5.45 g (98%), Schmp. 142°C. – IR (KBr): 2970, 1745, 1595, 1360, 1230, 1160, 1040, 900, 860, 750, 660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 2.28$  (m, 4H), 2.70 (m, 4H), 4.74 (m, 2-, 5-H), 5.28 (m, 3-, 4-H), 6.88 (br. s, 1-, 6-H), 7.56 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 7.96 (s, 2 COCH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| \approx 1.5$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 5.5$  Hz.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (554.5) Ber. C 51.97 H 4.72 S 11.56 Gef. C 51.83 H 4.55 S 11.31

*(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-3,4-bis-(p-toluolsulfonat) (2,3-Anhydro-5,6-bis-O-(p-tolylsulfonyl)-allo-inosit) (27h)*: 1.1 g (2 mmol) **27g** werden in 10 ml Methanol vorgelegt und bis zum völligen Lösen (10 min) unter Rühren mit Ammoniakgas versetzt. Nach 1 h bei 20°C ist laut DC-Kontrolle die Verseifung quantitativ. Es wird eingengt, der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert; 932 mg (99%) farblose Kristalle, Schmp. 173°C. – IR (KBr): 3600 – 3100, 3000, 2960, 1595, 1395, 1355, 1290, 1190, 1160, 1090, 1070, 1040, 1010, 980, 910, 880, 840, 800, 755, 660, 545 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 2.29$  (m, 4H), 2.69 (m, 4H), 5.42 (m, 3-, 4-H), 5.68 (m, 2-, 5-H), 6.80 (br. s, 1-, 6-H), 7.40 (br. s, 2 OH), 7.55 (2 CH<sub>3</sub>);  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| \approx 1.5$ ,  $|J_{3,2} + J_{3,5}| = |J_{4,2} + J_{4,5}| = 5$  Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (470.5) Ber. C 51.05 H 4.71 S 13.62 Gef. C 51.06 H 4.70 S 13.58

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol-5-(*p*-toluolsulfonat) (*DL*-1,2:5,6-Dianhydro-3-*O*-(*p*-tolylsulfonyl)-neo-inosit) (**28c**): Zur Lösung von 941 mg (2 mmol) **27d** in 10 ml wasserfreiem THF gibt man 273 mg (2.2 mmol) Diazabicyclononen. Nach 3 h Rühren bei 20°C filtriert man von ausgefallenem Salz ab, verdünnt das Filtrat mit 30 ml CHCl<sub>3</sub> und schüttelt mit 10 ml verd. Salzsäure aus. Nach Neutralwaschen mit Wasser wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen; der feste Rückstand ist laut DC- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse einheitlich; aus Diethylether 540 mg (91%) farblose Kristalle, Schmp. 123°C. — IR (KBr): 3600–3200, 2960, 1595, 1350, 1270, 1250, 1230, 1180, 1160, 1090, 1070, 970, 880, 860, 840, 820, 750, 700, 660, 640, 570, 550 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): s. Abb. 1.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S (298.3) Ber. C 52.34 H 4.73 S 10.74 Gef. C 52.28 H 4.71 S 10.45

**1** aus **27d** (bzw. **28c**): Zur Lösung von 941 mg (2 mmol) **27d** (bzw. 596 mg (2 mmol) **28c**) in 10 ml wasserfreiem THF gibt man eine Mischung von 380 mg (4.5 mmol) (bzw. 190 mg (2.25 mmol)) trockenes Natriumglycolat und 2 g (bzw. 1 g) bas. Aluminiumoxid (Akt. 1) und rührt ca. 1 h bei 60°C. Das zur Trockne eingeeengte Filtrat wird über eine Kieselgelsäule (2 g) mit Methylenchlorid/Ether (2:1) filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der laut DC- und <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle einheitliche, feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 229 mg (91%) (bzw. 213 mg (85%)) farblose Nadeln, Schmp. 90°C.

*1,4*-Dichlor-*1,4*-didesoxy-*chiro*-inosit (**30a**): Die Lösung von 300 mg (1.5 mmol) **27b** in 5 ml 20 proz. Schwefelsäure wird 5 h rückfließend erhitzt. Nach Abkühlen wird mit verd. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lösung neutralisiert, vom ausgefallenen Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von wenig Diethylether kristallisiert **30a**, 323 mg (99%) farblose Kristalle, Schmp. 227°C. — IR (KBr): 3600–3100, 1440, 1410, 1350, 1330, 1310, 1260, 1190, 1110, 1070, 1005, 900, 870, 810, 720, 680, 640 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 180 MHz):  $\tau = 5.61$  (t, 1-H,  $J = 4.0$  Hz), 5.70–6.40 (m, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-H).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (217.0) Ber. C 33.20 H 4.46 Gef. C 33.12 H 4.61

*2,3,5,6*-Tetra-*O*-acetyl-*1,4*-dichlor-*1,4*-didesoxy-*chiro*-inosit (**30b**): 217 mg (1 mmol) **30a**, 2 ml Essigsäureanhydrid, 5 ml wasserfreies Pyridin, 20 min Rückfluß; aus Methanol 375 mg (98%) farblose Kristalle, Schmp. 119°C. — IR (KBr): 1755, 1360, 1230, 1050, 930 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 4.38$  (t, 3-H), 4.39 (dd, 5-H), 4.46 (t, 6-H), 4.75 (dd, 2-H), 5.60 (t, 1-H), 5.90 (t, 4-H), 7.84 (s, a-CH<sub>3</sub>), 7.90 (s, e-CH<sub>3</sub>), 7.92 (s, e-CH<sub>3</sub>), 7.95 (s, e-CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{1,6} \approx 3.5$ ,  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 10.5$ ,  $J_{5,6} \approx 3.0$  Hz. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 170.0, 169.2, 169.1$  (CO), 70.8, 70.4, 69.8, 69.6 (C-2, -3, -5, -6), 57.5, 54.6 (C-1, -4), 20.66, 20.49 (CH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (385.1) Ber. C 43.66 H 4.71 Gef. C 43.98 H 4.62

*2,5*-Dichlor-*3,4*-*O*-isopropyliden-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-3,4-diol (*2,3*-Anhydro-*1,4*-dichlor-*1,4*-didesoxy-5,6-*O*-isopropyliden-*allo*-inosit) (**31a**): Die Lösung von 400 mg (2 mmol) **27b** und 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml 2,2-Dimethoxypropan wird unter Rühren 10 min rückfließend erhitzt; überschüss. 2,2-Dimethoxypropan und Methanol werden abgezogen, der Rückstand in 10 ml Methylenchlorid aufgenommen. Man wäscht mit 10 ml Wasser, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und zieht Lösungsmittel ab; aus Methanol 420 mg (88%) farblose Kristalle, Schmp. 150°C. — IR (KBr): 2990, 2940, 1660, 1390, 1370, 1350, 1300, 1280, 1205, 1160, 1140, 1050, 855, 720, 670, 600, 630 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz):  $\tau = 5.61$  (AA', 3-, 4-H), 5.76 (XX', 2-, 5-H), 6.46 (br. s, 1-, 6-H), 8.65 (s, CH<sub>3</sub>), 8.50 (s, CH<sub>3</sub>);  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| \approx 6.5$ ,  $|J_{2,5} + J_{3,4}| \approx 7.5$  Hz.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (239.1) Ber. C 45.21 H 5.05 Cl 29.65 Gef. C 45.20 H 5.03 Cl 29.38

*3,4*-*O*-Isopropyliden-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-diacetat (*1,4*-Di-*O*-acetyl-*2,3*-anhydro-5,6-*O*-isopropyliden-*allo*-inosit) (**31b**): vgl. **31a**; 964 mg (4 mmol) **27f**, 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure, 10 ml 2,2-Dimethoxypropan; aus Methanol 1.05 g (92%) farb-

lose Kristalle; Schmp. 132°C. — IR (KBr): 3000, 2970, 1745, 1370, 1255, 1230, 1155, 1070, 1045, 930, 900, 870 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): τ = 4.79 (AA', 2-, 5-H), 5.65 (XX', 3-, 4-H), 6.55 (br. s, 1-, 6-H), 7.82 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 8.54 (s, CH<sub>3</sub>), 8.68 (s, CH<sub>3</sub>); |J<sub>2,3</sub> + J<sub>2,4</sub>| = |J<sub>5,3</sub> + J<sub>5,4</sub>| ≈ 6.5, |J<sub>2,5</sub> + J<sub>3,4</sub>| ≈ 8 Hz. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 170.6 (CO), 108.9 (C-7), 74.8, 73.6 (C-2, -3, -4, -5), 52.9 (C-1, -6), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 24.2, 21.1 (OCH<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (286.3) Ber. C 54.54 H 6.33 Gef. C 54.55 H 6.31

*DL-(1α,2α,4α,5α,6β,7α)-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol-5-(p-toluolsulfonat) (DL-1,2:3,4-Dianhydro-6-O-(p-tolylsulfonyl)-epi-inosit) (33)*: Zur Lösung von 1.88 g (4 mmol) **27h** in 5 ml wasserfreiem THF gibt man 536 mg (4.4 mmol) Diazabicyclononen. Nach 8 h bei 20°C verdünnt man mit 5 ml Wasser und schüttelt 2 mal mit je 10 ml Chloroform aus. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> zieht man Lösungsmittel ab; aus Ether 1.12 g (94%) farblose Kristalle, Schmp. 137°C. — IR (KBr): 3500–3100, 1600, 1355, 1350, 1240, 1190, 1170, 1100, 1080, 970, 895, 870, 840, 820, 755, 700, 660, 640 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): τ = 2.15 (m, 2H), 2.60 (m, 2H), 5.43 (dd, 5-H), 5.91 (mc, 6-H), 6.49 (m, 1-H), 6.53 (m, 2-H), 6.71 (t, 7-H), 6.83 (mc, 4-H), 7.43 (d, OH), 7.53 (s, CH<sub>3</sub>); J<sub>1,2</sub> = 3, J<sub>1,7</sub> = 4, J<sub>2,4</sub> = 4, J<sub>4,5</sub> = 2, J<sub>5,6</sub> = 6, J<sub>6,7</sub> = 3.5, J<sub>6,OH</sub> = 8.5 Hz.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S (298.3) Ber. C 52.39 H 4.73 Gef. C 52.29 H 4.55

*(1α,2α,4α,5α,7α,8α)-3,6,9-Trioxatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (1,2:3,4:5,6-Trihydro-cis-inosit, cis-Benzoltrioxid) (2)*: Zur Lösung von 941 mg (2 mmol) **27h** in 20 ml wasserfreiem THF (20°C) gibt man unter Rühren eine Mischung von 380 mg (4.5 mmol) trockenem Mononatriumglycolat und 1 g bas. Aluminiumoxid (Akt. 1), rührt noch ca. 1 h und filtriert ab. Das zur Trockene eingeeengte Filtrat wird über eine Kieselgelsäule (5 g) gereinigt (Methylenchlorid/Ether, 3:1), die Lösung eingeeengt. Der Rückstand besteht lt. <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle aus reinem **2** (Aceton, 236 mg (94%)); Schmp. 240°C.

*(1α,2α,3β,4β,5α,6α)-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-diacetat (3,6-Di-O-acetyl-1,2-anhydro-muco-inosit) (35a)*: Zu einer Lösung von 2.12 g (10 mmol) **10b** in 50 ml Ethanol und 5 ml Wasser läßt man innerhalb von 3 h unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 1.6 g (10.1 mmol) KMnO<sub>4</sub> und 1.5 g MgSO<sub>4</sub> in 50 ml Wasser zutropfen. Man rührt noch 30 min und saugt vom anfallenden Mangandioxid ab. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml eingeeengt und dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> engt man die Lösung auf ca. 30 ml ein. Beim Abkühlen auf -20°C 1.85 g (75%) farblose Kristalle, Schmp. 150°C. — IR (KBr): 3600–3200, 2960, 1740, 1250, 1040, 800 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O, 90 MHz): τ = 4.85 (m, 2-, 5-H), 6.38 (m, 3-, 4-H), 6.88 (br. s, 1-, 6-H), 7.90 (s, 2 CH<sub>3</sub>); J<sub>2,3</sub> = J<sub>4,5</sub> ≈ 6 Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (246.1) Ber. C 48.78 H 5.73 Gef. C 48.68 H 5.66

*3,4-Bis-O-(p-tolylsulfonyl)-(1α,2α,3β,4β,5α,6α)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-diacetat (3,6-Di-O-acetyl-1,2-anhydro-4,5-bis-O-(p-tolylsulfonyl)-muco-inosit) (35b)*: Vgl. **27g**: 6.0 g (24.4 mmol) **35a**, 20 ml wasserfreies Pyridin, 10.0 g (56 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid, 36 h bei 20°C; aus Methanol 12.9 g (96%) farblose Kristalle, Schmp. 147°C. — IR (KBr): 2970, 1745, 1595, 1360, 1230, 1170, 900, 860, 750, 670 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.30 (m, 2H), 2.70 (m, 4H), 4.73 (m, 2-, 5-H), 5.25 (m, 3-, 4-H), 6.88 (br. s, 1-, 6-H), 7.55 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 7.97 (s, 2 COCH<sub>3</sub>); J<sub>2,3</sub> = J<sub>4,5</sub> ≈ 6 Hz. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 74.3 (C-3, -4), 66.6 (C-2, -5), 52.2 (C-1, -6), 21.7 (2 CH<sub>3</sub>), 20.6 (2 COCH<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (554.5) Ber. C 51.97 H 4.72 S 11.56 Gef. C 51.72 H 4.75 S 11.74

*(1α,2α,3β,4β,5α,6α)-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-3,4-bis(p-toluolsulfonat) (1,2-Anhydro-4,5-bis-O-(p-tolylsulfonyl)-muco-inosit) (35c)*: 12.0 g (21.6 mmol) **35b**, 20 ml Methanol, 10 min trockenes Ammoniakgas; nach 24 h Stehenlassen — laut DC-Kontrolle ist Verseifung quantitativ — wird Lösungsmittel abgezogen, der feste Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert; 10.0 g (99%) farblose Kristalle, Schmp. 192°C. — IR (KBr): 3500, 3090, 2960,

2920, 1595, 1450, 1370, 1190, 1160, 1090, 1070, 1050, 980, 930, 880, 850, 760, 550  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.30$  (m, 4H), 2.70 (m, 4H), 4.60 (m, 2 OH), 5.28 (m, 3-, 4-H), 5.96 (m, 2-, 5-H), 6.89 (m, 1-, 6-H), 7.58 (s, 2  $\text{CH}_3$ );  $J_{2,\text{OH}} = J_{5,\text{OH}} = 4.5$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 5.0$ ,  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| = 1.0-1.5$ ,  $|J_{1,3} + J_{1,4}| = |J_{6,3} + J_{6,4}| \approx 1 \text{ Hz}$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 144.8$  (C-p), 133.3 (C-s), 129.7, 128.0 (C-o, -m), 78.8 (C-3, -4), 65.5 (C-2, -5), 54.9 (C-1, -6), 21.6 (2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}_2$  (470.5) Ber. C 51.05 H 4.71 S 13.62 Gef. C 51.15 H 4.59 S 13.84

**1** aus **35c**: Vgl. **1** aus **27d**; 9.4 g (20 mmol) **35c**, 50 ml wasserfreies THF, 3.8 g (45 mmol) Mononatriumglycolat, 8 g bas. Aluminiumoxid, 1 h bei 15–25°C. Aufarbeitung wie bei **27d**; laut DC- und  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse einheitliches Rohprodukt; aus Methanol 2.15–2.3 g (85–91%) farblose Nadeln, Schmp. 90°C.

*DL-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0 $^{2,4}$ ]octan-5,6-diol-5-(*p*-toluolsulfonat) (DL-1,2-5,6-Dianhydro-3-O-(*p*-tolylsulfonyl)-chiro-inosit) (36a)*

a) Mit Mononatriumglycolat: Zur Lösung von 941 mg (2 mmol) **35c** in 10 ml wasserfreiem THF gibt man bei 20°C eine Mischung von 190 mg (2.2 mmol) trockenem Mononatriumglycolat und 400 mg bas. Aluminiumoxid (Akt. 1) und kontrolliert den Fortgang der Reaktion dünn-schicht-chromatographisch (Chloroform/Aceton (5:1)). Sobald **1** auftritt (ca. 1 h), wird abgesaugt, das Filtrat über eine Kieselgelsäule (2 g) mit Methylchlorid/Ether (4:1) vorgereinigt (Glycol, Glycolat), der Rückstand des Filtrats – nach evtl. sublimativer Entfernung von **1** – durch präp. DC (Chloroform/Aceton (5:1)) getrennt: 440 mg **35c**, 270 mg **36a** (85%, bezogen auf umgesetztes **35c**), farblose Kristalle, Schmp. 132–133°C (Methanol).

b) Mit Diazabicyclononen: Die Lösung von 470 mg (1 mmol) **35c** und 124 mg (1 mmol) Diazabicyclononen in 4 ml wasserfreiem THF wird bei 50°C gerührt, der Fortgang der Reaktion DC-kontrolliert (Kieselgel, Chloroform/Aceton (2:1)). Nach ca. 65- bzw. 80proz. Umsatz (2 bzw. 5 h) wird chromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Aceton (4:1)) das DBN-Salz abgetrennt, das Eluat zur Trockne eingeeengt; laut  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrischer Analyse hat das Produkt folgende Zusammensetzung: 39% (28%) **35c**, 55% (65%) **36a**, 6% (7%) **1**. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. — IR (KBr): 3600–3250, 3025, 2980, 2920, 1656, 1593, 1448, 1403, 1355, 1228, 1190, 1180, 1050, 1039, 989, 969, 854, 843, 668, 575, 553  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz): s. Abb. 1. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.6$  (C-p), 133.0 (C-s), 130.0 (C-m), 128.1 (C-o), 74.8 (C-5), 66.9 (C-6), 52.3, 52.0, 51.9 (C-1, -2, -7), 49.3 (C-4), 41.7 ( $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$  (298.3) Ber. C 52.34 H 4.73 Gef. C 52.17 H 4.92

*DL-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0 $^{2,4}$ ]octan-5,6-diol-5,6-bis(*p*-toluolsulfonat) (DL-1,2-5,6-Dianhydro-3,4-bis-O-(*p*-tolylsulfonyl)-chiro-inosit) (36b)*: 100 mg (0.33 mmol) **36a**, 80 mg (0.4 mmol) *p*-Toluolsulfonchlorid, 3 ml Pyridin, 24 h 20°C, aus Ethanol 80 mg (54%) farblose Kristalle, Schmp. 188°C. Aus Mutterlauge 16–20 mg **1**. — IR (KBr): 3040, 2985, 2925, 1596, 1370, 1365, 1190, 1180, 1015, 988, 880, 812, 740, 665, 550  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz):  $\tau = 2.24$  (m, 4H), 2.64 (m, 4H), 5.40 (m, 5-, 6-H), 6.55 (m, 1-, 2-H), 6.89 (m, 4-, 7-H), 7.60 (s, 2  $\text{CH}_3$ );  $|J_{4,2} + J_{4,1}| = |J_{7,1} + J_{7,2}| = 5.0$ ,  $|J_{5,4} + J_{5,7}| = |J_{6,7} + J_{6,4}| = 2.5 \text{ Hz}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}_2$  (452.4) Ber. C 53.09 H 4.45 Gef. C 52.91 H 4.72

*3,4-O-Isopropyliden-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ )-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2,3,4,5-tetraol-2,5-diacetat (3,6-Di-O-acetyl-1,2-anhydro-4,5-O-isopropyliden-muco-inosit) (37)*: Vgl. **31a**, **b**; 984 mg (4 mmol) **35a**, 30 mg *p*-Toluolsulfonsäure, 10 ml 2,2-Dimethoxypropan; aus Methanol 1.1 g (96%) farblose Kristalle, Schmp. 141°C. — IR (KBr): 3000, 2970, 1740, 1370, 1300, 1245, 1160, 1060, 1040, 910, 860, 840, 590, 540  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz):  $\tau = 4.76$  (AA', 2-, 5-H), 5.73 (XX', 3-,

4-H), 6.71 (m, 1-, 6-H);  $J_{1,3} = J_{4,6} \approx 1$ ,  $|J_{2,1} + J_{2,6}| = |J_{5,1} + J_{5,6}| \approx 3.5$ ,  $|J_{2,3} + J_{2,4}| = |J_{5,3} + J_{5,4}| = 3$ ,  $|J_{2,5} + J_{3,4}| \approx 8$  Hz.

$C_{13}H_{16}O_7$  (286.3) Ber. C 54.54 H 6.33 Gef. C 54.50 H 6.37

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-2-(*p*-toluolsulfonat) (1,2:4,5-Dianhydro-3-*O*-(*p*-tolylsulfonyl)-muco-inosit) (**38a**): 2.0 g (14 mmol) **13a**, 15 ml wasserfreies Pyridin, 2.7 g (14 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid, 0°C. Nach 24 h bei 20°C gießt man die Lösung auf 30 ml vorgekühlte verd. Schwefelsäure und extrahiert mit 50 ml Chloroform. Nach Trocknen über  $MgSO_4$  zieht man Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus 10 ml  $CCl_4$ : 2.7 g (65%) farblose Kristalle, Schmp. 111°C; aus Mutterlauge 1.0 g (16%) **38b**. – IR (KBr): 3600–3200, 1350, 1210, 1180, 1160, 1090, 940, 910, 890, 865, 810, 770, 680, 550  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3/D_2O$ ):  $\tau = 2.10$  (m, 2H), 2.57 (m, 2H), 4.85 (m, 2-H), 5.48 (m, 6-H), 6.7–7.0 (m, 1-, 3-, 5-, 7-H), 7.52 (s,  $CH_3$ ).

$C_{13}H_{14}O_6S$  (298.3) Ber. C 52.34 H 4.73 Gef. C 52.18 H 4.64

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-2,6-bis(*p*-toluolsulfonat) (1,2:4,5-Dianhydro-3,6-bis-*O*-*p*-(tolylsulfonyl)-muco-inosit) (**38b**): Vgl. **38a**; mit 5.4 g (28 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid unter sonst gleichen Bedingungen; aus Methanol 6.0 g (95%) farblose Kristalle, Schmp. 147°C. – IR (KBr): 1600, 1360, 1250, 1180, 1165, 1090, 1000–940, 860, 760, 655, 550  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.18$  (m, 4H), 2.60 (m, 4H), 4.90 (m, 2-, 6-H), 6.88 (m, 1-, 3-, 5-, 7-H), 7.51 (s, 2  $CH_3$ ).

$C_{20}H_{20}O_8S_2$  (452.4) Ber. C 53.09 H 4.45 S 14.17 Gef. C 52.98 H 4.39 S 13.91

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol-5-acetat (*DL*-6-*O*-Acetyl-1,2:3,4-dianhydro-*epi*-inosit) (**39a**): Die Lösung von 3.28 g wasserfreiem Natriumacetat (40 mmol) und 630 mg (5 mmol) **2** in 10 ml Eisessig wird 40 min auf 80°C erhitzt (45–50% Umsatz). Man gibt 40 ml Wasser zu, neutralisiert durch tropfenweisen Zusatz von konz. Natronlauge, extrahiert fünfmal mit 50 ml Chloroform. Der Rückstand der über Magnesiumsulfat getrockneten Chloroformlösung wird in 10 ml Methanol aufgenommen; bei –20°C kristallisieren ca. 50% des nicht umgesetzten **2** aus. Aus dem Rückstand der Mutterlauge (560–580 mg) wird restliches **2** durch Sublimation (60°C, 10<sup>–2</sup> Torr) entfernt; 400–420 mg **39a**, farblose Kristalle, Schmp. 118°C. – IR (KBr): 3420, 3020, 2920, 2890, 1705, 1385, 1370, 1300, 1280, 1260, 1055, 1030, 910, 845  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 360 MHz):  $\tau = 4.97$  (dd, 5-H), 5.92 (ddd, 6-H), 6.48 (dd, 2-H), 6.53 (dd, 1-H), 6.69 (dd, 7-H), 7.05 (dd, 4-H), 7.51 (d, OH), 7.88 (s,  $CH_3$ );  $J_{1,2} = 2.5$ ,  $J_{1,7} = 4.0$ ,  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 2.0$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{6,OH} = 9.5$ ,  $J_{6,7} = 3.5$  Hz.

$C_8H_{10}O_5$  (196.2) Ber. C 48.98 H 5.14 Gef. C 48.31 H 5.08

*DL*-6-*O*-(*p*-Tolylsulfonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-3,8-dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol-5-acetat (*DL*-6-*O*-Acetyl-2,3:4,5-dianhydro-1-*O*-(*p*-tolylsulfonyl)-*epi*-inosit) (**39b**): 392 mg **39a** (2 mmol), 5 ml wasserfreies Pyridin, 718 mg (2.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid, 24 h, 20°C; aus Methanol (–20°C) 650 mg (96%) farblose Nadeln, Schmp. 158°C. – IR (KBr): 3020, 2920, 1755, 1600, 1370, 1345, 1230, 1190, 1180, 1100, 1050, 950, 910, 890, 860, 820, 720, 670, 655, 580, 550, 535  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 360 MHz):  $\tau = 2.29$  (m, 2H), 2.64 (m, 2H), 4.95 (d, 6-H), 5.11 (dd, 5-H), 6.48 (dd, 1-H), 6.59 (d, 7-H), 6.63 (dd, 2-H), 7.04 (dd, 4-, 5-H), 7.56 (s,  $CH_3$ ), 8.12 (s,  $COCH_3$ );  $J_{1,2} = 2.5$ ,  $J_{1,4} \approx 0.5$ ,  $J_{1,7} = 4.0$ ,  $J_{2,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} \approx 1.5$ ,  $J_{5,6} = 9.5$ ,  $J_{6,7} < 1$  Hz.

$C_{15}H_{16}O_7S$  (340.3) Ber. C 52.93 H 4.74 Gef. C 52.72 H 4.50

*DL*-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol-6-(*p*-toluolsulfonat) (*DL*-2,3:4,5-Dianhydro-1-*O*-(*p*-tolylsulfonyl)-*epi*-inosit) (**39c**): 1.02 g (3 mmol) **39b**, 10 ml wasserfreies Methanol, 5 min trockenes Ammoniakgas, 12 h bei 20°C; aus Ether 870 mg (97%) farblose Kristalle, Schmp. 128°C. – IR (KBr): 3600–3150, 3020, 2920, 1600, 1500, 1365, 1220, 1180, 1140, 1050, 1020, 950, 900, 860, 810, 700, 690, 640, 560, 540  $cm^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 360 MHz): s. Abb. 1.

$C_{13}H_{14}O_6S$  (298.3) Ber. C 52.34 H 4.73 Gef. C 52.11 H 4.62

**1 aus 39c:** Vgl. **1** aus **28c**; 1.2 g (4 mmol) **39c**, 10 ml wasserfreies THF, 380 mg (4.5 mmol) Mononatriumglycolat, 2 g bas. Aluminiumoxid, 5 h bei 60°C. Aufarbeitung wie bei **28c**. Laut DC- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse einheitliches Rohprodukt; aus Methanol 440–465 mg (87–92%), farblose Nadeln, Schmp. 90°C.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ )-3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-diol (1,2:3,4-Dianhydro-epi-inosit) (**39d**): In die Lösung von 981 mg (5 mmol) **39a** (oder Gemisch aus **39a** und **2**) in 20 ml wasserfreiem Methanol wird 2 min trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Nach 10 min wird Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand 1 h i. Vak. getrocknet; aus Ethylacetat 680 mg (94%) farblose Kristalle, Schmp. 130°C<sup>6)</sup>. Hat man das Gemisch **39a/2** eingesetzt, wird **2** säulenchromatographisch von **39a** getrennt (Kieselgel, Chloroform/Aceton (2:1), R<sub>F</sub>(**2**) = 0.5, R<sub>F</sub>(**39d**) = 0), **39d** mit Methanol eluiert. – IR (KBr): 3450–3100, 3020, 2935, 2905, 1370, 1255, 1090, 1080, 1050, 1010, 915, 850, 580 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\tau$  = 5.92 (td, 6-H), 6.06 (ddd, 5-H), 6.49 (dd, 1-H), 6.57 (dd, 2-H), 6.67 (dd, 7-H), 6.85 (dd, 4-H), 7.65 (d, 6-OH), 7.74 (d, 5-OH); J<sub>1,2</sub> = 2.5, J<sub>1,7</sub> = 4.0, J<sub>2,4</sub> = 4.0, J<sub>4,5</sub> = 2.0, J<sub>5,6</sub> = 7.5, J<sub>6,7</sub> = 2.0, J<sub>5,OH</sub> = 4.0, J<sub>6,OH</sub> = 7.5 Hz.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (144.1) Ber. C 50.00 H 5.58 Gef. C 49.65 H 5.37

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-2-(*p*-toluolsulfonat) (DL-2,3:5,6-Dianhydro-1-O-(*p*-tolylsulfanyl)-allo-inosit) (**40a**): Vgl. **38a**; 1.0 g (7 mmol) **14a**, 10 ml Pyridin, 1.33 g (7 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid; aus 10 ml Methanol 1.29 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 109°C; aus Mutterlauge 530 mg (17%) **40b**. – IR (KBr): 3500, 2900, 1600, 1360, 1180, 960, 800, 650, 550 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 1.96 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 4.85 (m, 2H), 5.68 (m, 6-H), J<sub>6,OH</sub> = 10 Hz), 6.45–6.61 (m, 3-, 5-H), 6.80 (m, 1-, 7-H), 7.33 (d, OH), 7.50 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>S (298.3) Ber. C 52.34 H 4.73 Gef. C 52.51 H 4.58

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-4,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-diol-2,6-bis(*p*-toluolsulfonat) (2,3:5,6-Dianhydro-1,4-bis-O-(*p*-tolylsulfanyl)-allo-inosit) (**40b**): Mit 2.7 g (14 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid unter sonst gleichen Bedingungen; aus Methanol 3.1 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 136°C. – IR (KBr): 1600, 1370, 1250, 1190, 1180, 1090, 980, 895, 860, 840, 810, 660, 590, 550 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.20 (m, 4H), 2.60 (m, 4H), 5.06 (m, 2-, 6-H), 6.73 (m, 3-, 5-H), 6.90 (m, 1-, 7-H), 7.58 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (452.4) Ber. C 53.09 H 4.45 S 14.17 Gef. C 53.21 H 4.35 S 14.34

## Literatur

- Bezüglich der Nomenklatur s. Lit.<sup>5)</sup> in der vorstehenden Mitteilung<sup>2)</sup>.
- R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **112**, **3318** (1979), vorstehend.
- E. Vogel, H.-J. Altenbach und C. D. Sommerfeld, Angew. Chem. **84**, 986 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 939 (1972).
- C. H. Foster und G. A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7939 (1972); J. Org. Chem. **40**, 3743 (1975). Inzwischen wurden weitere anellierte *trans*-Benzoltrioxide nach diesem Verfahren hergestellt: P. A. Burns, C. S. Foote und S. Marzur, J. Org. Chem. **41**, 899 (1976); P. A. Burns und C. S. Foote, ebenda **41**, 908 (1976).
- B. J. Angyal und P. T. Gilham, J. Chem. Soc. **1957**, 3691.
- T. Suami, S. Ogawa, H. Uchino und M. Uchida, Chem. Lett. **1973**, 901.
- Auszüge aus den Dissertationen (Univ. Freiburg 1978) von R. Keller und R. Schwesinger, sowie der Diplomarbeit (Univ. Freiburg 1976) von W. Fritsche.
- T. Posternak, Les Cyclitols, S. 144, Hermann, Paris 1962; M. Nakajima, J. Tomida, N. Kurihara und S. Takei, Chem. Ber. **92**, 173 (1959); T. L. Nagabushan, Can. J. Chem. **48**, 383 (1970); für <sup>1</sup>H-NMR-Studien s. R. J. Abraham, H. Gottschalk, H. Paulsen und W. A. Thomas, J. Chem. Soc. **1965**, 6268; H. B. Henbest und R. A. L. Wilson, J. Chem. Soc. **1957**, 1958.
- G. Berti, „Stereochemical Aspects of the Synthesis of 1,2-Epoxides“ in Topics in Stereochemistry, Vol. 7, Intersc. Publ., N. Y. 1973.
- H. Paulsen, H. Behre und C. P. Herold, Fortschr. Chem. Forsch. **14**, 472 (1970).

- <sup>11</sup>) R. Albrecht und Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* **40**, 2216 (1957); H. B. Henbest, Tilden Lecture of the Chemical Society, London 1962; P. Chamberlain, M. L. Roberts und G. H. Witham, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1374; H. B. Henbest, *Proc. Chem. Soc.*, London **1962**, 74.
- <sup>12</sup>) G. Eggart, P. Keller, C. Lehmann und H. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* **51**, 940 (1968).
- <sup>13</sup>) E. Vogel, H.-J. Altenbach und D. Cremer, *Angew. Chem.* **84**, 983 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 935 (1972).
- <sup>14</sup>) L. Knothe und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1319.
- <sup>15</sup>) H. Fritz, T. Winkler, R. Schwesinger und H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>16</sup>) R. Schwesinger und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **87**, 625 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 630 (1975).
- <sup>17</sup>) F. D. Gunstone, „Hydroxylation Methods“, in *Adv. in Org. Chemistry*, Vol. 1, S. 103, Intersc. Publ., N. Y. 1960.
- <sup>18</sup>) L. D. Hall und L. F. Johnson, *Tetrahedron* **20**, 883 (1964); daß ein anellierter Epoxidring den sechsgliedrigen Ring konformativ in etwa wie eine C=C-Doppelbindung beeinflußt, ist auch durch Röntgenstrukturdaten belegt, s. z. B.: J. A. McMillan, I. C. Paul, U. R. Nayak und S. Dev, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 419.
- <sup>19</sup>) R. J. Abraham und H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **39**, 216 (1961).
- <sup>20</sup>) S. J. Angyal, *Angew. Chem.* **81**, 172 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 157 (1969); C. Romers, C. Altona, H. R. Buys und E. Havinga, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 4, S. 39, Wiley-Interscience N. Y. 1969; P. L. Durette und D. Horton, *Adv. Carbohydr. Chem.* **26**, 49 (1971).
- <sup>21</sup>) Wir danken Herrn Prof. Dr. T. Posternak, Univ. Genf, herzlich für die Überlassung von Vergleichsproben.
- <sup>22</sup>) R. R. Fraser, M. Kaufmann, P. Morand und G. Gorit, *Can. J. Chem.* **47**, 403 (1968); J. L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3116; vgl. F. G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors und T. Posternak, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1511 (1970); zit. Lit.
- <sup>23</sup>) H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **87**, 627 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 633 (1975).
- <sup>24</sup>) H. Prinzbach und H.-W. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3073.
- <sup>25</sup>) R. Schwesinger, C. Kaiser, S. Kagabu, W. Fritsche, K.-H. Müller und H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>26</sup>) Dissertationen B. Gallenkamp (Univ. Freiburg 1977) und P. Böhm (Univ. Freiburg 1978).
- <sup>27</sup>) R. Keller und H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>28</sup>) R. Schwesinger, R. Keller und H. Prinzbach, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>29</sup>) H.-J. Altenbach, H. Stegemeier und E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3333.
- <sup>30</sup>) C. Kabuto, M. Yagihara, T. Asao und Y. Kitahara, *Angew. Chem.* **85**, 860 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 836 (1973); D. J. Brauer, C. Krüger und P. J. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 532.
- <sup>31</sup>) R. Keller, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- <sup>32</sup>) K.-H. Müller, Teil der Dissertation, Univ. Freiburg.
- <sup>33</sup>) H. Prinzbach und H. Babsch, *Angew. Chem.* **87**, 772 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 753 (1975).
- <sup>34</sup>) Das Tetraethylsalz ist besser löslich und ermöglicht kürzere Reaktionszeiten, ist aber stärker hygroskopisch und deshalb schwerer zu handhaben.