

**Strukturelle Abwandlungen
an partiell silylierten Kohlenhydraten mittels
Triphenylphosphan-Azodicarbonsäureester, 5. Mitt.¹:**

Transformationen an Glykonolactonen

Edgar Mark und Erich Zbiral*

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. September 1980. Angenommen 7. Oktober 1980)

*Structural Modifications on Partially Silylated Carbohydrates by Means of
Triphenylphosphane-Diethylazodicarboxylate, V (Transformations on Glyconolactones)*

Reaction of *D*-glucono-1,5-lactone **1** with two equivalents of *t*-butyldimethylchlorosilane yields via a ringcontraction 2,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-*D*-glucono-1,4-lactone **2a** as main product and a small amount of 5,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-*D*-glucono-1,4-lactone **2c**. Under the same conditions *L*-mannono-1,4-lactone **3** is transformed to the derivatives 2,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-*L*-mannono-1,4-lactone **3a** and 3,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-*L*-mannono-1,4-lactone **3c** as the minor product. 2,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-*D*-galactono-1,4-lactone **4a** and 2,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-*D*-gulono-1,4-lactone **5a** are also prepared from the corresponding glyconolactones **4** and **5**. Whereas the compounds **2a**, **2c**, **4a** and **5a** with *Ac*₂*O*-pyridine give the bisacetyl derivatives **2b**, **2d**, **4b** and **5b**, **3c** is converted by an accompanying migration of one silylgroup to the 5,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-2,3-bis-*O*-acetyl-*L*-mannono-1,4-lactone **3d**. The gluconolactone derivative **2a** reacts easily with *TPP/DEAD/HX* to the 5-*X*-*L*-idono-1,4-lactone derivatives **6a** (*X* = *N*₃), **6b** (*X* = *p*-*NO*₂-*C*₆*H*₄*COO*) and **6c** (3-*O*-acetyl derivative of **6a**). Treating **6b** with a second equivalent *TPP/DEAD/HX* leads to the unsaturated sugarlactone **7b**. Without an external nucleophile **2a** affords with *TPP* the mixture of 2,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-3,5-carbonato-*D*-glucono-1,4-lactone **2c**, 3,5-anhydro-*L*-idono-1,4-lactone **8** and 3,6-anhydro-*D*-glucono-1,4-lactone **9**. Analogous procedures applied to **4a** yield the *L*-altronolactonoderivatives **10a**, **10b** and **10c**, the unsaturated sugarlactone **11b** on the one and the 3,5-carbonatogalactonolactone **4c** and the 2,6-bis-*O*-(*t*-*BDMSi*)-3-desoxy-5-ethoxycarbonyl-*D*-threo-hex-2-en-1,4-lactone **12** on the other hand.

* Herrn Prof. Dr. *M. Pailer* mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Whereas the bis-silyletherderivative **3a** is transformed by the title system exclusively by an elimination process to **13**, the derivative **5a** affords with *TPP/DEAD* without any elimination the 3,6-anhydrosugar **14**. Partial desilylation of **14** followed by acetylation gives the derivatives **14a** and **14b**.

Structural elucidations were achieved by ¹H-NMR-analysis. In some cases also CD-measurements allowed suitable correlations.

(*Keywords: Anhydroderivatives of bis-o-[t-butyldimethylsilyl]-etherglyconolactones; Bis-o-[t-BDMSi]-ethers of glyconolactones; L-Glyconolactonderivatives from bis-o-[t-BDMSi]-ethers of D-glyconolactones; Reactions of bis-o-[t-BDMSi]-ether-D-glyconolactones with TPP/DEAD; Transformation of bis-o-[t-BDMSi]-ether-D-glyconolactones to 2,3-dehydro derivatives*)

Einleitung

Das Konzept der partiellen Silylierung¹⁻⁴ von Kohlenhydraten mit Hilfe von *t*-Butyldimethylchlorsilan, gefolgt von gut überschaubaren strukturellen Abwandlungen der verbleibenden freien Hydroxylgruppen mit Hilfe von *TPP/DEAD/HX* bzw. *TPP/DEAD* zeitigte bisher eine Reihe interessanter Resultate an den Beispielen der Glucose³, 2-Acetaminoglucose⁴, Galaktose¹ und Mannose¹. Die meist gut praktizierbare Entfernung der *t*-Butyldimethylsilylschutzgruppe mit Hilfe von Tetrabutylammoniumfluorid^{5, 2b, 2c} und neuerlich mit HF/CH₃CN⁶ bzw. *NBS/DMSO* aq.⁷ ist gleichfalls ein nicht unbedeutender Aspekt in einem solchen Konzept. Die erwähnten Ergebnisse waren der unmittelbare Anlaß dafür, ähnliche systematische Studien auch an Glyconolactonen durchzuführen. Dies wurde noch durch die Tatsache bestärkt, daß im Bereich dieser Kohlenhydratderivate furanoide Strukturen (γ -Lactone) gegenüber pyranoiden (δ -Lactonen) dominieren. Damit waren auch andere Verhaltensmuster bei der partiellen Silylierung von Glyconolactonen und deren weiterer struktureller Abwandlung mit Triphenylphosphan-Azodicarbonsäurediethylester (*TPP/DEAD* bzw. *TPP/DEAD/HX*) zu erwarten. Im Hinblick auf die leichte Rückführbarkeit in Aldosen eröffnen sich dadurch auch neue präparative Aspekte im Bereich der Aldosen selbst. Überdies sind Zuckerlactone bisweilen auch sehr wirksame Inhibitoren von Glykosidasen⁸.

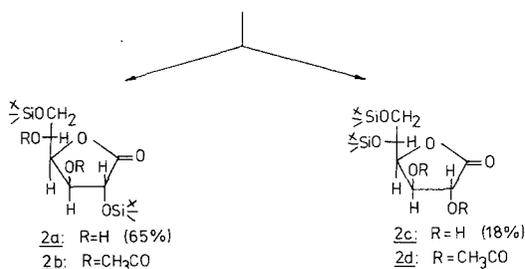
Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit soll über die Strukturaufklärung der einzelnen Bis-*t*-butyldimethylsilyl-O-glyconolactone berichtet werden; der zweite Teil ist den strukturellen Abwandlungsmöglichkeiten der genannten Silylether der Zuckerlactone gewidmet. Einzelne Daten des zweiten Teils können auch noch als Argumente für die im ersten Teil postulierten Strukturen angesehen werden.

Ergebnisse — 1. Teil

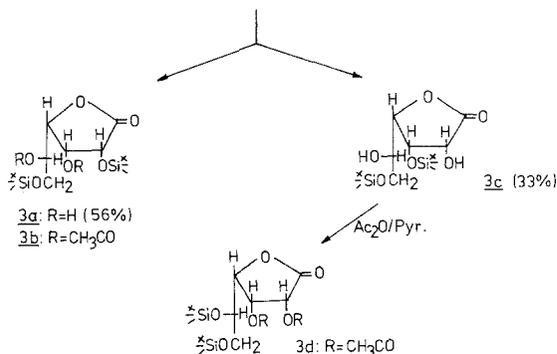
Silylierung von *D*-Glucono-1,5-, *L*-Mannono-1,4-, *D*-Galaktono-1,4- und *D*-Gulono-1,4-lacton

Wie aus den Schemata 1—3 zu entnehmen ist, kommt es in allen Fällen beim Anbot von zwei Äquivalenten *t*-BDM*Si*Cl zur bevorzugten Bildung von 2,6-disilylierten Glykonolactonen.

Schema 1

D-Glucono-1,5-lacton 1

Schema 2

L-Mannono-1,4-lacton 3

Zunächst kann bezüglich aller Produkte festgestellt werden, daß auf Grund der charakteristischen IR-Frequenz im Bereich von $1790\text{—}1805\text{ cm}^{-1}$ sicher auf das Vorliegen von 5-Ringlactonen geschlossen werden kann⁹. Auf Grund der chemischen Verschiebungen der Bisilyletherderivate selbst, ihrer Acetylierungsprodukte und der jeweils auftretenden Kopplungsmuster können — allerdings nicht immer (vgl. unten), da bisweilen Silylgruppenwanderungen eintreten

Demnach käme es nach einer primären Silylierung am OH von C(6) zu einer Umwandlung der Lactonfunktion in eine Orthoesteranordnung (vgl. **A**). Dies entspricht einer in der Organosiliciumchemie üblichen Insertionsreaktion¹¹. Der mögliche anomere Effekt¹² würde eine dominierende axiale Anordnung der —OSi<-Gruppe am C(1) verständlich machen. Damit sind die Voraussetzungen für die nächsten Schritte gegeben. Die OH-Gruppe von C(4) kann von einer Wannenkongformation **A'** aus in einem SN-Prozeß **B** bilden, aus welchem schließlich via **C 2 a** resultiert. Das zweite Isomere **2 c** ist ebenso als 1,4-Gluconolacton zu bezeichnen (vgl. unten); es könnte durch eine intermolekulare Umsilylierung gebildet worden sein. Eine prinzipiell zu erwartende Epimerisationsreaktion am C(2) während der Silylierungsreaktion von **1** — aber auch bei den Silylierungsreaktionen der anderen eingesetzten Glyconolactone **3**, **4** und **5** — kann auf Grund der weiter unten dargelegten Analyse der chiroptischen Eigenschaften der einzelnen Bisilyletherglyconolactone ausgeschlossen werden. Daß es sich bei **2 a** um das 2,6-bis-O-(*t*-butyldimethylsilyl)-1,4-*D*-gluconolacton handelt, folgt aus dem negativen Vorzeichen in der Größe (vgl. Tabelle 2) des CD und der NMR-Analyse seiner Diacetylverbindung **2 b**.

Charakteristische Signale erscheinen bei 4,1(d), 5,0(dd), 5,1(dt) und 5,2(dd). Besonders auffallend ist die sehr kleine Kopplung $J_{2,3}$ mit 1,5 Hz, die durch spezielle Konformation von 5-Ringlactonen (vgl. unten) verursacht werden könnte. Einstrahlung auf das Dublett bei 4,1 bewirkt eine Umwandlung des dublettischen Dubletts bei 5,2 zu einem Dublett. Einstrahlung bei 5,2 hingegen wandelt das Dublett bei 4,1 in ein Singlett und das dublettische Dublett bei 5,0 in ein Dublett um. Daraus folgt, daß das Signal bei 5,2 dem H—C(3) und das bei 5,0 dem H—C(4) zugeordnet werden muß. Die Zuordnung von H—C(5) bei 5,1 und H—C(6) bei 3,86 ergibt sich somit durch Ausschließung. Da die Verschiebungswerte für H—C(2) und H—C(6) im niedrigeren Bereich liegen, müssen sich die beiden Silylethergruppierungen an diesen beiden C-Atomen befinden.

Die im 2. Abschnitt dargelegten Folgereaktionen von **2 a** stützen ebenso die abgeleitete Struktur. Ferner wird dadurch noch bewiesen, daß es bei der Acetylierung von **2 a** mit Ac_2O /Pyridin zu keinem Positionswechsel einer Silylgruppe gekommen ist, wie das etwa bei der Acetylierung von **3 c** (vgl. unten) beobachtet wurde. Die Struktur von **2 c** als 5,6-bis-O-(*t*-Butyldimethylsilyl)-1,4-*D*-gluconolacton folgt ebenso aus dem negativen CD-Wert (vgl. Tabelle 2) der IR-Lactonfrequenz bei 1800 cm^{-1} und der NMR-Analyse der Diacetylverbindung **2 d**.

Charakteristische Signale erscheinen bei 4,17(m), 4,37(d), 4,6(t) und 5,2(t). Einstrahlung bei 5,2 vereinfacht das Dublett bei 4,37 zu einem Singlett und das Signal bei 4,6 zu einem einfachen Dublett. Da das Signal bei 4,37 nur mit der Kopplung $J_{2,3}$ korreliert werden kann, muß das Triplett bei 5,2 dem H—C(3)

zugeordnet werden, dessen C-Atom auf Grund der großen chemischen Verschiebung Träger der einen Acetatgruppe ist. Das H—C(4)-Signal liegt demnach bei 4,6. Das Signal bei 4,17 muß demnach H—C(5) enthalten. Wegen der niedrigen chemischen Verschiebung muß C(5) Träger der zweiten Silylethergruppe und C(2) der zweiten Acetoxygruppe sein.

Der markanteste Unterschied zwischen **2b** und **2d** zeigt sich bemerkenswerterweise in den Kopplungskonstanten, die nachstehend wiedergegeben sind (Tabelle 1).

Tabelle 1

2b	H—C(2)	d ($J_{2,3} = 1,5$ Hz)
	H—C(3)	dd ($J_{3,4} = 3,5$ Hz, $J_{2,3} = 1,5$ Hz)
	H—C(4)	dd ($J_{3,4} = 3,5$ Hz, $J_{4,5} = 9$ Hz)
2d	H—C(2)	d ($J_{2,3} = 4,5$ Hz)
	H—C(3)	t (5 Hz)
	H—C(4)	t (5 Hz)

Hier spiegelt sich die große Sensibilität der möglichen „envelope-Konformationen“ gegenüber verschieden angeordneten Substituenten wider. (Vgl. dazu noch die Erörterungen über die wechselseitige Beziehung zwischen Konformation und CD, s. unten.) Die Strukturzuordnung für **3a** erfolgte an Hand seines Diacetylproduktes **3b** auf Grund analoger Daten (vgl. exp. Teil) und einer analogen Interpretation, wie sie für die Umwandlung von **2a** zu **2b** gegeben wurde. Die Positionen der OH-Gruppen entsprechen denjenigen der OCOCH₃-Gruppierungen, es sind somit keine Wanderungen von Silylgruppen während der Acetylierung eingetreten; dies folgt auch aus dem Vergleich mit der Strukturermittlung für **3c** und **3d** und der Umwandlung von **3a** in **13a** (2. Teil).

Die Acetylierung des zweiten Bissilyletherderivats **3c** führte nicht zum erwarteten 2,5-bis-O-Acetyl-3,6-bis-(*t*-butyldimethylsilyl)-*L*-mannonolacton, sondern unter *Wanderung* einer *t*-Butyldimethylsilylgruppe von C(3) nach C(5) zum isomeren *L*-Mannonolacton **3d**.

Dessen Struktur folgt eindeutig aus den charakteristischen Signalen bei 4,2 (dt), 4,65 (m, mit einem herausragenden Dublett) und 5,5 und entsprechenden Einstrahlversuchen. Einstrahlung bei 4,65 vereinfacht das Signal bei 4,2 zu einem dublettischen Dublett und das Signal bei 5,5 zu einem Dublett. Eine weitere Einstrahlung bei 5,5 bewirkt, daß das signifikante Dublett aus dem Multipllett bei 4,65 zu einem Singlett reduziert wird und daher als das Signal von H—C(2) anzusprechen ist. Da dabei im Signal bei 4,2 keine Veränderung zu erkennen war, muß das zweite Proton im Multipllettsignal bei 4,65 dem H—C(4) zugeordnet werden. H—C(3) ist folglich bei 5,5 lokalisiert und dessen C-Atom

der Träger der einen Acetatgruppe. H—C(5) liegt demnach bei 4,2; auf Grund seiner geringen chemischen Verschiebung ist zu schließen, daß hier die zweite Silylethergruppe vorliegen muß. Der Beweis für die zweite Silylethergruppe von **3c** ergibt sich auf Grund der nachstehenden NMR-Detailanalyse (vgl. Abb. 1). Die charakteristischen Signale befinden sich bei: 2,46—2,78 (zwei Dubletts), 3,9 (m), 4,16 (dd), 4,4 (dd), 4,58 (dd).

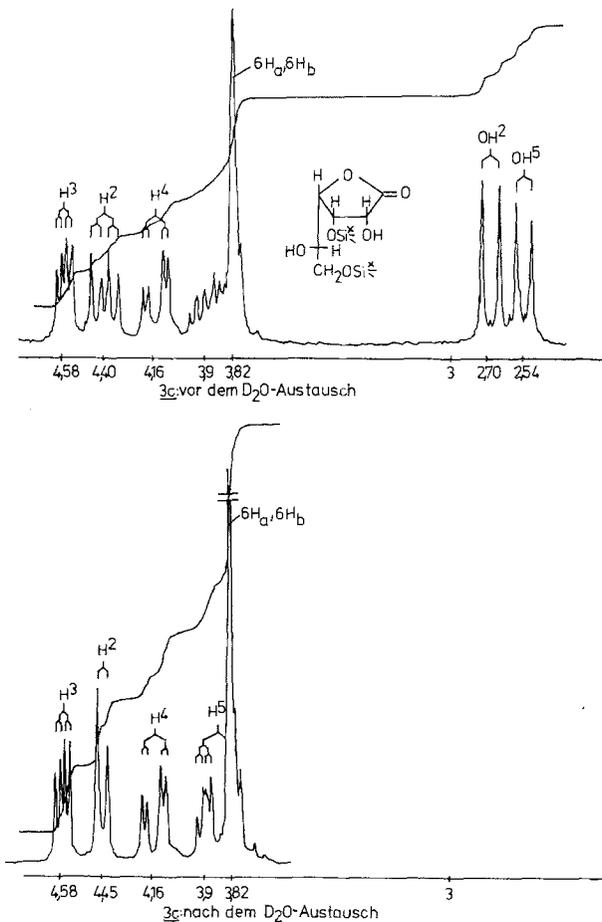


Abb. 1

Der Beweis, daß sich die zweite Silylethergruppe nur am C(3) befinden kann, wurde durch D₂O-Austausch und daran sich anschließende Einstrahlversuche an dem vereinfachten Signalmuster erbracht. Aus folgenden Gründen muß das Kopplungsmuster zwischen 2,46—2,78 nach dem D₂O-Austausch den Kopplungen J 2 H—OH und J 5 H—OH entsprechen: Nach Verschwinden der beiden Dubletts wird das Signal bei 3,9 vereinfacht und das Signal bei 4,4 zu einem Dublett reduziert. Nach Einstrahlung auf das so entstandene Dublett

wird das Signal bei 4,58 zu einem Dublett vereinfacht, während bei der Gegenprobe das Dublett bei 4,4 zu einem Singlett verändert wird und das dublettische Dublett bei 4,16 zu einem Dublett. Daraus folgt, daß bei 3,9 das Signal von H—C(5) und bei 4,4 das Signal von H—C(2) lokalisiert ist. Damit bleibt aber für die zweite Silylethergruppe nur mehr die Position C(3) übrig, dessen H-Signal bei 4,58 zu finden ist. **3c** stellt also ein 3,6-Bissilyletherderivat dar. Wanderungen von Silylgruppen wurden vereinzelt^{1, 3, 13} schon registriert, bisher allerdings noch nicht unter den Reaktionsbedingungen der Acetylierung mit Ac_2O -Pyridin.

Die Lokalisierung der Silyletherfunktion in **4a** erfolgte ebenso an Hand der NMR-Analyse der Diacetylverbindung **4b**. Analoge Aufspaltungsmuster und Einstrahlversuche wie bei **2a** und **3a** (vgl. exp. Teil) ermöglichen die Charakterisierung als 2,6-Bis-O-(*t*-butyldimethylsilyl)-1,4-*D*-galactonolacton.

Im Hinblick auf die vorhin erwähnte Umlagerung einer Silylgruppe bei der Acetylierung mit Ac_2O /Pyridin wurde auch eine detaillierte Spektrenanalyse von **4a** selbst vorgenommen.

Auch hier ist das auf eine J H—OH-Kopplung zurückführbare Dublett einer OH-Gruppe bei 3,24 mit 5 Hz zu erkennen, welches nach dem D_2O -Austausch als Kopplung von H—C(5) mit OH—C(5) erkannt werden kann. Die zweite noch zu erwartende J H—OH-Kopplung ließ sich infolge des Zusammenfallens mit anderen Signalen nicht festlegen. Die zweite OH-Gruppe muß sich jedoch am C(3) befinden, da sowohl C(6) als auch C(2) ausscheiden. Das Dublett von H—C(2) bei 3,94 ist mit $J_{2,3} = 4$ Hz, nämlich nach dem D_2O -Austausch, klar erkennbar. C(2) muß somit die zweite Silylethergruppe tragen, da das Signal von H—C(2) auch bei relativ hohem Feld liegt und eine Einstrahlung am H—C(3) bei 4,32 eine Vereinfachung des Dubletts zu einem Singlett zur Folge hat.

Weitere Indizien für das Vorliegen von **4a** ergeben sich aus Schema 6. Die gezeigten β -Eliminierungen und die Bildung des 3,5-Carbonatozuckers **4c** stehen im Einklang mit der für **4a** formulierten Struktur.

Die Strukturzuordnung von **5a** erfolgte wiederum auf Grund der eingehenden NMR-Analyse des Diacetylproduktes **5b** (vgl. exp. Teil). Aufgrund der Tatsache, daß die schon diskutierten Bissilyletherlactone **2a**, **3a** und **4a** mit Sicherheit vor und auch nach der Acetylierung mit Ac_2O /Pyridin die Silylethergruppen an den Positionen C(2) und C(6) tragen, schließen wir auch für **5a** eine allfällige Wanderung einer Silylgruppe aus.

Zur Konformation und den chiroptischen Eigenschaften von Glykono-1,4-lactonen

Konformationsanalysen verschiedenartigster Zuckerlactone mit Hilfe von CD- und ORD-Messungen wurden schon mehrfach ausgeführt¹⁴⁻¹⁶. In Ergänzung dazu erweist sich ein aus Röntgenstrukturanalysen¹⁷ entnommener

Befund als bemerkenswert, wonach von den δ -Atomen des Lactonringes jeweils O, das Carbonyl-C-Atom C(1), C(2) und C(4) eine Ebene bilden, während das fünfte Ringatom C(3) je nach den Substituenten an C(2) und C(4) bzw. am C(3) selbst oberhalb oder unterhalb liegen können. Daraus ergeben sich die zwei möglichen „envelope“-Konformationen 3E und E_3 ¹⁶. Der 3E -Konformation (Abb. 2) entspricht jeweils ein positiver und der E_3 -Konformation ein negativer Cottoneneffekt um 220 nm. Einen dominierenden Einfluß übt dabei nach¹⁴ der Substituent am C(2) („Epimerenzentrum“) aus. Dies äußert sich darin, daß zwei Zuckerlactone, die sich stereochemisch vor allem an C(2) unterscheiden, immer „umgekehrte Konformationen“ aufweisen und damit entgegengesetzte

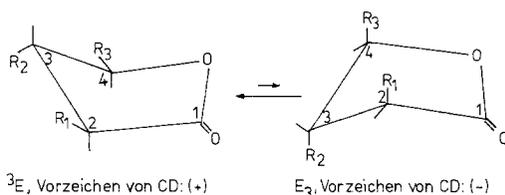


Abb. 2

Vorzeichen im CD zeigen. In zweiter Instanz kommen dann die 1,3-Wechselwirkungen der Substituenten an den Atomen C(2) und C(4) zum Tragen. Mit diesen hängt dann die Größe der Abwinkelung, die Ausprägung der „envelope“-Formen, die sogenannte Ringchiralität^{15, 16} und damit die Größe des jeweiligen CD-Wertes zusammen. Dies manifestiert sich auch in der Größe des jeweiligen Diederwinkels der H-Atome an den Atomen C(2), C(3) und C(4) und den daraus resultierenden Kopplungskonstanten.

In der Tabelle 2 sind die CD-Werte der von uns gewonnenen Bis-*t*-butyldimethylsilyletherglykonolactone den in der Literatur referierten Werten für die freien Zuckerlactone und für die Tetrakis-(trimethylsilyl-)glykonolactone gegenübergestellt. In allen Fällen korrespondieren die Vorzeichen der CD-Werte miteinander. Ferner findet man die obige Aussage bestätigt, daß bei *allen* partiellen Silylierungen Epimerisierungsreaktionen am C(2) nicht stattgefunden haben, da dies ja mit einer Vorzeichenumkehr des CD verbunden wäre. Bemerkenswert erscheint, daß im Falle des *D*-Galaktonolacton (E_3) **4** und seiner Derivate **4a**, **4c** mit ausschließlich pseudoäquatorialen Substituenten die $\Delta\varepsilon$ -Werte im CD am höchsten sind. Dies trifft übrigens auch für das stereochemische und konformationelle Pendant *D*-Arabono-1,4-lacton (3E) zu, welches einen fast gleich großen $\Delta\varepsilon$ -Wert mit umgekehrten Vorzeichen (nämlich + 4,57) aufweist¹⁶. Beim *D*-Glucono-1,4-lacton und seinen Derivaten **2a** und **2c** hingegen bewirkt der pseudoaxiale Rest am C(4) eine starke abstoßende pseudoaxiale 1,3-Wechselwirkung mit dem H—C(2). Dies führt zu einer Einebnung der E_3 -envelope-Konformation und damit zu einer Verringerung des $\Delta\varepsilon$ -Wertes im CD. Die damit erfolgende Veränderung der Diederwinkel zwischen H—C(2)

und H—C(3) gegenüber dem *D*-Galaktonolactonderivat macht auch die starke Abnahme der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ von 7 Hz in **4b** auf $J_{2,3} = 1,5$ Hz in **2b** verständlich. Beim *D*-Gulonolactonderivat **5a** wiederum bewirkt der pseudoäquatoriale Rest am C(4) mit seiner

Tabelle 2

Glykonolactone	CD-Werte $\Delta\epsilon, \lambda_{\text{Max}}$ (nm)
<p>(E_3) <i>D</i>-Galactono-1,4-lacton</p>	$\underline{4}$: $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $\Delta\epsilon(221) = -4,33^{16}$ $\underline{4'}$: $R_1=R_2=R_3=R_4=(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, $\Delta\epsilon(220) = -4,06^{16}$ $\underline{4a}$: $R_1=R_4=t\text{BDMSi}$ } $\Delta\epsilon(225) = -4,60$ $R_2=R_3=H$
<p>(E_3) <i>D</i>-Glucono-1,4-lacton</p>	$\underline{2}$: $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $\Delta\epsilon(219) = -2,35^{16}$ $\underline{2a}$: $R = t\text{BDMSi}$ } $\Delta\epsilon(221) = -1,94$ $R_2=R_3=H$ $\underline{2c}$: $R_3=R_4=t\text{BDMSi}$ } $\Delta\epsilon(221) = -2,96$ $R_1=R_2=H$
<p>(E_3) <i>D</i>-Gulono-1,4-lacton</p>	$\underline{5}$: $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $\Delta\epsilon(221) = -3,22^{16}$ $\underline{5'}$: $R_1=R_2=R_3=R_4=(\text{CH}_3)_2\text{Si}$, $\Delta\epsilon(227) = -1,39^{16}$ $\underline{5a}$: $R_1=R_4=t\text{BDMSi}$ } $\Delta\epsilon(223) = -2,48$ $R_2=R_3=H$
<p>(E_3) <i>L</i>-Mannono-1,4-lacton vgl. (3E) <i>D</i>-Mannono-1,4-lacton¹⁶⁾</p>	$\underline{3a}$: $R_1=R_4=t\text{BDMSi}$ } $\Delta\epsilon(223) = -3,99$ $R_2=R_3=H$ $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $\Delta\epsilon(220) = +2,87^{16}$

zusätzlichen sperrigen *t*-BDMSi-Gruppe am C(6) eine ausgeprägtere Einstellung der E_3 -Konformation und damit einen gegenüber **2a** größeren $\Delta\epsilon$ -Wert. Ähnliche Überlegungen sind auch auf das *L*-Mannonolactonderivat **3a** anzuwenden, welches ja das C(5)-Epimere zu **5a** darstellt.

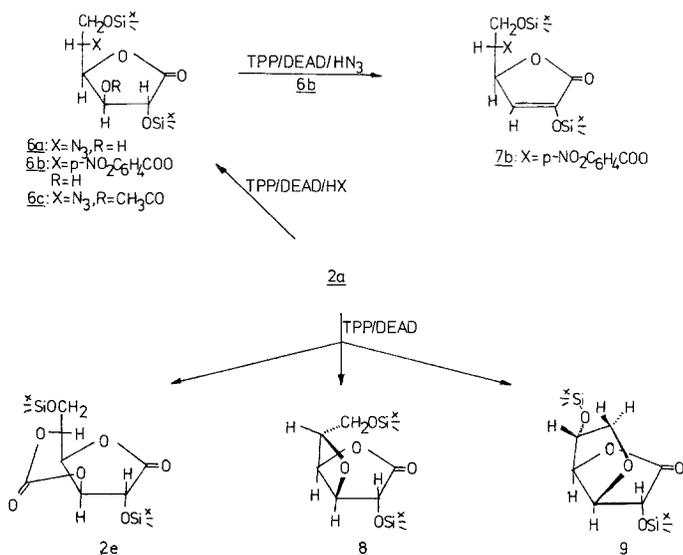
Ergebnisse — 2. Teil

Umsetzung der 2,6-Bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-1,4-glykonolactone mit TPP|DEAD|HX und|oder TPP|DEAD

Schema 5 vermittelt einen Überblick über das Verhalten des Glucono-1,4-lactonderivats **2a** gegenüber TPP|DEAD|HX bzw. TPP|DEAD.

Die ausschließliche Aktivierung der OH-Gruppe an C(5) bei Einsatz von einem Äquivalent *TPP/DEAD*, gefolgt von einer invertierenden Substitution mittels *HX*, eröffnet einen interessanten Zugang zu den *L*-1,4-idonolactonderivaten **6a**, **6b** und **6c**. Der Eintritt am C(5) kann zweifelsfrei aus der NMR-Analyse (vgl. exp. Teil) abgeleitet werden.

Schema 5



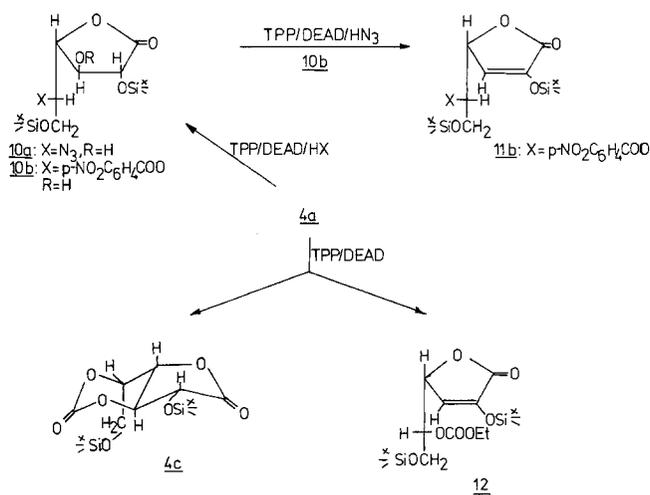
Man vergleiche damit auch eine ähnlich verlaufende Transformation von *D*-Glucufuranurono-6,3-lactonen in *L*-Idofuranurono-6,3-lactonderivate¹⁶. Die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$, $J_{3,4}$, $J_{4,5}$ — vor allem von **6c** — sind zudem bedeutend größer als diejenigen der Diacetylverbindung **2b** (vgl. exp. Teil). Dies entspricht durchaus der veränderten Situation betreffend die pseudodiale 1,3-Wechselwirkung zwischen H—C(3) und dem großen Rest am C(4) mit seinem nun konfigurativer veränderten C(5) und der damit im Zusammenhang stehenden Ausprägung der ³*E*-envelope-Form.

Es scheint bemerkenswert, daß bei der Aktivierung der zweiten OH-Gruppe am C(3) eine Substitution durch X^- nicht möglich ist. An Stelle dessen kommt es in einer sehr leicht ablaufenden Eliminierungsreaktion zur Bildung des präparativ nützlichen, ungesättigten Zuckers lactons **7b**. NMR- und IR-Spektren (vgl. exp. Teil) bedürfen keines weiteren Kommentars. Bei Fehlen eines externen Nucleophils kommt es zur Bildung des 2,6-bis-(*t*-butyldimethylsilyl)-3,5-carbonato-*D*-glucono-1,4-lactons **2e**, des 3,5-Anhydro-*L*-idon-1,4-lactonderivats **8** und

des 3,6-Anhydro-*D*-glucono-1,4-lactonderivats **9**. Voraussetzung zu seiner Bildung ist eine Silylwanderung von O—C(6) auf O—C(5)^{13a}.

Im NMR-Spektrum gibt sich die Einbeziehung von C(6) zur Ringbildung und der damit verbundene Flexibilitätsverlust durch Auftreten eines markanten AB-Systems für die beiden Protonen H_A und H_B zu erkennen (vgl. exp. Teil). Im 3,5-Anhydro-*L*-idono-1,4-lacton **8** hingegen mit frei beweglichem C(6) ist diese Differenzierung für H_A und H_B genauso wie bei allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Glykonolactonderivaten, nicht zu beobachten. Carbonatbildungen beim Umsatz von Alkoholen mit *TPP/DEAD* treten immer wieder vereinzelt auf¹⁹; sie wurden bereits an anderer Stelle^{1, 19} mechanistisch interpretiert. Die Bildung von **8** stellt das intramolekulare Pendant zu **2 a** → **6** dar. Das *D*-Galaktono-1,4-lacton **4 a** weist gegenüber *TPP/DEAD/HX* ein zu **2 a** analoges Verhalten auf, nicht jedoch gegenüber *TPP/DEAD* allein, wie man dem Schema 6 entnehmen kann.

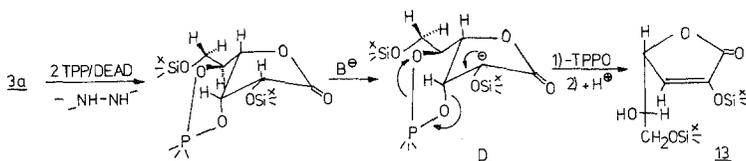
Schema 6



Auch bei **4 a** läßt sich eine ausschließliche invertierende Substitution am C(5) realisieren. Damit eröffnet sich ein interessanter Zugang zu *L*-Altrono-1,4-lactonderivaten (vgl. die Beispiele **10 a**—**10 c** im exp. Teil). Beim Versuch, einen zweiten Substituenten in **10 a** bzw. **10 b** am C(3) einzuführen, kommt es wieder unter ausschließlicher Elimination von *TPPO* zur Bildung des Olefinzuckerlactonderivats **11 b** als Hauptprodukt. In Abwesenheit eines Nucleophils entsteht bemerkenswerterweise einerseits das gespannte cyclische Carbonat **4 c**, welches z. B. mit dem sonst dafür prädestinierten²⁰ Reagens Bisimidazolylcarbonat nicht gebildet wird, andererseits das unges. Zuckerlacton **12**, in dem die OH-Funktion von C(5) als Kohlensäureester aufscheint. Auch im

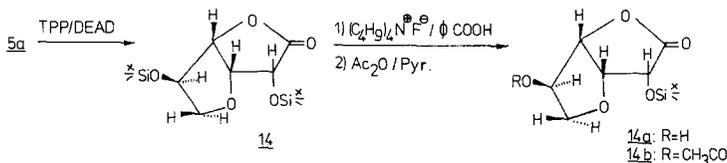
NMR-Spektrum von **4c** manifestiert sich die starke Veränderung der Torsionswinkel im Molekül im Vergleich zu denjenigen in **4b** durch die deutliche Abnahme der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ von 7 Hz in **4b** auf 2,5 Hz in **4c**. Die beiden Zuckerlactonderivate **3a** und **5a** wurden nur auf ihr Verhalten gegenüber *TPP/DEAD* untersucht: Aus dem 2,6-Bis-(*t*-butyldimethylsilyl)-*L*-mannono-1,4-lacton **3a** entsteht dabei ausschließlich das ungesättigte Lacton **13**, dessen Bildung auch als heterolytische Fragmentierung einer als Zwischenstufe **D** aufscheinenden 5- σ -Phosphoranstruktur gedeutet werden kann (Schema 7).

Schema 7



Abschließend sei über die Umsetzung des *D*-Gulonolactonderivats **5a** mit *TPP/DEAD* (Schema 8) berichtet.

Schema 8



Bemerkenswerterweise findet hier weder eine Elimination noch die Bildung eines cyclischen Carbonats oder eines zu **8** analogen Oxetanderivats statt, sondern unter vorgelagerter $6 \rightarrow 5$ -Silylwanderung wird ausschließlich das 3,6-Anhydrogulonolactonderivat **14a** gebildet. Während bei Anwendung von einem Äquivalent *TPP/DEAD* nur ein 35%iger Umsatz stattfindet, kommt es bei Anwendung von zwei Äquivalenten nahezu zur quantitativen Bildung von **14a**.

Als interessantes Detail sei hervorgehoben, daß beim Versuch, die beiden Silylreste mit $(C_4H_9)_4N^+F^-$ zu entfernen, nur diejenige von C(5) abgelöst werden konnte. Die Struktur von **14a** konnte auf Grund der NMR-Analyse von **14a** selbst und ergänzend dazu von **14e** bewiesen werden.

Die Struktur der aus **5a** entstandenen Verbindung **14a** *3,6-Anhydro-2,5-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-1,4-D-gulonolacton* (Schema 8) wurde mittels NMR-Spektrenanalyse wie folgt ermittelt:

Charakteristische Signale scheinen auf bei: 3,7—4,25 (AB-Teil des ABX-Systems), 4,45 (X-Teil, Dublett) und 4,60 (Multipllett). Den Ausgangspunkt für die Interpretation des Spektrums bildet der sehr signifikante AB-Teil ($J_{AB} = 10$ Hz) eines ABX-Systems. Für den AB-Teil kommen nur die beiden Protonen am C(6) in Frage, da die freie Drehbarkeit um die C(5)—C(6)-Bindung in **14** — im Gegensatz zu **5a** — aufgehoben ist. Da die Verbindung keine freie —OH-Gruppe mehr enthält, folgt zwangsläufig, daß es sich grundsätzlich um eine Anhydroverbindung handeln muß. Die angedeutete räumliche Fixierung der Protonen am C(6) läßt sich nur mit der erwähnten Wanderung der Silylgruppe von C(6) nach C(5) und anschließendem 3,6-Ringschluß erklären. Den zugehörigen X-Teil ($J_{AX} = 4$ Hz, $J_{BX} = 2$ Hz) stellt das Proton am C(5) dar. Durch Einstrahlversuche am AB-Teil des ABX-Systems wurde festgestellt, daß sich der X-Teil im Signal bei 4,45 befindet. Eine Einstrahlung auf dieses Signal vereinfachte andererseits den AB-Teil des ABX-Systems zu einem AB-System mit $J_{AB} = 10$ Hz. Die Zuordnung der verbleibenden Protonen kann erst nach der schon auf Seite 227 erwähnten Entsilylierung am C(5) und anschließender Acetylierung der so freigelegten —OH-Gruppe erfolgen (Schema 8, **14** → **14a** → **14b**).

Das NMR-Spektrum von **14b**, *3,6-Anhydro-2-O-(t-butylidimethylsilyl)-1,4-D-gulonolacton*, liefert gegenüber den obigen Erläuterungen keine zusätzlichen neuen Informationen; hingegen liefert das Acetyl-derivat **14e** *3,6-Anhydro-5-O-acetyl-2-O-(t-butylidimethylsilyl)-1,4-D-gulonolacton*.

Charakteristische Signale befinden sich bei: 3,80—4,35 (AB-Teil des ABX-Systems), 4,45 (dd), 4,64 (dd), 4,84 (dd), 5,25 (m).

Das nach der Acetylierung von **14a** bei 5,25 gegenüber den anderen Signalen zu tieferem Feld verschobene Multipllett kann aus folgendem Grund nur dem H—C(5) entsprechen: Einstrahlversuche bei diesem Signal vereinfachen den AB-Teil des ABX-Systems zu einem AB-System ($J_{AB} = 11$ Hz). Weiters wurde durch die Einstrahlung am H—C(5) auch die Signallage von H—C(4) bei 4,84 durch Vereinfachung seines dublettischen Dubletts zu einem Dublett lokalisiert. Die Einstrahlung am dublettischen Dublett bei 4,64 veränderte erwartungsgemäß das Signal bei 4,84 und vereinfachte das Dublett bei 4,45 zu einem Singlett. Demnach muß das Signal bei 4,64 dem H—C(3) und das Dublett bei 4,45 dem H—C(2)-Signal zugeordnet werden. Kontrolleinstrahlungen unterstützen diese Zuordnung.

Daraus folgt weiter, daß C(2) der Träger der einzigen Silylether-Gruppe sein muß.

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung im Rahmen der Projekte 3574 und 3033 und dem Jubiläums-

fonds der Oesterreichischen Nationalbank für die Förderung durch Projekt 996. Für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-, Massen- und CD-Spektren danken wir den Herren Dr. W. Silhan, Dr. A. Nikiforov und Dr. H. Lehner.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von Margit Kohlert)

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind unkorrigiert. Die kristallinen Verbindungen wurden zum Teil aus Petrolether und zum Teil aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Die Aufnahmen der ^1H -NMR-Spektren erfolgten mit einem Varian EM-360 oder einem XL-100-Spektrometer. Als Lösungsmittel wurde — wenn nicht anders angegeben — Deuteriochloroform mit Chloroform als innerem Standard verwendet. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm, Kopplungskonstanten (J) in Hz angegeben. s = Singlett, d = Dublett, dd = dublettiertes Dublett, dt = dublettirtes Triplet, m = Multiplett. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Perkin-Elmer Infracord 237 (in CH_2Cl_2) aufgenommen. Die optische Drehung wurde mit einem Polarimeter Perkin-Elmer 141 gemessen. Für die Massenspektren wurde ein Varian CH-7 und für die hochauflösende Massenbestimmung ein SM-1 311 A Varian MAT verwendet. Die Messungen der CD-Werte ($\Delta\varepsilon$ in nm) erfolgten mit dem Dichrograph Mark III (Fa. Jobin, Yvon) in zylindrischen Quarzküvetten (Schichtdicke 0,5 bzw. 1 cm). Als Lösungsmittel wurde Ethanol (p. A.) verwendet (Temp. $20^\circ\text{C} \pm 1,0^\circ\text{C}$). Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60F-254 der Fa. Merck verwendet. Die Sichtbarmachung der Substanzen erfolgte durch Besprühen mit 2%- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung in 2 N H_2SO_4 und anschließendes Verkohlen auf einer Heizplatte. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Kieselgel (Korngröße 0,063—0,200 mm) bzw. mit Mitteldrucksäulen der Fa. Merck durchgeführt (Substanzmenge: Adsorbens = 1:100). Käufliches Triphenylphosphan wurde einmal aus Ethanol umkristallisiert und bei $50^\circ/0,1$ Torr getrocknet. Azodicarbonsäurediethylester wurde nach „Organic Synthesis“ (New York: Wiley & Sons. 1963. Vol. 4, S. 411), die benzolische HN_3 -Lösung wurde nach „Organic Reactions“ (Wiley & Sons 1955. Vol. 3, S. 327) hergestellt.

Alle Reaktionen wurden mit absol. Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsausschluß in Gegenwart von Molekularsieb (3 \AA) durchgeführt. Das Abdestillieren von Lösungsmitteln erfolgte im Rotationsverdampfer.

Allgemeine Vorschrift zur Acetylierung

100 mg der zu acetylierenden Substanz, 1 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid (absol.) werden 12 h bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Mit Toluol entfernt man durch oftmaliges Abdampfen im Vak. überschüssiges Acetanhydrid und das Pyridin und filtriert über wenig Kieselgel mit Petrolether/Essigester (8:1) als Laufmittel. Manchmal wurde Ac_2O -Pyridin unter Vorschaltung einer Kältefalle im Hochvakuum (HV) verjagt.

Allgemeine Vorschrift zur Zweifachsilylierung der Glykonolactone

Es wurden jeweils 6 mmol (1,069 g) des Zuckerlactons, 13,2 mmol (1,99 g) *t*-Butyldimethylsilylchlorid und 26,4 mmol (1,796 g) Imidazol in 6 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und 12 h bei RT gerührt. Dann entfernt man

weitgehendst das *DMF* im Vak., nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf und extrahiert dreimal mit Petrolether. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Aus dem Filtrat kristallisieren gelegentlich bei der Aufarbeitung bereits Anteile von Bis-silylierten Produkten aus. Die nach Abtrennen der kristallinen Anteile resultierenden Mutterlaugen wurden nach Eindampfen des Lösungsmittels der Chromatographie unterworfen. Die Trennungen erfolgten — wenn nicht anders angegeben — mit Hilfe von Mitteldrucksäulen der Größe C der Fa. Merck. Die Laufmittel und ihre jeweiligen Zusammensetzungen sind bei den einzelnen Verbindungen angeführt. Für die Überprüfung der Reaktionen mittels DC wurden die gleichen Laufmittel in gleicher Zusammensetzung herangezogen.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Zuckerlactone 2 a und 4 a mit Triphenylphosphan (TPP)—Azodicarbonsäurediethylester (DEAD)—HX

2—5 mmol **2 a** bzw. **4 a** werden in ca. 20 ml absol. Benzol in Gegenwart von etwas Molekularsieb (3 Å) gelöst. Dazu gibt man 1,2 Äquivalente der stöchiometrischen Menge HN_3 in Benzol²¹ bzw. die Suspension von *p*- $\text{NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ in Benzol. Anschließend fügt man die aus 1,2 Äquivalenten *TPP-DEAD* in Benzol (20 ml) über Molekularsieb (3 Å) hergestellte Lösung dazu und erhitzt zum Sieden. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC (Petrolether-Essigester 5:1) kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wird von ausgefallenen Produkten abfiltriert und nach Einengen im Vak. über 100 g Kieselgel (0,063—0,200 Merck) mit Petrolether-Essigester (8:1) chromatographiert.

Allgemeine Vorschrift zur Gewinnung der ungesättigten Zuckerlactone 7 b und 11 b

Eine Lösung von 1—1,5 mmol **6 b** bzw. **10 b** in ca. 10 ml absol. Xylol wird mit einer Lösung von je 1,2 Äquivalenten *TPP* und *DEAD* vereinigt und 10 min bei RT belassen. Anschließend gibt man die stöchiometrische Menge HN_3 in Benzol²¹, welche 10 min über Molekularsieb getrocknet worden ist, dazu und erhitzt 1—2 h auf Rückfluß. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC (Petrolether-Essigester 5:1) kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wird von ausfallenden Produkten abfiltriert und nach Einengen im Vak. über 100 g Kieselgel (0,063—0,200 Merck) mit Petrolether-Essigester (8:1) chromatographiert.

Allgemeine Vorschrift zum Umsatz der bissilylierten Glykonolactone mit Triphenylphosphan-Azodicarbonsäureester (TPP-DEAD)

1 mmol des jeweils umzusetzenden Zuckerlactonderivats wird in 40 ml wasserfreiem Xylol in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) gelöst. 1,1 mmol *TPP* und 1,1 mmol *DEAD* werden ebenfalls über Molekularsieb (3 Å) in absol. Xylol unter leichtem Erwärmen in Lösung gebracht. Nach einer Stunde wird die Lösung des Glykonolactons auf 50 °C vorgewärmt und die *TPP-DEAD*-Lösung unter Rühren langsam zugefügt. Nach der Zugabe wird zum Sieden erhitzt. Der Verlauf der Reaktionen wird mittels DC kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktionen wird das Lösungsmittel (Xylol) eingedampft, der Rückstand in Petrolether mit wenig Essigester aufgenommen und der entstehende Niederschlag (Triphenylphosphanoxid und Hydrazodicarbonsäureester) abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und anschließend, wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben, chromatographiert.

Umsetzung von *D*-Gluconsäure-1,5-lacton **1**

5,0 g (28 mmol) der Verbindung **1**, 9,32 g (61,5 mmol) *t*-Butyldimethylsilylchlorid und 8,41 g (123 mmol) Imidazol werden in 30 ml *DMF* (absol.) gelöst und 12 h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt, der ölige Rückstand mit ca. 200 ml Wasser digeriert und dreimal mit 250 ml Petrolether extrahiert. Nach Trocknung über Na_2SO_4 und Abdekantieren der organischen Phase wird auf ca. die Hälfte des Volumens eingedampft. Daraus kristallisiert nach längerem Stehen (ca. 15 h) ein größerer Teil der Verbindung **2a** (3,8 g, 33%) aus. Nach dem Abfiltrieren dieser Substanz wird die Mutterlauge eingengt, aus der zusätzlich noch 0,6 g (5,3%) von **2a** auskristallisieren. Der aus der Mutterlauge resultierende Abdampfrückstand wird halbiert und der Mitteldruckchromatographie unterworfen ($\text{D} = 3,2$ cm, $1 = 80$ cm, 250 g Kieselgel). Es wird zunächst mit Petrolether-Essigester 8:2 eluiert (ca. 2l), um trisilylierte Derivate abzutrennen. Dieselben zeigen bei der qualitativen Untersuchung einen R_f -Wert von 0,8 (DC, Petrolether-Essigester 4:1) und weisen sich im NMR-Spektrum durch drei Silylreste aus (Ausb. etwa 15%). Eine weitere Untersuchung wurde nicht vorgenommen. Danach wird die Polarität des Eluatiionsmittels auf 6:1 (Petrolether-Essigester) erhöht und mit jeweils 2,5 l, 3,2 g an **2a** gewonnen (R_f -Wert auf Vergleichs-DC: 0,33). Schließlich wird **2c** (2,1 g, 18%) mit jeweils 2 l Petrolether-Essigester (4:1) eluiert. Somit ergibt sich für **2a** eine Gesamtausbeute von 7,6 g, d. i. 65% d. Th.

2,6-Bis-O-(t-butyldimethylsilyl)-D-glucono-1,4-lacton (2a)

Ausb. 65%, Schmp. 135–137 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -144^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,08, 0,12$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,16 (d, 1 H, —OH), 3,80 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,0 [m, 1 H, H—C(5)], 4,16 [d, 1 H, H—C(2)], 4,28 [dd, 1 H, H—C(3)], 4,50 [dd, 1 H, H—C(4)]. $J_{2,3} = 3$ Hz, $J_{3,4} = 7$ Hz, $J_{4,5} = 3$ Hz. — IR: 1775 cm^{-1} (—C=O). — CD: $\Delta \epsilon = -1,94$ (221 nm). — MS (70 eV, 50 °C): $m/e = 349$ [$M^- - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_2$ (406,7). Ber. C 53,20, H 9,36.
Gef. C 53,12, H 9,46.

Acetylierung von **2a** liefert:

3,5-Di-O-acetyl-2,6-bis-O-(t-butyldimethylsilyl)-D-glucono-1,4-lacton (2b)

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,05, 0,12$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,80, 0,90 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,05, 2,08 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO —), 3,86 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,10 [6 d, 1 H, H—C(2)], 5,05 [dd, 1 H, H—C(4)], 5,10 [dt, 1 H, H—C(5)], 5,20 [dd, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 1,5$ Hz, $J_{3,4} = 3,5$ Hz, $J_{4,5} = 9$ Hz, $J_{5,6a} = J_{5,6b} = 3$ Hz, $J_{6a,6b} = 12$ Hz. — IR: 1805 cm^{-1} (C=O), 1755 cm^{-1} (CH_3CO —).

5,6-Bis-O-(t-butyldimethylsilyl)-D-glucono-1,4-lacton (2c)

Ausb. 18%, viskoses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,07, 0,15$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,80, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,85 [d, 2 H, 2 H—C(6)], 4,30 (m, 4 H), 4,70 (m, 1 H). — IR: 1790 cm^{-1} (C=O). — CD: $\Delta \epsilon = -2,96$ (221 nm). — MS (70 eV, 60 °C): $m/e = 349$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_2$ (406,7). Ber. C 53,20, H 9,36.
Gef. C 53,32, H 9,20.

Die Acetylierung von **2c** liefert:

2,3-Di-O-acetyl-5,6-bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-D-glucono-1,4-lacton (2d)

¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 0,05, 0,12$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,8, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,0, 2,15 (2 s, 6 H, 2 CH₃CO—), 4,20 [m, 3 H, H—C(5)], 2 H—C(6)], 4,45 [d, 1 H, H—C(2)], 4,65 [t, 1 H, H—C(4)], 5,25 [t, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 4,5$ Hz, $J_{3,4} = 3$ Hz, $J_{4,5} = 5$ Hz. — IR: 1790 cm⁻¹ (C=O), 1755 cm⁻¹ (CH₃CO—).

2,6-Bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-3,5-carbonato-D-glucono-1,4-lacton (2e)

Entsteht neben **8** und **9** beim Umsatz von **2a** mit TPP/DEAD in Xylol (vgl. S. 230). Reaktionszeit 12 h, $R_f = 0,25$ (Säule: $l = 70$ cm, $\varnothing 2,5$ cm, Kieselgel, Petrolether/Essigester 6:1), Ausb. 90 mg (20%), Schmp. 140—142 °C, $[\alpha]_D^{26} = +8,7^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,05, 0,15$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,80, 0,92 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,75 [d, 2 H, 2 H—C(6)], 4,10 [dd, 1 H, H—C(4)], 4,35 [s, 1 H, H—C(2)], 4,80 [m, 1 H, H—C(5)], 4,90 [d, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 0$ Hz, $J_{3,4} = 3$ Hz, $J_{4,5} = 11$ Hz, $J_{5,6a} = J_{5,6b} = 4$ Hz. — IR: 1780 cm⁻¹ (C=O), 1815 cm⁻¹ (CO₃). — MS (70 eV, 80 °C): $m/e = 375$ [M^+ —57 (*t*-Butyl)].

C₁₉H₃₆O₇Si₂ (432,5). Ber. C 52,80, H 8,35.
Gef. C 52,65, H 8,50.

2,6-Bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-L-mannono-1,4-lacton (3a)

$R_f = 0,32$ (Kieselgel, Petrolether/Essigester 3:1), Ausb. 1,36 g (56%), viskoses Öl, $[\alpha]_D^{26} = -1,8^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,05, 0,15$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,75, 2,90 (2 s, 2 H, 2 OH), 3,80 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,00 [m, 1 H, H—C(5)], 4,20 [dd, 1 H, H—C(4)], 4,45 [m, 2 H, H—C(2), H—C(3)]. $J_{2,3} = 0$ Hz, $J_{3,4} = 1,5$ Hz, $J_{4,5} = 9$ Hz. — IR: 1790 cm⁻¹ (C=O). — CD: $\Delta\epsilon = -3,99$ (223 nm).

C₁₈H₃₈O₆Si₂ (406,7). Ber. C 53,20, H 9,36.
Gef. C 53,32, H 9,27.

Acetylierung von **3a** ergibt:

3,5-Di-O-acetyl-2,6-bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-L-mannono-1,4-lacton (3b)

¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 0,00, 0,08$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,80, 0,85 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 1,95, 2,00 (2 s, 6 H, 2 CH₃CO—), 3,80 [d, 2 H, 2 H—C(6)], 4,45 [d, 1 H, H—C(2)], 4,63 [dd, 1 H, H—C(4)], 5,05 [dt, 1 H, H—C(5)], 5,57 [dd, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 5$ Hz, $J_{3,4} = 3$ Hz, $J_{4,5} = 10$ Hz, $J_{5,6a} = J_{5,6b} = 3$ Hz. — IR: 1795 cm⁻¹ (C=O), 1750 cm⁻¹ (CH₃CO). Die Einstrahlung bei 5,57 H—C(3) liefert durch Reduzierung des Dubletts zu einem Singlett die Signallage von H—C(2) bei 4,45 und vereinfacht das dublettierte Dublett bei 4,63 H—C(4) zu einem Dublett. H—C(5) ist bei 5,05 lokalisiert, da die Einstrahlung bei 4,63 das dublettierte Triplet bei 5,05 zu einem dublettierten Dublett verändert.

3,6-Bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-L-mannono-1,4-lacton (3c)

$R_f = 0,27$ (Kieselgel, Petrolether/Essigester 3:1), Ausb. 0,802 g (33%), Schmp. 119—121 °C, $[\alpha]_D^{26} = -11,7^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,05, 0,15$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,85, 0,95, (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,46—2,78 (2 d, 2 H, 2 —OH), 3,82 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 3,90 [m, 1 H, H—C(5)], 4,16 [dd,

1 H, H—C(4)], 4,40 [dd, 1 H, H—C(2)], 4,58 [dd, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 4,5$ Hz, $J_{3,4} = 2,5$ Hz, $J_{4,5} = 9$ Hz, $J_{5,6a} = J_{5,6b} = 3$ Hz. — IR: 1795 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV, 80°C): $m/e = 349$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_2$ (406,7). Ber. C 53,20, H 9,36.

Gef. C 53,44, H 9,17.

Acetylierung von **3e** liefert:

2,3-Di-O-acetyl-5,6-bis-O-(t-butyl dimethylsilyl)-L-mannono-1,4-lacton (3d)

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,00, 0,05$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,00, 2,15 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO —), 3,90 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,20 [dt, 1 H, H—C(5)], 4,65 [m, 2 H, H—C(2), H—C(4)], 5,5 [t, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 4$ Hz, $J_{3,4} = 3$ Hz, $J_{4,5} = 10$ Hz. Einstrahlversuche auf H—C(3) und H—C(5) bewiesen die getroffene Zuordnung. — IR: 1800 cm^{-1} (C=O), 1750 cm^{-1} (CH_3CO).

2,6-Bis-O-(t-butyl dimethylsilyl)-D-galaktono-1,4-lacton (4a)

$R_f = 0,35$ (Kieselgel, Petrolether/Essigester 4:1), Ausb. 1,73 g (71%), Schmp. $131\text{--}133^\circ\text{C}$ (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether und anschließend aus Ethanol/Wasser), $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -17,4^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,05, 0,15$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,24 (d, 1 H, —OH), 3,76 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 3,94 [d, 1 H, H—C(2)], 4,12 [m, 1 H, H—C(5)], 4,32 [dd, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 4$ Hz, $J_{3,4} = 8$ Hz, $J_{4,5} = 1$ Hz, $J_{5\text{H—OH}} = 5$ Hz. D_2O -Austausch ergab, daß H—C(5) mit 5—OH bei 3,24 ppm koppelt. — IR: 1800 cm^{-1} (C=O). — CD: $\Delta\varepsilon = -4,6$ (225 nm). — MS (70 eV, 80°C): $m/e = 349$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_2$ (406,7). Ber. C 53,20, H 9,36.

Gef. C 53,08, H 9,50.

Acetylierung von **4a** ergibt:

3,5-Di-O-acetyl-2,6-bis-O-(t-butyl dimethylsilyl)-D-galaktono-1,4-lacton (4b)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 0,00, 0,10$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,75, 0,85 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,00, 2,10 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO —), 3,67 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,43 [d, 1 H, H—C(2)], 4,44 [dd, 1 H, H—C(4)], 4,95 [m, 1 H, H—C(5)], 5,20 [t, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 7$ Hz, $J_{3,4} = 7$ Hz, $J_{4,5} = 3$ Hz, $J_{5,6a} = J_{5,6b} = 7$ Hz. Ein Einstrahlversuch bei 4,95 H—C(5) legt bei 4,44 die Signallage von H—C(4) fest. H—C(3) ist bei 5,2 lokalisiert, da bei Einstrahlung auf dieses Triplett das Signal bei 4,43 H—C(2) zu einem Singlett und H—C(4) zu einem Dublett vereinfacht wird. — IR: 1805 cm^{-1} (C=O), 1760 cm^{-1} (CH_3CO).

2,6-Bis-O-(t-butyl dimethylsilyl)-3,5-carbonato-D-galaktono-1,4-lacton (4c)

Entsteht neben **12** beim Umsatz von **4a** mit *TPP/DEAD* in Xylol (vgl. S. 230). Reaktionszeit 15 h, $R_f = 0,35$ (Säule: $l = 70$ cm, $\varnothing 2,5$ cm, Kieselgel, Petrolether/Essigester 6:1), Ausb. 155 mg (38%), Schmp. $145\text{--}147^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,9^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,25$). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,02, 0,10$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,82, 0,88 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,90 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,43 [d, 1 H, H—C(2)], 4,90 [dd, 1 H, H—C(3)], 5,10 [dd, 1 H, H—C(4)], 5,20 [m, 1 H, H—C(5)]. $J_{2,3} = 2,5$ Hz, $J_{3,4} = 8,7$ Hz, $J_{4,5} = 1,8$ Hz. Der Einstrahlversuch auf H—C(2) bei 4,43 ppm läßt die Position von H—C(3) bei 4,90 ppm

erkennen. — IR: 1775 cm^{-1} (C=O), 1825 cm^{-1} (Carbonat). — MS (70 eV, 80 °C): $m/e = 375$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_7\text{Si}_2$ (432,5). Ber. C 52,80, H 8,35.
Gef. C 52,88, H 8,31.

2,6-Bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-D-gulono-1,4-lacton (5a)

$R_f = 0,26$ (Kieselgel, Petrolether/Essigester 6:1), Ausb. 1,8 g (73%), viskos, $[\alpha]_D^{26} = +1,8^\circ$ (CHCl_3 , $c = 1$). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,00, 0,10$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,90 (breites Singlett, 2 H, 2—OH), 3,77 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,07 (m, 1 H), 4,43 (m, 3 H). — IR: 1800 cm^{-1} (C=O). — CD: $\Delta \epsilon = -2,48$ (222,5 nm). — MS (70 eV, 50 °C): $m/e = 349$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Si}_2$ (406,7). Ber. C 53,20, H 9,36.
Gef. C 53,50, H 9,55.

Bei der Acetylierung von **5a** entstand

3,5-Di-O-acetyl-2,6-bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-D-gulono-1,4-lacton (5b)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 0,05, 0,10$ (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,00, 2,15 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO —), 3,66 [m, 2 H, 2 H—C(6)], 4,45 [d, 1 H, H—C(2)], 4,67 [dd, 1 H, H—C(4)], 5,10 [m, 1 H, H—C(5)], 5,66 [dd, 1 H, H—C(3)]. $J_{2,3} = 5$ Hz, $J_{3,4} = 3,1$ Hz, $J_{4,5} = 8$ Hz. Einstrahlung auf das Dublett bei 4,45 [H—C(2)] lokalisiert bei 5,66 das Signal von H—C(3), das zu einem Dublett reduziert wird. Ein Einstrahlversuch bei 4,67 H—C(4) vereinfacht das Multipllett bei 5,1 H—C(5) und das Signal bei 5,66. Die Atome der beiden letzteren H-Signale müssen auf Grund ihrer hohen chemischen Verschiebung Träger der beiden Acetoxygruppen sein. — IR: 1805 cm^{-1} (C=O), 1755 cm^{-1} (CH_3CO).

5-Azido-2,6-bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-5-desoxy-L-idono-1,4-lacton (6a)

1,02 g **2a** lieferten mit *TPP/DEAD*/ HN_3 (vgl. S. 230) 0,55 g **6a** (51%). **2a**: $R_f = 0,3$, **6a**: $R_f = 0,5$. Schmp. 77—79 °C (aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,13, 0,18$ (jeweils s, 6 H, 2 CH_3), 0,93 (s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,21 (d, $J_{\text{OH},3} = 8$ Hz, 1 H, 3 OH), 3,64—4,00 (m, 3 H, 5-H, 6-H^a, 6-H^b), 4,22—4,49 (m, 2 H, 3-H, 2-H), 4,58 (dd, $J_{4,3} = 10,5$ Hz, $J_{4,5} = 7,8$ Hz, 1 H, 4-H). — Nach D_2O -Austausch: $\delta = 4,35$ (dd, $J_{3,2} = 9$ Hz, $J_{3,4} = 10,5$ Hz, 1 H, 3-H), 4,45 (d, $J_{2,3} = 9$ Hz, 1 H, 2-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}_2$ (431,7). Ber. C 50,12, H 8,58, N 9,70.
Gef. C 49,88, H 8,63, N 9,43.

Acetylierung mit *Ac*₂O-Pyridin (2 ml pro 0,3 mmol, 4:1, 10 h) lieferte nach Entfernung des Acetylierungsreagens im HV (Kältefalle) quantitativ

3-O-Acetyl-5-azido-2,6-bis-O-(t-butyl-dimethylsilyl)-5-desoxy-L-idono-1,4-lacton (6c)

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,08$ (s, 6 H, 2 CH_3), 0,15, 0,17 (jeweils s, 3 H, CH_3), 0,92 (s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,2 (s, 3 H, COCH_3), 3,45 (m, 1 H, H-5), 3,79 (d, $J_{6a,45} = 5$ Hz, 1 H, 6-H^a), 3,81 (d, $J_{6b,5} = 7$ Hz, H, 6-H^b), 4,70 (d, $J_{2,3} = 7$ Hz, 1 H, 2-H), 4,75 (dd, $J_{4,3} = 7$ Hz, $J_{4,5} = 2,5$ Hz, 1 H, 4-H), 5,32 (dd,

$J_{3,2} = J_{3,4} = 7 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H). — MS (70 eV, 40°): $m/e = 416$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)]. Schmp. 49—52 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}_2$ (473,8). Ber. C 50,74, H 8,25, N 8,9.
Gef. C 50,65, H 8,18, N 8,32.

2,6-Bis-O-(t-butyl)dimethylsilyl)-5-O-p-nitrobenzoyl-L-idono-1,4-lacton (6b)

2,01 g **2a** mit *TPP/DEAD/p-NO₂-C₆H₄COOH* (vgl. S. 230) lieferten 1,9 g (70%). $R_f = 0,4$, Schmp. 157—160° (aus Petrolether-Essigester ca. 20:1). ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,06$ (s, 3 H, CH₃), 0,10 (s, 9 H, 3 CH₃), 0,88, 0,92 (jeweils s, 9 H, 2 *t*-Butyl), 3,91 (d, $J_{6a,5} = 7 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H^a), 3,92 (d, $J_{6b,5} = 6 \text{ Hz}$, 1 H, 6-H^b), 4,24 (d, $J_{2,3} = 4 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 4,46 (dd, $J_{3,2} = 4 \text{ Hz}$, $J_{3,4} = 5 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 4,91 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 5 \text{ Hz}$, 1 H, 4-H), 5,55 (,dd^t, $J_{5,4} = 5 \text{ Hz}$, $J_{5,6a} = 7 \text{ Hz}$, $J_{5,6b} = 6 \text{ Hz}$, 1 H, 5-H), 8,23 (AA'BB', 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_9\text{Si}_2$ (555,9). Ber. C 54,05, H 7,39.
Gef. C 52,83, H 7,06.

2,6-Bis-O-(t-butyl)dimethylsilyl)-5-O-p-nitrobenzoyl-L-threohex-2-en-1,4-lacton (7b)

0,93 g **6b** lieferten mit *TPP/DEAD/HN₃* (vgl. oben) 0,60 g **7b** (67%). $R_f = 0,7$, Schmp. 114° (aus Petrolether und C₂H₅OH/H₂O). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,08$ (s, 3 H, CH₃), 0,10 (s, 6 H, 2 CH₃), 0,12 (s, 3 H, CH₃), 0,88, 0,91 (jeweils s, 9 H, 2 *t*-Butyl), 4,00 (m, 2 H, 6-H^a, 6-H^b), 5,2—5,3 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 6,6 (d, $J_{3,4} = 1,5 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 8,20 (AA'BB', 4 H, Aromaten-H). — IR: 1787 cm⁻¹ (Lacton), 1737 cm⁻¹ (Ester). — MS (70 eV, 100°): $m/e = 480$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{NO}_8\text{Si}_2$ (536,8). Ber. C 55,97, H 7,09.
Gef. C 55,40, H 7,27.

3,5-Anhydro-2,6-bis-O-(t-butyl)dimethylsilyl)-L-idono-1,4-lacton (8)

Entsteht neben **2e** und **9** aus **2a** und *TPP/DEAD* in Xylol (vgl. S. 230). $R_f = 0,48$, gleiche Reaktions- und Chromatographiebedingungen wie bei **2e** und **9**. Ausb. 112 mg (25%), viskos, $[\alpha]_D^{27} = +61,7^\circ$ (CHCl₃, $c = 0,25$). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,00$, 0,10 (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,82, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,80—4,05 [m, 3 H, 2 H—C(6), H—C(5)], 4,10 [d, 1 H, H—C(3)], 4,25 [s, 1 H, H—C(2)], 4,70 [dd, 1 H, H—C(4)]. $J_{2,3} = 0 \text{ Hz}$, $J_{3,4} = 5 \text{ Hz}$, $J_{4,5} = 1 \text{ Hz}$. Die Zuordnung wurde auf Grund der Einstrahlungen auf H—C(4) und H—C(5) durch Entkopplung getroffen. — IR: 1800 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV, 50 °C): $m/e = 331$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{Si}_2$ (388,6). Ber. C 55,70, H 9,30.
Gef. C 55,64, H 9,25.

3,6-Anhydro-2,5-bis-O-(t-butyl)dimethylsilyl)-D-glucono-1,4-lacton (9)

Entsteht neben **2e** und **8** aus **2a** und *TPP/DEAD* in Xylol (vgl. S. 230). Reaktionszeit 12 h, $R_f = 0,45$ (gleiche Säule und Laufmittel wie bei **2e**). Ausb. 45 mg (10%), viskos, $[\alpha]_D^{27} = +30,2^\circ$ (CHCl₃, $c = 0,1$). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,00$, 0,10 (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,85, 0,95 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,74 [AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, 2 H—C(6)], 4,30 [s, 1 H, H—C(2)], 4,84 [dd, X-Teil des ABX-Systems, 1 H, H—C(5)], 5,0 [d, 1 H, H—C(3)], 5,26 [dd, 1 H, H—C(4)].

$J_{2,3} = 0$ Hz, $J_{3,4} = 4$ Hz, $J_{4,5} = 3$ Hz, $J_{AX} = 8$ Hz, $J_{BX} = 7,5$ Hz, $J_{AB} = 12$ Hz. Einstrahlung auf den AB-Teil des ABX-Systems bei 3,74 ppm ergab, daß der X-Teil und damit H—C(5) bei 4,84 ppm lokalisiert ist. — IR: 1795 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV, 40 °C): $m/e = 331$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{Si}_2$ (388,6). Ber. C 55,70, H 9,30.
Gef. C 55,50, H 9,36.

5-Azido-2,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-5-desoxy-L-altrono-1,4-lacton (10a)

0,8 g **4a** lieferten 0,24 g **10a**. $R_f = 0,55$ (PE: $\text{Et}_2\text{O} = 4:1$), Schmp. 115—116 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 0,14$ (s, 6 H, 2 CH_3), 0,17, 0,20 (jeweils s, 3 H, CH_3), 0,94, 0,97 (jeweils s, 9 H, *t*-Butyl), 3,37 (breites s, 1 H, OH), 3,70—4,02 (m, 3 H, 4-H, 6-H^a, 6-H^b), 4,11 (ddd, 3 Kopplungen: 6,5 Hz, 5,0 Hz und 1,5 Hz, 1 H, 5-H), 4,33 (dd, $J_{3,4} = J_{3,2} = 8$ Hz, 1 H, 3-H), 4,44 (d, $J_{2,3} = 8$ Hz, 1 H, 2-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}_2$ (431,8). Ber. C 50,12, H 8,58, N 9,7.
Gef. C 49,81, H 8,72, N 9,56.

2,6-Bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-5-O-p-nitrobenzoyl-L-altrono-1,4-lacton (10b)

0,7 g **4a** lieferten 0,65 g **10b**. $R_f = 0,4$, Schmp. 138 °C (aus Petrolether-Essigester 8:1). — $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz) nach Austausch mit D_2O : $\delta = 0,06$, 0,11 (jeweils s, 6 H, 2 CH_3), 0,90, 1,00 (jeweils s, 9 H, 2 *t*-Butyl), 3,90—4,30 (AB-System), 4,00 (dd, $J_{6a,6b} = 11,5$ Hz, $J_{6a-5} = 3,0$ Hz, 1 H, 6-H^a), 4,21 (dd, $J_{6b,6a} = 11,5$ Hz, $J_{6b-5} = 3,8$ Hz, 1 H, 6-H^b), 4,37 (m, 1 H, 4-H), 4,52 (s, 1 H, 2-H), 4,57 (d, $J_{3,4} = 7$ Hz, 1 H, 3-H), 5,49 (ddd, $J_{5,4} = 3$ Hz, $J_{5,6a} = 3$ Hz, $J_{5,6b} = 3,8$ Hz, 1 H, 5-H), 8,24 (AA'BB', 4 H, Aromaten-H). — MS (70 eV, 70 °C): $m/e = 498$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_9\text{Si}_2$ (555,9). Ber. C 54,05, H 7,39.
Gef. C 53,79, H 7,41.

2,6-Bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-5-O-p-nitrobenzoyl-L-erythro-hex-2-en-1,4-lacton (11b)

0,65 g **10b** lieferten mit $\text{TPP/DEAD}/\text{HN}_3$ (vgl. oben) 0,40 g **11b** (64%). **10b**: $R_f = 0,5$, **11b**: $R_f = 0,7$, Schmp. 123—126 °C (aus wenig Petrolether). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 0,04$, 0,15 (jeweils s, 6 H, 2 CH_3), 0,93, 1,02 (jeweils s, 9 H, 2 *t*-Butyl), 4,05 („d“, 2 H, 6-H^a, 6-H^b), 5,20—5,60 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 6,42 (d, $J_{3,4} = 2,5$ Hz, 1 H, 3-H), 8,30 (AA'BB', 4 H, Aromaten-H). — IR: 1785 cm^{-1} (Lacton), 1735 cm^{-1} (Ester).

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{NO}_8\text{Si}_2$ (536,8). Ber. C 55,97, H 7,09.
Gef. C 56,34, H 7,23.

2,6-Bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-3-desoxy-5-O-ethoxycarbonyl-D-threo-hex-2-en-1,4-lacton (12)

Entsteht neben **4c** beim Umsatz von **4a** mit TPP/DEAD in Xylol (vgl. S. 230). $R_f = 0,62$, gleiche Reaktions- und Chromatographiebedingungen wie bei **4c** angegeben, Ausb. 78 mg (20%), viskoses Öl, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -5,5^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,25$). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 0,03$, 0,08 (2 s, 12 H, 2 di- CH_3), 0,85, 0,93 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 1,25 (t, 3 H, — CH_3 von Ethylgr.), 3,80 [d, 2 H, 2 H—C(6)],

4,15 (q, 2 H, —CH₂— von Ethylgr.), 4,80 [m, 1 H, H—C(5)], 5,10 [dd, 1 H, H—C(4)], 6,10 [d, 1 H, H—C(3)]. $J_{3,4} = 2,5$ Hz, $J_{4,5} = 3,5$ Hz. Einstrahlung bei 6,10 ppm führt zum Auftreten eines Dubletts bei 5,10 ppm. — IR: 1790 cm⁻¹ (C=O), 1660 cm⁻¹ (konj. CO). MS (70 eV, 40 °C): $m/e = 387$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

C₂₁H₄₀O₆Si₂ (444,7). Ber. C 56,76, H 9,00.
Gef. C 56,62, H 8,87.

2,6-Bis-O-(t-butyl dimethylsilyl)-3-desoxy-L-erythro-hex-2-en-1,4-lacton (13)

Entsteht beim Umsatz von **3a** mit TPP/DEAD in Xylol (vgl. S.230). Reaktionszeit 30 min. $R_f = 0,42$ (Säule: $l = 70$ cm, $\varnothing 2,5$ cm, Kieselgel, Petrol-ether/Essigester 5:1), Ausb. 285 mg (68%), Schmp. 76—78 °C, $[\alpha]_D^{26} = +19,4^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$). — ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 0,05, 0,12$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,82, 0,91 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 2,63 (s, 1 H, —OH), 3,5 [m, 1 H, H—C(5)], 3,77 [d, 2 H, 2 H—C(6)], 4,80 [dd, 1 H, H—C(4)], 6,37 [d, 1 H, H—C(3)]. $J_{3,4} = 2$ Hz, $J_{4,5} = 7$ Hz. Einstrahlversuche auf H—C(3) und H—C(4) und das Fehlen des Dubletts von H—C(2) mit H—C(3) wie auch die Massenspektrenanalyse bestätigen die getroffene Zuordnung. — IR: 1790 cm⁻¹ (C=O), 1655 cm⁻¹ (konj. CO). — MS (70 eV, 50 °C): $m/e = 331$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

C₁₈H₃₆O₅Si₂ (388,6). Ber. C 55,70, H 9,30.
Gef. C 55,74, H 9,25.

3,6-Anhydro-2,5-bis-O-(t-butyl dimethylsilyl)-D-gulono-1,4-lacton (14a)

Entsteht beim Umsatz von **5a** mit TPP/DEAD in Xylol (vgl. S.230). Reaktionszeit 15 h, $R_f = 0,62$ (Säule: $l = 70$ cm, $\varnothing 2,5$ cm, Kieselgel, Petrol-ether/Essigester 6:1), Ausb. 140 mg (35%), Schmp. 108—110 °C, $[\alpha]_D^{20} = -43,8^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$). — ¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 0,05, 0,16$ (2 s, 12 H, 2 di-CH₃), 0,83, 0,94 (2 s, 18 H, 2 *t*-Butyl), 3,70—4,25 [AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, 2 H—C(6)], 4,45 [m, 2 H, H—C(2), H—C(5): X-Teil des ABX-Systems], 4,60 [m, 2 H, H—C(3), H—C(4)]. $J_{2,3} = 5$ Hz, $J_{3,4} = 3$ Hz, $J_{4,5} = 7,5$ Hz, $J_{AX} = 4$ Hz, $J_{BX} = 2$ Hz, $J_{AB} = 10$ Hz. H—C(5) wurde als X-Teil des ABX-Systems durch Einstrahlung auf den AB-Teil zwischen 3,70—4,25 bei 4,45 ppm. — IR: 1805 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV, 50 °C): $m/e = 331$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

C₁₈H₃₆O₅Si₂ (388,6). Ber. C 55,70, H 9,30.
Gef. C 55,45, H 9,27.

3,6-Anhydro-2-O-(t-butyl dimethylsilyl)-D-gulono-1,4-lacton (14b)

1 mmol **14a** (388 mg), 2 mmol (519 mg) Tetrabutylammoniumfluorid und 2 mmol (245 mg) Benzoesäure werden in 12 ml THF (absol.) gelöst und 12 h bei RT stehengelassen. Dann wird das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand zwecks Entfernung der Benzoesäure in wäßr. NaHCO₃-Lösung aufgenommen und dreimal mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wird der eingedampfte Rückstand über Kieselgel (Petrol-ether/Essigester 6:1) säulenchromatographisch (Säule: $l = 70$ cm, $\varnothing 2,5$ cm) abgetrennt. — $R_f = 0,35$, Ausb. 240 mg (88%), viskoses Öl. — ¹H-NMR (60 MHz): $\delta = 0,1$ (s, 6 H, di-CH₃), 0,85 (s, 9 H, *t*-Butyl), 2,84 (s, 1 H, C-5-OH), 4,00 [AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, 2 H—C(6)], 4,45 [m, 2 H, H—C(2), H—C(5)], 4,63 [dd, 1 H,

H—C(3)], 4,75 [dd, 1 H, H—C(4)], $J_{2,3} = 5$ Hz, $J_{3,4} = 3,5$ Hz, $J_{4,5} = 0,5-1$ Hz, $J_{AX} = 4$ Hz, $J_{BX} = 2$ Hz, $J_{AB} = 11$ Hz. Der Einstrahlversuch auf den AB-Teil bei 4,00 vereinfachte das Multipllett bei 4,45, in dem sich der X-Teil [H—C(5)] befindet. — IR: 1805 cm^{-1} (C=O). — MS (70 eV, 80°C): $m/e = 198$ [$M^+ - 57$ (*t*-Butyl)].

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}$ (273,5). Ber. C 52,55, H 8,03.
Gef. C 52,82, H 7,95.

Acetylierung von **14 b** ergibt:

5-*O*-Acetyl-3,6-anhydro-2-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-*D*-gulono-1,4-lacton (**14 c**)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 0,1$ (s, 6 H, di- CH_3), 0,9 (s, 9 H, *t*-Butyl), 2,05 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{CO}-$), 4,05 [AB-Teil des ABX-Systems, 2 H, 2 H—C(6)], 4,44 [d, 1 H, H—C(2)], 4,64 [dd, 1 H, H—C(3)], 4,84 [dd, 1 H, H—C(4)], 5,25 [m, 1 H, H—C(5)]. Kopplungskonstanten wie bei **14 b**.

Literatur

- ¹ Mark, E., Zbiral, E., Brandstetter, H. H., 4. Mitt., Mh. Chem. **111**, 289 (1980).
- ² a) Ogilvie, K. K., Iwacha, D. J., Tetrahedron Lett. **1973**, 317; b) Ogilvie, K. K., Canad. J. Chem. **51**, 3799 (1973); c) Ogilvie, K. K., Sadana, K. L., Thompson, E. A., Quilliam, M. A., Westmore, J. B., Tetrahedron Lett. **1973**, 2861; d) *ibid.* **1974**, 2865; e) Franke, F., Guthrie, R. D., Austral. J. Chem. **1977**, 30, 639.
- ³ Brandstetter, H. H., Zbiral, E., Helv. Chim. Acta **61**, 1832 (1978).
- ⁴ Brandstetter, H. H., Zbiral, E., Helv. Chim. Acta **63**, 327 (1980).
- ⁵ Corey, E. J., Venkanteswarlu, A., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6190 (1972).
- ⁶ Newton, R. F., Reynolds, D. P., Tetrahedron Lett. **41**, 3981 (1979).
- ⁷ Batten, R. J., Dixon, A. J., Taylor, R. J. K., Synthesis **1980**, 234.
- ⁸ Levy, A., Hay, A. J., Conchie, J., Biochem. J. **91**, 378 (1964).
- ⁹ Barker, S. A., Bonane, E. J., Pinkard, R. M., Whiffen, D. H., Chem. Ind. **1958**, 658.
- ¹⁰ Whistler, R. L., Wolfrom, M. L., in: Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II, S. 17. Acad. Press. 1963.
- ¹¹ a) Evans, D. A., Carroll, G. L., Truesdale, L. K., J. Org. Chem. **39**, 915 (1974); b) Evans, D. A., Truesdale, L. K., Grimm, K. G., *ibid.* **41**, 3335 (1976); J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3229 (1975).
- ¹² David, S., Eisenstein, O., Hehre, H. J., Salem, C., Hoffmann, R., J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3806 (1973).
- ¹³ a) Jones, S., Reese, C. B., J. Chem. Soc., P. Trans. I **1975**, 2763; b) *ibid.* **1979**, 2762; c) Ogilvie, K. K., Beuacage, S. L., Schiffmann, A. L., Theriault, N. Y., Sadana, K. L., Canad. J. Chem. **56**, 2768 (1978).
- ¹⁴ Okuda, T., Harigaya, S., Kiyomoto, A., Chem. Pharm. Bull. Japan **12**, 504.
- ¹⁵ Beecham, A. F., Tetrahedron Lett. **1968**, 2355; a) McConnell, J. F., Mathieson, A. McL., Schönberg, B. P., Tetrahedron Lett. **1962**, 445; b) Abraham, R. J., Holl, L. D., Hough, L., McLanahan, K. A., Miller, H. J., J. Chem. Soc. **1963**, 748.
- ¹⁶ Bystricky, S., Sticzay, T., Kucar, S., Peciar, C., Collect. Czech. Chem. Commun. **41** (9), 1976.

- ¹⁷ Jeffrey, G. A., Rosenstein, R. D., Vlasse, M., Acta Cryst. **22**, 725 (1967).
¹⁸ Schweng, J., Zbiral, E., Tetrahedron Lett. **1978**, 119.
¹⁹ a) Grynkiewicz, G., Jurczak, J., Zamojski, A., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 413; b) Grynkiewicz, G., Jurczak, J., Zamojski, A., Tetrahedron **31**, 1411 (1975); c) Barneis, Z., Broeir, Y., Biltner, S., Chem. Ind. **1976**, 526.
²⁰ Komura, H., Yoshino, T., Ishido, Y., Carbohydr. Res. **1975**, 40, 391.
²¹ Reagents for Org. Synthesis, *Fieser-Fieser*, Bd. 1, S. 446. New York: J. Wiley. 1967.