

Chirale Induktion bei photochemischen Reaktionen, IX¹⁾

Isoselektivität bei der asymmetrischen Paterno-Büchi-Reaktion unter Verwendung von Kohlenhydraten als chirale Auxiliare

Ralf Pelzer, Peter Jütten und Hans-Dieter Scharf *

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. Juli 1988 (veränderte Fassung am 19. Dezember 1988)

Keywords: Chiral induction / Isoselectivity / Paterno-Büchi reaction

Die bei der asymmetrischen Paterno-Büchi-Reaktion zwischen den chiralen Phenylglyoxylaten **1a–g** und Furan (**2**) erreichbaren Diastereomerenüberschüsse zeigen eine starke Abhängigkeit sowohl von der Temperatur als auch von der Struktur der als chirale Auxiliare verwendeten Kohlenhydrate. Es konnten in diesem Zusammenhang Isoselektivitätsbeziehungen beobachtet werden. Die durchgeführten temperaturabhängigen Messungen erlauben Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus.

Chiral Induction in Photochemical Reactions, IX¹⁾. – Isoselectivity in the Asymmetric Paterno-Büchi Reaction Using Carbohydrates as Chiral Auxiliaries

The diastereomeric excess obtained in the asymmetric photochemical oxetane formation from the phenylglyoxylates **1a–g** and furan (**2**) depends considerably on both the reaction temperature and the structure of the carbohydrate auxiliary. We observed an isoselectivity relationship in the investigated Paterno-Büchi reaction. Conclusions concerning the reaction mechanism may be drawn from the temperature dependence of the reaction.

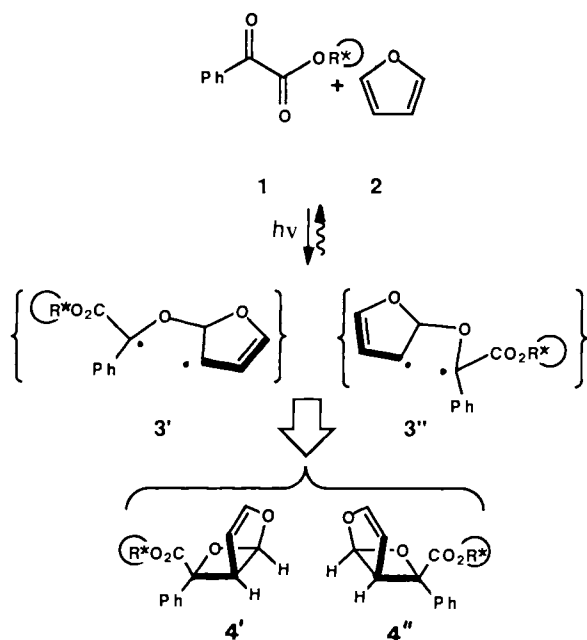
Monosaccharide als chirale Auxiliare zur diastereoselektiven Reaktionssteuerung gewinnen zunehmend an Interesse^{2–7)}, da sie aus dem „chiral pool“ leicht zugänglich sind. So konnten mit ihrer Hilfe bei Grundzustandsreaktionen teilweise sehr hohe Diastereomerenüberschüsse beobachtet werden^{2,4–7)}. Allerdings laufen in diesen Fällen alle Reaktionen in Gegenwart von komplexierenden Metall-Ionen ab²⁾. Es war deshalb von Interesse, die chirale Steuer-

funktion von Monosacchariden an sich, ohne Metall-Ionen, bei der von uns studierten asymmetrischen Paterno-Büchi-Reaktion zu untersuchen, bei der wir bereits mit anderen Auxiliaren hohe de-Werte erzielen konnten^{8–14)}. Als Olefin-komponente wählten wir bei allen Bestrahlungen Furan (**2**), das auch als Lösungsmittel diente, während die Carbonyl-komponente in Form der Phenylglyoxylsäureester **1a–g** der angegebenen Monosaccharide variiert wurde.

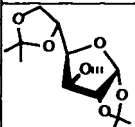
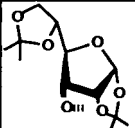
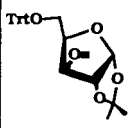

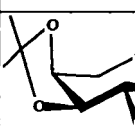
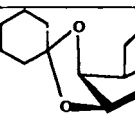
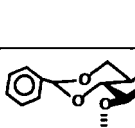
Insbesondere ist die Abhängigkeit der beobachteten de-Werte der Reaktion (Schema 1, Tab. 1) von der Temperatur und vom Substituentenmuster des Kohlenhydratauxiliars auffällig (Abb. 1, Tab. 1). Hierdurch ergeben sich Einblicke in den Mechanismus der Seitendifferenzierung dieser Reaktionen. In Abhängigkeit von den gewählten Auxiliaren sind die in Tab. 1 aufgeführten diastereomeren Überschüsse bei den Oxetanen **4** zu erreichen.

Interessanterweise zeigt das Oxetan **4f** nur geringe Diastereomerenüberschüsse, obwohl bei Alkylierungen⁵⁾ durch das gleiche Auxiliar, allerdings von Metall-Ionen unterstützt, vergleichsweise hohe de-Werte erzielt werden. Auffällig ist weiterhin, daß mit Ausnahme von **1g** alle Auxiliare in den Verbindungen **1a, b, d, e** bei Raumtemperatur zu annähernd gleichen Diastereomerenüberschüssen bei den Oxetanen **4** führen. Dieser Umstand veranlaßte uns, die Diastereoselektivitäten bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen (Abb. 1). Da man bei der untersuchten Paterno-Büchi-Reaktion – im Gegensatz zu vielen Grundzustandsreaktionen – keine konkurrierenden Nebenreaktionen beobachtet, können die Reaktionstemperaturen in einem breiten Bereich gewählt werden, der nur durch den Schmelz- und Siedepunkt des Lösungsmittels und Reaktionspartners Furan (**2**) begrenzt wird.

Schema 1



Tab. 1. Chirale Auxiliare OR* für die Darstellung der Photoprodukte 4a–g mit chemischen Ausbeuten und den aus ¹³C-NMR-Spektren sowie durch HPLC bestimmten de-Werten

Verwendete chirale Auxiliare: OR*		chem. Ausb.	de-Werte
a	 1,2 : 5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose	79	48
b	 1,2 : 5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-allofuranose	74	44
c	 1,2-O-Isopropylidene-5-O-triphenylmethyl-α-D-xylofuranose	85	4
d	 Methyl-3,4-O-isopropyliden-β-L-arabinopyranosid	80	42
e	 Benzyl-3,4-O-isopropyliden-β-L-arabinopyranosid	78	43
f	 1,2 : 3,4-Di-O-cyclohexyliden-α-D-galactopyranose	84	6
g	 1,5-Anhydro-4,6-O-benzylidene-2-desoxy-D-arabinoheptitol	80	80

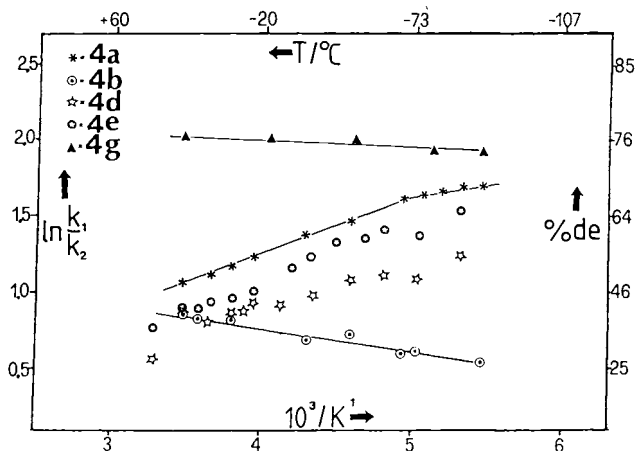


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Diastereoseitendifferenzierung der Paterno-Büchi-Reaktion vom chiralen Auxiliar

Es zeigte sich – erstmalig in diesem Zusammenhang –, daß diastereoselektive Reaktionen in Abhängigkeit vom jeweiligen Auxiliar Isoselektivitätsbeziehungen zeigen, wie sie

Giese¹⁵⁾ bei einfachen Radikalreaktionen nachgewiesen hat. Auffällig ist auch der präzise Verlauf der Kurven für die furanosiden Auxiliare in den Verbindungen 1a und 1b, während die Auxiliare in den Verbindungen 1e und 1d eine komplexere Abhängigkeit zeigen. Durch diese und andere Erkenntnisse¹⁶⁾ ist es wahrscheinlich, daß die Eigenschaften der 1,4-diradikalischen Zwischenstufen und deren Konformation die beobachtbare Diastereoselektivität wesentlich bestimmen. Aufgrund dieser Erkenntnisse sind zwei Effekte des Auxiliars im untersuchten System erkennbar.

1. Die Bildung diastereomerer 1,4-Diradikale durch Reaktionen des ³(nπ)*-angeregten Carbonylchromophors mit dem Furan, wobei der seitendifferenzierende Einfluß des Auxiliars wirksam wird. Da das in einem hochenergetischen

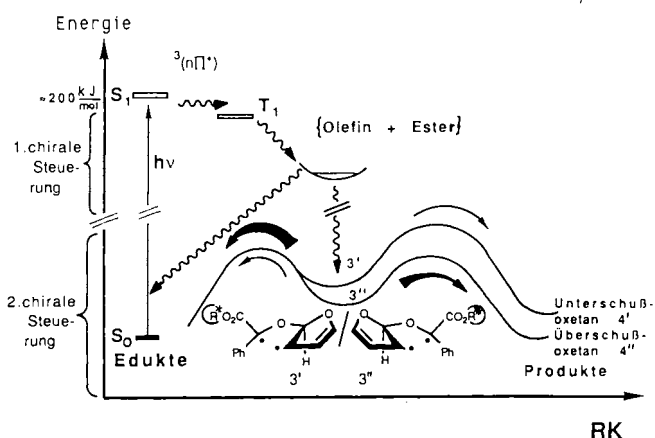


Abb. 2. Diabatische Reaktionskoordinaten (schematisch) der Paterno-Büchi-Reaktion; Edukte: chirale Glyoxylate 1 und Furan (2)

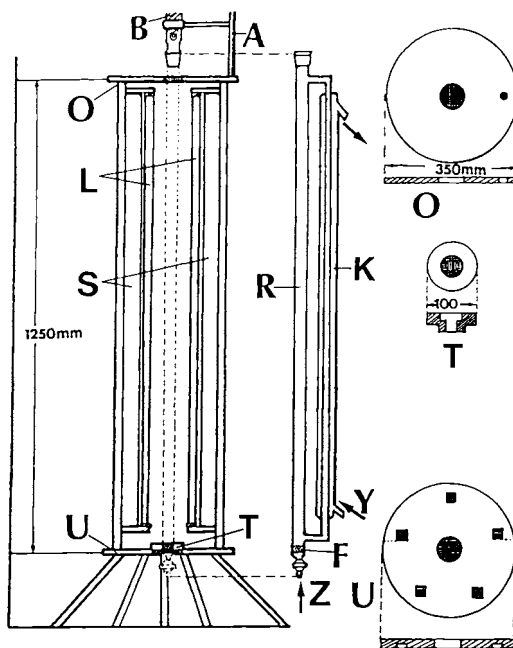


Abb. 3. Photoreaktor zur Bestrahlung größerer Eduktmengen (bis zu 100 g)

A: Stativ, B: Rückflußkühler, F: Glasfilterplatte, K: Reaktor-kühler, L: Leuchtstoffröhren Philips TL10, O: Deckplatte, R: Reaktionsraum, S: Starter, T: PVC-Trägerstück, U: Unterplatte, Y: Kühlwasserzufuhr, Z: Inertgaszufuhr.

Bereich der diabatischen Reaktionskoordinate stattfindet, bringt diese erste Stufe nur eine geringe Diastereoselektivität.

2. Der sich anschließende kinetische Selektionsprozess (Abb. 2), nach dem das energetisch begünstigte 1,4-Diradikal 3'' bevorzugt zum Überschuboxetan 4'' reagiert, während das dem Unterschuboxetan 4' entsprechende diastereomere 1,4-Diradikal 3' leichter in die Ausgangskomponenten zerfällt, wobei durch ein neues Lichtquant der Cyclus erneut in Gang gesetzt wird, bis alle Edukte in Produkte übergeführt sind, die selbst unter den gewählten Bedingungen kein Licht mehr absorbieren und somit unverändert bleiben. Hierbei dient das Auxiliar dazu, die Größenordnungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller sich bildenden und zerfallenden Reaktionsprodukte in der oben beschriebenen Weise so zu beeinflussen, daß im günstigsten Fall nur ein diastereomeres Reaktionsprodukt isoliert werden kann. Dieser Schritt, der offenbar durch die Eyring-Diagramme dargestellt wird, bringt nach unseren Erfahrungen hohe Diastereoselektivitäten.

Zur Bestrahlung größerer Eduktmengen (bis zu 100 g) wurde von uns der in Abb. 3 skizzierte Photoreaktor entwickelt, der nach dem Prinzip einer Mammutpumpe arbeitet.

Für die großzügigen Sachspenden zur Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Bayer AG, der Degussa AG, der Nederlandse Philipsbedrijven BV und der Philips-Lampenfabrik in Aachen.

Experimenteller Teil

Präparative HPLC: Abimed-Gilson, Pumpen 303, 302, Modul 803, UV-Detektor Spektrochrom M, Säule 7 μ Si60 (2.2 \times 26 cm). — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Varian VXR 300 bei 300 MHz bzw. 75 MHz. — Optische Drehungen: Perkin-Elmer 241 in 1-dm-Küvetten bei 589 nm (Na-D-Linie). — IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR 1750. — Schmelzpunkte: Büchi 510 K.

Die Phenylglyoxylsäureester 1a–g wurden nach folgender Vorschrift von Neises und Steglich¹⁷⁾ dargestellt: Zu 11 mmol Carbonensäure in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden unter Rühren 100 mg DMAP und 10 mmol des Kohlenhydrats (Tab. 1) gegeben. Bei 0°C tropft man 12 mmol DCC in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ zu und rührt 5 min bei 0°C und ca. 12 h bei Raumtemp., filtriert das ausgefallene Harnstoffderivat ab, dampft im Vakuum ein und filtriert über eine kurze Kieselgelsäule (Essigester/Cyclohexan, 5:1).

(1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranose-3-O-yl)-phenylglyoxylat (1a): 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranose wurde nach Schmidt¹⁸⁾ dargestellt und wie oben beschrieben verestert; Ausb. 2.9 g (74%), $[\alpha]_D^{25} = -29.4$ ($c = 17.1$ in CHCl₃). — IR (CDCl₃): $\nu = 1750$ cm⁻¹ (C=O, Ester), 1690 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.33, 1.35, 1.47, 1.55$ (4 s, 12H, CH₃, Isopropyliden), 4.01 (dd, 1H, 6a-H), 4.09 (dd, 1H, 6b-H), 4.18 (ddd, 1H, 5-H), 4.28 (dd, 1H, 4-H), 4.67 (d, 1H, 2-H), 5.67 (d, 1H, 3-H), 5.94 (d, 1H, 1-H), 7.47–7.53 (m, 2H, H_m, Ph), 7.63–7.70 (m, 1H, H_p, Ph), 8.03 (m, 2H, H_o, Ph); $J_{1,2} = 3.7, J_{2,3} = 0.0; J_{3,4} = 3.0, J_{4,5} = 8.5, J_{5,6a} = 4.5, J_{5,6b} = 5.9, J_{6a,6b} = 8.7$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.23, 26.21, 26.73, 26.94$ (CH₃, Isopropyliden), 67.56 (C-6), 72.34, 77.22, 80.17, 83.25 (C-2, -3, -4, -5), 105.37 (C-1), 109.52, 112.51 (C_q, Acetal), 128.94, 130.11 (C_o, C_m, Ph), 132.26 (C_q, Ph), 135.18 (C_p, Ph), 162.49 (CO₂), 185.64 (Ph-C=O).

C₂₀H₂₄O₈ (392.4) Ber. C 61.22 H 6.16
Gef. C 61.33 H 6.21

(1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose-3-O-yl)-phenylglyoxylat (1b): Ausb. 2.6 g (66%), $[\alpha]_D^{25} = +56.3$ ($c = 20$ in CHCl₃). — IR (CDCl₃): $\nu = 1750$ cm⁻¹ (C=O, Ester), 1690 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.36, 1.39, 1.40, 1.53$ (4 s, 12H, CH₃, Isopropyliden), 3.92 (dd, 1H, 6a-H), 4.08 (dd, 1H, 6b-H), 4.25 (dd, 1H, 4-H), 4.34 (ddd, 1H, 5-H), 5.03 (dd, 1H, 2-H), 5.11 (dd, 1H, 3-H), 5.93 (d, 1H, 1-H), 7.48–7.55 (m, 2H, H_m, Ph), 7.64–7.71 (m, 1H, H_p, Ph), 8.09–8.14 (m, 2H, H_o, Ph); $J_{1,2} = 3.8, J_{2,3} = 5.3, J_{3,4} = 8.1, J_{4,5} = 4.7, J_{5,6a} = 5.4, J_{5,6b} = 6.7, J_{6a,6b} = 8.8$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 24.99, 26.26, 26.60, 26.90$, (CH₃, Isopropyliden), 65.80 (C-6), 74.11, 75.09, 77.47, 77.94 (C-2, -3, -4, -5), 104.47 (C-1), 110.09, 113.42, (Me₂C), 128.82, 130.30 (C_o, C_m, Ph), 132.31 (C_q, Ph), 135.10 (C_p, Ph), 162.84 (CO₂), 185.60 (Ph-C=O).

C₂₀H₂₄O₈ (392.4) Ber. C 61.22 H 6.16
Gef. C 61.10 H 6.29

(1,2-O-Isopropyliden-5-O-(triphenylmethyl)- α -D-xylofuranose-3-O-yl)-phenylglyoxylat (1c): 1,2-O-Isopropyliden-5-O-triphenylmethyl- α -D-xylofuranose^{19,20)} wird über eine Kieselgelsäule mit Essigester/Cyclohexan (9:1) gereinigt und wie oben beschrieben verestert; Ausb. 4.06 g (72%), $[\alpha]_D^{25} = -43.8$ ($c = 3.78$ in CHCl₃), Schmp. 57–61°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (s, 3H, CH₃, Isopropyliden), 1.53 (s, 3H, CH₃, Isopropyliden), 3.24 (dd, 1H, 5a-H), 3.55 (dd, 1H, 5b-H), 4.47 (ddd, 1H, 4-H), 4.62 (d, 1H, 2-H), 5.65 (d, 1H, 3-H), 5.91 (d, 1H, 1-H), 7.16–7.92 (m, 20H, Aryl-H); $J_{1,2} = 3.8, J_{2,3} = 0, J_{3,4} = 3.1, J_{4,5a} = 7.8, J_{4,5b} = 5.7, J_{5a,5b} = 9.6$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.19, 26.66$ (CH₃, Isopropyliden), 77.58, 77.66, 83.18 (C-2, -3, -4), 60.67 (C-5), 87.15 (CPh₃), 104.90 (C-1), 112.28 (CMe₂, Isopropyliden), 127.12, 127.83, 128.50, 128.90, 129.97 (C_o, C_m, C_p, Trityl; C_o, C_m, Benzyl), 132.07 (C_q, Benzyl), 134.98 (C_p, Phenylglyoxyl), 143.61 (C_q, Benzyliden), 162.38 (CO₂), 184.84 (Ph-C=O).

C₃₅H₃₂O₇ (564.7) Ber. C 74.45 H 5.71
Gef. C 74.22 H 5.69

(Methyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid-2-O-yl)-phenylglyoxylat (1d): Methyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid²¹⁾ wird aus Ethanol umkristallisiert und wie oben beschrieben verestert; Ausb. 2.7 g (80%), $[\alpha]_D^{25} = +167$ ($c = 5.4$ in CHCl₃). — IR (CDCl₃): $\nu = 1745$ cm⁻¹ (C=O, Ester), 1690 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.37, 1.61$ (2 s, 6H, CH₃, Isopropyliden), 3.41 (s, 3H, 1-OCH₃), 3.95 (dd, 1H, 5a-H), 4.04 (d, 1H, 5b-H), 4.28 (dd, 1H, 4-H), 4.40 (dd, 1H, 3-H), 4.96 (d, 1H, 1-H), 5.24 (dd, 1H, 2-H), 7.46–7.54 (m, 2H, H_m, Ph), 7.61–7.68 (m, 1H, H_p, Ph), 8.00–8.05 (m, 2H, H_o, Ph); $J_{1,2} = 3.4, J_{2,3} = 8.0, J_{3,4} = 5.5, J_{4,5a} = 2.7, J_{4,5b} = 0, J_{5a,5b} = 13.5$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.31, 27.97$ (CH₃, Isopropyliden), 55.62 (1-O-CH₃), 58.56 (C-5), 72.73, 73.67, 73.99, (C-2, -3, -4), 96.90 (C-1), 109.66 (Me₂C, Isopropyliden), 128.94, 129.97 (C_o, C_m, Phenylglyoxyl), 132.40 (C_q, Ph), 135.00 (C_p, Ph), 163.50 (CO₂), 185.92 (Ph-C=O).

C₁₇H₂₀O₇ (336.4) Ber. C 60.71 H 5.99
Gef. C 60.62 H 6.10

(Benzyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid-2-O-yl)-phenylglyoxylat (1e): Benzyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid wird nach Lit.²²⁾ hergestellt und wie oben beschrieben verestert; Ausb. 3.13 g (76%), Schmp. 86–88°C, $[\alpha]_D^{25} = +174$ ($c = 6.06$ in CHCl₃). — IR (CDCl₃): $\nu = 1750$ cm⁻¹ (C=O, Ester), 1695 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.37, 1.60$ (2 s, 6H, CH₃, Isopropyliden), 4.02 (dd, 1H, 5a-H), 4.07 (dd, 1H, 5b-H), 4.29 (ddd, 1H, 4-H), 4.47 (dd, 1H, 3-H), 4.55, 4.76 (2H, AB, CH₂, Benzyl), 5.17 (d, 1H, 1-H), 5.24 (dd, 1H, 2-H), 7.22–7.35 (m, 5H, Aryl-H, Benzyl), 7.37–7.45 (m, 2H, H_m, Phenylglyoxyl), 7.57–7.64 (m, 1H, H_p, Phenylglyoxyl), 7.96–8.01 (m, 2H, H_o, Phenylglyoxyl); $J_{1,2} = 3.4, J_{2,3} = 7.8, J_{3,4} = 5.6, J_{4,5a} = 2.4, J_{4,5b} = 1.4, J_{5a,5b} = 13.4, J_{AB} = 12.2$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.27, 27.96$ (CH₃, Isopropy-

liden), 59.04 (C-5), 69.63 (CH₂, Benzyl), 72.67, 73.57, 73.88 (C-2, -3, -4), 94.83 (C-1), 109.66 (Me₂C, Isopropyliden), 127.72, 127.98, 128.53, 128.87, 130.07 (C_o, C_m, Phenylglyoxyl; C_o, C_m, C_p, Benzyl), 132.37 (C_q, Phenylglyoxyl), 134.87 (C_p, Phenylglyoxyl), 136.71 (C_q, Benzyl), 163.33 (CO₂), 185.78 (Ph-C=O).

C₂₃H₂₄O₇ (412.5) Ber. C 66.98 H 5.86
Gef. C 67.00 H 6.06

(1,2:3,4-Di-O-cyclohexyliden- α -D-galactopyranose-6-O-yl)-phenylglyoxylat (**1f**): Ausb. 3.6 g (77%), $[\alpha]_D^{25} = -39.0$ ($c = 6.1$ in CHCl₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30-1.75$ (m, 20H, CH₂, Cyclohexyliden), 4.24 (ddd, 1H, 5-H), 4.29 (dd, 1H, 4-H), 4.39 (dd, 1H, 2-H), 4.54 (dd, 1H, 6a-H), 4.63 (dd, 1H, 6b-H), 4.67 (dd, 1H, 3-H), 5.59 (d, 1H, 1-H), 7.46–7.55 (m, 2H, H_m, Ph), 7.61–7.69 (m, 1H, H_p, Ph), 8.04–8.10 (m, 2H, H_o, Ph); $J_{1,2} = 4.9$, $J_{2,3} = 2.5$, $J_{3,4} = 7.7$, $J_{4,5} = 1.7$, $J_{5,6a} = 7.9$, $J_{5,6b} = 4.4$, $J_{6a,6b} = 11.3$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.60, 23.75, 23.86, 24.00, 25.00, 25.15, 26.94, 34.10, 34.30, 35.67$ (CH₂, Cyclohexyliden), 64.93 (C-6), 65.86, 70.06, 70.48, 70.54 (C-2, -3, -4, -5), 96.00 (C-1), 109.52, 110.42 (C_{Acetal}, Cyclohexyliden), 128.93, 130.28 (C_o, C_m, Ph), 132.44 (C_q, Ph), 134.93 (C_p, Ph), 164.03 (CO₂), 186.51 (Ph-C=O).

C₂₆H₃₂O₈ (472.6) Ber. C 66.04 H 6.83
Gef. C 65.95 H 6.65

(1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-arabino-hexitol-3-O-yl)-phenylglyoxylat (**1g**): Ausb. 2.9 g (79%), Schmp. 86–87 °C, $[\alpha]_D^{25} = 83.9$ ($c = 6.15$ in CHCl₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.03$ (dtd, 2a-H), 2.26 (ddt, 2e-H), 3.53 (ddd, 5-H), 3.69 (td, 1a-H), 3.73 (t, 4-H), 3.75 (t, 6a-H), 4.08 (ddd, 1e-H), 4.33 (dd, 6b-H), 5.50 (ddd, 3-H), 5.56 (s, H, Benzyliden), 7.19–7.26 (m, 2H, H_m, Phenylglyoxyl), 7.41–7.57 (m, 6H, Aryl-H, Benzyl und H_p, Phenylglyoxyl), 7.89–7.94 (m, 2H, H_o, Phenylglyoxyl); $J_{1a,1c} = 12.0$, $J_{1a,2a} = 12.9$, $J_{1a,2e} = 2.5$, $J_{1e,2a} = 5.4$, $J_{1e,2e} = 1.3$, $J_{2a,2e} = 12.9$, $J_{2a,3} = 11.3$, $J_{2e,3} = 5.2$, $J_{3,4} = 9.5$, $J_{4,5} = 9.3$, $J_{5,6a} = 10.0$, $J_{5,6b} = 4.9$, $J_{6a,6b} = 10.5$ Hz. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.25$ (C-2), 65.97, 68.84 (C-1, -6), 71.81, 72.55, 80.38 (C-3, -4, -5), 101.84 (Ph-CHO₂), 126.26, 128.33, 128.76, 130.11 (C_o, C_m, Benzyliden, Phenylglyoxyl), 129.23 (C_p, Benzyliden), 132.14 (C_q, Phenylglyoxyl), 134.90 (C_p, Phenylglyoxyl), 137.10 (C_q, Benzyliden), 163.7, (CO₂), 186.55 (Ph-C=O).

C₂₁H₂₀O₆ (368.4) Ber. C 68.47 H 5.47
Gef. C 68.42 H 5.39

Bestrahlungen der Phenylglyoxylsäureester **1** zusammen mit Furan (**2**) und Bestimmung der Diastereomerenüberschüsse: 250 ml einer Lösung von 5 mmol **1** in Furan (**2**) werden in einem Pyrex-Tauchschaft²³) oder dem Reaktor für Photoreaktionen (Abb. 3) bei Raumtemp. mit N₂ gesättigt und bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) bestrahlt. Danach wird das überschüssige Furan abdestilliert, der Rückstand in Essigester/Cyclohexan (9:1) aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Die Diastereomerenüberschüsse wurden mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie und HPL-Chromatographie bestimmt. Bei den ¹³C-NMR-Daten der diastereomeren Photoprodukte **4** werden bei den einzelnen Kohlenstoffatomen die chemischen Verschiebungen des Überschuss-oxetans, jeweils durch ein Pluszeichen getrennt, vor denen des Unterschuboxetans aufgeführt.

(1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucopyranose-3-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4a**): Ausb. 1.8 g (79%) zäher Sirup, de: 48.8% (15 °C) und 68.6% (–89 °C), siehe Abb. 1. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.25, 26.21, 26.76, 26.85$ (CH₃, Isopropyliden), 54.59 + 53.83 (C-5'), 67.41 + 67.26 (C-6), 72.54 + 72.29, 77.04, 80.35 + 80.15, 83.13 + 83.08 (C-2, -3, -4, -5), 91.96 (C-6'), 101.26 + 101.23 (C-1'), 105.16 (C-1), 105.35 + 105.42 (C-4'), 109.34 + 109.29 (C_q, Isopropyliden), 112.35 + 112.41

(C_q, Isopropyliden), 125.29, 128.10, 128.17 (C_o, C_m, C_p, Ph), 136.17 + 136.27 (C_q, Ph), 148.65 (C-3'), 170.85 + 170.34 (CO₂).

(1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose-3-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4b**): Ausb. 1.7 g (74%), de: 43% (15 °C) und 26% (–89 °C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.03, 26.14, 26.54, 26.84$ (CH₃, Isopropyliden), 54.54 (C-5'), 65.81 + 65.62 (C-6), 73.89 + 73.67, 75.01 + 74.77, 77.29 + 77.20, 77.79 + 77.89 (C-2, -3, -4, -5), 91.66 + 91.83 (C-6'), 101.28 + 101.30 (C-1'), 104.41 (C-1), 105.37 + 105.42 (C-4'), 109.89 + 109.98, 112.06 + 112.98 (C_q, Isopropyliden), 125.58, 127.94, 128.05 (C_o, C_m, C_p, Ph), 136.13 + 136.19 (C_q, Ph), 148.64 (C-3'), 171.05 + 171.07 (CO₂).

(1,2-O-Isopropyliden-5-O-triphenylmethyl- α -D-xylofuranose-3-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4c**): Ausb. 2.6 g (85%), de: 4% (15 °C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.19, 26.68$ (CH₃, Isopropyliden), 53.92 + 54.50 (C-5'), 61.32 + 60.93 (CH₂, C-5), 76.65, 77.49, 82.81 + 83.08 (C-2, -3, -4), 87.12 bis 87.14 (CPh₃), 91.66 + 91.46 (C-6'), 101.12 + 101.23 (C-1'), 104.79 + 104.83 (C-1), 105.19 + 105.23 (C-4'), 112.17 + 112.30 (C_q, Isopropyliden), 125.20, 127.23, 127.87, 127.94, 128.66, 128.70 (C_o, C_m, C_p, Trityl und Phenyl), 136.11 + 136.22 (C_q, Benzyl), 143.51 + 143.67 (C_q, Trityl), 148.37 + 148.55 (C-3'), 170.49 + 170.79 (CO₂).

(Methyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid-2-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4d**): Ausb. 1.6 g (80%) Öl, de: 27.3% (32 °C) und 50.5% (–65 °C) (Abb. 1). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.29, 27.96$ (CH₃, Isopropyliden), 54.29 + 54.51 (C-5'), 55.59 (C-5), 58.55 (1-O-CH₃), 72.72 + 72.79, 73.69 + 73.48, 73.51 + 73.55 (C-2, -3, -4), 91.97 + 91.66 (C-6'), 96.83 + 96.78 (C-1), 101.34 + 101.26 (C-1'), 105.47 + 105.39 (C-4'), 109.46 + 109.53 (C_q, Isopropyliden), 125.47, 127.93, 127.96 (C_o, C_m, C_p, Ph), 136.58 + 136.47 (C_q, Ph), 148.59 (C-3'), 171.68 + 171.39 (CO₂).

(Benzyl-3,4-O-isopropyliden- β -L-arabinopyranosid-2-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4e**): Ausb. 1.87 g (78%), de: 36.8% (32 °C) und 63.6% (–85 °C). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25.93, 27.92$ (CH₃, Isopropyliden), 54.42 + 54.75 (C-5'), 59.06 + 58.82 (C-5), 69.69 + 69.45 (CH₂, Benzyl), 72.75 + 72.83, 73.40 + 73.34, 73.49 + 73.57 (C-2, -3, -4), 94.98 + 94.85 (C-6'), 96.97 (C-1), 101.31 + 101.29 (C-1'), 105.45 + 105.40 (C-4'), 109.51 + 109.56 (C_q, Acetal), 125.30, 125.47, 127.77, 127.93, 128.41, 128.53 (C_o, C_m, C_p, 2 Ph), 136.84, 136.50 (2 C_q, Ph), 148.54 + 148.48 (C-3'), 171.57 (CO₂).

(1,2:3,4-Di-O-cyclohexyliden- α -D-galactopyranose-6-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4f**): Ausb. 2.3 g (84%). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.52, 23.71, 23.90, 23.95, 24.99, 25.12, 33.95, 34.27, 35.61, 35.64$ (CH₂, Cyclohexyliden), 54.66 + 54.74 (C-5'), 64.65 + 64.67 (C-6), 65.85 + 66.06, 70.05 + 70.10, 70.41, 70.45 + 70.50 (C-2, -3, -4, -5), 91.87 + 91.91 (C-6'), 95.88 (C-1), 101.43 + 101.51 (C-1'), 105.39 + 105.41 (C-4'), 109.27 + 109.36, 110.25 + 110.27 (C_q, Cyclohexyliden), 125.61 + 127.85 (C_o, C_m, Ph), 129.91 (C_p, Ph), 136.49 + 136.53 (C_q, Ph), 148.41 + 148.47 (C-3'), 171.73 + 171.83 (CO₂).

(1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-arabino-hexitol-3-O-yl)-exo-6-phenyl-2,7-dioxabicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-carboxylat (**4g**): Ausb. 1.75 g (80%), de: 80% siehe Abb. 1. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.26$ (C-2), 54.63 (C-5'), 65.88, 68.7 (C-1, -6), 71.73, 72.57 (C-4, -5), 80.29 (C-3), 91.83 (C-6'), 101.26 (C-1), 101.37 (CH, Benzyliden), 105.26 (C-4'), 125.38, 126.00, 127.94, 128.00, 128.96 (C_o, C_m, C_p, Phenylglyoxyl und Benzyliden), 136.25, 137.12 (2 C_q), 148.56 (C-3'), 171.54 (CO₂).

CAS-Registry-Nummern

1a: 20229-50-9 / **1a**, Alkohol: 582-52-5 / **1b**: 116841-90-8 / **1b**, Alkohol: 2595-05-3 / **1c**: 116841-91-9 / **1c**, Alkohol: 20590-53-8 / **1d**: 116841-92-0 / **1d**, Alkohol: 6960-39-0 / **1e**: 116841-93-1 / **1e**, Alkohol: 18403-22-0 / **1f**: 116841-94-2 / **1f**, Alkohol: 33159-45-4 / **1g**: 116841-95-3 / **1g**, Alkohol: 13035-13-7 / **4'a**: 116841-96-4 / **4'a**: 116909-00-3 / **4'b**: 116908-99-7 / **4'b**: 116909-01-4 / **4'c**: 116841-97-5 / **4'c**: 116909-02-5 / **4'd**: 116841-98-6 / **4'd**: 116909-03-6 / **4'e**: 116841-99-7 / **4'e**: 116909-04-7 / **4'f**: 116842-00-3 / **4'f**: 116909-05-8 / **4'g**: 116842-01-4 / **4'g**: 116909-06-9 / Furan: 110-00-9 / Phenylglyoxylsäure: 611-73-4

¹⁾ Teil VIII: M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, R. Vaßen, *Chem. Ber.* **121** (1988) 971.

²⁾ H. Kunz, B. Müller, D. Schanzbach, *Angew. Chem.* **99** (1987) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 267.

³⁾ H. Smuda, *GIT Fachz. Lab.* 11/86.

⁴⁾ C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. van Veer, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1296.

⁵⁾ I. Hoppe, U. Schöllkopf, R. Tölle, *Synthesis* **1983**, 789.

⁶⁾ T. K. M. Shing, P. Lloyd-Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 423.

⁷⁾ H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **99** (1987) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 557.

⁸⁾ H. Koch, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3217.

⁹⁾ H. Herzog, H. Koch, J. Runsink, *Tetrahedron* **42** (1986) 3547.

¹⁰⁾ A. Nehrings, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Angew. Chem.* **97** (1985) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 877.

¹¹⁾ H. Koch, H.-D. Scharf, J. Runsink, H. Leismann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1485.

¹²⁾ H. Herzog, H. Koch, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1737.

¹³⁾ J. Runsink, H. Koch, A. Nehrings, H.-D. Scharf, E. Nowack, T. Hahn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 49.

¹⁴⁾ S. Jarosz, A. Zamojski, *Tetrahedron* **38** (1982) 1453.

¹⁵⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **89** (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 125.

¹⁶⁾ H. Buschmann, H.-D. Scharf, Publikation in Vorbereitung.

¹⁷⁾ B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **90** (1978) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 522.

¹⁸⁾ O. T. Schmidt in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Bd. 2, S. 320, Academic Press, New York 1963.

¹⁹⁾ E. Fischer, C. Rund, *Chem. Ber.* **49** (1916) 88.

²⁰⁾ S. K. Chandbary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 95.

²¹⁾ C. E. Ballou, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1957) 165.

²²⁾ J. Honeyman, *J. Chem. Soc.* **1946**, 990.

²³⁾ H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. B IV/5a, S. 41, Thieme, Stuttgart 1975.

[207/88]