

OFFENKETTIGE ZUCKERDITHIOACETALE ALS BAUSTEINE IN DER NATURSTOFFSYNTHESE III  
SYNTHESE DER VIER ISOMEREN 1,3-DIMETHYL-2,9-DIOXABICYCLO[3.3.1]NONANE AUS  
D-GLUCOSE

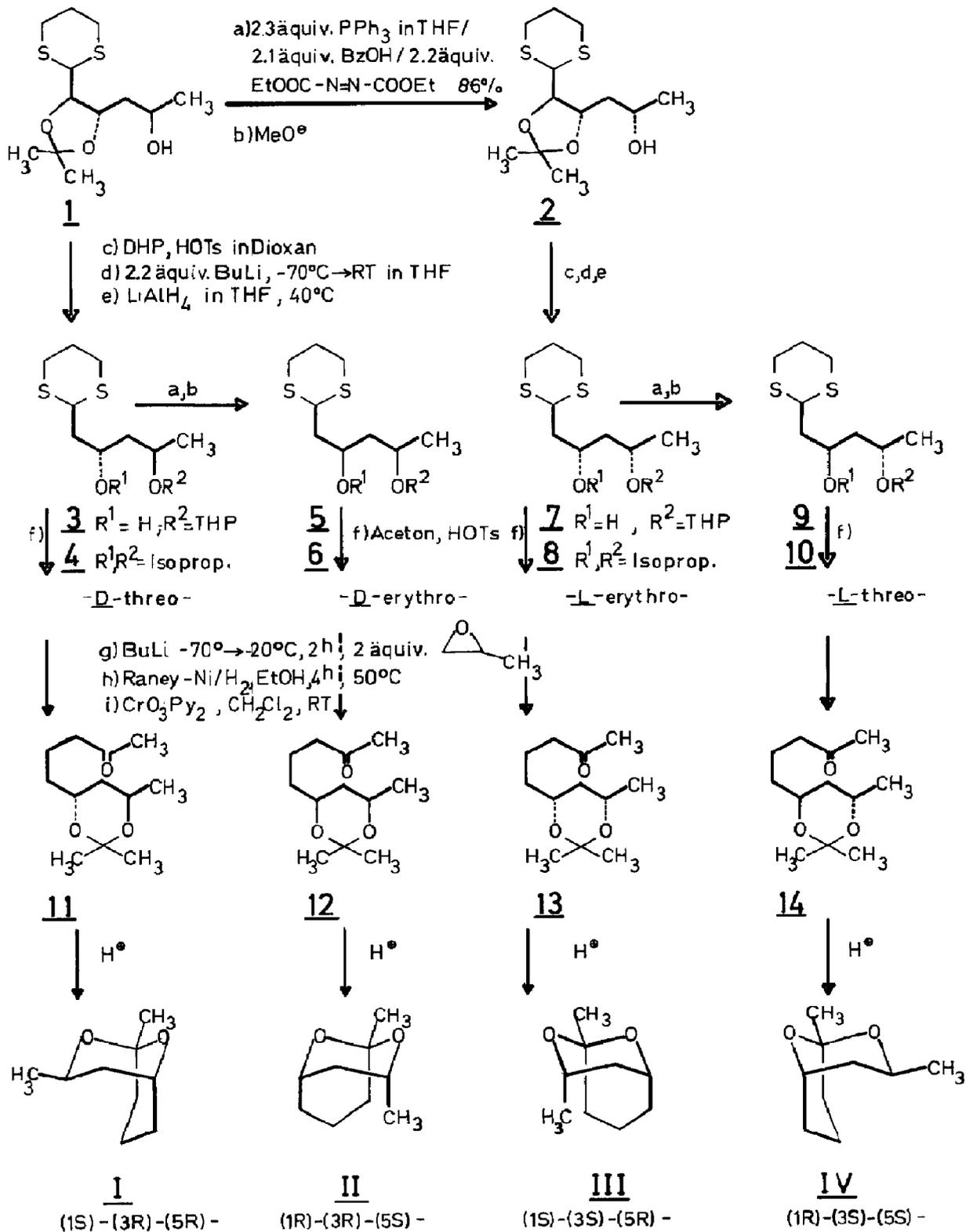
Hartmut Redlich<sup>\*</sup>, Bernd Schneider und Wittko Francke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13, West-Germany

Zusammenfassung: Durch Inversionsreaktionen an dem offenkettigen 4,6-Di-desoxy-D-xylohexose-trimethyldithioacetal-System sind die isomeren 2,4,6-Tridesoxy-3,5-O-isopropyliden-hexose-trimethyldithioacetale mit D-erythro-, L-erythro- und L-threo-Konfiguration zugänglich. Daraus lassen sich jeweils isomerenfrei die entsprechenden 1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo[3.3.1]nonane darstellen <sup>1)</sup>.

Das von uns aus D-Glucose synthetisierte (1S)-(3R)-(5R)-1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo[3.3.1]nonan <sup>1)</sup> stellt eines der beiden möglichen exo-Isomeren dar. Für die Darstellung der beiden endo-Isomeren und des zweiten exo-Isomeren müßte demnach von anderen Zuckern ausgegangen werden. Wie jedoch schon bei der Synthese des optisch aktiven Chalcograns aus D-Glucose gezeigt <sup>2)</sup>, sind an offenkettigen Dithianzuckern Inversionsreaktionen möglich. Wir haben dieses Konzept weiter ausbauen können. Damit gelingt es, aus nur einem Ausgangszucker durch geeignete Schutzgruppen alle vier isomeren für die Darstellung der entsprechenden bicyclischen Ketale erforderlichen Dithianzucker zu erhalten.

Ausgangsmaterial für alle Inversionsreaktionen ist das 4,6-Didesoxy-2,3-O-isopropyliden-D-xylohexose-trimethyldithioacetal 1 ( $[\alpha]_D^{22} = -64,8^\circ$  (c = 1,17 in MeOH)) mit freier Hydroxylgruppe an C-5. Es liefert bei Umsetzung mit Benzoesäure/Triphenylphosphan/Azodicarbonsäurediethylester unter Inversion an C-5 den entsprechenden Benzoesäureester.



Nach dessen Verseifung wird das zu 1 diastereomere Dithioacetal 2 mit L-arabino-Konfiguration erhalten ( $[\alpha]_D^{22} = -50,5^\circ$ ,  $c = 1,02$  in MeOH); charakteristische Differenzen im 90 MHz- $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  bei 3-H  $\delta = 4,36 \text{ o}$ ,  $J_{3,4} = 7,3 \text{ Hz}$ ,  $J_{3,4'} = 4,0 \text{ Hz}$  für 1 und 3-H  $\delta = 4,25 \text{ o}$ ,  $J_{3,4} = 8,9 \text{ Hz}$ ,  $J_{3,4'} = 3,3 \text{ Hz}$  für 2). 1 und 2 können entsprechend dem angegebenen Reaktionsschema in die Dithiane 3 mit D-threo- und 7 mit L-erythro-Konfiguration und jeweils freier Hydroxylgruppe an C-3 übergeführt werden. Erneute Inversion ergibt die Diastereomeren 5 und 9. Nach der Isopropylidenierung stehen damit die vier isomeren Dithiane 4,6,8 und 10 zur Verfügung (Tab. 1).

Tabelle 1:

	Konfiguration	$[\alpha]_D^{22}$	c in MeOH
<u>4</u>	<u>D</u> -threo	$-10,0^\circ$	1,00
<u>6</u>	<u>D</u> -erythro	$-22,3^\circ$	1,04
<u>8</u>	<u>L</u> -erythro	$+22,9^\circ$	1,26
<u>10</u>	<u>L</u> -threo	$+11,0^\circ$	1,13

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der threo- und erythro-Verbindungen zeigen nur sehr geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und in den Kopplungskonstanten. Nach Kettenverlängerung dieser vier Isomeren, reduktiver Entschwefelung und Oxidation der freien Hydroxylgruppe werden daraus die vier isomeren Ketone 11, 12, 13 und 14 erhalten, wobei sich die threo- bzw. erythro-Formen in charakteristischer Weise in ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bezüglich des Isopropylidensignals unterscheiden. Während die threo-Formen ein Signal bei  $\delta = 1.34$  liefern, zeigen die erythro-Formen zwei Signale bei  $\delta = 1.38$  bzw.  $1.43$ . Aus 11 - 14 werden durch Abspaltung der Isopropylidengruppen die 1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo[3.3.1]nonane I, II, III und IV erhalten. Massenspektren und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von I - IV stimmen mit Literaturwerten <sup>4)</sup> vollständig überein. Die Drehwerte und konfigurative Zuordnung sind in Tab. 2 zusammengefaßt <sup>5)</sup>.

Tabelle 2: Drehwerte und Konfiguration der 1,3-Dimethyl-2,9-dioxabicyclo[3.3.1]nonane

	Ausgangs- dithian	Konfiguration	$[\alpha]_D^{22}$	c in Pentan
<u>I</u>	<u>D</u> -threo	(1S)-(3R)-(5R)	+ 4,7°	3,2
<u>II</u>	<u>D</u> -erythro	(1R)-(3R)-(5S)	-37,3°	0,9
<u>III</u>	<u>L</u> -erythro	(1S)-(3S)-(5R)	+37,5°	5,4
<u>IV</u>	<u>L</u> -threo	(1R)-(3S)-(5S)	- 4,4°	2,5

Literatur:

- 1) H. Redlich, B. Schneider und W. Francke, vorstehende Arbeit
- 2) H. Redlich und W. Francke, Angew. Chem. im Druck
- 3) G. Gryniewicz und H. Burzynska, Tetrahedron 32, 2109 (1976)  
vergl. auch: E. Hungerbühler, D. Seebach und D. Wasmuth,  
Angew. Chem. 91, 1025 (1979)  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 958 (1979)
- 4) V. Heemann und W. Francke, Naturwiss. 63, 344 (1976)  
H. Gerlach und P. Künzler, Helv. Chim. Acta 60, 638 (1977)
- 5) Alle Verbindungen ergeben korrekte verbrennungsanalytische Werte.

(Received in Germany 10 April 1980)