

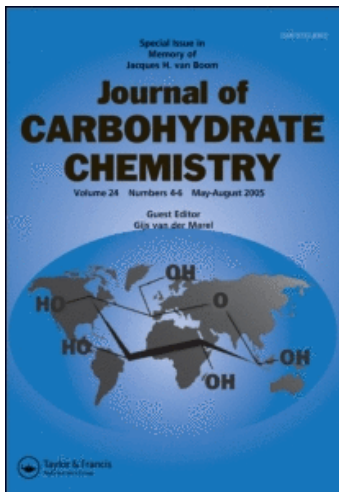
This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

### 1,6-Anhydrofuranosen, XVIII. Wahlweise Cyclisierung Eines D-Allose-Derivates Zur 1,6-Anhydrofuranose Oder Zum Furanoiden 1,6':1,6-Dianhydrid

Peter Köll<sup>a</sup>; Ursula Lendering<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, Organische Chemie, Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

**To cite this Article** Köll, Peter and Lendering, Ursula(1987) '1,6-Anhydrofuranosen, XVIII. Wahlweise Cyclisierung Eines D-Allose-Derivates Zur 1,6-Anhydrofuranose Oder Zum Furanoiden 1,6':1,6-Dianhydrid', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 6: 2, 281 – 293

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/07328308708058877

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/07328308708058877>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## 1,6-ANHYDROFURANOSEN, XVIII.<sup>1</sup>

### WAHLWEISE CYCLISIERUNG EINES D-ALLOSE-DERIVATES ZUR 1,6-ANHYDROFURANOSE ODER ZUM FURANOIDEN 1,6':1',6-DIANHYDRID

Peter Köll\* und Ursula Lendering

Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, Organische Chemie,  
Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, D-2900 Oldenburg  
(Bundesrepublik Deutschland)

Received September 26, 1986 - Final Form February 3, 1987

#### ABSTRACT

Depending on reaction conditions 1,2-Di-O-acetyl-3,5,6-tri-O-benzyl-D-allofuranose (**2b**) can be cyclized with  $\text{SnCl}_4$  either giving the monomeric 1,6-anhydrohexofuranose derivative **3a**, as was already reported in a patent procedure, or by changing the solvent from methylene chloride to toluene giving the 1,6':1',6-dianhydride **4a** mainly. The dimeric structure of compounds **4** was proved by CI-mass spectrometry. The  $^1\text{H}$ -n.m.r. spectrum of the acetate **4d** allowed us to deduce the conformation preferentially adopted by these dianhydrides.

#### EINLEITUNG

1,6-Anhydrohexofuranosen können sehr direkt aus Aldosen durch Vakuumpyrolyse gewonnen werden. Diese Methode setzt jedoch aufgrund der auf diese Weise zu erzielenden Ausbeuten eine sehr gute Zugänglichkeit des betreffenden Zuckers voraus und ist präparativ nur

für die Isomeren mit manno-<sup>2</sup> und galacto-Konfiguration<sup>3</sup> von Interesse. Zwar liefert auch die billige Glucose bei der Pyrolyse das gewünschte Anhydrid,<sup>4</sup> doch ist die Abtrennung von der gleichzeitig gebildeten 1,6-Anhydropyranose ("Glucosan") in diesem Fall sehr aufwendig.

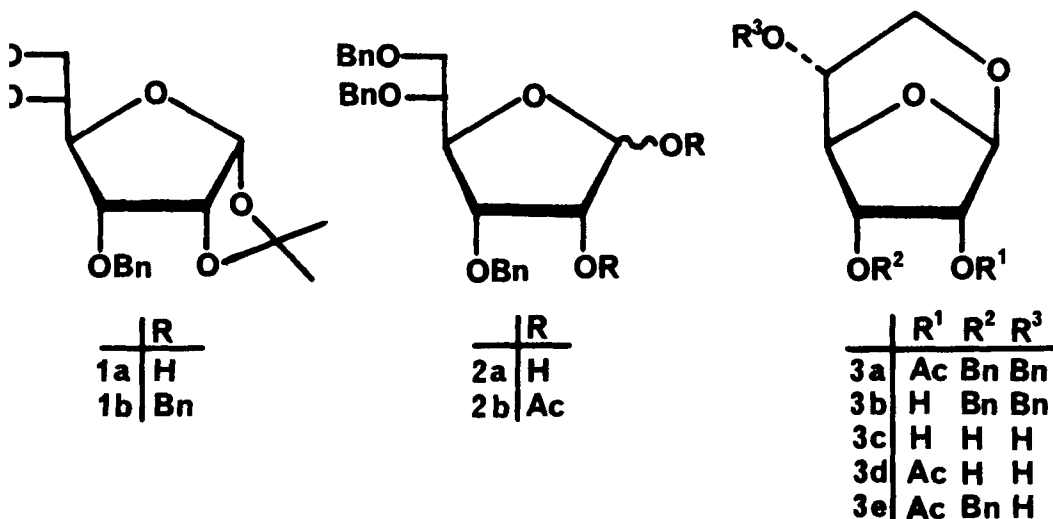
Daher ist die gezielte Synthese dieses Isomeren durch Zinn-tetrachlorid-katalysierte Cyclisierung der 1,2-Di-O-acetyl-3,5,6-tri-O-benzyl-D-glucofuranose nach der Methode von Lemieux und Brice,<sup>5</sup> wie sie in einer Patentvorschrift der CIBA-GEIGY AG (Erfinder: Baschang, Stanek, Rossi und Selej)<sup>6</sup> niedergelegt wurde, von besonderem Wert. Hierbei wird primär sogar ein Derivat erhalten, das spezifische Reaktionen an C-2 und C-5, bzw. beiden Positionen ermöglicht. Durch hochselektiv verlaufende Oxidations/Reduktionssequenzen sind unter Ausnutzung dieses Potentials dann auch 1,6-Anhydrohexofuranosen mit D-manno, L-ido und L-gulo-Konfiguration in hohen Ausbeuten zugänglich.<sup>6,7</sup>

Insofern sollte die in der gleichen Patentschrift<sup>6</sup> reklamierte Synthese der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-allofuranose auf analogem Wege ebenfalls von besonderem Interesse sein. Dieses Isomere wurde erstmals von uns aus dem sauren Gleichgewicht der D-Allose in wäßriger Lösung isoliert<sup>8</sup> und konnte dann später sowohl von Angyal<sup>9</sup> als auch von uns<sup>10</sup> in deutlich besseren Ausbeuten auf anderen Wegen bereitete werden. Die bisher optimalste Methode zur Gewinnung der Titelverbindung sollte jedoch die genannte Patentschrift<sup>6</sup> darstellen. Da hierin jedoch keinerlei Angaben zu den physikalischen Daten der Edukte und Produkte enthalten sind (auch keine Ausbeuteangaben), haben wir diese Synthese, ebenso wie im gluco-Fall,<sup>7</sup> überprüft und berichten nachfolgend über die erhaltenen Ergebnisse.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ausgehend von D-Glucose kann in vier Schritten in bekannter Weise die 3-O-Benzyl-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose erhalten werden,<sup>11</sup> deren selektive Hydrolyse zu **1a** führt. Dessen

nachfolgende Benzylisierung gibt **1b**, aus dem unter verschärften Bedingungen auch die Isopropylidengruppe in 1,2-Stellung zu **2a** abgespalten werden kann. Durch Acetylierung des Tribenzylethers **2a** wird sodann mit **2b** das Edukt für die Cyclisierung von **3a** erhalten. Dieses wird jedoch nicht wie das analoge gluco-Derivat in Toluol



als Lösungsmittel mit Zinntetrachlorid behandelt,<sup>6,7</sup> sondern im genannten Patent wird diese Reaktion in Methylenechlorid durchgeführt. Diese zunächst unbedeutend erscheinende Variation ist jedoch wichtig (s.u.). Auf diese Weise hatten auch wir keine Schwierigkeiten zum erwünschten 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-allofuranosederivat **3a** in 50% Ausbeute zu gelangen. Die 2-O-Acetylgruppe läßt sich durch Basen leicht abspalten zu **3b**,<sup>6</sup> womit prinzipiell über eine Oxidations/Reduktionssequenz der Zugang in die D-althro-Reihe eröffnet wird. Vollständige Entfernung der Benzylgruppen durch Hydrierung liefert die Titelverbindung **3c**. Wird **3a** entsprechend umgesetzt, wird **3d** erhalten. Aus **3a** läßt sich jedoch unter schonenderen Bedingungen auch selektiv lediglich die 5-O-Benzylgruppe entfernen,<sup>6,7</sup> wobei **3e** erhalten wird. Auch hier könnte dann nachfolgend hochselektiv eine Epimerisierung an C-5 durchgeführt werden, die zu L-talo-Isomeren

führen würde.<sup>12</sup> Doppelte Inversion an C-2 und C-5 sollte ebenfalls möglich sein, und würde den Zugang zu L-galacto-Derivaten eröffnen.

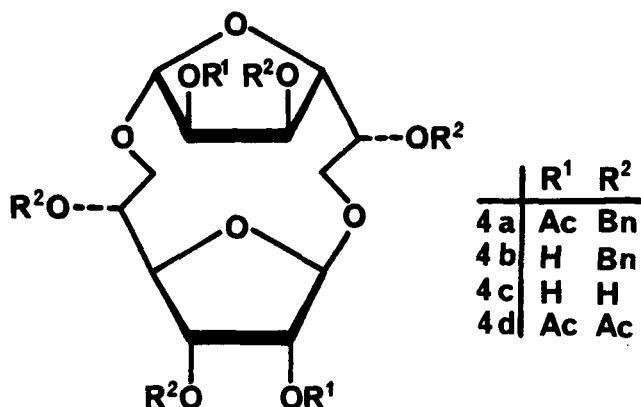
Wird die Cyclisierung von **2b** jedoch statt in Methylenchlorid in Toluol vorgenommen, wie dies in der gluco-Reihe zum Erfolg führt,<sup>6,7</sup> so werden überraschend weitgehend andere Ergebnisse erhalten. Hier bildet nicht das Anhydrid **3a** das Hauptprodukt der Reaktion, sondern es wird stattdessen das 1,6':6,1'-Dianhydrid **4a** in 57% Ausbeute isoliert. Auch aus diesem Derivat können die Acetylgruppen in 2,2'-Stellung leicht zu **4b** abgespalten werden. Nachfolgende Hydrierung führt zur Stammverbindung **4c**, das über Acetylierung **4d** liefert.

Entsprechende dimere Anhydride der Ribofuranose<sup>13</sup> und der Fructofuranose<sup>14</sup> sind schon länger bekannt. In der Aldohexosereihe wurden bisher jedoch lediglich vergleichbare pyranoide Isomere beschrieben.<sup>15</sup>

Die dimere Struktur der Derivate **4** wurde insbesondere durch die CI-Massenspektren bewiesen. Hierbei wurden als Reaktandgase *i*-Butan und NH<sub>3</sub> verwendet. Während bei Verwendung von *i*-Butan zwar jeweils deutliche Quasimolekülonen M·H<sup>+</sup> zu beobachten sind, erfolgt jedoch darüberhinaus erhebliche Fragmentierung, wobei die einer symmetrischen Spaltung entsprechenden Ionen M/2·H<sup>+</sup> besonders prominent sind. Demgegenüber sind die mit NH<sub>3</sub> erhaltenen Spektren wesentlich übersichtlicher. So sind bei **4a**, **4b** und **4d** die Ionen M·NH<sub>4</sub><sup>+</sup> absolut dominierend. Lediglich in der freien Verbindung **4c** stellt wiederum das Ion M/2·NH<sub>4</sub><sup>+</sup> den Basispeak, doch tritt auch hier das Quasimolekülion bei *m/e* = 786 deutlich in Erscheinung (vergl. EXPERIMENTELLES).

Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **4** (vergl. EXPERIMENTELLES) kann aufgrund der beobachteten Symmetrie allerdings nicht auf die dimere Struktur geschlossen werden. Jedoch erlauben diese Spektren Rückschlüsse auf die Gesamtgeometrie der Moleküle. Die beobachteten Kopplungen in den Furanoseringen sind mit  $\underline{J}_{1,2} = 0$ ,  $\underline{J}_{2,3} = 4.0 - 4.4$  und  $\underline{J}_{3,4} = 8.3 - 9.6$  Hz sehr gut mit einer <sup>3</sup>T<sub>2</sub>(D)-Vorzugskonformation in Einklang zu bringen. Aus der Kopplung  $\underline{J}_{4,5}$

mit 0 Hz kann darüberhinaus auf einen annähernden Winkel von  $90^\circ$  zwischen diesen Atomen geschlossen werden, während die Kopplungen  $J_{5,6}$  mit ca. 8 Hz bzw.  $J_{5,6'}$  mit ca. 4.5 Hz eine synclinale bzw. periplanare Anordnung nahelegen. Wir benutzten diese Ergebnisse zur Festlegung der Startparameter einer Kraftfeldrechnung (MM2).<sup>16,17</sup>



Das Energieminimum für **4c** wurde bei einer Konformation des Gesamtmoleküls gefunden, die in stereoskopischer Darstellung in Figur 1 wiedergegeben ist. Diese Konformation weist zwischen H-Atomen folgende Diederwinkel auf: H-1/H-2  $85.8^\circ$ , H-2/H-3  $40.2^\circ$ , H-3/H-4  $160.7^\circ$ , H-4/H-5  $78.8^\circ$ , H-5/H-6  $175.8^\circ$  und H-5/H-6'  $54.5^\circ$ .

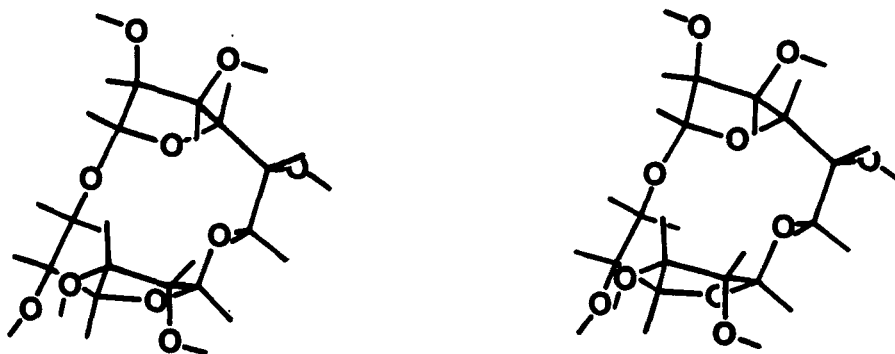


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung eines berechneten<sup>16,17</sup> Moleküls des Dimeren **4c**.

Die Moleküle **4** enthalten einen zentralen 1,3,7,9-Tetraoxacyclododecanring, so daß es interessant war, das Komplexierungsverhalten zu untersuchen. Hierzu behandelte J.F. Stoddart<sup>18</sup> das Hexaacetat **4d** mit Lithiumhexafluorophosphat als Shiftreagenz. Die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachteten Signalverschiebungen gegenüber der unbehandelten Substanz betragen jedoch maximal lediglich 6.7 ppb, so daß eine Komplexierung des Lithiumions in nennenswertem Maße ausgeschlossen werden kann. Aus der Figur 1 kann auch der Grund hierfür abgeleitet werden: die Sauerstoffatome sind so angeordnet, daß diejenigen der furanoiden Ringe jeweils in entgegengesetzte Richtung weisen als die die beiden Zuckereinheiten verbrückenden O-Atome an C-6, C-6', was für die Koordinierung eines Kations nicht günstig ist.

## EXPERIMENTELLES

### Allgemeine Methoden

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert und wurden mit einem Heiztischmikroskop (Leitz SM-Lux) bestimmt. - Drehwerte wurden in einer 10 cm-Küvette mit einem Perkin-Elmer Polarimeter Mod. 241 MC gemessen. - NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 400. - Massenspektren: Finnegan MAT 212 mit Datensystem SS 200. - Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel (Merck) verfolgt.

3-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose (1a). 56.7 g (0.162 mol) 3-O-Benzyl-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose<sup>11</sup> werden solange unter Rühren mit 650 ml 60%iger Essigsäure bei RT behandelt, bis keine Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen ist (ca. 24h). Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, der verbleibende Sirup in CHCl<sub>3</sub> gelöst und dreimal gegen Natriumhydrogencarbonat-Lsg. sowie dreimal gegen Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phase werden 47.0 g (94%) **1a** als Sirup erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +97.4$  (c = 2.1 in CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz in CDCl<sub>3</sub>).  $\delta = 5.75$  (d,1-H), 4.58 (q,2-H), 4.01

(m,3-H bis 5-H), 3.66 (d,6,6'-H), 2.65 (s,OH), 1.60, 1.37 (CH<sub>3</sub>), 4.8-4.5 (CH<sub>2</sub>), 7.37 (s, arom.H);  $\underline{J}_{1,2} = 3.7$ ,  $\underline{J}_{2,3} = 4.0$ ,  $\underline{J}_{3,4} = 8.7$ ,  $\underline{J}_{4,5} = 3.0$ ,  $\underline{J}_{5,6} = 4.7$ ,  $\underline{J}_{5,6'} = 4.7$  Hz.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (310.2) Ber. C 61.90 H 7.15 Gef. C 60.54 H 7.11

3,5,6-Tri-O-benzyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose (1b).

In 17.0 g (54.8 mmol) 1a in 350 ml absolutiertem Dimethylformamid werden unter Rühren 9.0 g Natriumhydrid in zwei Portionen zugegeben. Nach 30 min werden 19.2 g frisch destilliertes Benzylbromid zugetropft. Die Reaktion ist nach 12h bei RT beendet. Nach vorsichtiger Zugabe von 20 ml Methanol wird die Lösung filtriert und i.Vak. eingengt. Der verbleibende Sirup wird in Ether aufgenommen und die organische Phase gegen Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und erneutem Einengen werden 23.5 g (88%) 1b in Form eines rötlichen Sirups erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +56.2$  (c = 1.7 in CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.67$  (d,1-H), 4.25 (q,2-H), 4.00 (dd,3-H), 4.22 (dd,4-H), 3.96 (m,5-H), 3.57 (d,6,6'-H), 1.32,1.57 (CH<sub>3</sub>), 4.70,4.45 (CH<sub>2</sub>), 7.30 (s, arom.H);  $\underline{J}_{1,2} = 3.5$ ,  $\underline{J}_{2,3} = 4.2$ ,  $\underline{J}_{3,4} = 8.6$ ,  $\underline{J}_{4,5} = 1.8$ ,  $\underline{J}_{5,6} = 6.2$ ,  $\underline{J}_{5,6'} = 6.2$  Hz.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (490.3) Ber. C 73.43 H 6.93

Gef. C 73.02 H 7.24

3,5,6-Tri-O-benzyl- $\alpha,\beta$ -D-allofuranose (2a). 22.8 g (46.5 mmol)

1b werden in 200 ml 60%iger Essigsäure gelöst und 3.5h am Rückfluß gekocht. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Aktivkohle behandelt und nach Filtration i.Vak. eingengt. Der erhaltene Sirup wird in Chloroform aufgenommen und dreimal gegen wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und zweimal gegen Wasser ausgeschüttelt. In die eingengte organische Phase werden sodann 20 Tropfen Petrolether (40/60) eingerührt. Weitere Zugabe von trockenem Ether liefert dann kristallines 2a. Ausbeute 11.5 g (55%) mit Schmp. 72°C.  $[\alpha]_D^{20} = +19.4$  (c = 1.6 in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (450.3) Ber. C 71.96 H 6.72

Gef. C 71.03 H 6.35



1,2-Di-O-acetyl-3,5,6-tri-O-benzyl- $\alpha,\beta$ -D-allofuranose (2b).

11.0 g (24.4 mmol) **2a** werden in 80 ml trockenem Pyridin gelöst und mit 40 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 18h bei RT wird die Lösung i.Vak. eingeengt und fünfmal mit Toluol i.Vak. nachdestilliert. Ausbeute 11.9 g **2b** (91%) als Anomerengemisch mit  $[\alpha]_D^{20} = +12.0$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Dieses Gemisch enthält nach  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 85% des  $\beta$ -Anomeren neben 15% des  $\alpha$ -Anomeren. Dieses Gemisch läßt sich chromatographisch an Kieselgel 60 mit Essigsäureethylester als Elutionsmittel trennen:

$\beta$ -Anomeres:  $[\alpha]_D^{20} = +7.8$  ( $c = 4.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.10$  (s,1-H), 5.30 (d,2-H), 4.50 (dd,3-H), 4.25 (dd,4-H), 3.96m (5-H), 3.55d (6,6'-H), 1.82,2.07 ( $\text{CH}_3$ ), 4.10,4.13,4.68 ( $\text{CH}_2$ ), 7.30 (m, arom.H);  $\underline{J}_{1,2} = 0.8$ ,  $\underline{J}_{2,3} = 4.4$ ,  $\underline{J}_{3,4} = 7.4$ ,  $\underline{J}_{4,5} = 3.4$ ,  $\underline{J}_{5,6} = 4.6$ ,  $\underline{J}_{5,6'} = 6.6$ ,  $\underline{J}_{6,6'} = 10.4$  Hz.

$\alpha$ -Anomeres:  $[\alpha]_D^{20} = +37.6$  ( $c = 3.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.38$  (d,1-H), 5.10 (dd,2-H), 4.25 (dd,3-H), 4.45 (dd,4-H), 3.70 (m,5-H), 3.45 (d,6,6'-H), 2.02,2.08 ( $\text{CH}_3$ ), 4.42,4.47,4.58 ( $\text{CH}_2$ ), 7.30 (m, arom.H);  $\underline{J}_{1,2} = 4.6$ ,  $\underline{J}_{2,3} = 6.2$ ,  $\underline{J}_{3,4} = 3.2$ ,  $\underline{J}_{4,5} = 3.4$ ,  $\underline{J}_{5,6} = 4.5$ ,  $\underline{J}_{5,6'} = 6.1$ ,  $\underline{J}_{6,6'} = 10.4$  Hz.

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_8$  (534.3) Ber. C 69.63 H 6.41

Gef. C 68.97 H 6.02

2-O-Acetyl-1,6-anhydro-3,5-di-O-benzyl- $\beta$ -D-allofuranose (3a).

Zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.36 ml  $\text{SnCl}_4$  in 130 ml Dichlormethan werden 5.0 g (9.36 mmol) **2b** in 250 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach 12h wird das Reaktionsgemisch unter Rühren in eine wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Nach Zugabe von 300 ml Ether wird filtriert und die etherische Phase anschließend zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach Einengen der organischen Phase verbleibende Sirup wird an Kieselgel 60 mit Hexan/ Essigsäureethylester (2:1 v/v) als Elutionsmittel getrennt. Ausbeute 1.79 g **3a** (50%) als Sirup mit  $[\alpha]_D^{20} = -27.4$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.40$  (s,1-H), 5.32 (d,2-H), 3.97 (d,3-H), 4.42 (q,4-H), 3.05 (m,5-H), 3.82 (q,6<sub>ex</sub>-H), 3.60 (dd,6<sub>en</sub>-H), 2.05 ( $\text{CH}_3$ ), 4.45,4.50 ( $\text{CH}_2$ ), 7.27 (m, arom.H);  $\underline{J}_{1,2} =$

0,  $\underline{J}_{2,3} = 6.2$ ,  $\underline{J}_{3,4} = 0$ ,  $\underline{J}_{4,5} = 3.1$ ,  $\underline{J}_{5,6ex} = 1.3$ ,  $\underline{J}_{5,6en} = 2.8$ ,  
 $\underline{J}_{6,6'} = 13.4$ ,  $\underline{J}_{4,6ex} = 1.7$  Hz.

$C_{22}H_{24}O_6$  (384.2) Ber. C 68.72 H 6.30

Gef. C 68.29 H 6.11

1,6-Anhydro-3,5-di-O-benzyl- $\beta$ -D-allofuranose (3b). 3.7 g (9.63 mmol) **3a** werden in 150 ml Methanol gelöst und mit einer katalytischen Menge Natriummethanolat in Methanol versetzt. Einengen ergibt nach 4h einen Sirup der in  $CHCl_3$  aufgenommen wird. Nach Ausschütteln mit Wasser und Behandlung der organischen Phase mit Aktivkohle, erhält man nach erneutem Einengen i.Vak. 2.51 g (76%) **3b** als farblosen Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +16.3$  ( $c = 6.2$  in  $CHCl_3$ ) [Lit.:<sup>6</sup>  $[\alpha]_D^{20} = +17$  (in  $CHCl_3$ ); Schmp. 60-62°C].  $^1H$ -NMR (80 MHz in  $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.27 (s,1-H), 4.37 (d,2-H), 3.91 (d,3-H), 4.45 (m,4-H), 3.07 (m,5-H), 3.55 (dd,6<sub>en</sub>-H), 3.80 (q,6<sub>ex</sub>-H), 3.12 (d,2-OH), 4.62,4.57 (m,  $CH_2$ ), 7.30 (s,aromat.H);  $\underline{J}_{1,2} = 0$ ,  $\underline{J}_{2,3} = 6.2$ ,  $\underline{J}_{3,4} = 0$ ,  $\underline{J}_{5,6en} = 2.9$ ,  $\underline{J}_{5,6ex} = 1.3$ ,  $\underline{J}_{6,6'} = 13.2$ ,  $\underline{J}_{2,2-OH} = 7.4$ ,  $\underline{J}_{4,6ex} = 1.7$  Hz.

$C_{20}H_{22}O_5$  (342.4) Ber. C 70.16 H 6.48

Gef. C 69.89 H 6.25

1,6-Anhydro- $\beta$ -D-allofuranose (3c). 1.0 g (2.92 mmol) **3b** werden in 20 ml Essigsäureethylester gelöst und mit 0.7 g 10% Pd/Kohle-Katalysator **3d** unter Wasserstoff geschüttelt. Abfiltrieren und gründliches Nachwaschen des Katalysators mit Wasser ergeben nach Einengen 0.4 g (84%) **3c**, dessen Eigenschaften mit den Literaturwerten übereinstimmen.<sup>2,9</sup>

2-O-Acetyl-1,6-anhydro- $\beta$ -D-allofuranose (3d). 80 mg (0.21 mmol) **3a** werden in 15 ml Essigsäureethylester gelöst und mit 40 mg 10% Pd/C-Katalysator **2d** geschüttelt. Anschließend wird abfiltriert und der Katalysator gründlich mit Wasser nachgewaschen. Nach Einengen der Lösung i.Vak. werden 36 mg (85%) **3d** als Sirup mit  $[\alpha]_D^{20} = -34.0$  ( $c = 1.2$  in  $H_2O$ ) erhalten. Eine teilweise Verunreinigung mit dem 3-O-Acetat, das aus **3d** leicht durch Acylwanderung gebildet werden könnte, kann nicht ausgeschlossen werden.

$C_8H_{12}O_6$  (204.1) Ber. C 47.04 H 5.93 Gef. C 46.96 H 5.80

2-O-Acetyl-1,6-anhydro-3-O-benzyl-β-D-allofuranose (3e). 0.4 g (1.04 mmol) 3a werden in 30 ml Essigsäureethylester gelöst und mit 0.1 g 5% Pd/C-Katalysator versetzt und bei RT unter Wasserstoff (1.2 bar) 2.5h geschüttelt. Danach werden weitere 40 mg Katalysator hinzugefügt und erneut 3h geschüttelt. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, der gründlich nachgewaschen wird. Das nach Einengen i.Vak. erhaltene Rohprodukt (0.23 g) wird chromatographisch an Kieselgel 60 mit Essigester als Elutionsmittel weiter gereinigt. Ausbeute 0.18 g (59%) 3e mit Schmp. 139-140°C;  $[\alpha]_D^{20} = -47.9$  ( $c = 4.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.37$  (s, 1-H), 5.40 (d, 2-H), 4.08 (d, 3-H), 4.37 (m, 4-H), 3.77 (q, 5-H), 3.13 (d, 6<sub>en</sub>-H), 3.40 (d, 6<sub>ex</sub>-H), 2.10 (s, CH<sub>3</sub>), 4.55 (s, CH<sub>2</sub>), 7.30 (s, arom.H);  $J_{1,2} = 0$ ,  $J_{2,3} = 6.2$ ,  $J_{3,4} = 0$ ,  $J_{6,6'} = 12.0$  Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (294.1) Ber. C 61.20 H 6.17

Gef. C 61.01 H 5.99

Bis-(2-O-acetyl-3,5-di-O-benzyl-β-D-allofuranose)-1,6':6,1'-dianhydrid (4a). 13.6 g (25.5 mmol) 2b werden in 400 ml absolutiertem Toluol gelöst. In die auf 3°C gekühlte Lösung wird unter Rühren 1 ml  $\text{SnCl}_4$ , das in 10 ml Dichlormethan gelöst worden war, zuge tropft. Nach 16h wird das Reaktionsgemisch unter heftigem Rühren in 200 ml wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lsg. gegossen und anschließend 100 ml Ether hinzugefügt. Die Lsg. wird sodann über ein Celite-Bett filtriert und die organische Phase dreimal mit Wasser und die wäßrige Phase einmal mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ergibt Einengen der organischen Phasen einen hellgelben Sirup, der säulenchromatographisch an Kieselgel 60 mit Hexan/Essigsäureethylester (2:1 v/v) aufgetrennt wird. Ausbeute 5.6g (57%) 4a mit Schmp. 123°C;  $[\alpha]_D^{20} = +15.1$  ( $c = 1.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.79$  (s, 1-H), 4.82 (d, 2-H), 4.16 (dd, 3-H), 4.31 (d, 4-H), 3.24 (dd, 5-H), 4.18 (dd, 6-H), 3.59 (dd, 6'-H), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>), 4.62, 4.49, 4.50, 4.25 (d, CH<sub>2</sub>), 7.29 (m, arom.H);  $J_{1,2} = 0$ ,  $J_{2,3} = 4.0$ ,  $J_{3,4} = 9.5$ ,  $J_{4,5} = 0$ ,  $J_{5,6} = 8.2$ ,  $J_{6,6'} =$

4.5,  $\underline{J}_{6,6'}$  = 10.4 Hz. CI-MS (i-Butan): 769(3), 385(100), 108(59), 92(19). CI-MS (NH<sub>3</sub>): 786(100), 292(18), 106(18).

C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>O<sub>12</sub> (768.4) Ber. C 68.72 H 6.30  
Gef. C 68.72 H 6.08

Bis-(3,5-di-O-benzyl-β-D-allofuranose)-1,6':6,1'-dianhydrid

(4b). 0.3 g (0.39 mmol) 4a werden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer katalyt. Menge Natriummethanolat in Methanol versetzt. Nach 5h wird eingeeengt, der Sirup in Ether aufgenommen und gegen Wasser ausgeschüttelt. Einengen der etherischen Phase ergibt 0.18 g (67%) 4b in Form von Kristallen mit Schmp. 126°C;  $[\alpha]_D^{20}$  = - 51,4 (c = 0.5 in CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.85 (s,1-H), 3.62 (d,2-H), 4.12 (dd,3-H), 4.30 (d,4-H), 3.28 (dd,5-H), 4.14 (dd,6-H), 3.58 (dd,6'-H), 2.49 (s,OH), 4.58,4.56,4.39 (d,CH<sub>2</sub>), 7.18 (m,aromat.H).  $\underline{J}_{1,2}$  = 0,  $\underline{J}_{2,3}$  = 4.2,  $\underline{J}_{3,4}$  = 8.3,  $\underline{J}_{4,5}$  = 0,  $\underline{J}_{5,6}$  = 8.3,  $\underline{J}_{5,6'}$  = 4.4,  $\underline{J}_{6,6'}$  = 9.2 Hz. CI-MS (i-Butan): 685(3), 343(14), 325(29), 235(46), 217(52), 197(22), 181(35), 163(63), 147(82), 123(40), 107(100). CI-MS (NH<sub>3</sub>) 702(100), 342(22), 198(19), 180(46), 108(27).

C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub> (684.8) Ber. C 70.16 H 6.48  
Gef. C 70.12 H 6.44

Di-β-D-allofuranose-1,6':6,1'-dianhydrid (4c). 1.0 g (1.46 mmol) 4b werden in einer Druckflasche in 50 ml Essigsäureethylester und 50 ml Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von 0.2 g 10% Pd/C-Katalysator und bei einem Wasserstoffdruck von 2.9 bar wird nach 24 h Schütteln die freie Verbindung 4c erhalten. Der Katalysator wird abfiltriert und mit ca. 2000 ml Wasser und 500 ml Methanol ausgewaschen. Einengen der Lösungen und Kristallisation des Rückstandes aus Methanol ergibt 0.44 g (93%) 4c mit Schmp. 273°C;  $[\alpha]_D^{20}$  = - 14.1 (c = 0.2 in H<sub>2</sub>O). CI-MS (i-Butan): 325(100), 163(43). CI-MS (NH<sub>3</sub>): 342(100), 292(26), 180(75), 108(7).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (324.2) Ber. C 44.43 H 6.22 Gef. C 43.86 H 6.00

Bis-(2,3,5-tri-O-acetyl-β-D-allofuranose)-1,6':6,1'-dianhydrid  
 (4d). 0.2 g (0.62 mmol) 4c werden in 15 ml Pyridin aufgenommen und unter Kühlung mit 8 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 8h bei RT wird i.Vak. eingeengt und fünfmal mit Toluol i.Vak. nachdestilliert. Nach Zugabe von Ether zum Rückstand erhält man 0.23 g (65%) kristallines 4d mit Schmp. 241°C;  $[\alpha]_D^{20} = -31.9$  (c = 0.5 in CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz in CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.93 (s,1-H), 5.22 (d,2-H), 5.77 (dd,3-H), 4.32 (d,4-H), 3.37 (dd,5-H), 4.27 (dd,6-H), 5.21 (dd,6'-H), 2.07(2), 2.35 (s,CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 0$ ,  $J_{2,3} = 4.4$ ,  $J_{3,4} = 9.6$ ,  $J_{4,5} = 0$ ,  $J_{5,6} = 7.6$ ,  $J_{5,6'} = 4.6$ ,  $J_{6,6'} = 10.8$  Hz. CI-MS (i-Butan): 577(39), 535(5), 289(100), 107(14). CI-MS (NH<sub>3</sub>): 594(100).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> (576.2) Ber. C 49.99 H 5.60  
 Gef. C 49.47 H 5.35

#### DANKSAGUNG

Herrn Dipl. Ing. W. Schwarting danken wir für die Anfertigung der Massenspektren sowie Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren und die C,H-Analysen. Herr Dr. D. Malwitz war bei der MM2-Rechnung behilflich. Frau R. Raphael danken wir für die Erstellung der Druckvorlage.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. XVI. Mitteilung:  
 J. Kopf und P. Köll, J. Carbohydr. Chem. **5**, 99 (1986)
2. K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 830 (1971).
3. P. Köll, Chem. Ber. **106**, 3559 (1973); R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2241 (1941); B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehlretter, ibid. **73**, 4658 (1951).
4. R. J. Dimler, H. A. Davis und G. E. Hilbert, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1377 (1946).
5. R. U. Lemieux und C. Brice, Can. J. Chem. **30**, 295 (1952).

6. G. Baschang, J. Stanek, A. Rossi und A. Sele, Ger. Offen. 2.324.623 (1973) (CIBA-GEIGY AG); Chem. Abstr. 80, 83523 y (1974).
7. P. Köll, H.-G. John und J. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 1982, 613.
8. K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. 105, 2228 (1972).
9. S. J. Angyal und R. J. Beveridge, Aust. J. Chem. 31, 1151 (1978).
10. P. Köll, Tetrahedron Lett. 1978, 51.
11. J. S. Brimacombe und O. A. Ching, Carbohydr. Res. 8, 82 (1968).
12. P. Köll und D. Neemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
13. H. Brederbeck, M. Köthnig und E. Berger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 956 (1940); G. R. Barker und M. V. Lock, J. Chem. Soc. 1950, 23; G. R. Barker, R. W. Jeanloz und M. V. Lock, Nature 167, 42 (1951); H. B. Wood, H. W. Diehl und H. G. Fletcher jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 4715 (1956); E. Vis und H. G. Fletcher jr., ibid. 79, 1182 (1957).
14. K. Tanaka, H. Kawayuchi, K. Ohno und K. Shoji, J. Biochem. 90, 1545 (1981); K. Tanaka, T. Uchiyama, K. Yamauchi, Y. Suzuki und S. Hashigushi, Carbohydr. Res. 99, 197 (1982).
15. C. Gey und M. R. Vignon, C.R. Acad. Sc. 302 (II), 1051 (1986); E. Duee, A. Grand und V. H. Tran, Acta Cryst. B 37, 850 (1981); D. Gagnaire, S. Perez und V. Tran, Carbohydr. Res. 82, 185 (1980); D. Bassieux, D. Gagnaire und M. Vignon, Carbohydr. Res. 56, 19 (1977); D. Gagnaire und M. Vignon, Carbohydr. Res. 51, 140 (1976); D. Gagnaire, V. Tran und M. Vignon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 6.
16. N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. 13, 1 (1976); N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99, 8127 (1977).
17. D. B. Boyd und K. B. Lipkowitz, J. Chem. Educ. 59, 269 (1982).
18. J. F. Stoddart, Univ. Sheffield (England), persönliche Mitteilung.