

1,6-ANHYDROFURANOSEN.V<sup>1</sup>

SELEKTIVE TOSYLIERUNG DER 1,6-ANHYDRO-β-D-GLUCOFURANOSE.DARSTELLUNG  
DER 1,6;3,5-DIANHYDRO-α-L-IDOFURANOSE

Peter Köll und Jürgen Schulz

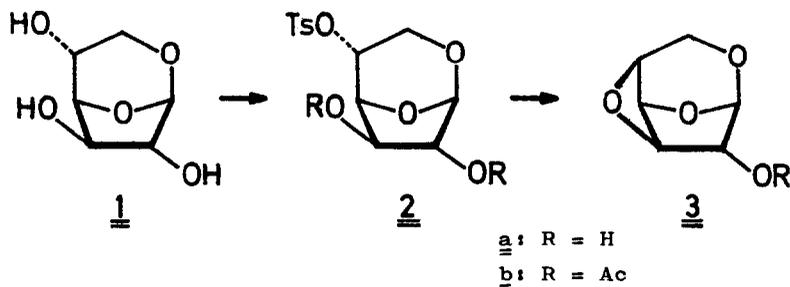
Fachbereich 4 der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstr., D-2900 Oldenburg

(Received in Germany 19 October 1977; received in UK for publication 10 November 1977)

Es sind bisher keine Untersuchungen in der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen bekannt geworden, die sich mit der selektiven Acylierung bzw. Sulfonierung von Vertretern dieser Verbindungsklasse beschäftigen. Im Folgenden wird über die regioselektive Tosylierung der 1,6-Anhydro-β-D-glucofuranose (1) berichtet, die neben der 1,6-Anhydro-β-D-glucofuranose und der 1,4;3,6-Dianhydro-α-D-glucofuranose bei der Vakuumpyrolyse der D-Glucose entsteht.<sup>2</sup>

Wird 1 3 d mit 1.1 mol p-Toluolsulfonylchlorid bei Raumtemp. in Pyridin behandelt, so entsteht vorwiegend ein Produkt 2a, das nach üblicher Aufarbeitung in 74 % Ausbeute durch Kristallisation aus Toluol/Ether gewonnen werden kann (Schmp.: 154°C;  $[\alpha]_D^{20} = +6.0^\circ$ ; c=1 in Aceton).

Acetylierung führt zum Diacetat 2b (Schmp.: 144-145°C;  $[\alpha]_D^{20} = -26.5^\circ$ ; c=1 in CHCl<sub>3</sub>). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2b (s. Tabelle) weist aufgrund der chemischen Verschiebungen von 2-H und 3-H daraufhin, daß im Tosylierungshauptprodukt 2a die Tosyloxygruppe an C-5 der Ausgangsverbindung gewandert ist. Dies ist etwas überraschend, da Molekülmodelle aufgrund sterischer Voraussetzungen für die Hydroxylgruppe an C-2 eine vergleichbare Reaktivität hätten erwarten lassen. Säulenchromatographische Auftrennung der Mutterlaugen an Kieselgel mit Ether als Elutionsmittel liefert dann auch noch geringe Mengen eines weiteren sirupösen Monotosylates (6.1%), dessen Diacetat für die Struktur des 2-O-Tosylates spricht. Daneben werden weitere geringe Mengen des 2,5-Ditosylates (5.1%; Schmp. 137-138°C) und des bekannten 2,3,5-Tritosylates<sup>2</sup> (4.1%) isoliert, sowie weitere 2.6 % von 2a.



Versuche, das Monotosylat 2a als Ausgangsprodukt für die Darstellung der bisher unbekanntenen 1,6-Anhydro-idofuranose durch Inversion der Konfiguration an C-5 zu nutzen, schlugen alle fehl. So wurde bei der Umsetzung von 2a mit Kaliumacetat oder Natriumbenzoat in siedendem DMF zwar stets nur ein Produkt erhalten, doch stellte sich heraus, daß es sich um das intramolekulare Substitutionsprodukt 3a handelte, das auch bei einfachem Erhitzen von 2a in DMF, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, gebildet wird. Die 1,6;3,5-Dianhydro- $\alpha$ -L-idofuranose 3a wurde als Sirup in maximal 78 % Ausbeute erhalten ( $[\alpha]_D^{20} = + 21.4^\circ$ ;  $c=1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Acetylierung liefert das aus Ether/Petrolether kristallisierende Monoacetat 3b vom Schmp. 71-72°C mit  $[\alpha]_D^{20} = + 30.8^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). 3b kann auch direkt gewonnen werden, wenn 2b mit KOAc in Acetonitril in Gegenwart von 18-Krone-6 gekocht wird. Behandlung von 2b mit KOAc in DMF hingegen führt unter Abspaltung der Acetylgruppe zu 3a. Sowohl das NMR-Spektrum von 3a als auch von 3b bestätigen die vorgeschlagene tricyclische Struktur (s.Tab.). Mit 3a wurde der erste Vertreter eines neuen Typs von Dianhydrozuckern der Hexopyranose-Reihe dargestellt, der neben die bekannten 1,4;3,6-Dianhydrohexopyranosen mit gluco- bzw. manno-Konfiguration tritt<sup>3,4</sup>.

Tabelle: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 3a und 3b

3a : (in  $\text{CDCl}_3$ ) 1-H  $\delta$  5.50 d, 2-H 5.33 s, 3-H 4.90 m, 4-H 5.28 q, 5-H 4.79 m, 6-H 4.03 q und 6'-H 3.85 q ;  $J_{1,2}$  0,  $J_{1,3}$  1.5,  $J_{2,3}$  0,  $J_{3,4}$  4.4,  $J_{4,5}$  6.0,  $J_{5,6}$  1.1,  $J_{5,6'}$  1.9,  $J_{6,6'}$  12.2 Hz.

3b : (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 1-H 5.63 d, 2-H 5.34 d, 3-H 4.68 m, 4-H 4.62 q, 5-H 4.10 m, 6-H 3.58 q, 6'-H 3.66 q und OAc 1.53 s ;  $J_{1,2}$  0,  $J_{1,3}$  1.5,  $J_{2,3}$  0,  $J_{3,4}$  4.4,  $J_{3,5}$  < 1.0,  $J_{4,5}$  6.0,  $J_{5,6}$  1.0,  $J_{5,6'}$  2.0 und  $J_{6,6'}$  12.4 Hz.

#### LITERATUR

1. IV. Mitteilung: P.L.Durette, P.Köll, H.Meyborg und H.Paulsen, Chem.Ber. 106, 2333 (1973).
2. R.J.Dimler, H.A.Davis und G.E.Hilbert, J.Amer.chem.Soc. 68, 1377 (1946).
3. D.Tischenko und N.Nosova, Zh.Obshch.Khim. 18, 1193 (1948).
4. G.R.Bedford und D.Gardiner, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 1965, 267.