

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-Anhydrofurawosen, XX.¹ Synthese von Zuei 1,6:2,3-Dianhydrohexofuranosen Durch Payne-Oxidation von 1,6-Anhydro-5-O-Benzoyl-2,3-Didesoxy- β -D-Erythro- uno - α -L-Threo-Hex-2-Enofuranose

Peter Köll^a; Doris Eisermann^a

^a Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, Organische Chemie, Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Köll, Peter and Eisermann, Doris(1988) '1,6-Anhydrofurawosen, XX.¹ Synthese von Zuei 1,6:2,3-Dianhydrohexofuranosen Durch Payne-Oxidation von 1,6-Anhydro-5-O-Benzoyl-2,3-Didesoxy- β -D-Erythro- uno - α -L-Threo-Hex-2-Enofuranose', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 7: 4, 757 – 771

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308808058943

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308808058943>

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, XX.¹

SYNTHESE VON ZWEI 1,6:2,3-DIANHYDROHEXOFURANOSEN DURCH PAYNE-OXIDATION VON 1,6-ANHYDRO-5-O-BENZOYL-2,3-DIDESOXY- β -D-ERYTHRO- UND $-\alpha$ -L-THREO- -HEX-2-ENOFURANOSE

Peter Köll* und Doris Eisermann

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

Received March 4, 1988 - Final Form June 4, 1988

ABSTRACT

The 5-O-benzoyl derivatives **3** and **4** derived from 1,6-anhydro- β -D-mannofuranose and $-\alpha$ -L-gulofuranose are suitable educts for the preparation of the isomeric olefins **7** and **8** by Corey-Winter elimination via the thionocarbonates **5** and **6**, respectively. **8** was prepared in higher yields also from 5-O-Benzoyl-1,6-anhydro- α -L-talofuranose (**14**) via **15**. Payne oxidation of the unsaturated compounds **7** and **8** gave the exo epoxides **9** and **10** with D-allo and L-tal configuration.

EINLEITUNG

In der Reihe der 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen stellen die sich von dieser Substanzklasse ableitenden 2,3- bzw. 3,4-Epoxide wichtige Derivate für viele weiterführende Synthesen dar.² In der Reihe der isomeren 1,6-Anhydrohexofuranosen wurden entsprechende Oxirane bisher nicht beschrieben. Hier ist nur die Bildung von 1,6:2,3-Dianhydriden denkbar. Bereits in früheren Versuchen hatten wir uns bemüht, Vertreter dieser Substanzklasse durch intramolekulare Substitution geeigneter 2,3-trans-Tosylester zu gewinnen. Wir mußten jedoch feststellen, daß bei freier endo-ständiger Hydroxylgruppe in 5-Position in der

galacto-Reihe lediglich konkurrierende 1,6:3,5-Dianhydridbildung zu beobachten war.³ Das Tritosylat der 1,6-Anhydro- α -D-galactofuranose mit blockierter 5-Position lieferte bei Basenbehandlung unter Eliminierung über das Enol lediglich das 2-Keto-3-desoxy-anhydrid.⁴ Dies legte die Vermutung nahe, daß der Furanosering in diesen Verbindungen, der regelhaft in der E_0 -Konformation vorliegt,^{3,5} so starr ist, daß eine für die angestrebte intramolekulare S_N -Reaktion optimale antiperiplanare Anordnung von Hydroxylfunktion und Austrittsgruppe nicht erreicht werden kann und 2,3-trans Substituenten nur wenig von der 120° -Orientierung zueinander abweichen können. Da die bisher untersuchten Substrate möglicherweise aber bezüglich des Substitutionsmusters nicht ideal waren, wählten wir zunächst die 1,6-Anhydro-2-O-tosyl- β -D-glucofuranose⁶ als Substrat für weitere entsprechende Versuche.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die 1,6-Anhydro-2-O-tosyl- β -D-glucofuranose (ohne Formel) wurde erstmals bei der selektiven Tosylierung der 1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose als Nebenprodukt erhalten.⁶ Geeigneter ist jedoch die Darstellung aus 1,6-Anhydro-3,5-di-O-benzyl-2-O-tosyl- β -D-glucofuranose.⁷ Wurde das 2-Tosylat mit Natriummethanolat, wie üblich, in der Kälte behandelt, erfolgte innerhalb 150 h keine Reaktion. Daher wurde die Reaktionslösung zum Sieden erhitzt. Da selbst unter diesen Bedingungen nach mehreren Stunden keine Umsetzung zu beobachten war, wurde der Versuch abgebrochen, und das Tosylat konnte nach üblicher Aufarbeitung unzersetzt zurückgewonnen werden.

Nach diesem weiteren Fehlschlag zur Gewinnung von Epoxiden aus der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen über intramolekulare Substitutionsreaktionen wurde eine grundsätzlich neue Synthesestrategie gewählt, die die Darstellung der gesuchten 1,6:2,3-Dianhydrohexofuranosen durch Oxidation geeigneter olefinischer Vorstufen beinhaltet.

In der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen gibt es vier Diastereomere, die die Hydroxylgruppen in 2,3-Stellung in cis-Anordnung enthalten, nämlich solche mit manno-, gulo-, allo- und talo-Konfiguration. Von diesen ist das D-manno-Isomer am direktesten zugänglich, wobei

mehrere Wege zur Verfügung stehen.⁸⁻¹¹ Die freie Verbindung läßt sich leicht in die 2,3-*O*-Isopropylidenverbindung **1a** überführen.⁸ **1a** ist das geeignete Substrat, um über eine Oxidations/Reduktions-Sequenz hochselektiv zum entsprechenden *L*-gulo-Derivat **2a** zu gelangen.⁸ Durch Benzoylierung werden aus diesen Derivaten die 5-*O*-Benzoate **1b** bzw. **2b** erhalten, aus denen durch leicht erfolgende Abspaltung der Isopropylidengruppen (dies ist bei entsprechenden allo- bzw. talo-konfigurierten Verbindungen mit *exo*-ständiger Isopropylidengruppe schwieriger¹²) die Verbindung **3** bzw. **4** dargestellt werden können.

Die 1,6-Anhydro-5-*O*-benzoyl- β -*D*-mannofuranose (**3**) und die 1,6-Anhydro-5-*O*-benzoyl- α -*L*-gulofuranose (**4**) sind nun geeignete Vorstufen, um sie durch Behandlung mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol in die kristallinen Thionocarbonate **5** und **6** zu überführen, die dann durch 96stündiges Kochen in Trimethylphosphit im Wege einer Corey-Winter-Eliminierung¹³ zu den Olefine **7** und **8** umgesetzt werden können. Obwohl während der vorgenannten Umsetzung praktisch keine zu definierten Produkten führenden Nebenreaktionen zu beobachten sind, ist zur Reinigung der Olefine eine Chromatographie erforderlich. Sowohl die 1,6-Anhydro-5-*O*-benzoyl-2,3-didesoxy- β -*D*-erythro-hex-2-enofuranose (**7**) als auch die 1,6-Anhydro-5-*O*-benzoyl- α -*L*-threo-hex-2-enofuranose (**8**) werden auf diese Weise in kristalliner Form erhalten. Allerdings sind **7** und **8** sehr empfindlich und zersetzen sich schnell.

Das Olefin **8** wurde auch auf einem zweiten, wesentlich bessere Ausbeuten lieferndem Wege dargestellt, nämlich ausgehend von 1,6-Anhydro- β -*D*-allofuranose^{9,11,12,14,15} bzw. dessen 2,3-*O*-Isopropylidenverbindung **11**.^{12,14} Diese läßt sich über die als Hydrat vorliegende Ulose **12** und nachfolgende NaBH₄-Reduktion hochselektiv in die 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- α -*L*-talofuranose (**13a**) überführen. Benzoylierung zu **13b**, Abspaltung der Isopropylidengruppe zu **14** und nachfolgende Umsetzung mit *N,N*-Thiocarbonylimidazol liefert dann das Thionocarbonat **15**. Unterwirft man **15** der Corey-Winter-Eliminierung, so erfolgt diese im Vergleich zur entsprechenden Umsetzung von **6** wesentlich glatter. Schon nach einem Zehntel der dort erforderlichen Zeit ist vollständiger Umsatz des Eduktes erreicht. Die Ursache hierfür sollte sicherlich in der wesentlich besseren Zugänglichkeit der hier exo-ständigen Thionocarbonatgruppe für das Reagenz begründet sein. Inso-

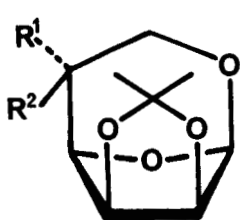
fern sollte erwartet werden können, daß ein allo-konfiguriertes Thio-
nocarbonat ähnlich **7** liefern würde. Diese Reaktion wurde bisher
jedoch noch nicht untersucht.

Um zu den Epoxiden zu gelangen, wurde zunächst versucht, **7** im
Sinne einer Prileschajew-Reaktion¹⁶ mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum
Oxiran zu oxidieren. Mit ungereinigtem Reagenz erfolgte sofortige
Zersetzung des Olefins. Wurde hingegen vorher verunreinigende *m*-Chlor-
benzoesäure entfernt, erwies sich das Olefin als bemerkenswert resi-
stent. Erst Erwärmen der Reaktionslösung führte zur Zersetzung des
Eduktes, ohne daß allerdings Epoxidbildung beobachtet wurde.

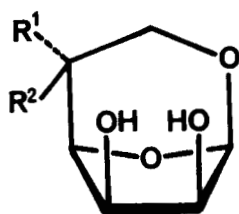
Das Olefin **7** wurde daher den Bedingungen der sehr viel milderen
Payne-Oxidation¹⁷ unterworfen. Innerhalb von 48 h konnte **7** auf diese
Weise ohne Nebenreaktionen zu einem einheitlichen Epoxid umgesetzt
werden, das in 40% Ausbeute kristallisierte. Die NMR-Spektren (s.u.)
belegen, daß hochselektiv unter ausschließlichem exo-Angriff des Rea-
genzes die 5-O-Benzoyl-1,6:2,3-Dianhydro- β -D-allofuranose (**9**) gebildet
worden war.

Im Gegensatz hierzu verlief die Umsetzung mit H₂O₂ und Acetonitril
in Methanol in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat¹⁷ im Falle
des α -L-threo-Olefinen **8** erheblich langsamer. Auch wurde bereits bei
Zugabe von H₂O₂ eine teilweise Zersetzung des Olefins im Chromatogramm
beobachtet. Erst nach fünfzehn Tagen war die Umsetzung des Olefins **8**
abgeschlossen. Neben erwünschtem Epoxid waren hier jedoch eine Reihe
von Nebenprodukten zu beobachten, so daß hier eine chromatographische
Trennung notwendig wurde. Das auf diese Weise in vergleichsweise sehr
geringer Ausbeute isolierte Epoxid konnte ebenfalls kristallisiert
werden und erwies sich als die 5-O-Benzoyl-1,6:2,3-dianhydro- α -L-
-talofuranose (**10**). Auch in diesem Fall konnten wir nur das exo-
Produkt (mit L-talo-Konfiguration) fassen.

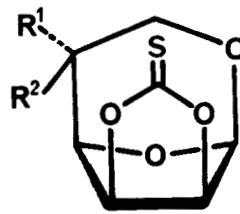
Die dargestellten Verbindungen wurden in üblicher Weise charakte-
risiert. Dies war aufgrund der besonderen Empfindlichkeit bei den
Olefinen **7** und **8** nicht in befriedigender Weise möglich. Im Falle der
Verbindung **10** konnten aus Substanzmangel ebenfalls keine elementar-
analytischen Daten bestimmt werden. Hier wurde jedoch die Molmasse
massenspektrometrisch bestimmt. Zur Struktursicherung dienen jedoch
auch in diesen Fällen deren ¹H-NMR-Spektren. Die entsprechenden



	R ¹	R ²
1a	OH	H
1b	OBz	H
2a	H	OH
2b	H	OBz

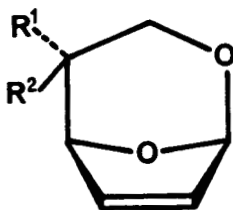


	R ¹	R ²
3	OBz	H
4	H	OBz

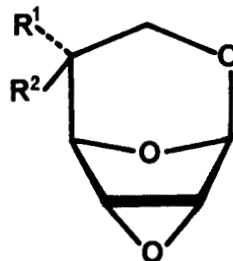


	R ¹	R ²
5	OBz	H
6	H	OBz

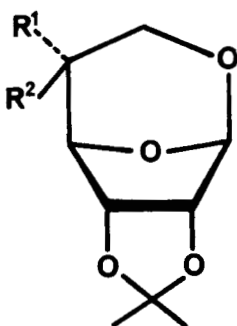
Bz = Benzoyl



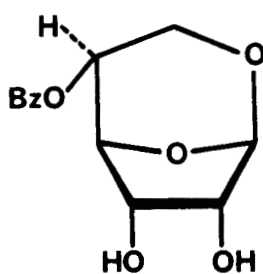
	R ¹	R ²
7	OBz	H
8	H	OBz



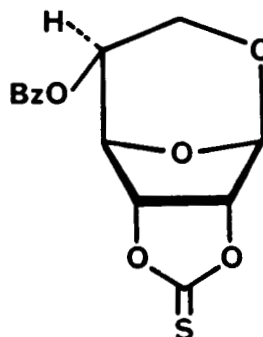
	R ¹	R ²
9	OBz	H
10	H	OBz



	R ¹	R ²
11	OH	H
12	OH	OH
13a	H	OH
13b	H	OBz



14



15

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten für die Verbindungen **1b** - **15** in CDCl_3 ^a

Verbindung/ Messfrequenz [MHz]	1-H ($J_{1,2}$)	2-H ($J_{2,3}$)	3-H ($J_{3,4}$)	4-H ($J_{4,5}$)	5-H ($J_{5,6\text{ex}}$)	6en-H ($J_{5,6\text{en}}$)	6ex-H ($J_{6\text{en},6\text{ex}}$)	($J_{4,6\text{ex}}$)
1b /300	5.31d (4.2)	4.77q (8.7)	5.03q (6.6)	4.56d(b) (2.2)	5.13m (ca.1.5)	4.85q (4.1)	3.96d(b) (13.1)	(1.3)
2b /300	5.25d (4.4)	4.76q (8.8)	5.07q (6.1)	4.63t(b) (4.4)	5.48o (7.2)	4.62t (10.4)	4.15o (10.4)	(1.0)
3 /300	5.35d (4.3)	4.27q (9.0)	4.52q (6.7)	4.63dt (2.4)	5.17m (1.3)	4.41q (3.8)	3.97dt (13.1)	(1.2)
4 /300	5.29d (4.4)	4.27q (9.2)	4.60q (6.0)	4.67t(b) (4.0)	5.42o (6.7)	4.15t (10.1)	4.24q (12.0)	
5 /80	5.60d (3.5)	5.20q (9.2)	5.53q (6.8)	4.88d(b) (2.0)	5.30m (3.8)	4.33q (5.7)	3.98o (13.2)	(0.7)
6 /80	5.53d (4.0)	5.26q (9.6)	5.55q (6.2)	4.96t(b) (5.2)	5.61o (7.6)	3.98q (9.6)	4.35q (12.2)	(0.8)
7 /80	5.90s(b) (1.1)	6.25q (6.0)	6.80q (1.6)	—4.85m—	—	4.44q (3.0)	3.93o (13.0)	(1.4)

8/270	5.81s(b) (1.2)	6.26q (6.0)	6.72q (1.8)	4.97dt (4.0)	5.36o (6.2)	3.81q (9.5)	4.12o (10.8)	(1.0)
9/80	5.25d (0)	4.05d (3.0)	3.83d (0)	4.45t (1.5)	4.99m (0.8)	4.45q (3.7)	3.82o (13.2)	(1.2)
10/300	5.32s (0)	4.00d (3.0)	3.76d (0)	4.59d (4.5)	5.39o (6.8)	3.97q (9.7)	4.19o (11.0)	(0.8)
12/270	5.26s (0)	4.72d (5.4)	4.82d (0)			3.69q	3.81o (12.8)	(2.1)
13a/270	5.21s (0)	4.69d (5.6)	4.89d (0)	4.34q (4.4)	4.07o (6.4)	3.20t (10.4)	3.98o (11.1)	(1.5)
13b/270	5.30s (0)	4.80d (5.5)	4.97d (0)	4.60q (4.4)	5.28o (6.4)	3.42t (10.8)	4.24o (11.2)	(1.4)
14/270	5.28s (0)	4.43d (6.2)	4.57d (0)	4.58d(b) (4.4)	5.25o (6.3)	3.39t (10.3)	4.22o (11.3)	(1.4)
15/270	5.56s (0)	5.42d (6.2)	5.60d (0)	4.91d(b) (4.5)	5.36o (6.4)	3.37t (10.3)	4.38o (11.6)	(1.3)

^a δ -Werte (ppm) gegenüber TMS als innerem Standard. Alle Spektren wurden nach 1. Ordnung interpretiert. Kopplungskonstanten J in Hz. Chemische Verschiebungen der Benzoat- und Isopropylgruppen vergl. Versuchsteil.

Parameter sind zusammen mit denen der anderen beschriebenen Verbindungen in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Derivate 1-6 sowie 13-15 geben ^1H -NMR-Spektren, wie sie für manno-, gulo- und talo-konfigurierte 1,6-Anhydrohexofuranosen erwartet werden können.⁸ Die Zuordnung der identische Aufspaltung zeigenden Signale von 2-H bzw. 3-H in der allo-Reihe erfolgte in Analogie zu den beobachteten und gesicherten Signalverschiebungen bei den Stammverbindungen.^{1,18} Die Olefine 7 und 8 zeigen den erwarteten Tieffeldshift der Signale der Atome 2-H und 3-H. Die Kopplung $J_{2,3}$ mit jeweils 6.0 Hz liegt in der Größenordnung von Werten, die für eine vicinale cis-Kopplung in gespannten cyclischen Olefinen beobachtet werden (Cyclopenten: 5.1 Hz¹⁹). Der gleiche Wert von 6.0 Hz wurde z.B. von uns früher an einer nicht verbrückten Pent-2-enofuranose gemessen.²⁰ Demgegenüber sind in den Epoxiden 9 und 10 die Signale für 2-H und 3-H hochfeldverschoben (z.B. im Vergleich mit 14).²¹ Ein entsprechender Shift wird auch in den ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet (vergl. Versuchsteil). Die Signale der C-Atome der Oxiranringe finden sich bei 49 ppm, was ebenfalls mit bisherigen Erfahrungen in der Kohlenhydratchemie korreliert.²² Die ^1H -Kopplung $J_{2,3}$ mit 3 Hz ist ebenfalls nicht ungewöhnlich und ist ein weiterer die vorgeschlagenen Strukturen sichernder Befund. Die exo-Anordnung des Epoxidringes in den Verbindungen 9 und 10 ergibt sich eindeutig aus den ^1H -Kopplungen $J_{1,2}$ und $J_{3,4}$ von 0 Hz im Vergleich mit den analogen Werten allo- und talo-konfigurierter Stammverbindungen.¹

EXPERIMENTELLES

Allgemeine Methoden

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit einem Heiztischmikroskop (Leitz SM-Lux bzw. Laborlux 12) bestimmt. Die Drehwerte wurden in einer 10 cm Küvette mit dem Perkin-Elmer Polarimeter Mod. 241 MC gemessen. NMR-Spektren: Bruker WP 80, WH 270 und AM 300 bei 80, 270 bzw. 300 MHz für ^1H sowie 21.1 und 75.5 MHz für

^{13}C . Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Finnigan MAT 212 mit Datensystem SS 300 aufgenommen (CI-Mode mit Isobutan oder Ammoniak als Reaktandgas).

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel 60 (Alufolien Merck) verfolgt. Detektion erfolgte durch Eintauchen in 10%ige Schwefelsäure und anschließendes vorsichtiges Erhitzen über offener Flamme. Präparative Chromatographie erfolgte ebenfalls an Kieselgel 60 (Merck) mit dem jeweils in nachstehenden Vorschriften angegebenen Laufmittel.

1,6-Anhydro-2-O-tosyl- β -D-glucofuranose⁶. 0.72 g (1.14 mmol) 1,6-Anhydro-3,5-di-O-benzyl-2-O-tosyl- β -D-glucofuranose⁷ werden in 150 ml Essigsäureethylester gelöst und mit 500 mg Pd/C (10%) versetzt und in einer Parr-Apparatur bei 3.5 bar mit Wasserstoff bei RT hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme (ca. 4 d) wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung zum Sirup eingeeengt. Ausbeute 0.4 g (87%). $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -39.9 (c 1, CHCl_3) [Lit.⁷ $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -41.0 (c 1, CHCl_3)].

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-O-isopropyliden- β -D-mannofuranose (**1b**). 0.88 g (4.35 mmol) **1a**⁸ werden in 20 ml trockenem Pyridin gelöst und auf 0°C gekühlt. 0.84 g frisch destilliertes Benzoylchlorid werden zugetropft und die Lösung langsam auf RT erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion werden 2 ml Wasser zugesetzt und nach weiteren 15 min. die Lösung mit 1,2-Dichlorethan verdünnt. Nach Abtrennung der organischen Phase wird diese mit 0.5 N Schwefelsäure, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird zum Sirup eingeeengt und aus wenig Toluol kristallisiert. Ausbeute (79%) **1b** mit Schmp. 169-170°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -15.9 (c 1.3, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.13, 7.56, 7.44 (3m, 5H, OBz), 1.86, 1.47 (2s, 6H, Isoprop.); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 166.32 (C=O), 133.26, 129.93, 128.40 (Arom. C), 118.93 (C-(CH_3)₂), 95.93 (C-1), 80.38, 77.84, 76.53, 67.59, 63.02 (C-2 bis C-6), 25.74, 23.81 (CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.18 H 5.89

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-O-isopropyliden- α -L-gulofuranose (**2b**). 0.65 g (3.21 mmol) **2a**⁸ mit Schmp. 62-63°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -20.9 (c 0.4, CHCl_3); [Lit.⁸: Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -18.4 (c 1, CHCl_3)] werden, wie

vorstehend für **1b** beschrieben, mit Benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt. Ausbeute 0.65 g (66%) **2b** nach Kristallisation aus Toluol. Schmp. 165°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -67.8 (c 0.2, CHCl₃). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.04, 7.57, 7.45 (3m, 5H, OBz), 1.74, 1.48 (2s, 6H, Isoprop.); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 165.50 (C=O), 133.25, 129.77, 129.65, 128.43 (Arom. C.) 118.77 (C(CH₃)₂), 95.85 (C-1), 80.15, 78.81, 73.61, 65.02, 61.82 (C-2 bis C-6), 25.78, 23.57 (Isoprop.).

C₁₆H₁₈O₆(306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.91 H 5.82

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-β-D-mannofuranose (3). 0.61 g (1.99 mmol) **2a** werden in 50 ml 60%iger Essigsäure 2-3 d bei RT gerührt, wobei die Substanz langsam in Lösung geht. Anschließend wird die Lösung i.Vak. zum Sirup eingengt und aus Methanol kristallisiert. Ausbeute 0.41 g (77%) **3** mit Schmp. 165-166°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -20.5 (c 0.1, Methanol). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.15, 7.58, 7.45 (3m, 5H, OBz); ¹³C-NMR (Pyridin-d₅) δ 166.49 (C=O), 133.31, 128.71, 130.04 (Arom. C), 98.68 (C-1), 78.19, 69.52, 69.30, 66.56, 64.34 (C-2 bis C-6)

C₁₃H₁₄O₆(266.3) Ber. C 58.65 H 5.30 Gef. C 58.59 H 5.03

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-α-L-gulofuranose (4). 0.50 g (1.63 mmol) **2b** werden wie vorstehend für **3** beschrieben mit 60%iger Essigsäure während 3 d hydrolysiert. Kristallisation aus Toluol. Ausbeute 0.38 g (87%) **4** mit Schmp. 158-160°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -54.5 (c 0.4, Pyridin). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.05, 7.60, 7.45 (3m, 5H, OBz); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 165.19 (C=O), 133.48, 129.75, 128.53 (Arom. C), 97.27 (C-1), 74.61, 68.45, 67.47, 65.71, 63.01 (C-2 bis C-6).

C₁₃H₁₄O₆(266.3) Ber. C 58.65 H 5.30 Gef. C 58.24 H 5.40

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-O-thiocarbonyl-β-D-mannofuranose (5). 0.27 g (1.0 mmol) **3** werden in 50 ml Ethylmethylketon zusammen mit 0.27 g (1.5 mmol) N,N'-Thiocarbonyldiimidazol unter Argon zum Sieden erhitzt. Nach vollständiger Umsetzung von **3** wird i.Vak. eingengt und der zurückbleibende Kristallbrei mit eiskaltem Methanol zur Entfernung von Imidazol digeriert. Es verbleiben 0.21 mg (67%) **5** mit Schmp. 167°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -108.3 (c 0.6, CHCl₃). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.15, 7.50 (2m, 5H, OBz); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 191.55 (C=S), 165.62 (C=O), 133.65, 129.86,

128.53 (Arom. C), 95.23 (C-1), 83.10, 80.96, 78.16, 66.72, 61.40 (C-2 bis C-6).

5 wurde ohne weitere Reinigung und Charakterisierung direkt zu **7** umgesetzt.

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-O-thiocarbonyl- α -L-gulofuranose (6).

0.52 g (1.95 mmol) **4** werden in 150 ml trockenem Toluol unter Argon mit 0.356 mg (2.0 mmol) N,N'-Thiocarbonyldiimidazol 15 h am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte wie bei **5** beschrieben. Es verbleiben 0.37 g (61%) **6** mit Schmp. 153-155°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.15, 7.50 (2m, 5H, OBz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 165.10 (C=O), 133.75, 130.03, 128.62 (Arom. C), 95.16 (C-1), 82.80, 81.83, 74.04, 63.81, 62.31 (C-2 bis C-6).

6 wurde ohne weitere Reinigung und Charakterisierung direkt zu **8** umgesetzt.

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-dideoxy- β -D-erythro-hex-2-enofuranose (7). 0.20 g (0.65 mmol) **5** werden in 50 ml frisch destilliertem Trimethylphosphit unter Argon bis zur vollständigen Umsetzung von **5** am Rückfluß gekocht (ca. 100 h). Die Lösung wird i.Vak. eingengt und mehrfach mit Toluol i.Vak. nachdestilliert. Zur Entfernung von Verunreinigungen wird der Rückstand an Kieselgel (Dickschichtplatte) mit Toluol/MeOH 6:1 (+ 10/100 Triethylamin) als Elutionsmittel chromatographiert. Die **7** enthaltene Fraktion kristallisiert beim Einengen. Ausbeute 0.11 g (73%). **7** schmilzt beim schnellen Erwärmen unter Zersetzung bei 95-100°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.20, 7.50 (2m, 5H, OBz). Aufgrund der extremen Zersetzlichkeit von **7** wurde dieses sofort ohne weitere Charakterisierung zu **9** umgesetzt.

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-dideoxy- α -L-threo-hex-2-enofuranose (8). a) Aus **6**: 0.15 g (0.49 mmol) werden analog **5** (vorstehend) in Trimethylphosphit bei gleicher Reaktionsdauer umgesetzt. Ausbeute 0.05 g (44%) eines kristallinen Produktes, das sofort weiter zu **10** umgesetzt wurde. - b) Aus **15**: 2.0 g (6.5 mmol) **15** in 40 ml Trimethylphosphit werden 10 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wird i.Vak. eingengt und der zurückbleibende Sirup in 100 ml Ether aufgenommen.

Die etherische Phase wird 0.5 h mit 100 ml wässriger NaHCO_3 -Lösung, der 1 ml Pyridin zugesetzt wurde, gerührt. Abtrennung der Etherphase, Extraktion der wässrigen Phase mit Ether und Einengen der vereinigten organischen Phasen liefert 1.30 g (86%) **8**, das aus Ether/Petrolether in der Tiefkühltruhe kristallisiert. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von **8** konnten lediglich die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter befriedigend bestimmt werden (vergl. Tabelle 1). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.99, 7.59, 7.45 (3m, 5H, OBz).

5-O-Benzoyl-1,6:2,3-dianhydro- β -D-allofuranose (9). 40 mg (0.17 mmol) **7** werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 0.5 ml Acetonitril und 3 mg festem Kaliumhydrogencarbonat versetzt. Unter Eiskühlung werden 1.0 ml 30%ige wässrige H_2O_2 -Lösung zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 24 h werden weitere 1 mg KHCO_3 und 0.5 ml H_2O_2 -Lösung sowie 0.5 ml Acetonitril zugegeben. Nach beendeter Umsetzung wird die Lösung eingeengt und der Rückstand dickschichtchromatographisch mit Toluol/Methanol 6:1 als Laufmittel gereinigt. **9** kristallisiert aus Methanol. Ausbeute 21 mg (43%) mit Schmp. 109-109.5°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +4.6$ (c 0.4, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.10, 7.50 (2m, 5H, OBz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ 133.4, 130.27, 126.80 (Arom. C), 96.03 (C-1), 73.66, 67.73, 63.39 (C-4 bis C-6), 48.98 (C-2, C-3). MS(CI): M^+ 249 (Isobutan); M^+ 266 (Ammoniak).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (248.2) Ber. C 62.90 H 4.87 Gef. C 61.96 H 4.66

5-O-Benzoyl-1,6:2,3-dianhydro- α -L-talofuranose (10). 20 mg (0.09 mmol) **8** werden analog vorstehender Umsetzung epoxidiert. Allerdings ist in diesem Falle erst vollständiger Umsatz nach ca. 7 d festzustellen. Nach chromatographischer Reinigung werden 4 mg (19%) **10** erhalten. Schmp. 102-106°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.00, 7.66, 7.50 (3m, 5H, OBz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 165.30 (C=O), 133.76, 130.91, 128.84, 128.63 (Aromat. C), 95.46 (C-1), 71.34, 68.16, 62.39 (C-4 bis C-6), 49.24, 49.14 (C-2, C-3). MS(CI): M^+ 266 (Ammoniak)

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (248.2)

1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-ribohexofuranose-5-ulose (12). 5.5 g (27.2 mmol) **11**¹² werden zu 60 ml Chloroform und 60 ml

Wasser gegeben. Unter heftigem Rühren werden 15 g KIO_4 (gemörsert), 1.5 g KHCO_3 und 0.15 g RuO_2 hinzugefügt. Nach Beendigung der Oxidation (ca. 4 h) wird durch Zufügen von 30 ml Propanol-2 überschüssiges Oxidationsmittel zerstört. Anschließend wird filtriert, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mehrfach mit CHCl_3 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen i.Vak. eingeengt. Ausbeute 5.0 g (84%) **12** als Hydrat, mit Schmp. 142-143°C (aus feuchtem Ether), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +8.2$ (c 0.5, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.45, 1.35 (2s, 6H, Isoprop.) 3.48, 3.26 (2d, OH). **12** verliert das Hydratwasser bei azeotroper Entwässerung mit Benzol. Eine derartige Probe wurde zur Elementaranalyse gegeben.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ (200.2) Ber. C 54.00 H 6.04 Gef. C 54.24 H 6.17

1,6-Anhydro-2,3-0-isopropyliden- α -L-talofuranose (13a). 5.0 g (25.0 mmol) **12** in 100 ml 80%igem Ethanol werden unter Rühren mit 3.0 g NaBH_4 versetzt. Nach 20 min wird unter Eiskühlung Aceton hinzugefügt. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Es werden 4.95 g (98%) **13a** nach Kristallisation aus Propanol-2 mit Schmp. 114°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -14.6$ (c 1.5, CHCl_3) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.48, 1.26 (2s, 6H, Isoprop.).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.37 H 7.01

1,6-Anhydro-5-0-benzoyl-2,3-0-isopropyliden- α -L-talofuranose (13b). 4.95 g (24.5 mmol) **13a** in 100 ml trockenem Pyridin werden bei 0°C langsam mit 6 ml Benzoylchlorid versetzt. Nach 5 h bei RT werden 20 g Eis hinzugefügt. Nach 30 min wird auf die Hälfte des Volumens i.Vak. eingeengt und die Lösung anschließend unter Rühren in 500 ml gesättigte wässrige NaHCO_3 -Lösung gegeben. Extraktion mit Chloroform liefert nach Einengen der organischen Phasen i.Vak. einen Sirup, der aus Ether kristallisiert. Ausbeute 5.1 g (68%) mit Schmp. 105-106°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -9.8$ (c 1.1, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8.01, 7.60, 7.47 (3m, 5H, OBz), 1.50, 1.38 (2s, 6H, Isoprop.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.47 H 6.01

1,6-Anhydro-5-0-benzoyl- α -L-talofuranose (14). 4.0 g (13.1 mmol) **13b** werden in einem Gemisch aus 80 ml Dioxan und 80 ml 1N HCl gelöst

und auf 60°C erwärmt. Nach 15 h ist die Hydrolyse beendet und die Reaktion wird durch Zugabe von NaHCO₃ bis zum Neutralpunkt abgebrochen. Nach Einengen der Lösung i.Vak. auf die Hälfte des Volumens und Verdünnen mit 50 ml Wasser wird mehrfach mit Ether extrahiert. Einengen dieser Phasen liefert einen Sirup, der aus Toluol kristallisiert. Ausbeute 2.6 g (75%) mit Schmp. 136°C. $[\alpha]_D^{20} +7.0$ (c 0.6, CHCl₃). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.01, 7.59, 7.44 (3m, 5H, OBz). C₁₃H₁₄O₆ (266.3) Ber. C 58.65 H 5.30 Gef. C 58.44 H 5.51

1,6-Anhydro-5-O-benzoyl-2,3-O-thiocarbonyl-α-L-talofuranose (15).

2.0 g (7.5 mmol) **14** werden in 50 ml trockenem Ethylmethylketon nach Zusatz von 1.8 g (10.1 mmol) N,N'-Thiocarbonyldiimidazol 0.5 h gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen, der Rückstand in 250 ml Essigsäureethylester aufgenommen und die organische Phase dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten und getrockneten organischen Phasen werden i.Vak. eingengt. Der kristalline Rückstand wird aus Methanol kristallisiert. Ausbeute 2.2 g (95%) mit Schmp. 231°C, $[\alpha]_D^{20} +105.5$ (c 1.0, CHCl₃). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 8.00, 7.46, 7.48 (3m, 5H, OBz). C₁₄H₁₂O₆S (308.3) Ber. C 54.54 H 3.92 Gef. C 55.03 H 3.77

DANKSAGUNG

Wir danken Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer für technische Assistenz sowie Frau R. Raphael für die Erstellung der Druckvorlage.

LITERATURVERZEICHNIS

1. XIX. Mitteilung:
P. Köll und S.J. Angyal, Carbohydr. Res., im Druck.
2. M. Černý und J. Staněk, jr., Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **34**, 24 (1977).
3. P. Köll, J. Schulz und U. Behrens, Chem. Ber. **112**, 2068 (1979).

4. P. Köll, J. Schulz und K. Heyns, Chem. Ber. **112**, 2337 (1979).
5. J. Lechat und G.A. Jeffrey, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 3410 (1972); J. Kopf und P. Köll, Carbohydr. Chem. **5**, 99 (1986); P. Köll, W. Saak und S. Pohl, Carbohydr. Res. **174**, 9 (1988).
6. P. Köll und J. Schulz, Carbohydr. Res. **68**, 365 (1979).
7. P. Köll, H.-G. John und J. Schulz, Liebigs Ann. Chem., 613 (1982).
8. K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 830 (1971).
9. CIBA-GEIGY AG (Erf. G. Baschang, J. Stanek, A. Rossi und A. Sele), Ger. Offen. 2.324.623 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 83523y (1974)].
10. P. Köll, H.-G. John und J. Kopf, Liebigs Ann. Chem., 626 (1982).
11. S.J. Angyal und R.J. Beveridge, Aust. J. Chem. **31**, 1151 (1978).
12. K. Heyns und P. Köll, Chem. Ber. **105**, 2228 (1972).
13. E.J. Corey und R.A.E. Winter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2677 (1963); E.J. Corey, F.A. Carey und R.A. Winter, ibid. **87**, 934 (1965).
14. P. Köll, Tetrahedron Lett. **1978**, 51.
15. P. Köll und U. Lendering, J. Carbohydr. Chem. **6**, 281 (1987).
16. N. Prileschajew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4811 (1909); D. Swern, Org. React. **7**, 378 (1953).
17. G.B. Payne, P.H. Deming und P.H. Williams, J. Org. Chem. **26**, 659 (1961); G.B. Payne, Tetrahedron **18**, 763 (1962).
18. S.J. Angyal und J.D. Stevens, Carbohydr. Res. **169**, 151.
19. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S. 159.
20. P. Köll und S. Deyhim, Chem. Ber. **111**, 2913 (1978).
21. N.R. Williams, Adv. Carbohydr. Res. **25**, 109 (1970).
22. K.S. Kim, D.M. Vyas und W.A. Szarek, Carbohydr. Res. **72**, 25 (1979).