

## Photolytische Decarbonylierung von Anhydrozucker-Ulosen zur Synthese von 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-lyxo- und -ribofuranosen sowie 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-psicofuranosen

Kurt Heyns\*, Helmut-Rainer Neste und Joachim Thiem

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

Eingegangen am 5. Mai 1980

Durch photolytische Decarbonylierung der *D*-lyxo-konfigurierten 1,6-Anhydro-2- (**1**) und -4-ulosen (**3**) wird jeweils stereoselektiv das ringkontrahierte 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose-Derivat **2** gewonnen. Entsprechend wird die Benzyliden-Verbindung **9** dargestellt und durch Hydrogenolyse daraus die freie 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose (**10a**) zugänglich. Die bromierende Benzylidenringöffnung an **9** verläuft stereo- und regioselektiv zum 3-Brom-3-desoxy-D-*arabino*-Derivat **7**, das reduktiv zu **8** dehalogeniert wird. – In gleicher Weise werden die *D*-ribo-konfigurierten 1,6-Anhydro-2- (**11**) bzw. -4-ulosen (**13**) photolytisch stereoselektiv zum 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-ribofuranose-Derivat **12** decarbonyliert. Durch Benzylidenierung von Altrosan (**14**) lassen sich das *exo*- (**16a**) und das *endo*-konfigurierte Derivat **17a** getrennt erhalten und zu den 2-Ulosen *exo*-**19** und *endo*-**20** oxidieren. Deren Photolyse verläuft jeweils unter Decarbonylierung sowie Photoisomerisierung am Acetal-C-Atom zum Gemisch der *exo*- (**22**) und *endo*-Derivate (**23**), die getrennt werden. Alternativ sind *exo*-**22** und *endo*-**23** auf einem vergleichbaren Syntheseweg aus Gulosan (**15**) über die Benzylidenverbindung **18a** und die 4-Ulose **21** erhältlich. Ihre Hydrogenolyse gibt freie 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-ribofuranose (**24a**). – Mit der decarbonylierenden Photolyse der isopropyliden- bzw. benzyliden-geschützten 2,7-Anhydro- $\beta$ -D-ribo-heptulopyranos-3-ulosen **26** bzw. **33** werden Synthesewege zu den 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-psicofuranose-Derivaten **27** bzw. **32** vorgestellt. Aus den entsprechenden 3-Ulose-Vorstufen **35** und **38** sowie **39** ist die Herstellung der Derivate von 2,6-Anhydro-1-desoxy- $\beta$ -D-psicofuranose **36** und **41** sowie **42** möglich.

### Photochemical Decarbonylation of Anhydro Sugar Uloses and Syntheses of 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-lyxo- and -ribofuranoses, and 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-psicofuranoses

By photochemical decarbonylation of the 1,6-anhydro-2- (**1**) and -4-ulosen (**3**) with *D*-lyxo configuration stereoselective ring contractions yield the 1,5-anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose derivative **2**. Via corresponding transformations the benzylidene derivative **9** is obtained, by hydrogenolysis of which the unblocked 1,5-anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose (**10a**) is prepared. Opening of the benzylidene ring in **9** by *N*-bromosuccinimide proceeds stereo- and regioselectively to give the 3-bromo-3-desoxy-D-*arabino* compound **7**, reductive dehalogenation of which yields the derivative **8**. – Similarly, the 1,6-anhydro-2- (**11**) and -4-ulosen (**13**) with *D*-ribo configuration stereoselectively lead to the formation of the 1,5-anhydro- $\beta$ -D-ribofuranose compound **12**. By benzylidenation of altrosan (**14**) both the *exo*- (**16a**) and the *endo*-derivative (**17a**) are obtained, separated, and separately oxidized to the 2-ulosen with *exo*- (**19**) and *endo*-configuration **20**. Their photochemical decarbonylation is associated with a photoisomerisation at the benzylidene carbon atom thus giving rise to the formation of both *exo*-**22** and *endo*-**23** which are separated. An alternative synthesis of *exo*-**22** and *endo*-**23** starting with gulosan (**15**) proceeds via the benzylidene derivative **18a** and the 4-ulose **21**. Hydrogenolysis of *exo*-**22** and *endo*-**23** gives 1,5-anhydro- $\beta$ -D-ribofuranose (**24a**). –

By application of the photochemical decarbonylation to the isopropylidene- or benzylidene-blocked 2,7-anhydro- $\beta$ -D-*ribo*-heptulopyranos-3-uloses **26** and **33** syntheses of the 2,6-anhydro- $\beta$ -D-psicofuranose derivatives **27** and **32**, resp., are presented. Correspondingly, with the 3-ulose precursors **35**, **38**, and **39** preparations of 2,6-anhydro-1-deoxy- $\beta$ -D-psicofuranoses **36** as well as **41** and **42** are described.

Nach den umfangreichen Arbeiten über die Photolyse der Cycloalkanone besteht kein Zweifel an einem Diradikal-Mechanismus<sup>1)</sup> der als Norrish-Typ-I-Reaktion benannten Decarbonylierungsreaktion<sup>2)</sup>. Im Rahmen ihrer photochemischen Untersuchungen an Sacchariden konnten Collins et al.<sup>3-5)</sup> die Bedingungen aufzeigen, unter denen Norrish-Typ-I-Reaktionen zu Ringkontraktionen mit hoher Stereoselektivität Anlaß geben. In der Reihe der 1,6-Anhydrohexopyranosen sowie der 2,7-Anhydroheptulopyranosen sind alkyliden-geschützte Ketozucker gut zugänglich. Unter der Annahme, daß in derartigen Systemen das bei der Photolyse primär auftretende Diradikal keinen Isomerisierungen zugänglich sein sollte, sind wir der Frage nachgegangen, ob dieses Verfahren einen direkten, schonenden Abbau durch Kohlenoxidabspaltung und ansonsten Chiralitätserhaltung zum nächst niederen Saccharidderivat erlaubt. Damit sollten gezielte Synthesen bestimmter 1,5-Anhydropentofuranosen bzw. 2,6-Anhydrohexulofuranosen mit dem interessanten 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst, deren Darstellung durch Pyrolyseverfahren nur mit äußerst geringer Ausbeute gelingt, vorteilhaft möglich sein.

### Synthese und Umwandlungen von 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose-Derivaten

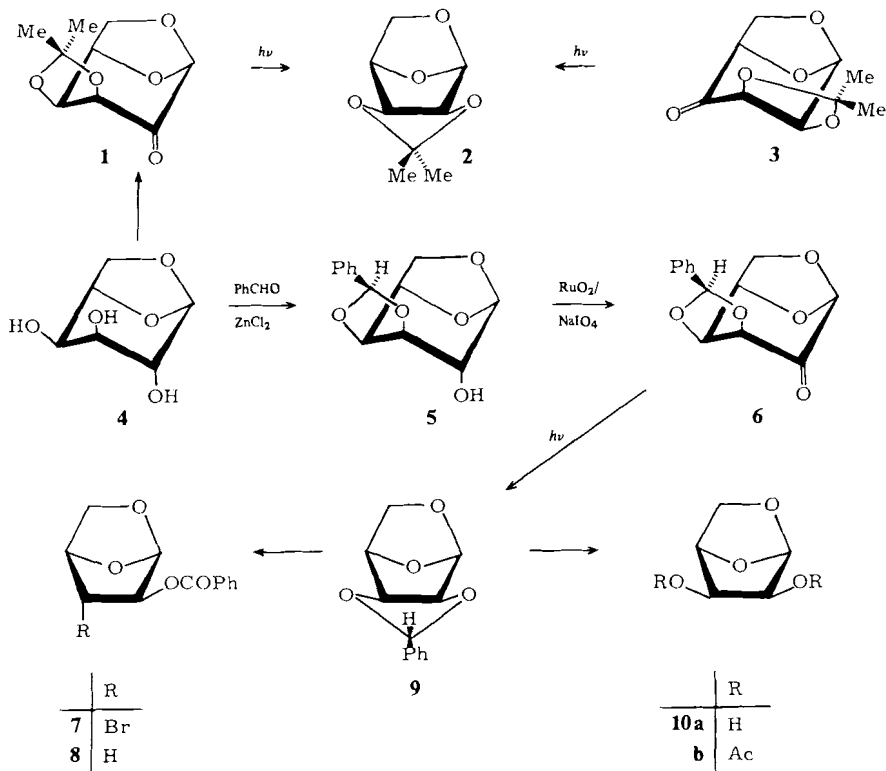
Ausgehend von Galactosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose) (**4**)<sup>6)</sup> ist durch Isopropylidenierung nebst nachfolgender Oxidation die 1,6-Anhydro-hexopyranos-2-ulose **1**<sup>7)</sup> mit *D*-lyxo-Konfiguration zugänglich. Deren Photolyse mit einem Quecksilberhochdruckbrenner führt nach Abtrennung polymerer Nebenprodukte und nach Sublimation mit ca. 20% Ausbeute zur reinen 1,5-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-lyxofuranose (**2**)<sup>8,9)</sup>. Verbindung **2** wird durch die physikalischen Daten<sup>9)</sup> sowie vollständig interpretierte <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (siehe Exp. Teil) eindeutig als *D*-lyxo-Derivat charakterisiert und fällt bei dieser Darstellung in ca. fünffach höherer Ausbeute an, als sie durch Vakuumpyrolyse von *D*-Lyxose nebst nachfolgender Isopropylidenierung<sup>8)</sup> erreichbar ist.

In einem weiteren Versuch wurde die zu **1** isomere 1,6-Anhydro-hexopyranos-4-ulose **3**<sup>10)</sup> mit ebenfalls *D*-lyxo-Konfiguration den gleichen Photolysebedingungen unterworfen. Auch hierbei konnte **2** in 16proz. Ausbeute isoliert werden, wobei Nebenprodukte anfielen, die sich z. T. bislang der eindeutigen Charakterisierung entzogen haben<sup>11)</sup>.

Aus beiden Experimenten läßt sich ein vollständig stereoselektiv ringkontrahierend verlaufender Decarbonylierungsschritt ableiten, da die Konfiguration der chiralen C-Atome 1 bis 4 im Produkt gegenüber denen bei den Edukten **1** (C-1, -3, -4, -5) bzw. **3** (C-1, -2, -3, -5) unverändert ist.

In Anlehnung an die Untersuchungen von Collins et al.<sup>4)</sup> dürfte in Einklang mit der Kenntnis des Bindungsbruchs der schwächsten  $\alpha$ -Bindung sowie Ausbildung des stabilsten Diradikals<sup>1,2)</sup>

im Edukt **3** die Bindung von C-3 nach C-4 gespalten werden, wobei ein durch den Ringsauerstoff sowie den Dioxolanring stabilisiertes Diradikal auftreten kann. Im vorliegenden Fall werden jedoch im Gegensatz zu anderen Systemen<sup>3,4</sup> nach der Decarboxylierung zum nachfolgenden Diradikal vermutlich aufgrund des intakten Anhydrorings keinerlei Isomerisierungen beobachtet. Die Photolyse des Eduktes **1** dürfte mit einem Bindungsbruch zwischen C-1 und C-2 zum stabilsten Primär-Diradikal führen<sup>5</sup>. Erneut läßt hier nach der Kohlenoxid-Abspaltung zum Folge-Diradikal der Anhydrorings keine Isomerisierung zu.



Da Versuche zur hydrolytischen Abspaltung der Isopropyliden-Gruppe in **2** nicht zur unblockierten 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-Lyxofuranose (**10a**), sondern unter Öffnung des Anhydrorings zu D-Lyxose führten, stellte sich die Frage nach einem anderen Aufbau von **10a** nach dem photolytischen Decarboxylierungsverfahren. Durch übliche Benzylidenierung<sup>12</sup> wurde Galactosan (**4**) in die 3,4-O-Benzylidenverbindung **5** übergeführt. Wie sich aus Betrachtungen der Folgeprodukte sowie unter Berücksichtigung der sterischen Gegebenheiten ableiten läßt (vgl. hierzu auch Lit.<sup>13</sup>), dürfte es sich bei **5** einheitlich um das Isomere mit (*S*)-Konfiguration am Benzyliden-C-Atom und mithin exo-ständiger Phenylgruppe handeln. Die Oxidation mit Rutheniumdioxid/Natriummeta-periodat nach dem katalytischen Verfahren<sup>14</sup> gab glatt die nur schwierig kristallisierende 2-Ulose **6**. Aus der Hochfeld-Signallage des Benzyliden-H-Atoms ( $\delta = 5.39$  s) läßt

sich in Einklang mit den wertvollen Regeln von *Baggett* et al.<sup>15)</sup> dessen *endo*-Stellung ermitteln, dem Benzyliden-C-Atom kommt mithin die (*R*)-Konfiguration zu, der Phenylrest ist wie im Edukt **5** *exo*-ständig angeordnet.

Bei der Photolyse von **6** fällt erwartungsgemäß nur ein Produkt nach Aufarbeitung und Sublimation rein an. Die vollständige <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Aufklärung beweist die 1,5-Anhydro-β-D-lyxofuranose-Struktur von **9**, wobei auch die mannigfaltigen Fernkopplungen dieses System aufgrund der mehrfach auftretenden W-Anordnungen (<sup>4</sup>J<sub>1,3</sub> = 0.6, <sup>4</sup>J<sub>1,5<sub>ex</sub></sub> = 0.4, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 0.8 und <sup>4</sup>J<sub>3,5<sub>ex</sub></sub> = 1.2 Hz) kennzeichnen. Die chemische Verschiebung des Benzyliden-H-Atoms im 2,3-Dioxolanring ist mit seiner *endo*-Stellung vereinbar<sup>16)</sup>, bei *exo*-ständiger Phenylgruppe liegt somit die (*R*)-Konfiguration am Acetal-C-Atom vor.

Durch katalytische Hydrierung von **9** konnte die unblockierte 1,5-Anhydro-β-D-lyxofuranose (**10a**)<sup>8)</sup> in hoher Ausbeute gewonnen werden. Mit dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **10a** sowie durch das einfach herzustellende Diacetat **10b**<sup>8)</sup> ist diese Anhydrofuranose hinreichend charakterisiert und ihre vorteilhafte photolytische Darstellung aus der Anhydro-ulose **6** aufgezeigt.

Von Interesse war abschließend eine Untersuchung der bromierenden Benzylidenringöffnung mit *N*-Bromsuccinimid an dem konformativ starren 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptan-System mit *lyxo*-Konfiguration **9** und *exo*-ständiger Phenylgruppe. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen wurde eine vollkommen regio- und stereoselektive Öffnung des 2,3-Dioxolanringes unter Bildung der *D-arabino*-konfigurierten 3-Brom-3-desoxy-Verbindung **7** beobachtet.

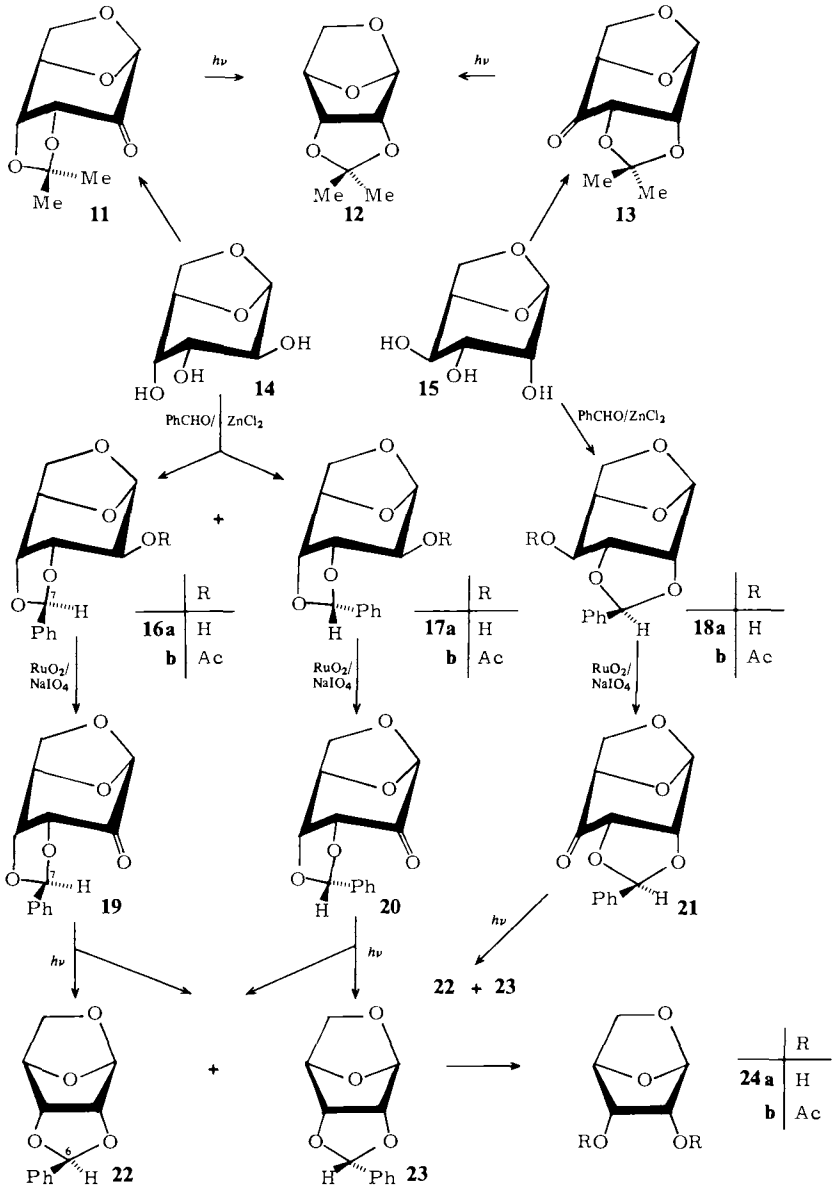
Während der stereoselektive *exo(trans)*-Angriff des Nucleophils auf das intermediäre 2,3-Benzoxonium-Ion entsprechend dem allgemeinen Mechanismus verstanden wird, ist die vorliegende Regioselektivität der Öffnung in einem Furanose-System überraschend. Normal, jedoch keineswegs regioselektiv, verläuft z. B. die bromierende Öffnung des Benzylidenringes in Methyl-2,3-*O*-benzyliden-5-*O*-methyl-β-D-ribofuranosid zu einem 1 : 1-Gemisch aus Methyl-2-brom-2-desoxy-5-*O*-methyl-β-D-arabino- und Methyl-3-brom-3-desoxy-5-*O*-methyl-β-D-xylofuranosid<sup>17)</sup>. Offenbar ist demgegenüber bei der Umsetzung von **7** eine sterisch bedingte Lenkung durch den intakten Anhydroring nicht auszuschließen. Ferner dürfte der nucleophile Eintritt des Bromids vornehmlich aufgrund der höheren Elektronendichte an der C-2-Position, ähnlich wie im Falle der *N*-Bromsuccinimid-Reaktion an 2,3-benzyliden-geschützten Hexopyranosiden<sup>18)</sup>, benachteiligt sein.

Zur reduktiven Dehalogenierung von **7** wurde mit Tri-*n*-butylzinnhydrid<sup>19)</sup> umgesetzt und 1,5-Anhydro-2-*O*-benzoyl-3-desoxy-β-D-*threo*-pentofuranose (**8**) kristallisiert gewonnen. Mit **8** liegt ein monobenzoxyliertes 2,7-Dioxabicyclo[2.2.1]heptan-Derivat vor, dessen vollständige <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Aufklärung einen Einblick in die charakteristischen Kopplungsmuster derartiger Heterobicyclen erlaubt.

### Aufbau von 1,5-Anhydro-β-D-ribofuranosen

Die Befunde mit der photolytischen Decarbonylierung des 1,5-Anhydro-β-D-lyxofuranose-Systems machten entsprechende Versuche zur Gewinnung des *D-ribo*-Isomeren wünschenswert. Durch Isopropylidenierung und nachfolgende Oxidation kann aus Altrosan (**14**)<sup>20,21)</sup> 1,6-Anhydro-3,4-*O*-isopropyliden-β-D-ribofuranose-2-ulose (**11**)<sup>21)</sup> dargestellt werden. Nach dem gleichen Verfahren wird aus Gulosan (**15**)<sup>22)</sup> das Isomere, 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden-β-D-ribofuranose-4-ulose (**13**)<sup>21)</sup>, gewonnen. Durch

Photolyse läßt sich bei Einsatz jedes der Isomeren in glatter Reaktion mit annehmbaren Ausbeuten (ca. 20%) und unter Chiralitätserhaltung an den Positionen C-1, -3, -4 und -5 (im Edukt **11**) bzw. C-1, -2, -3 und -5 (im Edukt **13**) 1,5-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranose (**12**)<sup>8,23</sup> darstellen. Kristallisiertes **12** konnte durch den Vergleich der physikalischen Daten<sup>8,23</sup> sowie durch die vollständig interpretierten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-



NMR-Daten (siehe Exp. Teil) charakterisiert werden. Bezüglich des auftretenden Bindungsbruchs in den unterschiedlichen Edukten dürften die bereits im vorigen Kapitel diskutierten Verhältnisse gleichermaßen zum Tragen kommen.

Auch **12** ließ sich unter acidolytischen Bedingungen nicht zur unblockierten 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-ribofuranose (**24a**) spalten, so daß wiederum auf benzyliiden-geschützte Derivate zurückzugreifen war. Die Benzyliidenierung von Altrosan (**14**) gab ein ca. 1:1-Gemisch der beiden *exo*- (**16a**) und *endo*-3,4-*O*-Benzyliiden-Derivate (**17a**), deren Trennung chromatographisch glatt zu den kristallisierten Diastereomeren führte. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterscheiden sich die *altro*-konfigurierten Verbindungen **16a** und **17a** nur geringfügig in den chemischen Verschiebungen sowie in den Kopplungskonstanten (siehe Exp. Teil). Signifikant ist in **16a** die Tieffeldlage des mithin *endo*-ständigen Benzyliiden-H-Atoms, während im Diastereomeren **17a** das *exo*-Benzyliiden-H-Atom bei höherem Feld in Resonanz tritt<sup>15)</sup>. Demnach ist an der *exo*-Stellung des Phenylrestes in **16a** (C-7(*R*)-Konfiguration) und an der *endo*-Stellung in **17a** (C-7(*S*)-Konfiguration) kein Zweifel. Völlig entsprechende Beobachtungen finden sich in den zugehörigen Monoacetaten *exo*-**16b** und *endo*-**17b**. Nach Trennung wurden die kristallisierten Diastereomeren problemlos zu den beiden 2-Ulosen *exo*-**19** und *endo*-**20** oxidiert<sup>14)</sup>, deren Konfiguration an den Benzyliiden-C-Atomen (*exo*-**19**: C-7(*S*) und *endo*-**20**: C-7(*R*)) aufgrund der Darstellung vorgegeben sind und sich in den NMR-Spektren bestätigen.

Überraschend findet sich nach der photolytischen Decarboxylierung beider Diastereomeren das gleiche 1:1-Gemisch zweier Produkte, deren Trennung chromatographisch gelang. Nach den NMR-Spektren handelt es sich hierbei um die *exo*- und *endo*-Diastereomeren der 1,5-Anhydro-2,3-*O*-benzyliiden- $\beta$ -D-ribofuranose **22** und **23**. Dem rascher laufenden Isomeren **22** kommt aufgrund der chemischen Verschiebung des Benzyliiden-H-Atoms die *exo*-Phenyl-Konfiguration an C-6 (**22**: C-6(*S*)), dem langsamer laufenden die *endo*-Phenyl-Konfiguration (**23**: C-6(*R*)) zu. Die physikalischen Daten stehen hinreichend in Einklang mit den auf anderem Wege früher in höchst geringer Ausbeute angefallenen Verbindungen *exo*-**22** und *endo*-**23**<sup>24,25)</sup>. Obgleich beide Derivate sowohl verbrennungsanalytisch als auch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch einheitlich und rein sind, fanden sich doch – wie häufig bei derartigen Benzyliidenverbindungen – keine engen Schmelzbereiche (vgl. auch Lit.<sup>24)</sup>.

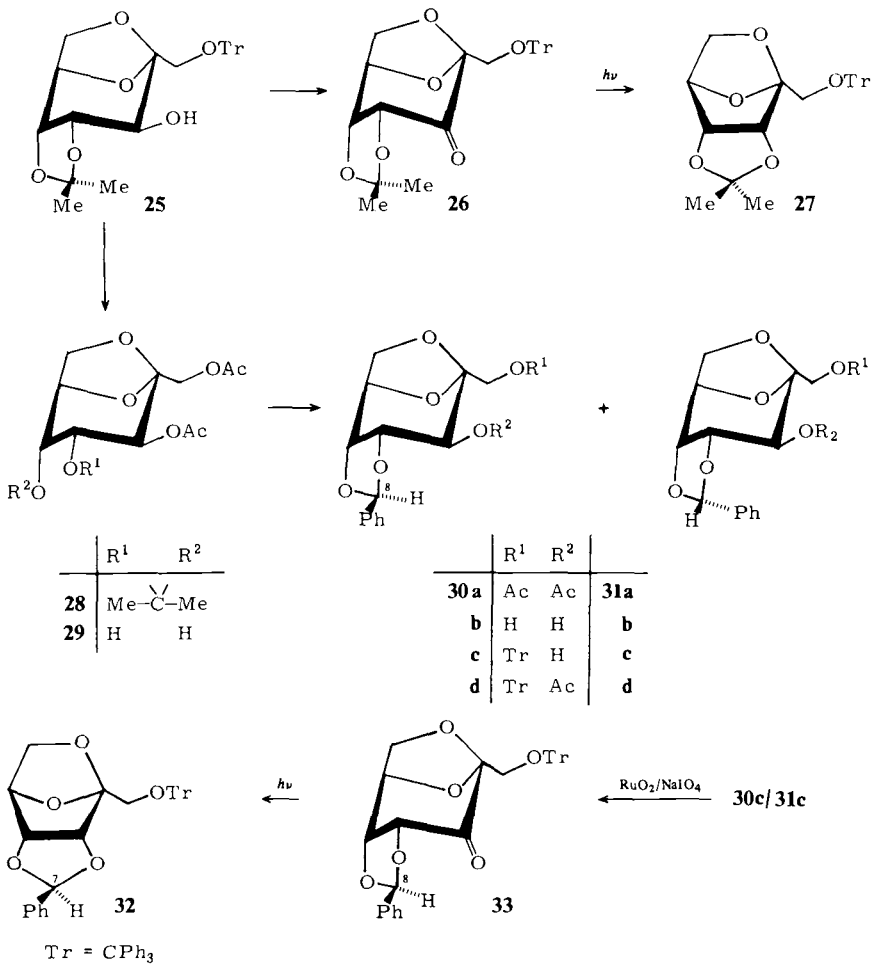
Für die bei den Photolysen beobachtete Isomerisierung, gemäß der das reine *exo*-Isomere **19** und das reine *endo*-Isomere **20** jeweils zum *exo/endo*-Gemisch **22/23** führen, ist eine inter- oder intramolekulare homolytische Abspaltung des Benzyliiden-H-Atoms nebst abschließender statistischer Rekombination anzunehmen. Vergleichbare Befunde wurden bei aceton-sensibilisierten photochemischen Spaltungen cyclischer Acetale zu Estern<sup>26)</sup> bzw. Photoisomerisierungen benzyliidierter Saccharide<sup>27)</sup> beschrieben.

In einem zweiten Syntheseweg wurde Gulosan (**15**) benzyliidiert und gab nur ein kristallisiertes Diastereomeres **18a**, dem aus sterischen Gründen sowie aus der Betrachtung der Folgeprodukte die *exo*-Phenyl-Konfiguration (C-7(*S*)) zugeordnet werden muß. Seine Oxidation gab glatt die kristallisierte 4-Ulose **21** mit ebenfalls *exo*-ständigem Phenylrest (C-7(*R*)). Erneut wird bei der Photolyse von *exo*-**21** das 1:1-Diastereomergemisch *exo*-**22/endo**-**23** gewonnen, so daß auch in diesem Fall eine Photoisomerisierung am Benzyliiden-C-Atom einhergegangen sein dürfte.

Die Hydrogenolyse des Diastereomergemisches von *exo*-**22** und *endo*-**23** gab glatt 1,5-Anhydro- $\beta$ -D-ribofuranose (**24a**), deren analytische<sup>8,23</sup> und <sup>13</sup>C-NMR-Daten die Konstitution belegen, und die weiterhin durch ihr Diacetat **24b**<sup>8</sup>) charakterisiert wird.

### Darstellung von 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-psicofuranose-Derivaten

Wir sind der Frage nachgegangen, ob die photolytische Decarboxylierung auch zur Gewinnung der 2,6-Anhydro-furanose-Derivate von Ketosen geeignet ist. Sedoheptulosan (2,7-Anhydro- $\beta$ -D-*altro*-heptulopyranose)<sup>28</sup>) wurde über das 4,5-*O*-Isopropyliden-Derivat **25**<sup>29</sup>) durch Tritylierung nebst nachfolgender Oxidation zu 2,7-Anhydro-4,5-*O*-isopropyliden-1-*O*-trityl- $\beta$ -D-*ribo*-heptulopyranos-3-ulose (**26**)<sup>30</sup>) umgesetzt. Völlig in Einklang mit den Befunden der Photolyse von **11** zu **12** wird hierbei einheitlich das ringkontrahierte 2,6-Anhydro- $\beta$ -D-psicofuranose-Derivat **27** gewonnen, das spektroskopisch charakterisiert wurde.



Die Säurestabilität des Anhydroring-Systems in **27** gestattete keinen Zugang zum unblockierten Derivat, so daß weitere Versuche zur Decarbonylierung entsprechender benzylidenerter Edukte angestellt wurden. Nach Acetylierung von **25** zum Diacetat **28**<sup>30)</sup> und Abspaltung der Isopropylidengruppe zu **29**<sup>31)</sup> führt dessen Benzylidenerung zu einem ca. 2:1-Gemisch der Diastereomeren *exo*-**30a** und *endo*-**31a**, die chromatographisch getrennt und kristallisiert gewonnen werden. Die *exo/endo*-Zuordnung orientiert sich wiederum an den Regeln von Baggett et al.<sup>15)</sup> und weist für **30a** auf eine *exo*-(C-8(*S*)-Konfiguration) und für **31a** auf eine *endo*-ständige Phenylgruppe (C-8(*R*)-Konfiguration) hin. Nach der katalytischen Umesterung des *exo*-**30a/endo**-**31a**-Gemisches zum Gemisch der deacetylierten Diastereomeren wurden diese ebenfalls zur Erfassung analytischer Daten in die reinen *exo*- (**30b**) und *endo*-Verbindungen (**31b**) aufgetrennt. Nach Tritylierung des *exo/endo*-Gemisches **30b/31b** zu **30c/31c** konnten die daraus hergestellten Monoacetate *exo*-**30d** sowie *endo*-**31d** getrennt und analytisch sowie spektroskopisch zugeordnet werden.

Bei der Oxidation<sup>14)</sup> des Gemisches aus *exo*-**30c** und *endo*-**31c** beobachtet man anfangs erwartungsgemäß die Bildung zweier Produkte. Offenbar wird aber das eine Diastereomere aus ungeklärten Gründen derart rasch überoxidiert, daß bei der Aufarbeitung nur das Oxidationsprodukt des stabileren Diastereomeren isoliert wird. Vergleichende Betrachtungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren legen für die 3-Ulose **33** am Acetal-C-Atom eine C-8(*S*)-Konfiguration mit *exo*-ständigem Phenylrest nahe.

Die Photolyse von **33** gibt einheitlich die kristallisierte 2,6-Anhydro-*exo*-3,4-*O*-benzyliden-1-*O*-trityl-β-*D*-psicofuranose (**32**), die spektroskopisch (siehe Exp. Teil) voll- auf charakterisiert ist. Gemäß der chemischen Verschiebung des Benzyliden-H-Atoms dürfte seine *endo*-Stellung, mithin die C-7(*S*)-Konfiguration, unstrittig sein. Mannigfaltige Versuche zur gleichzeitigen hydrierenden Abspaltung der Benzyliden- und der Tritylfunktion führten zu tiefgreifender Zersetzung, so daß die säurelabile 2,6-Anhydro-β-*D*-psicofuranose<sup>32)</sup> auf diesem Weg bislang nicht zugänglich war.

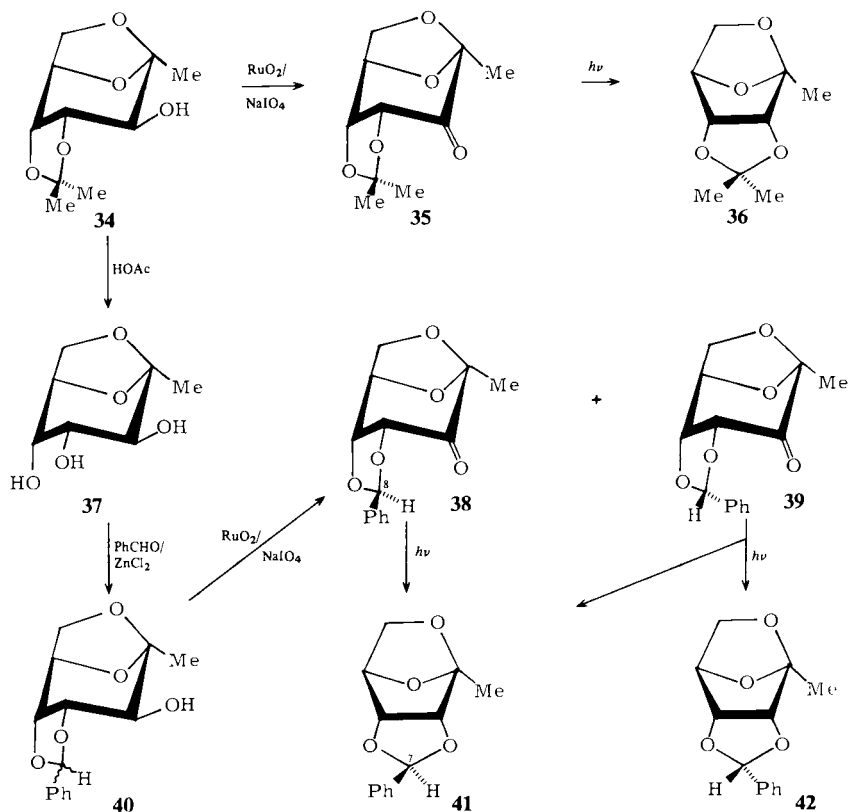
### Synthese von 2,6-Anhydro-1-desoxy-β-*D*-psicofuranosen

Durch Oxidation von 2,7-Anhydro-1-desoxy-4,5-*O*-isopropyliden-β-*D*-*altro*-heptulopyranose (**34**)<sup>31)</sup> wurde die 3-Ulose **35** dargestellt. Sie wurde photolytisch zur 2,6-Anhydro-1-desoxy-β-*D*-psicofuranose **36** decarbonyliert. Diese <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vollständig charakterisierte Verbindung zeigt, wie auch schon **27** und **32**, erwartungsgemäß den *D-ribo*-Derivaten **12** sowie **22** und **23** vergleichbare Kopplungskonstanten.

Saure Abspaltung der Acetalfunktion von **34** zu **37**<sup>31)</sup> und nachfolgende Benzylidenerung gab das Diastereomeregemisch der 4,5-*O*-Benzylidenverbindung **40**, durch deren Oxidation nach chromatographischer Trennung die Diastereomeren **38** und **39** kristallisiert gewonnen wurden. Ihre NMR-spektroskopische Interpretation erlaubt eine Zuordnung der Benzyliden-H-Atome<sup>15)</sup>, gemäß der in **38** der Phenylrest *exo*-(C-8(*S*)-Konfiguration) und in **39** (C-8(*R*)-Konfiguration) *endo*-ständig angeordnet ist.

Die Photolyse der diastereomeren 3-Ulosen *exo*-**38** und *endo*-**39** wurde getrennt durchgeführt. Dabei ließ sich aus *exo*-**38** die reine kristallisierte 2,6-Anhydro-*exo*-3,4-*O*-benzyliden-1-desoxy-β-*D*-psicofuranose (**41**) einheitlich isolieren, die nach dem NMR-Spektrum eindeutig C-7(*S*)-Konfiguration mit *exo*-ständiger Phenylgruppe am Acetal-C-Atom aufweist<sup>16)</sup>. Dagegen findet man bei der unter den gleichen Bedingun-





gen geführten photolytischen Decarboxylierung des *endo*-Diastereomeren **39** ein Rohprodukt, aus dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Produktgemisch zweier 2,6-Anhydro-β-D-psicofuranose-Derivate im Verhältnis 5:1 ermittelt wird. Durch fraktionierte Kristallisation gelang daraus die Isolierung des reinen *endo*-Phenyl-Derivats **42** (C-7(*R*)-Konfiguration). Aus den Spektrenvergleichen geht hervor, daß es sich bei der in geringerer Menge gebildeten Verbindung um das bereits charakterisierte *exo*-Derivat **41** handelt. Demnach ist zu folgern, daß von den diastereomeren 3-Ulosen *exo*-**38** keine Photoisomerisierung erfahren hat, während dagegen bei *endo*-**39** eine gesteigerte Photolabilität des *exo*-ständigen Benzyliden-H-Atoms teilweise Anlaß zur Isomerisierung gegeben hat. Verschiedene Versuche zur Hydrogenolyse von **41** und **42** mit dem Ziel der Gewinnung von 2,6-Anhydro-1-desoxy-β-D-psicofuranose verliefen bislang nicht eindeutig.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnstichtchromatographisch auf Kieselgelfolie GF<sub>254</sub> (Merck) verfolgt. Detektion: UV-Fluoreszenz und Ansprühen mit 10proz. ethanolischer Schwefelsäure oder Diphenylamin/Anilin/Phosphorsäure nebst nachfolgender Wärmebehandlung (150°C). – Säulenchromatographie: Kieselgel G 60 (Merck) und Sephadex LH 20 (Pharmacia). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH-270 bei 270 bzw. 67.89 MHz, TMS innerer Standard. – Schmelzpunkte: Leitz-Heiztisch-Mikroskop (unkorrigiert). – Optische Drehungen: Perkin-Elmer-141 bei Na-D-Linie in 1-dm-Küvetten. – Photolysen: Modifizierte Photolyseapparatur (Fa. O. Fritz GmbH, Normag) mit Quecksilberhochdruckbrenner TQ 718 (Fa. Hanau) bei 500 W.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Benzylidenverbindungen (AAV 1):* Eine Suspension oder Lösung aus 5.0 g Edukt, 30.0 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 3.0 g frisch geschmolzenem und gemörsertem Zinkchlorid wird auf der Schüttelmaschine im geschlossenen Kolben bis zur vollständigen Umsetzung geschüttelt. Die Reaktion (DC-Verfolgung in Toluol/Aceton 1:1) ist meist nach 3 h beendet. Von möglichen Feststoffen wird dekantiert, mit Chloroform nachgewaschen und die Lösung mit Chloroform auf das 2–3fache Volumen verdünnt. Nach Waschen mit Wasser (3mal 20 ml) wird über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und überschüssiger Benzaldehyd i. Hochvak. bei 60–80°C abdestilliert. Der sirupöse Rückstand kristallisiert meist beim Stehenlassen und wird aus geeigneten Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Keto Zucker (AAV 2):* Eine Lösung aus 5.0 g Edukt in 100 ml Chloroform wird mit 100 mg Rutheniumdioxid sowie einer Lösung von 5.0 g Kaliumhydrogencarbonat in wenig Wasser versetzt. Unter kräftigem Rühren (Flügelrührer) wird eine Lösung von 20.0 g Natriummetaperiodat in 25 ml Wasser zugegeben. Der Verlauf der Oxidation wird dünnstichtchromatographisch verfolgt. Durch Zugabe weiterer Kaliumhydrogencarbonatlösung muß die wäßrige Phase alkalisch gehalten werden. Nach Umsetzung des Edukts zerstört man restliches Rutheniumdioxid durch Zugabe von wenig 2-Propanol, filtriert von anorganischen Salzen über eine Glasfilterfritte, trocknet die Chloroform-Phase über Natriumsulfat, engt ein und nimmt gegebenenfalls weitere Trenn- oder Reinigungsschritte vor.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Photolyse der Keto Zucker (AAV 3):* Durch eine umlaufende Lösung aus 1.0–5.0 g des Keto Zuckers in 700 ml absol., thiophenfreiem Benzol wird über 30 min ein Stickstoff-Strom geblasen und anschließend bis zur Umsetzung des Edukts bei 500 W photolysiert. Nach Einengen i. Vak. und Lösen des verbleibenden Sirups in Ether wird mit wenig Petroläther (40–50°C) versetzt und nach Abfiltrieren des ausgefallenen Zersetzungsprodukts eingeeengt. Es wird in Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und gegebenenfalls kristallisiert, sublimiert oder chromatographiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Acetylierung (AAV 4):* Eine Lösung aus 500 mg Monohydrozucker in 5 ml absol. Pyridin wird mit 2 ml Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. belassen. Lösungsmittel und Reagenz werden mit Toluol kdestillativ entfernt, das Rohprodukt wird in Chloroform aufgenommen, die Lösung kurz mit Aktivkohle aufgeköcht, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird kristallisiert oder chromatographiert.

### 1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden-β-D-lyxofuranose (2)

a) 5.0 g (25.0 mmol) **1**<sup>7)</sup> werden nach der AAV 3 photolysiert. Das Rohprodukt wird bei 50°C/0.1 Torr sublimiert. Ausb. 800 mg (19%).

b) 3.0 g (15.0 mmol) **3**<sup>10)</sup> werden nach der AAV 3 photolysiert. Die anfallenden 2.0 g Rohgemisch werden an Kieselgel mit Toluol/Aceton/n-Hexan (4:1:2) gereinigt. Ausb. 400 mg (16%), Schmp. 68–70°C,  $[\alpha]_D^{20} = 100.0^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform) (Lit. <sup>9)</sup> Schmp. 69–70°C,  $[\alpha]_D^{20} =$

-102° ( $c = 0.5$  in Aceton)). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.46$  ddd, 2-H 4.45 ddd, 3-H 4.06 dddd, 4-H 4.75 ddd, 5<sub>ex</sub>-H 3.57 dddd, 5<sub>en</sub>-H 4.33 d, Me<sub>2</sub>C 1.36 s und 1.61 s. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.23$  ddd, 2-H 4.03 ddd, 3-H 4.20 dddd, 4-H 4.12 ddd, 5<sub>ex</sub>-H 3.30 dddd, 5<sub>en</sub>-H 4.20 d, Me<sub>2</sub>C 1.12 s und 1.52 s;  $J_{1,2} = 2.4$ ,  $J_{1,3} = 0.9$ ,  $J_{1,5\text{ex}} = 0.4$ ,  $J_{2,3} = 8.2$ ,  $J_{2,4} = 0.9$ ,  $J_{3,4} = 4.8$ ,  $J_{3,5\text{ex}} = 1.3$ ,  $J_{4,5\text{ex}} = 3.6$ ,  $J_{5\text{ex},5\text{en}} = -6.7$  Hz. -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): C-1  $\delta = 100.24$ , C-2, -3 77.88 und 78.95, C-4 81.91, C-5 63.78,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  25.70,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  26.25,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  119.85. -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): C-1 100.50, C-2, -3 77.01 und 79.07, C-4 82.61, C-5 63.81,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  25.87 und 26.45.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (172.2) Ber. C 55.81 H 7.02 Gef. C 55.81 H 7.02

*1,6-Anhydro-exo-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-galactopyranose* (5): 20.0 g (0.123 mol) **4**<sup>6)</sup> werden nach der AAV 1 benzylideniert. Umkristallisation erfolgt aus Chloroform/Petrolether. Ausb. 24.0 g (78%), Schmp. 177–178°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 10.9^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 Gef. C 63.01 H 5.53

*1,6-Anhydro-exo-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-lyxo-hexopyranos-2-ulose* (6): 20.0 g (80.0 mmol) **5** werden nach der AAV 2 oxidiert. Dabei muß das Gewichtsverhältnis von vorgelegtem Kaliumhydrogencarbonat und zugegebenem Natriummetaperiodat unbedingt bei 1:1 gehalten werden, da sonst Überoxidation zu ungeklärten Nebenprodukten beobachtet wird. Ausb. 16.0 g (81%), fester farbloser Sirup (nach 6 Monaten im Kühlschrank wird teilweise Kristallbildung beobachtet: Schmelzbereich 65–76°C),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -51.6^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform). - IR (Film): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.10$  s, 3-, 4-, 5-H 4.03 mc, 6<sub>ex</sub>-H 3.12 dd, 6<sub>en</sub>-H 3.91 dd, Ph-CH-endo 5.39 s, Aryl-H 7.10 mc und 7.41 mc;  $J_{5,6\text{ex}} = 6.0$ ,  $J_{5,6\text{en}} = 1.0$ ,  $J_{6\text{ex},6\text{en}} = -7.6$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87 Gef. C 63.77 H 5.16

(Die Abweichungen in den gefundenen C-, H-Werten dürften auf eine teilweise Bildung des Ulose-Hydrats zurückgehen.)

*1,5-Anhydro-exo-2,3-O-benzyliden- $\beta$ -D-lyxofuranose* (9): Eine Lösung aus 25.0 g (0.101 mol) **6** in 800 ml absol. Benzol wird nach der AAV 3 photolysiert. Die erhaltenen 4.0 g Rohsirup werden bei 100°C/0.4 Torr sublimiert, gelbliche Kristalle, Ausb. 2.66 g (12%), Schmp. 102–106°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -59.6^\circ$  ( $c = 1.0$  in Chloroform). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.56$  ddd, 2-H 4.55 ddd, 3-H 4.73 dddd, 4-H 4.80 ddd, 5<sub>ex</sub>-H 3.61 dddd, 5<sub>en</sub>-H 4.44 d, Ph-CH-endo 6.20 s, Aryl-H 7.34–7.64 m. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.27$  ddd, 2-H 4.05 ddd, 3-H 4.19 dddd, 4-H 4.07 ddd, 5<sub>ex</sub>-H 3.27 dddd, 5<sub>en</sub>-H 4.29 d, Ph-CH-endo 5.94 s, Aryl-H 7.16 mc und 7.70 mc;  $J_{1,2} = 2.2$ ,  $J_{1,3} = 0.6$ ,  $J_{1,5\text{ex}} = 0.4$ ,  $J_{2,3} = 8.3$ ,  $J_{2,4} = 0.8$ ,  $J_{3,4} = 4.6$ ,  $J_{3,5\text{ex}} = 1.2$ ,  $J_{4,5\text{ex}} = 3.4$ ,  $J_{5\text{ex},5\text{en}} = -6.6$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.44 H 5.44

*1,5-Anhydro-2-O-benzoyl-3-brom-3-desoxy- $\beta$ -D-arabinofuranose* (7): Eine Lösung aus 500 mg (2.27 mmol) **9** und 500 mg (2.77 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 75 ml absol. Tetrachlormethan wird mit 1.0 g wasserfreiem Bariumcarbonat 1 h unter kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach Ende der Umsetzung (DC in Ether/Petrolether 2:1) wird filtriert und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der anfallende Feststoff wird aus Ether/Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 238 mg (35%), Schmp. 148–152°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -225.3^\circ$  ( $c = 0.55$  in Chloroform). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.63$  d, 2-H 5.19 ddd, 3-H 3.36 d, 4-H 4.05 dd, 5<sub>ex</sub>-H 3.11 dd, 5<sub>en</sub>-H 2.89 d, Aryl-H 6.96–7.20 m und 8.01 mc;  $J_{1,2} = 2.5$ ,  $J_{2,3} = 1.6$ ,  $J_{2,4} = 1.2$ ,  $J_{4,5\text{ex}} = 4.1$ ,  $J_{5\text{ex},5\text{en}} = -7.8$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$  (299.1) Ber. C 48.18 H 3.71 Gef. C 47.93 H 3.33

**1,5-Anhydro-2-O-benzoyl-3-desoxy- $\beta$ -D-threo-pentofuranose (8):** Eine Lösung aus 100 mg (0.33 mmol) **7** in 3 ml Toluol wird mit einer Spatelspitze  $\alpha, \alpha'$ -Azobis(isobutyronitril) und 0.2 ml Tri-n-butylzinnhydrid 8 h unter Stickstoff-Atmosphäre und Rückfluß erhitzt. Nach Ende der Reaktion (DC in Ether/Petrolether 2:1) wird eingengt und der Rückstand einer Gelfiltration an Sephadex LH 20 (Laufmittel Methanol) unterworfen. Ausb. 40 mg (55%), Schmp. 75–77°C,  $[\alpha]_D^{20} = -143.5^\circ$  ( $c = 0.4$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.84$  d, 2-H 5.06 dddd, 3ex-H 2.39 dddd, 3en-H 1.64 dd, 4-H 4.85 ddd, 5ex-H 3.71 ddd, 5en-H 3.77 d, Aryl-H 7.41–7.61 m und 8.07 mc;  $J_{1,2} = 2.4$ ,  $J_{2,3\text{ex}} = 9.8$ ,  $J_{2,3\text{en}} = 2.6$ ,  $J_{2,4} = 0.8$ ,  $J_{3\text{ex},3\text{en}} = -12.9$ ,  $J_{3\text{ex},4} = 5.2$ ,  $J_{3\text{ex},5\text{ex}} = 2.8$ ,  $J_{4,5\text{ex}} = 3.6$ ,  $J_{5\text{ex},5\text{en}} = -6.4$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.20 H 5.32

**1,5-Anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose (10a):** Eine Lösung aus 100 mg (0.45 mmol) **9** in 20 ml 80proz. wäßrigem Methanol wird mit 50 mg Palladium/Kohle (10proz.) 2 h unter leichtem Wasserstoffüberdruck hydriert. Nach Filtrieren und Einengen wird aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 55 mg (93%), Schmp. 102–105°C (zugeschmolzenes Röhrchen),  $[\alpha]_D^{20} = -109.0^\circ$  ( $c = 0.3$  in Methanol) (Lit.<sup>80</sup> Schmp. 101–103°C (zugeschmolzenes Röhrchen),  $[\alpha]_D^{20} = -113.4^\circ$  ( $c = 0.5$  in Wasser)). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): C-1  $\delta = 102.42$ , C-2, -3 65.03 und 70.42, C-4 80.75, C-5 63.93.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  (132.1) Ber. C 45.46 H 6.10 Gef. C 45.21 H 6.03

**2,3-Di-O-acetyl-1,5-anhydro- $\beta$ -D-lyxofuranose (10b):** 50 mg (0.38 mmol) **10a** werden nach der AAV 4 acetyliert. Ausb. 60 mg (73%), Schmp. 74–76°C,  $[\alpha]_D^{20} = -169.5^\circ$  ( $c = 0.93$  in Chloroform) (Lit.<sup>80</sup> Schmp. 72–73°C,  $[\alpha]_D^{20} = -127.0^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform)).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$  (216.2) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 50.13 H 5.50

#### 1,5-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranose (12)

a) 1.0 g (5.0 mmol) **11**<sup>21)</sup> wird nach der AAV 3 photolysiert. Die erhaltenen 800 mg Rohsirup werden bei 80°C/0.4 Torr sublimiert. Ausb. 200 mg (23%).

b) 1.0 g (5.0 mmol) **13**<sup>21)</sup> wird nach der AAV 3 photolysiert. Die angefallenen 540 mg Rohsirup werden wie bei a) sublimiert. Ausb. 180 mg (21%), Schmp. 64–66°C,  $[\alpha]_D^{20} = -72.1^\circ$  ( $c = 1.1$  in Chloroform) (Lit.<sup>23)</sup> Schmp. 60–61°C,  $[\alpha]_D^{20} = -62.9^\circ$  ( $c = 0.09$  in Methanol)). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.39$  s, 2- und 3-H 3.70 d und 3.98 d, 4-H 4.18 d, 5ex-H 2.94 dd, 5en-H 2.60 d, Me<sub>2</sub>C 1.11 s und 1.47 s;  $J_{2,3} = 5.4$ ,  $J_{4,5\text{ex}} = 3.8$ ,  $J_{5\text{ex},5\text{en}} = 7.2$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): C-1  $\delta = 99.98$ , C-2, -3 77.85 und 79.39, C-4 81.45, C-5 63.00,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  25.73 und 25.99,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  112.28. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): C-1  $\delta = 99.72$ , C-2, -3 77.41 und 79.39, C-4 81.66, C-5 62.45,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  25.34 und 25.98.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (172.2) Ber. C 55.81 H 7.02 Gef. C 55.71 H 7.18

**1,6-Anhydro-exo- (16a) und -endo-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-atropyrnanose (17a):** 5.0 g (30.8 mmol) **14**<sup>20,21)</sup> werden nach der AAV 1 benzylideniert. Die Umsetzung erfordert 3 d (DC in Toluol/Aceton 1:1) und gibt ein Gemisch der Diastereomeren, das an Kieselgel mit Toluol/Aceton/n-Hexan (4:1:2) getrennt wird. Gesamtausbe. 4.3 g (56%), davon sind neben 500 mg (7%) Mischfraktion 2.0 g (26%) des schneller laufenden *exo*-Isomeren **16a** und 1.8 g (23%) des langsamer laufenden *endo*-Isomeren **17a**.

**exo-16a:** Schmp. 89–93°C,  $[\alpha]_D^{20} = -115.7^\circ$  ( $c = 1.0$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 1-H  $\delta = 5.32$  d, 2-H 3.72 dd, 3-H 4.45 dd, 4-H 4.25 ddd, 5-H 4.79 ddd, 6ex-H 3.73 ddd, 6en-H 3.84 dd, Ph-CH-endo 6.01 s, Aryl-H 7.39 mc und 7.48 mc;  $J_{1,2} = 2.4$ ,  $J_{2,3} = 5.4$ ,  $J_{3,4} = 6.4$ ,  $J_{4,5} = 1.4$ ,  $J_{4,6\text{ex}} = 0.6$ ,  $J_{5,6\text{ex}} = 5.4$ ,  $J_{5,6\text{en}} = 1.1$ ,  $J_{6\text{ex},6\text{en}} = 7.8$  Hz.

**endo-17a:** Schmp. 120–125°C,  $[\alpha]_D^{20} = -121.8^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 1-H  $\delta = 5.29$  d, 2-H 3.66 dd, 3-H 4.22 dd, 4-H 4.31 ddd, 5-H 4.89 ddd, 6ex-H 3.79

ddd, 6en-H 3.91 dd, Ph-CH-*exo* 5.85 s, Aryl-H 7.39 mc und 7.51 mc;  $J_{1,2} = 2.4$ ,  $J_{2,3} = 5.0$ ,  $J_{3,4} = 6.8$ ,  $J_{4,5} = 1.4$ ,  $J_{4,6ex} = 0.6$ ,  $J_{5,6ex} = 5.4$ ,  $J_{5,6en} = 1.1$ ,  $J_{6ex,6en} = -7.8$  Hz.

$C_{13}H_{14}O_5$  (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 **16a**: Gef. C 61.98 H 5.38

**17a**: Gef. C 61.96 H 5.39

*2-O-Acetyl-1,6-anhydro-*exo*-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-altropyranose (16b)*: 100 mg (0.40 mmol) **16a** werden nach der AAV 4 acetyliert. Ausb. 106 mg (94%), farbloser Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = -154.2^\circ$  ( $c = 1.7$  in Chloroform). -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1-H  $\delta = 5.57$  d, 2-H 4.95 dd, 3-H 4.62 dd, 4-H 4.23 dd, 5-H 4.87 mc, 6ex-, 6en-H 3.84 mc, Ph-CH-*endo* 6.13 s, OAc 2.14 s, Aryl-H 7.42 mc;  $J_{1,2} = 2.4$ ,  $J_{2,3} = 6.0$ ,  $J_{3,4} = 6.2$  Hz.

*2-O-Acetyl-1,6-anhydro-*endo*-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-altropyranose (17b)*: 100 mg (0.40 mmol) **17a** werden nach der AAV 4 acetyliert. Ausb. 113 mg (97%), farbloser Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = -90.3^\circ$  ( $c = 1.4$  in Chloroform). -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1-H  $\delta = 5.57$  d, 2-H 4.87 dd, 3-H 4.41 dd, 4-H 4.24 ddd, 5-H 4.93 mc, 6ex-, 6en-H 3.88 mc, Ph-CH-*exo* 5.90 s, OAc 2.10 s, Aryl-H 7.41 mc und 7.52 mc;  $J_{1,2} = 2.4$ ,  $J_{2,3} = 5.2$ ,  $J_{3,4} = 7.0$ ,  $J_{4,5} = 1.2$ ,  $J_{4,6ex} = 0.6$  Hz.

Auf Anfertigung von Verbrennungsanalysen der sirupösen Produkte **16b** und **17b** wurde verzichtet.

*1,6-Anhydro-*exo*-2,3-O-benzyliden- $\beta$ -D-gulopyranose (18a)*: 4.0 g (24.7 mmol) **15**<sup>22)</sup> werden nach der AAV 1 benzylideniert. Ausb. 4.8 g (78%), Schmp. 92–97°C,  $[\alpha]_D^{20} = 35.4^\circ$  ( $c = 1.14$  in Chloroform).

$C_{13}H_{14}O_5$  (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 Gef. C 62.36 H 5.46

*4-O-Acetyl-1,6-anhydro-*exo*-2,3-O-benzyliden- $\beta$ -D-gulopyranose (18b)*: 100 mg (0.40 mmol) **18a** werden nach der AAV 4 acetyliert. Ausb. 108 mg (92%), farbloser Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = 61.0^\circ$  ( $c = 2.9$  in Chloroform).

$C_{15}H_{16}O_6$  (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 Gef. C 61.70 H 5.39

*1,6-Anhydro-*exo*-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-ribo-hexopyranos-2-ulose (19)*: 1.9 g (7.59 mmol) **16a** werden nach der AAV 2 oxidiert. Ausb. 885 mg (47%), Schmp. 108–112°C,  $[\alpha]_D^{20} = -83.2^\circ$  ( $c = 1.0$  in Chloroform). - IR (KBr): 1750  $cm^{-1}$  (C=O). -  $^1H$ -NMR ( $(CD_3)_2CO$ ): 1-H  $\delta = 5.90$  s, 3-H 4.97 d, 4-H 4.93 ddd, 5-H 5.30 ddd, 6ex-H 4.05 ddd, 6en-H 4.32 dd, Ph-CH-*endo* 6.11 s, Aryl-H 7.68 mc;  $J_{3,4} = 6.8$ ,  $J_{4,5} = 0.9$ ,  $J_{4,6ex} = 0.4$ ,  $J_{5,6ex} = 5.2$ ,  $J_{5,6en} = 1.0$ ,  $J_{6ex,6en} = -8.0$  Hz.

*1,6-Anhydro-*endo*-3,4-O-benzyliden- $\beta$ -D-ribo-hexopyranos-2-ulose (20)*: 1.7 g (6.79 mmol) **17a** werden nach der AAV 2 oxidiert. Ausb. 742 mg (44%), Schmp. 129–133°C,  $[\alpha]_D^{20} = -102.6^\circ$  ( $c = 1.0$  in Chloroform). - IR (KBr): 1745  $cm^{-1}$  (C=O). -  $^1H$ -NMR ( $(CD_3)_2CO$ ): 1-H  $\delta = 5.41$  s, 3-H 5.23 d, 4-H 4.90 ddd, 5-H 5.25 ddd, 6ex-H 4.01 ddd, 6en-H 4.27 dd, Ph-CH-*exo* 6.07 s, Aryl-H 7.67 mc;  $J_{3,4} = 6.4$ ,  $J_{4,5} = 1.2$ ,  $J_{4,6ex} = 0.4$ ,  $J_{5,6ex} = 5.2$ ,  $J_{5,6en} = 1.0$ ,  $J_{6ex,6en} = -8.0$  Hz.

$C_{13}H_{12}O_5$  (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87 **19**: Gef. C 62.67 H 4.88

**20**: Gef. C 62.59 H 4.67

*1,6-Anhydro-*exo*-2,3-O-benzyliden- $\beta$ -D-ribo-hexopyranos-4-ulose (21)*: 4.0 g (16.0 mmol) **18a** werden nach der AAV 2 oxidiert. Kristalle werden direkt aus dem Sirup erhalten. Ausb. 3.0 g (76%), Schmp. 78–82°C,  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform). - IR (KBr): 1735  $cm^{-1}$  (C=O). -  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1-H  $\delta = 5.81$  d, 2-H 4.55 dd, 3-H 4.60 d, 5-H 4.73 dd, 6ex-, 6en-H 3.97 mc, Ph-CH-*endo* 6.11 s, Aryl-H 7.33–7.66 m und 8.13 mc;  $J_{1,2} = 0.8$ ,  $J_{2,3} = 6.7$ ,  $J_{5,6ex} = 4.6$ ,  $J_{5,6en} = 3.3$  Hz.

$C_{13}H_{12}O_5$  (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87 Gef. C 63.08 H 4.83

*1,5-Anhydro-exo-* (22) und *-endo-2,3-O-benzyliden-β-D-ribofuranose* (23)

a) 500 mg (2.01 mmol) **19** werden nach der AAV 3 photolysiert. Es entsteht ein 1:1-Gemisch aus **22** und **23**. Ausb. 80 mg (18%).

b) 500 mg (2.01 mmol) **20** werden nach der AAV 3 photolysiert. Man erhält 69 mg (16%) eines 1:1-Gemisches aus **22** und **23**.

c) 1.0 g (4.03 mmol) **21** wird nach der AAV 3 photolysiert. Der anfallende Rohsirup wird an Kieselgel mit Essigester/*n*-Hexan (7:3) getrennt. Zunächst werden 20 mg (2.2%) des rascher laufenden *exo*-**22**, dann 10 mg (1.1%) Mischfraktion gefolgt von 20 mg (2.2%) des langsamer laufenden *endo*-**23** eluiert. Gesamtausb. 50 mg (5.6%).

*exo*-**22**: Schmp. 150–158°C,  $[\alpha]_D^{20} = -54.9^\circ$  ( $c = 0.47$  in Chloroform) (Lit.<sup>24</sup>) Schmp. 140–170°C,  $[\alpha]_D^{23} = -51.5^\circ$  ( $c = 1.05$  in Chloroform)). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H δ = 5.43 s, 2- und 3-H 3.85 d, und 4.18 d, 4-H 4.23 d, 5<sub>ex</sub>-H 2.89 dd, 5<sub>en</sub>-H 2.59 d, Ph-CH-*endo* 6.33 s, Aryl-H 7.14 mc und 7.45 mc;  $J_{2,3} = 5.2$ ,  $J_{4,5ex} = 3.8$ ,  $J_{5ex,5en} = -7.1$  Hz.

*endo*-**23**: Schmp. 106–115°C,  $[\alpha]_D^{20} = -45.4^\circ$  ( $c = 0.71$  in Chloroform) (Lit.<sup>24</sup>) Schmp. 106–107°C,  $[\alpha]_D^{23} = -55.7^\circ$  ( $c = 0.7$  in Chloroform)). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H δ = 5.47 s, 2- und 3-H 3.67 d und 3.97 d, 4-H 4.24 d, 5<sub>ex</sub>-H 2.93 dd, 5<sub>en</sub>-H 2.56 d, Ph-CH-*exo* 5.48 s, Aryl-H 7.14 mc und 7.64 mc;  $J_{2,3} = 5.6$ ,  $J_{4,5ex} = 3.8$ ,  $J_{5ex,5en} = -7.2$  Hz.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 **22**: Gef. C 65.40 H 5.69

**23**: Gef. C 65.39 H 5.85

*1,5-Anhydro-β-D-ribofuranose* (**24a**): Eine Lösung aus 45 mg (0.20 mmol) des 1:1-Gemisches aus *exo*-**22** und *endo*-**23** in 10 ml Methanol wird mit 10 mg Palladium-Mohr unter leichtem Wasserstoff-Überdruck hydriert. Nach Filtrieren und Einengen wird aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 20 mg (76%), Schmp. 104–108°C,  $[\alpha]_D^{20} = -77.6^\circ$  ( $c = 0.5$  in Methanol) (Lit.<sup>8</sup>) Schmp. 99–101°C,  $[\alpha]_D^{20} = -74.4^\circ$  ( $c = 1.0$  in Wasser); Lit.<sup>23</sup>) Schmp. 109–110°C,  $[\alpha]_D^{20} = -78.8^\circ$  ( $c = 0.83$  in Wasser)). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD): C-1 δ = 103.27, C-2 und -3 72.73 und 74.99, C-4 82.01, C-5 65.54.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (132.1) Ber. C 45.46 H 6.10 Gef. C 45.02 H 6.14

*2,3-Di-O-acetyl-1,5-anhydro-β-D-ribofuranose* (**24b**): 20 mg (0.15 mmol) **24a** werden nach der AAV 4 acetyliert. Ausb. 26 mg (80%), Schmp. 67–70°C,  $[\alpha]_D^{20} = -99.6^\circ$  ( $c = 0.99$  in Chloroform) (Lit.<sup>8</sup>) Schmp. 68–70°C,  $[\alpha]_D^{20} = -107.2^\circ$  ( $c = 1.0$  in Chloroform)).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (216.2) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 50.20 H 5.68

*2,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-1-O-(triphenylmethyl)-β-D-psicofuranose* (**27**): 1.4 g (2.96 mmol) **26**<sup>30</sup> werden nach der AAV 3 photolysiert. Das Rohgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Ether/Petrolether 2:3, plus 3% Triethylamin) gereinigt. Rohausb. 430 mg (34%). Derbe, gelbliche Kristalle werden aus Ether/*n*-Hexan erhalten. Ausb. 200 mg (15%), Schmp. 108–110°C,  $[\alpha]_D^{20} = -98.6^\circ$  ( $c = 0.55$  in Chloroform). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1a- und 1b-H δ = 3.91 d und 3.87 d, 3-H 4.34 d, 4-H 3.83 d, 5-H 4.16 d, 6<sub>ex</sub>-H 3.12 dd, 6<sub>en</sub>-H 2.77 d, Me<sub>2</sub>C 1.12 s und 1.40 s, Aryl-H 6.98–7.18 m und 7.71 mc;  $J_{1a,1b} (A, B) = -10.2$ ,  $J_{3,4} = 5.4$ ,  $J_{5,6ex} = 3.8$ ,  $J_{6ex,6en} = -7.0$  Hz.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (444.5) Ber. C 75.66 H 6.35 Gef. C 75.68 H 6.38

*1,3-Di-O-acetyl-2,7-anhydro-exo-* (**30a**) und *-endo-4,5-O-benzyliden-β-D-altro-heptulopyranose* (**31a**): 10.0 g (36.2 mmol) **29**<sup>31</sup> werden nach der AAV 1 benzylideniert (3 d). Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergibt sich ein *exo*-**30a**:*endo*-**31a**-Verhältnis von ca. 2:1. Zur Charakterisierung wird ein Teil des Gemisches schichtchromatographisch (Toluol/Aceton 1:1) in das rascher laufende *exo*-Isomere **30a** und das langsamer laufende *endo*-Isomere **31a** getrennt.

**exo-30a:** Schmp. 122–125 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -110.1^\circ$  ( $c = 0.55$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 4.06$  d und 4.79 d, 3-H 5.70 d, 4-H 4.42 dd, 5-H 3.56 dd, 6-H 4.31 ddd, 7<sub>ex</sub>-H 3.24 dd, 7<sub>en</sub>-H 3.06 dd, Ph-CH-endo 6.25 s, OAc 1.69 s, 1.78 s, Aryl-H 7.16 mc und 7.40 mc;  $J_{1a,1b} = -12.0$ ,  $J_{3,4} = 6.0$ ,  $J_{4,5} = 6.0$ ,  $J_{5,6} = 1.4$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 5.0$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 0.8$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.

**endo-31a:** Schmp. 79–83 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -180.0^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 4.08$  d und 4.71 d, 3-H 5.58 d, 4-H 4.24 dd, 5-H 3.50 dd, 6-H 4.40 ddd, 7<sub>ex</sub>-H 3.35 dd, 7<sub>en</sub>-H 3.21 dd, Ph-CH-exo 5.81 s, OAc 1.64 s, 1.69 s, Aryl-H 7.16 mc und 7.73 mc;  $J_{1a,1b} = -12.0$ ,  $J_{3,4} = 5.4$ ,  $J_{4,5} = 6.7$ ,  $J_{5,6} = 1.3$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 5.0$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 0.8$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$  (364.4) Ber. C 59.34 H 5.53 **30a:** Gef. C 59.75 H 5.51

**31a:** Gef. C 59.44 H 5.51

**2,7-Anhydro-exo- (30b) und -endo-4,5-O-benzyliden-β-D-althro-heptulopyranose (31b):** Eine Lösung aus 9.0 g (24.7 mmol) des Gemisches aus **30a** und **31a** in 250 ml absol. Methanol wird mit einer katalytischen Menge Natriummethylat über Nacht belassen. Nach Neutralisation mit Ionenaustauscher Dowex 50 WX 8  $\text{H}^+$  wird zu 6.4 g (92%) des sirupösen Gemisches aus **30b** und **31b** eingengt. Ein Teil wird schichtchromatographisch (Toluol/Aceton 4:1) getrennt und anschließend jeweils aus Ethanol kristallisiert.

**exo-30b:** Schmp. 149–153 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -72.2^\circ$  ( $c = 0.3$  in Chloroform).

**endo-31b:** Schmp. 104–109 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -230.0^\circ$  ( $c = 0.25$  in Chloroform).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 **30b:** Gef. C 59.92 H 5.69

**31b:** Gef. C 59.86 H 5.76

**3-O-Acetyl-2,7-anhydro-exo- (30d) und -endo-4,5-O-benzyliden-1-O-(triphenylmethyl)-β-D-althro-heptulopyranose (31d):** Eine Lösung aus 6.0 g (21.4 mmol) des getrockneten Gemisches aus **30b** und **31b** in 50 ml absol. Pyridin wird mit 6.6 g (23.6 mmol) Triphenylmethylchlorid (Tritylchlorid) 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abziehen des Pyridins wird dreimal mit Toluol kodestilliert und der Rückstand an Kieselgel zunächst mit Toluol/Aceton (15:1) von Triphenylmethanol befreit. Anschließend wird mit Toluol/Aceton (6:1) das Gemisch aus **2,7-Anhydro-exo- (30c)** und **-endo-4,5-O-benzyliden-1-O-(triphenylmethyl)-β-D-althro-heptulopyranose (31c)** eluiert. Ausb. 8.5 g (76%). 500 mg (0.96 mmol) des Gemisches aus **30c** und **31c** wird nach der AAV 4 acetyliert. Ausb. 400 mg (74%). Die Trennung der Diastereomeren erfolgt schichtchromatographisch (Toluol/Aceton 9:1).

**exo-30d:** 266 mg (49%), Schmp. 146–150 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -38.0^\circ$  ( $c = 0.45$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 3.16$  d und 3.27 d, 3-H 5.52 d, 4-H 4.54 dd, 5-H 4.24 dd, 6-H 4.98 ddd, 7<sub>ex</sub>-H 3.89 dd, 7<sub>en</sub>-H 3.84 dd, Ph-CH-endo 6.33 s, OAc 1.81 s, Aryl-H 7.18–7.54 m;  $J_{1a,1b} = -9.8$ ,  $J_{3,4} = 5.8$ ,  $J_{4,5} = 6.2$ ,  $J_{5,6} = 1.3$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 4.8$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 1.0$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.

**endo-31d:** 134 mg (24%), Schmp. 164–167 °C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -87.7^\circ$  ( $c = 1.77$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 3.11$  d und 3.26 d, 3-H 5.56 d, 4-H 4.36 dd, 5-H 4.28 dd, 6-H 5.04 ddd, 7<sub>ex</sub>-H 3.94 dd, 7<sub>en</sub>-H 3.89 dd, Ph-CH-exo 5.99 s, OAc 1.78 s, Aryl-H 7.19–7.75 m;  $J_{1a,1b} = -9.8$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{4,5} = 6.6$ ,  $J_{5,6} = 1.4$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 4.8$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 1.5$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.

$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_7$  (564.6) Ber. C 74.45 H 5.71 **30d:** Gef. C 74.23 H 5.80

**31d:** Gef. C 74.17 H 5.72

**2,7-Anhydro-exo-4,5-O-benzyliden-1-O-(triphenylmethyl)-β-D-ribo-heptulopyranos-3-ulose (33):** 8.0 g (15.3 mmol) Gemisch aus **30c** und **31c** werden nach der AAV 2 oxidiert. Das *endo-*

Isomere **31c** wird sehr rasch überoxidiert und gibt Anlaß zur Bildung eines unpolaren Stoffes (Startfleck im DC in Ether/Petrolether 2:1), der nicht weiter untersucht wurde, während das *exo*-Isomere **30c** einen normalen Oxidationsverlauf zeigt. Nach Ende der Aufarbeitung wird das Produkt durch Digerieren mit Ether abgetrennt und aus Aceton/Petrolether kristallisiert. Ausb. 2.5 g (31%), Schmp. 91–97°C,  $[\alpha]_D^{20} = -48.6^\circ$  ( $c = 1.08$  in Chloroform). – IR (KBr): 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 3.50$  d und 3.58 d, 4-H 4.92 d, 5-H 4.61 dd, 6-H 5.10 ddd, 7ex-H 4.15 dd, 7en-H 4.08 dd, Ph-CH-endo 6.01 s, Aryl-H 7.21–7.54 m. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 3.87$  d und 3.91 d, 4-H 4.34 d, 5-H 3.75 dd, 6-H 4.37 ddd, 7ex-H 3.43 dd, 7en-H 3.08 d, Ph-CH-endo 6.04 s, Aryl-H 6.96–7.72 m;  $J_{1a,1b} = -11.0$ ,  $J_{4,5} = 6.4$ ,  $J_{5,6} = 1.2$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 5.2$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 1.0$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_6$  (520.6) Ber. C 76.14 H 5.42 Gef. C 75.87 H 5.42

2,6-Anhydro-*exo*-3,4-*O*-benzyliden-1-*O*-(triphenylmethyl)- $\beta$ -D-psicofuranose (**32**): 900 mg (1.73 mmol) **33** werden nach der AAV 3 photolysiert. Dabei entstehen zwei Produkte, die säulenchromatographisch (Ether/Petrolether 2:3) getrennt werden. Das schneller laufende Produkt zersetzte sich sogleich, das andere Produkt fiel kristallisiert an. Ausb. 100 mg (12%), Schmp. 140–143°C,  $[\alpha]_D^{20} = -47.7^\circ$  ( $c = 0.4$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1a- und 1b-H  $\delta = 3.94$  d und 4.00 d, 3-H 4.61 d, 4-H 4.00 d, 5-H 4.24 d, 6ex-H 3.06 dd, 6en-H 2.77 d, Ph-CH-endo 6.23 s, Aryl-H 6.95–7.75 m;  $J_{1a,1b} = -10.0$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{5,6\text{ex}} = 3.8$ ,  $J_{6\text{ex},6\text{en}} = -7.3$  Hz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_5$  (492.6) Ber. C 78.03 H 5.73 Gef. C 77.81 H 5.72

2,7-Anhydro-1-desoxy-4,5-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-ribo-heptulopyranos-3-ulose (**35**): 2.0 g (9.25 mmol) **34**<sup>31)</sup> werden nach der AAV 2 oxidiert. Durch Sublimation bei 65°C/0.1 Torr erhält man 1.1 g (56%). Schmp. 142–147°C,  $[\alpha]_D^{20} = -173.6^\circ$  ( $c = 0.55$  in Chloroform). – IR (KBr): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.45$  s, 4-H 4.64 dd, 5-H 4.56 dd, 6-H 4.89 dddd, 7ex-H 4.02 dd, 7en-H 3.95 dd,  $\text{Me}_2\text{C}$  1.42 s und 1.56 s;  $J_{4,5} = 6.2$ ,  $J_{4,6} = 0.6$ ,  $J_{5,6} = 1.6$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 4.8$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 1.0$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -7.8$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 55.90 H 6.78

2,6-Anhydro-1-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-psicofuranose (**36**): 1.0 g (4.67 mmol) **35** wird nach der AAV 3 photolysiert. Rohausb. 600 mg (69%). Nach Sublimation bei Raumtemp./0.1 Torr Ausb. 200 mg (23%), Schmp. 108–111°C,  $[\alpha]_D^{20} = -78.9^\circ$  ( $c = 1.0$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.71$  s, 3- und 4-H 3.82 d und 3.90 d, 5-H 4.14 d, 6ex-H 3.11 dd, 6en-H 2.72 d,  $\text{Me}_2\text{C}$  1.17 s und 1.51 s;  $J_{3,4}$  (A, B) = 5.4,  $J_{5,6\text{ex}} = 3.8$ ,  $J_{6\text{ex},6\text{en}} = -7.1$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.00 H 7.54

2,7-Anhydro-*exo*- (**38**) und -endo-4,5-*O*-benzyliden-1-desoxy- $\beta$ -D-ribo-heptulopyranos-3-ulose (**39**): 4.0 g (22.7 mmol) **37**<sup>31)</sup> werden nach der AAV 1 benzylidieniert. Ausb. 4.3 g (72%). Im Dünnschichtchromatogramm (Toluol/Aceton 1:1) zeigen sich zwei übereinanderliegende Flecke, die den beiden *exo*- und *endo*-Isomeren der 2,7-Anhydro-4,5-*O*-benzyliden-1-desoxy- $\beta$ -D-*altro*-heptulopyranose (**40**) zukommen.

4.3 g (16.3 mmol) des Diastereomergemisches **40** werden nach der AAV 2 oxidiert. Rohausb. 4.1 g (96%). 1.0 g des Rohgemisches wird säulenchromatographisch (Toluol/Aceton 1:1) gereinigt und die Mischfraktion rechromatographiert.

*exo*-**38**: 300 mg (29%), Schmp. 72–75°C,  $[\alpha]_D^{20} = -95.5^\circ$  ( $c = 0.44$  in Chloroform). – IR (KBr): 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.61$  s, 4-H 4.91 dd, 5-H 4.56 dd, 6-H 4.96 dddd, 7ex-H 4.00 dd, 7en-H 3.94 dd, Ph-CH-endo 6.03 s, Aryl-H 7.45 m. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.48$  s, 4-H 5.10 dd, 5-H 4.75 dd, 6-H 5.01 dddd, 7ex-H 3.96 dd, 7en-H 4.12 dd, Ph-CH-endo 5.90 s, Aryl-H 7.47 m;  $J_{4,5} = 6.2$ ,  $J_{4,6} = 0.7$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 4.8$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 1.0$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.



*endo-39*: 265 mg (25%), Schmp. 158–161 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -166.4^\circ$  ( $c = 0.5$  in Chloroform). – IR (KBr): 1745  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.56$  s, 4-H 4.70 dd, 5-H 4.57 dd, 6-H 4.98 dddd, 7 $\text{ex}$ -H 4.01 dd, 7 $\text{en}$ -H 3.96 dd, Ph – *CH-exo* 5.91 s, Aryl-H 7.41 mc. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.43$  s, 4-, 5-H 4.82 mc, 6-H 5.08 mc, 7 $\text{ex}$ -H 4.01 dd, 7 $\text{en}$ -H 4.18 dd, Ph – *CH-exo* 5.92 s, Aryl-H 7.44 mc;  $J_{4,5} = 6.8$ ,  $J_{4,6} = 0.8$ ,  $J_{5,6} = 1.5$ ,  $J_{6,7\text{ex}} = 4.8$ ,  $J_{6,7\text{en}} = 1.2$ ,  $J_{7\text{ex},7\text{en}} = -8.0$  Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 **38**: Gef. C 64.11 H 5.43

**39**: Gef. C 64.12 H 5.36

*2,6-Anhydro-exo-3,4-O-benzyliden-1-desoxy- $\beta$ -D-psicofuranose (41)*: 200 mg (0.76 mmol) **38** werden nach der AAV 3 photolysiert. Umkristallisation aus Chloroform/Ether/Petrolether gibt 40 mg (23%), Schmp. 120–124 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -98.0^\circ$  ( $c = 0.3$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.72$  s, 3- und 4-H 4.35 d und 4.57 d, 5-H 4.82 d, 6 $\text{ex}$ -H 3.55 dd, 6 $\text{en}$ -H 3.46 d, Ph – *CH-endo* 6.14 s, Aryl-H 7.22 mc und 7.49 mc;  $J_{3,4}$  (A, B) = 5.0,  $J_{5,6\text{ex}} = 3.7$ ,  $J_{6\text{ex},6\text{en}} = -7.2$  Hz.

*2,6-Anhydro-endo-3,4-O-benzyliden-1-desoxy- $\beta$ -D-psicofuranose (42)*: 200 mg (0.76 mmol) **39** werden nach der AAV 3 photolysiert. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohgemisches läßt sich ein Verhältnis von *exo-41:endo-42* = 5:1 ermitteln. Durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform/Ether/Petrolether erhält man *endo-42* rein. Ausb. 33 mg (19%), Schmp. 159–165 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -150.0^\circ$  ( $c = 0.3$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$ -1  $\delta = 1.67$  s, 3- und 4-H 4.22 d und 4.46 d, 5-H 4.77 d, 6 $\text{ex}$ -H 3.60 dd, 6 $\text{en}$ -H 3.40 d, Ph – *CH-exo* 5.72 s, Aryl-H 7.22 mc und 7.49 mc;  $J_{3,4}$  (A, B) = 5.6,  $J_{5,6\text{ex}} = 3.8$ ,  $J_{6\text{ex},6\text{en}} = -7.2$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (234.2) Ber. C 66.66 H 6.02 **41**: Gef. C 66.90 H 6.09

**42**: Gef. C 66.43 H 6.07

- 1) P. J. Wagner, Acc. Chem. Res. **4**, 168 (1971).
- 2) D. R. Morton und N. J. Turro, Adv. Photochem. **9**, 197 (1974).
- 3) P. M. Collins, J. Chem. Soc. (C) **1971**, 1960.
- 4) P. M. Collins und P. Gupta, J. Chem. Soc. (C) **1971**, 1965.
- 5) P. M. Collins, R. Iyer und A. S. Travis, J. Chem. Res. (S) **1978**, 446; (M) **1978**, 5344.
- 6) R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2241 (1941).
- 7) D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydr. Res. **5**, 149 (1967).
- 8) P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. **106**, 3565 (1973).
- 9) J. S. Brimacombe und F. Hunedy, J. Chem. Soc. (C) **1968**, 2701.
- 10) D. Horton und J. S. Jewell, Carbohydr. Res. **2**, 251 (1966).
- 11) H.-R. Neste, Dissertation, Univ. Hamburg 1977.
- 12) A. N. De Belder, Adv. Carbohydr. Chem. **20**, 219 (1965).
- 13) P. M. Collins und N. N. Oparaache, Carbohydr. Res. **33**, 35 (1974).
- 14) B. T. Lawton, W. A. Szarek und J. K. N. Jones, Carbohydr. Res. **10**, 456 (1969).
- 15) N. Baggett, K. W. Buck, A. B. Foster und J. M. Webber, J. Chem. Soc. **1965**, 3401.
- 16) N. Baggett, J. M. Duxbury, A. B. Foster und J. M. Webber, J. Chem. Soc. (C) **1966**, 208.
- 17) S. Hanessian und N. R. Plessas, J. Org. Chem. **34**, 1053 (1969).
- 18) J. Thiem und J. Elvers, Carbohydr. Res. **60**, 63 (1978).
- 19) H. G. Kuivila, Synthesis **1970**, 499.
- 20) F. H. Newth und L. F. Wiggins, J. Chem. Soc. **1950**, 1734.
- 21) K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **106**, 611 (1973).
- 22) M. Prystaš, H. Gustafsson und F. Šorm, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 1487 (1971).

Chem. Ber. **114** (1981)

- 23) E. Vis und H. G. Fletcher jr., J. Am. Chem. Soc. **79**, 1182 (1957).  
24) T. B. Grindley und W. A. Szarek, Carbohydr. Res. **25**, 187 (1972).  
25) Die in Lit.<sup>24)</sup>, Tab. 1, genannten optischen Drehungen sowie Schmelzpunkte der „syn“- (entspricht *exo-22*) und „anti“-Verbindungen (entspricht *endo-23*) sind gegenüber dem Exp. Teil in Lit.<sup>24)</sup> vertauscht aufgeführt.  
26) D. Elad und R. D. Youssefyeh, Tetrahedron Lett. **1963**, 2189.  
27) K. Matsuura, S. Maeda, Y. Araki und Y. Ishido, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 292 (1971).  
28) N. K. Richtmeyer, Meth. Carbohydr. Chem. **1**, 167 (1963).  
29) W. T. Haskins, R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2198 (1952).  
30) K. Heyns, W.-D. Soldat und P. Köll, Chem. Ber. **106**, 1668 (1973).  
31) P. Köll und Th. Schultek, Chem. Ber. **110**, 1994 (1977).  
32) P. Köll, S. Deyhim und K. Heyns, Chem. Ber. **111**, 2909 (1978).

[144/80]