

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>

### Darstellung Der Isomeren 1,6-DI-O-Acetyl-3,4-Didesoxy- $\alpha$ , $\beta$ -D-Glycero-Hex-3-Enopyrahos-2-Ulosen

Peter Köll<sup>a</sup>; Kurt Klenke<sup>a</sup>; Doris Eisermann<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Oldenburg

To cite this Article Köll, Peter , Klenke, Kurt and Eisermann, Doris(1984) 'Darstellung Der Isomeren 1,6-DI-O-Acetyl-3,4-Didesoxy- $\alpha$ ,  $\beta$ -D-Glycero-Hex-3-Enopyrahos-2-Ulosen', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 3: 3, 403 — 415

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308408057905

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308408057905>

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.

DARSTELLUNG DER ISOMEREN

1,6-DI-O-ACETYL-3,4-DIDESOXY- $\alpha,\beta$ -D-GLYCERO-HEX-3-ENOPYRANOS-2-ULOSEN

Peter Köll\*, Kurt Klenke und Doris Eisermann

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Organische  
Chemie I, Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Received January 17, 1984

ABSTRACT

Prolonged treatment of tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-hex-1-enitols ("tetra-O-acetyl-hydroxy-glycals") 3 and 5 with  $\text{BF}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at RT lead to anomeric mixtures of the title compounds 2 and 4a, the  $\alpha$ -anomer 4a dominating. Reaction of 5 gave the higher yields of 4a (71%) and 2 (12%), the results being accounted mechanistic grounds. The same reaction performed in an aromatic solvent, like toluene, gave rise to competing C-alkylation. The ortho and para-tolyl derivatives 6 and 7, also with enone structure, were isolated in a combined maximum yield of 40% from 5.  $\beta$ -Enone 2 was also prepared in moderate yield by thermolysis of  $\beta$ -D-glucopyranose pentaacetate (1). In this case no  $\alpha$ -anomer 4a was detected.

EINLEITUNG

Ungesättigte Zucker bilden eine wichtige Substanzklasse in der Kohlenhydratchemie.<sup>1</sup> Besonders gilt dies für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen ("Hexenulosen").<sup>2,3</sup> Im Rahmen unserer Untersuchungen<sup>4-6</sup> zu thermischen cis-Eliminierungen aus vollständig acylierten Hexosen konnten wir u.a. auch ein Eliminierungsprodukt 2 mit der Struktur einer  $\beta$ -Hex-3-enopyranos-2-ulose isolieren.<sup>4</sup> Dieses Enon mußte nach primärer Eliminierung der anomeren Acetylgruppe durch doppelte [3.3]-sigmatrope Umlagerung ("Allylwanderung") und anschließende Essigsäureanhydrideliminierung aus dem resultierenden Acylal entstanden sein.<sup>4</sup>

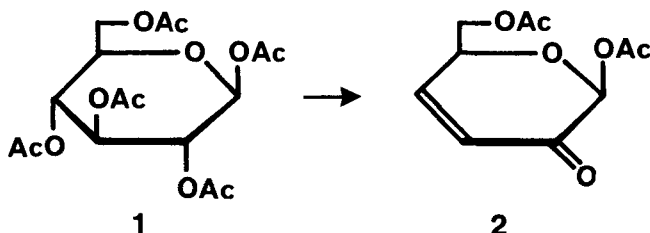
Obwohl eine ganze Reihe von Verbindungen ähnlicher Struktur schon relativ lange bekannt sind,<sup>7-10</sup> mußten wir feststellen, daß das genannte  $\beta$ -Diacetat bis dahin nicht beschrieben und das analoge  $\alpha$ -Anomere nur zufällig in geringer Ausbeute erhalten und daher nicht umfassend charakterisiert worden war.<sup>11</sup>

Wir haben daher versucht, die genannte Reaktion<sup>4</sup> zur Darstellung des  $\beta$ -Anomeren 2 zu optimieren und auf dem Wege der  $\text{BF}_3$ -katalysierten Umlagerung von Tetra-0-acetyl-2-hydroxyglycalen einen bisher nicht beschrittenen Weg zum  $\alpha$ -Anomeren 4a eröffnet, der dieses in hoher Ausbeute neben geringeren Mengen des  $\beta$ -Anomeren 2 liefert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Darstellung der 1,6-Di-0-acetyl-3,4-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (2)

In einer früheren Arbeit<sup>5</sup> konnten wir zeigen, daß Umsetzung der Pentaacetate der  $\beta$ -D-Glucopyranose, der  $\alpha$ -D-Mannopyranose, der  $\beta$ -D-Allopyranose und der  $\beta$ -D-Galactopyranose im Hochdruck-, Hochtemperatur-Strömungsreaktor<sup>12</sup> unter thermischer cis-Eliminierung der anomeren Acetylgruppe das entsprechende Tetra-0-acetyl-2-hydroxyglycal ("Tetra-0-acetyl-1,5-anhydro-hex-1-enit"), sowie Folgeprodukte lieferte. Unter diesen Folgeprodukten, deren Bildung durch Annahme nachfolgender Allylwanderungen erklärt werden kann<sup>4</sup>, wurde, wenn man von der Reaktion des Allosederivates absieht, auch das Enon 2 mit  $\beta$ -Konfiguration erkannt. Nicht gefunden wurde jedoch das entsprechende  $\alpha$ -Anomere 4a, obwohl es thermodynamisch stabiler ist (s.u.). Dies konnte mechanistisch begründet werden.<sup>4</sup>



In den im Experimentellen Teil beschriebenen Versuchen wurde die Umsetzung des  $\beta$ -D-Glucosepentaacetates 1 im HP-HT-Reaktor<sup>12</sup> nun so geführt, daß 2 als einziges Produkt im Reaktionsansatz verblieb. Obwohl Allylumlagerungen im Prinzip Gleichgewichtsreaktionen sind, sollte der Schritt zu 2 aufgrund der erfolgten Essigsäureanhydrideliminierung nicht reversibel sein. Unter den notwendigen Reaktionsbedingungen (270°C, 250 bar, Verweilzeit 2.5 min in Aceton) wurde allerdings erhebliche Zersetzung beobachtet, so daß 2 lediglich in 17% Ausbeute nach Chromatographie als Sirup gewonnen werden konnte. Die physikalischen Daten stimmten, abgesehen vom Drehwert, mit unseren bisherigen Angaben<sup>4</sup> überein. Der Drehwert konnte geringfügig korrigiert werden (vergl. "Experimentelles").

Darstellung der 1,6-Di-O-acetyl-3,4-didesoxy- $\alpha$ -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (4a)

Aus Gründen der Stereochemie entsteht bei der thermischen Eliminierung von Essigsäure aus geeigneten Pentaacetylhexosen über die Zwischenstufen der Tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-hex-1-enite und der Tetra-O-acetyl-3-desoxy-hex-2-enopyranosen, die aus diesen durch Allylumlagerung gebildet werden, durch weitere Allylumlagerung nur das  $\beta$ -Anomere 2.<sup>4</sup> Es konnte gezeigt werden, daß aus gleichen Gründen lediglich die entstandenen Tetra-O-acetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-hex-2-enopyranosen mit erythro- und threo-Konfiguration thermisch zum Enon 2 umlagern, nicht jedoch das  $\alpha$ -erythro-Isomere. Das hieraus resultierende Enon 4a sollte jedoch thermodynamisch stabiler sein, wie aus anderen Untersuchungen geschlossen werden kann.<sup>10,13</sup> Somit kann Anomerisierung der Enone unter den vorgenannten Bedingungen weitgehend ausgeschlossen werden.<sup>4</sup>

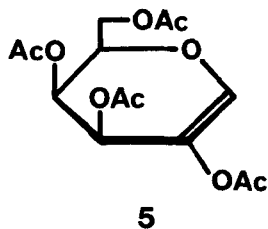
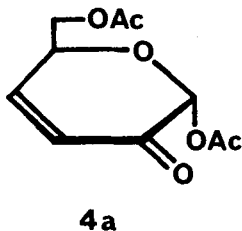
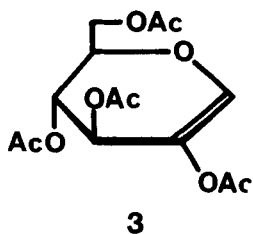
Anomerisierung und Gleichgewichtseinstellung wird jedoch immer beobachtet, wenn man Tetra-O-acetyl-1,5-anhydrohex-1-enite ("Tetraacetyl-2-hydroxyglycale") wie 3 und 5 säurekatalysiert zu den 3-Desoxy-hex-2-enopyranosen umlagert. Es lassen sich so

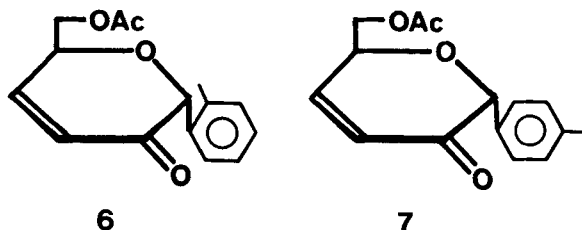
die entsprechenden  $\alpha$ -Anomeren im allgemeinen in guter Ausbeute isolieren.<sup>14-18</sup>

Die zitierten Autoren<sup>14-18</sup> berichten jedoch nicht über eine weitergehende Umlagerung zu den Titelverbindungen bzw. deren Acylalen, wenn man von einer Angabe von Lemieux et al.<sup>15</sup> absieht, die sich jedoch als Irrtum erwies.<sup>18</sup> Dies gilt auch, wenn die Umlagerung durch Bortrifluorid in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur katalysiert wurde.<sup>16</sup> Allerdings berichteten japanische Autoren über weitergehende Umlagerungen in der Ketosereihe<sup>19</sup> und Bock und Pedersen konnten darüberhinaus zeigen,<sup>10</sup> daß bei längerer Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf das Tetraacetyl-2-hydroxyglucal 3 letztendlich die anomeren Hex-3-enopyranos-2-ulosylfluoride gebildet werden (Verhältnis  $\alpha:\beta = 7:1$ ). Die Umsetzung des genannten Tetraacetates 3 mit Methanol in Benzol in Gegenwart von  $\text{BF}_3$  führt entsprechend zu den Methyl-6-0-acetyl-3,4-didesoxy- $\alpha,\beta$ -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulosiden.<sup>10</sup>

Wir untersuchten daher die  $\text{BF}_3$ -katalysierte Umlagerung des Hydroxyglucalderivates 3 erneut und bezogen auch das Tetraacetylhydroxygalactal 5 in diese Untersuchung ein.

Die entsprechenden Reaktionen wurden zunächst in Toluol (um Benzol zu vermeiden) durchgeführt. Nach kurzen Reaktionszeiten konnte bei der Umsetzung von 3 lediglich das Anomerenmisch der 1,2,4,6-Tetra-0-acetyl-3-desoxy-D-erythro-hex-2-





-enopyranosen in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>14-18</sup> festgestellt und in 71% Ausbeute isoliert werden ( $\alpha:\beta = 4.5:1$ ). Bei längeren Reaktionszeiten hingegen wurden zunehmend andere Produkte gebildet. Aufarbeitung der Ansätze nach 70 bis 100 Stunden lieferte tatsächlich geringe Mengen des  $\alpha$ -Enons 4a als Sirup, neben Spuren einer kristallinen Verbindung die vermutlich das aufgrund eines geringen Feuchtigkeitsgehaltes entstandene an C-1 verseifte Produkt 4b darstellt. Daneben wurde jedoch als weiteres wesentliches Ergebnis der Reaktion ein Gemisch der  $\underline{C}$ -Glycoside 6 und 7 mit ebenfalls Enon-Struktur erhalten, wobei das p-Substitutionsprodukt 7 deutlich überwiegt. (Verhältnis 6:7 nach NMR-Spektrum 1:10). Das Hydroxygalactal 5 führt unter analogen Bedingungen zu den gleichen Produkten. Hier konnte zusätzlich das  $\beta$ -Enon 2 beobachtet werden. Wird die Reaktion in sehr verdünnten Lösungen durchgeführt, erhöht sich die Ausbeute der  $\underline{C}$ -Glycoside. So konnten bei der Umsetzung von 5 in Toluol maximal 40% dieser Verbindung erhalten werden.

Neben der erwünschten Bildung der Enone 2 und 4 erfolgt also konkurrierend Alkylierung des aktivierten Aromaten Toluol durch intermediäre Allyloxocarbenium-Ionen. Dies ist nicht ganz überraschend, da derartige Reaktionen in jüngerer Zeit schon häufiger beschrieben wurden.<sup>20</sup> Da auch Benzol, wie in einem NMR-Ansatz (mit  $C_6D_6$ ) festgestellt wurde, ebenfalls reagiert, wurden daraufhin die Umsetzungen von 3 und 5 in trockenem Methylenchlorid durchgeführt. Auf diese Weise konnten in übersichtlicher Reaktion aus 3 51% 4a neben 18% des  $\beta$ -Anomeren 2 erhal-

ten werden. Noch wesentlich bessere Ausbeuten an 4a liefert jedoch die Umsetzung von 5 : 71% 4a neben nur 12% 2. Dies sollte somit die Methode der Wahl zur Darstellung der Titelverbindungen sein.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Umsetzungen von 3 und 5 lassen sich folgendermaßen erklären: 3 lagert sich zwar im Gegensatz zu 5 schneller in die entsprechende Desoxy-hex-2-enopyranose um.<sup>18</sup> Aufgrund der langen Reaktionszeiten im Falle der vorliegenden Untersuchungen ist dieses Verhalten jedoch unbedeutend. Wichtiger ist, daß aus 3 ein  $\alpha,\beta$ -Gemisch mit erythro-Konfiguration entsteht, in dem das  $\alpha$ -Anomere deutlich überwiegt.<sup>13</sup> 5 führt dagegen lediglich zum  $\alpha$ -Anomeren der threo-Reihe. Es wird hier kein  $\beta$ -Isomeres beobachtet.<sup>18</sup> In der erythro-Reihe liegt jedoch lediglich das in geringerer Menge gebildete  $\beta$ -Anomere in einer Konformation vor ( ${}^5H_0$ ),<sup>4,13</sup> die Angriff der Acetoxygruppe in 4-Stellung auf das intermediäre Allyloxocarbeniumion unter Bildung von 2 erlaubt (bzw. auf die 2,3-Doppelbindung im Falle der thermischen Umlagerung wie oben beschrieben). Demgegenüber liegt das als Hauptprodukt gebildete  $\alpha$ -erythro-Isomere in der umgeklappten  ${}^0H_5$ -Konformation vor, die weder für eine thermische<sup>4</sup> noch sauer katalysierte Umlagerung zum Enon 4a geeignet ist. Die Wege von 3 zu den Enonen 2 und 4a müssen also über die thermodynamisch sehr benachteiligte Tetra-0-acetyl-3-desoxy-D-erythro-hex-2-enopyranose mit  $\beta$ -Konfiguration laufen. Das beobachtete Produktverhältnis erklärt sich durch nachfolgende Anomerisierung, die aus den oben genannten Gründen in diesem Falle aber nicht unbedingt die Gleichgewichtslage wiedergeben muß.

Demgegenüber wird aus 5 sauerkatalysiert zunächst ausschließlich das  $\alpha$ -threo-Derivat in der  ${}^0H_5$ -Konformation<sup>4,13</sup> gebildet, wobei diese Konformation aufgrund der quasi-axialen Orientierung der Acetoxygruppe in 4-Stellung die günstigste für die Umlagerung zu 4a darstellt. Dies schlägt sich in den beobachteten sehr guten Ausbeuten an 4a nieder. Der ebenfalls beob-

achtete geringe Anteil des  $\beta$ -Enons 2 sollte auf partielle Anomerisierung auf der Stufe des Enons zurückzuführen sein. Bei der thermischen Umlagerung von 5 wird demgegenüber aus mechanistischen Gründen überwiegend das  $\beta$ -threo-Isomere beobachtet, das aber in diesem Falle im Gegensatz zum entsprechenden  $\beta$ -erythro-Derivat (s.o.) ebenfalls zum Enon umlagern kann. Dieses Anomere zeigt nicht die umgeklappte, in diesem Fall ungünstige,  ${}^5\text{H}_0$ -Konformation, sondern bevorzugt ausnahmsweise, wie wir feststellen konnten, die gleiche für die weitere Umlagerung vorteilhafte  ${}^0\text{H}_5$ -Konformation wie das vorgenannte  $\alpha$ -Isomere.

#### Identifizierung und Charakterisierung der dargestellten Substanzen

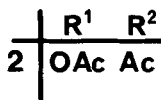
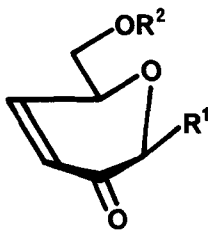
Die vorangehenden Angaben zur Struktur der dargestellten Substanzen wurden wesentlich aus der Analyse der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren abgeleitet (vergl. Tab. 1). Diese Spektren sind für die Enone charakteristisch und unterscheiden sich bezüglich der Kopplungskonstanten unabhängig von der Konfiguration an C-1 nur unerheblich.<sup>7-10</sup> Auch die chemischen Verschiebungen der Protonen von Anomerenpaaren zeigen wenig Differenzen. Obwohl für die Anomeren grundsätzlich die alternativen Sofa-konformationen  ${}^0\text{E}$  und  $\text{E}_0$  zu diskutieren wären, bestimmt wesentlich der Alkylsubstituent an C-5, soweit er vorhanden ist, die Konformation. Dies führt dazu, daß nicht nur bei den  $\alpha$ -Anomeren erwartungsgemäß die  ${}^0\text{E}$ -Konformation gefunden wird, sondern auch bei den  $\beta$ -Anomeren. Hierfür ist besonders die vergleichsweise große Allylkopplung  $J_{3,5}$  ein Indiz, die auf einen Diederwinkel von  $90^\circ$  hinweist.<sup>8</sup> Allerdings unterscheiden sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren in charakteristischer Weise in der Kopplungskonstante  $J_{4,5}$ , worauf besonders schon Bock und Pedersen<sup>10</sup> und für die strukturell verwandten Enolone Lichtenthaler<sup>21</sup> hingewiesen haben. Sie beträgt in den  $\alpha$ -Anomeren 1.5 - 2 Hz und den  $\beta$ -Anomeren ca. 3 Hz. Dies weist auf eine gewisse Deformation



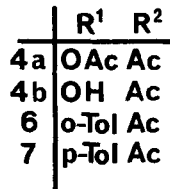
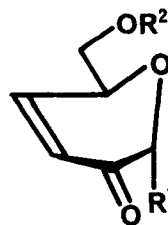
TABELLE 1

$^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta$ -Werte, TMS innerer Standard) und Kopplungskonstanten ( $J$  in Hz) der dargestellten Verbindungen 2, 4a, 6 und 7 in  $\text{CDCl}_3$ .

	1-H ( $J_{1,3}$ )	3-H ( $J_{3,4}$ ) ( $J_{3,5}$ )	4-H ( $J_{4,5}$ )	5-H ( $J_{5,6}$ )	6-H ( $J_{5,6'}$ )	6'-H ( $J_{6,6'}$ )	Andere
<u>2</u> <sup>5</sup>	6.16s (10.6)	6.30q (2.1)	7.09q (3.0)	4.82do (6.4)	4.42q (5.4)	4.23q (11.3)	OAc 2.19;2.14
<u>4a</u>	6.18s (10.6)	6.28q (2.5)	7.08q (1.6)	4.82m (4.8)	4.31q (5.0)	4.20q (11.7)	OAc 2.15;2.13
<u>4b</u>	5.28s (0.8)	6.18q (10.6)	6.99q (2.4)	4.81m (1.6)	4.43q (4.8)	4.24q (11.8)	OAc 2.10s
<u>6</u>	5.51s (10.4)	6.39q (1.8)	7.03q (2.0)		4.0 - 4.6 m		OAc 2.10 Tolyl:7.1- 7.3m; 2.45
<u>7</u>	5.33s (10.5)	6.30q (2.0)	6.94q (1.9)		4.1 - 4.6 m		OAc 2.10 Tolyl: 7.20



0E

Tol = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>

der  $\beta$ -Anomeren im Sinne einer Abflachung an O-5 hin.

Aufgrund der Daten in Tabelle 1 ist somit nicht zu zweifeln, daß 2 und 4a die angegebene Konfiguration haben. Die von Shafizadeh<sup>11</sup> gefundene Verbindung sollte mit 4a identisch sein, was auch aus mechanistischen Gründen plausibel wäre. Die Struktur von 4b ergibt sich aus der Ähnlichkeit des erhaltenen Spektrums mit demjenigen von 4a, wenn man von der zu erwartenden Differenz in den Chemischen Verschiebungen für 1-H absieht. Große Übereinstimmung wird zudem mit den entsprechenden Werten der sowohl an C-1 als auch C-6 freien Verbindung festgestellt.<sup>7</sup> Die Strukturzuordnung der C-Glycoside 6 und 7 folgt aus den gleichen Überlegungen. Sowohl für das Hauptprodukt 7 wird  $J_{4,5}$  zu 1.9 Hz gefunden, aber auch für 6 wird eine Kopplung gleicher Größenordnung (2.0 Hz) festgestellt. Hieraus muß in beiden Fällen auf  $\alpha$ -Konfiguration geschlossen werden. Es liegt also kein Anomerengemisch vor, sondern 7 ist das para-Substitutionsprodukt, während 6 die Struktur des ortho-Isomeren haben sollte.

TABELLE 2

<sup>13</sup>C-NMR-Signale ( $\delta$ -Werte zu niedrigerem Feld gegenüber TMS) der dargestellten Verbindungen 3, 4a und 7

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Andere
<u>2</u> <sup>a)</sup> <sup>5</sup>	90.5	188.1	149.0	127.0	72.7	65.7	OAc:170.9,169.5; 20.9; 20.6
<u>4a</u> <sup>b)</sup>	89.2		147.2	126.2	67.9	64.0	OAc:170.6; 20.0
<u>7</u> <sup>b)</sup>	79.7	194.1	146.9	128.1	67.9	64.3	OAc:170.6; 20.5 Tolyl:138.3,130.8, 129.3,127.2; 20.9

a) in [D<sub>6</sub>]Aceton b) in CDCl<sub>3</sub>

Hierauf weisen auch die Signale für die aromatischen Protonen hin: Singulett bei 7 und komplexes Multipllett bei 6.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wesentlicher dargestellter Verbindungen finden sich in Tabelle 2.

## EXPERIMENTELLES

### Allgemeine Methoden

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. - Drehwerte wurden in einer 10-cm-Küvette mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter Modell 241 MC bestimmt. - NMR-Spektren: Bruker WP 80. - Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel (Merck) verfolgt.

1,6-Di-O-acetyl-3,4-dideoxy- $\beta$ -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (2). 200 ml einer 2%igen Lösung des Pentaacetates 1<sup>22</sup> in Aceton (10.25 mmol) wurden bei einer Verweilzeit von 2.5 min und einer Temperatur von 270°C durch den von uns beschriebenen HP-HT-Reaktor <sup>12</sup> gepumpt (Druck: 250 bar). Die erhaltene Produktlösung wurde mit festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert und die Lösung nach Filtration i.Vak. eingeengt. Der erhaltene Sirup wurde über 150 g Kieselgel 40 mit Elutionsmittel Ether/Petrolether 40/60/Toluol 8:2:1 (v/v) chromatographisch getrennt. Ausbeute: 0.4 g (17%) 2 als Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -87.6^{\circ}$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). [Lit.:<sup>4</sup>  $-78.2^{\circ}$  ( $c = 0.8$  in  $\text{CHCl}_3$ )]. - NMR-Spektren identisch mit Literaturangaben.<sup>4</sup>

1,6-Di-O-acetyl-3,4-dideoxy- $\alpha$ -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (4a).

a) aus 3: 1.0 g 3<sup>23</sup> (3.03 mmol) wurden in 100 ml trockenem Methylchlorid gelöst und unter Eiskühlung mit 0.4 ml  $\text{BF}_3$ -Etherat versetzt. Der Ansatz wurde anschließend auf Raumtemperatur gebracht und nach 3 d aufgearbeitet, indem die Lösung zunächst

in wässrige gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Lösung zusätzlich mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und zum Sirup eingeeengt. Chromatographische Trennung erfolgte an 150 g Kieselgel 40 mit Laufmittel Ether/Petrolether 40/60 2:1 (v/v).

1. Fraktion: 0.349 g 4a (51%) als Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -116.4^\circ$   
( $c = 2.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ) [Lit.<sup>11</sup>:  $-85^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ )].

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.30;  
Gef. C 52.12 H 5.14

2. Fraktion: 0.125 g 2 (18%) als Sirup. Physikalische Daten wie oben.

b) aus 5: 2 g 5<sup>23</sup> (6.06 mmol) wurden in 150 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von 0.3 ml  $\text{BF}_3$ -Etherat 4 d bei Raumtemperatur belassen. Aufarbeitung und chromatographische Trennung wie vorstehend beschrieben. Ausbeute 0.98 g 4a (71%) neben 0.169 g 2 (12%).

6-0-Acetyl-3,4-didesoxy- $\alpha$ -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (4b). Wird in vorstehenden und folgend beschriebenen Ansätzen nicht auf strikten Feuchtigkeitsausschluß geachtet, fallen geringe Mengen von 4b bereits vor der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte bzw. als letzte eluierte Fraktion an. Schmp. 161 - 163°C. Identifizierung und Charakterisierung durch NMR-Spektren (vergl. Tab. 1).

6-0-Acetyl-1,5-anhydro-3,4-didesoxy-(R)1-C-o-tolyl-D-glycero-hex-3-enulose (6) und 6-0-Acetyl-1,5-anhydro-3,4-didesoxy-(R)-1-C-p-tolyl-D-glycero-hex-3-enulose (7). 1.5 g 5<sup>23</sup> (4.55 mmol) wurden in 40 ml trockenem Toluol gelöst, mit 0.8 ml  $\text{BF}_3$ -Etherat versetzt, 24 h bei Raumtemperatur belassen und an-

schließend 6 h auf 40°C erwärmt. Aufarbeitung wie oben beschrieben mit anschließender chromatographischer Trennung wie ebenfalls oben beschrieben.

1. Fraktion: 0.418 g 7 (35%) als Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = + 45.8^\circ$   
(c = 1.1 in CHCl<sub>3</sub>).

$C_{15}H_{16}O_4$ (260.3)	Ber. C	69.22	H	6.20
	Gef. C	69.06	H	6.25

2. Fraktion: 0.051 g 6 (4%) als Sirup. Identifizierung und Charakterisierung durch NMR-Spektren (vergl. Tab. 1).

3. Fraktion: 0.152 g 4a (15%).

4. Fraktion: 0.030 g 2 (3%).

#### DANKSAGUNG

Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer danken wir für die Anfertigung der Analysen sowie Frau R. Raphael für die Erstellung der Druckvorlage. Die Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie finanziell gefördert.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. R.J. Ferrier, Adv. Carbohydr. Chem. **20**, 67 (1965); Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **24**, 199 (1969).
2. F.W. Lichtenthaler, Pure Appl. Chem. **50**, 1343 (1978).
3. N.L. Holder, Chem. Rev. **82**, 287 (1982).
4. P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer und J. Metzger, Liebigs Ann. Chem., 1039 (1982).
5. P. Köll, E. Steinweg, J. Metzger und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem., 1052 (1982).
6. P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer und J. Metzger, Liebigs Ann. Chem., 1063 (1982).

7. E.F.L.J. Anet, Austral. J. Chem. 15, 503 (1962).
8. E.F.L.J. Anet, Carbohydr. Res. 1, 348 (1966).
9. N.L. Holder und B. Fraser-Reid, Can. J. Chem. 51, 3357 (1973).
10. K. Bock und C. Pedersen, Tetrahedron Lett., 2983 (1969);  
Acta Chem. Scand. 25, 1021 (1971).
11. F. Shafizadeh, R.H. Furneaux und T. Stevenson, Carbohydr. Res. 71, 169 (1979).
12. P. Köll und J. Metzger, Angew. Chem. 90, 802 (1978);  
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 754 (1978).
13. R.J. Ferrier und G.H. Sankey, J. Chem. Soc. (C), 2345 (1966).
14. R.J. Ferrier, W.G. Overend und G.H. Sankey, J. Chem. Soc.  
2830 (1965).
15. R.U. Lemieux, D.R. Lineback, M.L. Wolfrom, F.B. Moody,  
E.G. Wallace und F. Komitsky jr., J. Org. Chem. 30, 1092  
(1965).
16. R.J. Ferrier, N. Prasad und G.H. Sankey, J. Chem. Soc. C,  
974 (1968).
17. R.J. Ferrier, Methods Carbohydr. Chem. 6, 307 (1972).
18. R.J. Ferrier und G.H. Sankey, J. Chem. Soc. C, 2339 (1966).
19. M. Katsuhara, S. Wakahara und K. Tokuyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1208 (1968).
20. G. Gryniewicz und A. Zamojski, Z. Naturforsch. 35b, 1024  
(1980); R.D. Dawe und B. Fraser-Reid, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 1180; T. Ogihara und O. Mitsunobu, Tetrahedron Lett. 24, 3505 (1983); sowie in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
21. F.W. Lichtenthaler und U. Kraska, Carbohydr. Res. 58, 363  
(1977).
22. M.L. Wolfrom und A. Thompson, Methods Carbohydr. Chem. 2,  
211 (1963).
23. K. Maurer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 332 (1929); K. Maurer  
und H. Mahn, ebenda 60, 1316 (1927).