

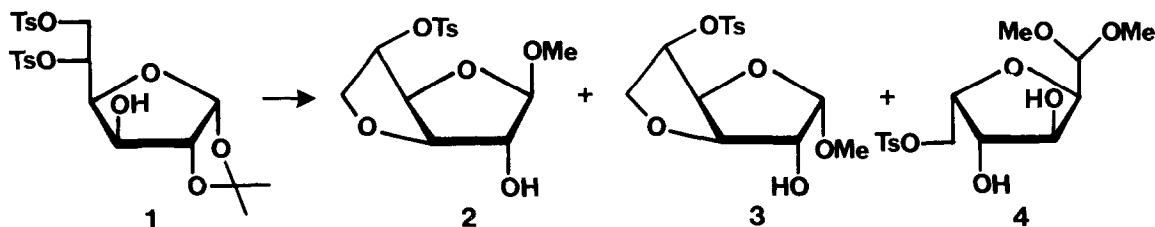
1,3:2,5:4,6-TRIANHYDRO-L-IDITOL,  
 EIN CHIRALES 2,5,8-TRIOXATRICYCLO[5.2.0.0<sup>3,6</sup>]NONAN

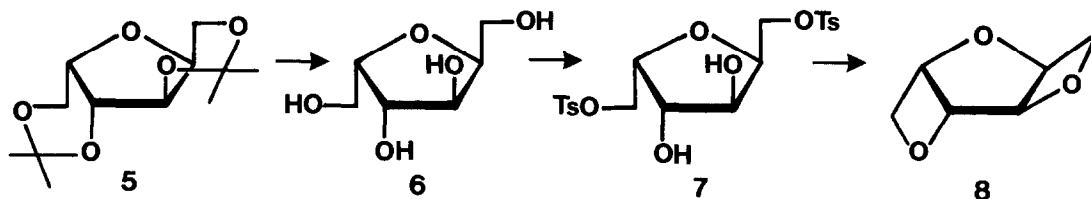
Peter Köll\* und Michael Oelting  
 Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Postfach 2503,  
 D-2900 Oldenburg, Bundesrepublik Deutschland

**Summary:** The title compound 8 which represents the second known example of a trianhydride in the hexitol series is prepared in five steps from D-glucitol (=D-sorbitol).

Unseres Wissens wurde von den denkbaren Trianhydriden der Hexitole bisher lediglich der 1,4:2,5:3,6-Trianhydro-D-mannit beschrieben<sup>1)</sup>. Im Rahmen unserer Untersuchungen von furanoiden Anhydrozuckern, die Oxetanringe enthalten<sup>2)</sup>, interessierten wir uns für die 1,3:2,5:4,6-Trianhydride, und hier zunächst für das L-ido-Isomere 8.

Zur Darstellung der Titelverbindung 8 stellt das bereits seit längerem bekannte 1,6-Ditosylat 7<sup>3,4,5)</sup> die geeignete Vorstufe dar. Es kann entweder durch selektive Tosylierung des freien 2,5-Anhydro-L-idits (6)<sup>4)</sup> oder bereits monotosylierter Derivate<sup>3,5)</sup> in guter Ausbeute gewonnen werden. Die beschriebenen Synthesen gehen entweder von 1,2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose<sup>4,5)</sup> oder von D-Sorbit<sup>3,6)</sup> aus. Wir wählten zunächst eine der von Defaye und Ratovelomanana<sup>5)</sup> beschriebenen Routen, derzufolge sich das Ditosylat 1 der Monoisopropylidenglucose bei Behandlung mit Salzsäure in Methanol in 90% Ausbeute zum Derivat 4 der 2,5-Anhydro-L-idose umsetzen lassen sollte. Dessen nachfolgende Hydrolyse, Reduktion zum Zuckeralkohol und selektive Nachtosylierung führt dann zum Ditosylat 7<sup>5)</sup>. Wir mußten jedoch in insgesamt sieben Versuchen feststellen, daß 4 lediglich in Ausbeuten um 40% gebildet wird. Daneben werden die sich von der 3,6-Anhydroglucofuranose ableitenden in 5-Stellung tosylierten Methylglycoside 2 und 3 gebildet, wobei 2 mit ca. 45% gegenüber 3 mit ca. 15% überwiegt. Die Identifizierung von 2 und 3 erfolgte durch Vergleich der physikalischen Daten, insbesondere der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit authentischen Vergleichssubstanzen, die aus anderen Untersuchungen<sup>7)</sup> zur Verfügung standen. Die Bildung der Produkte 2 - 4 ist mechanistisch plausibel. Es ist zu vermuten, daß auch bei der analogen Umsetzung des 5,6-Epoxids der Monoisopropylidenglucofuranose, wie sie von Dekker und Hashizume beschrieben wurde<sup>4)</sup>, nicht nur die 2,5-Anhydroidose gebildet wird, sondern auch das entsprechende 3,6-Anhydrid der Glucose.





Da auch die Hydrolyse und nachfolgende Reduktion von 4 weit hinter den Erwartungen zurückblieb, wurde der gewünschte 2,5-Anhydro-L-Idit(6<sup>4,8</sup>) aus D-Sorbit dargestellt, wobei ein direkterer Weg als der bereits beschriebene<sup>3,6</sup> gewählt wurde. Wie seit langem bekannt, liefert die sauer katalysierte Dehydratisierung von D-Sorbit u.a. 6<sup>9,10</sup>, das über die Isopropylidenverbindung 5 aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann<sup>10</sup>. Wir konnten diese Reaktion in bezug auf 6 durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erheblich optimieren und 5 erstmals umfassend charakterisieren<sup>11</sup>.

Das aus 5 über 6<sup>4,8</sup> dargestellte Ditosylat 7<sup>3-5</sup> ließ sich problemlos durch Behandlung mit Natriummethylat in Methanol zur Titelverbindung 8 umsetzen, die nach Destillation i.Vak. als kristalliner Festkörper mit Schmp. 163-164.5° in 56% Ausbeute gewonnen wurde.  $[\alpha]_D^{20} = -14.1^\circ$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt die Struktur<sup>12</sup>. Die glatte Bildung der Oxetan-Ringe durch basenkatalysierte intramolekulare nucleophile Substitution entspricht bisherigen Erfahrungen in der Kohlenhydratchemie<sup>5,8,13</sup>. Die Ausbildung von zwei Oxetanringen im Substrat dürfte bisher jedoch einmalig sein.

### Danksagung

Herrn H. Komander danken wir für technische Assistenz sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Literatur und Fußnoten

- 1) A.C. Cope und T.Y. Shen, J. Am. Chem. Soc. 78, 5912 (1956); R.U. Lemieux und A.G. McInnes, Can. J. Chem. 38, 136 (1960); F.W.B. Einstein und K.N. Slessor, Acta Cryst. B31, 552 (1975).
- 2) P. Köll und J. Schulz, Carbohydr. Res. 68, 365 (1979); U. Behrens, J. Schulz und P. Köll, Carbohydr. Res. 70, 150 (1979); P. Köll, J. Schulz und U. Behrens, Chem. Ber. 112, 2068 (1979).
- 3) L.v. Vargha und T. Puskás, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 859 (1943).
- 4) C.A. Dekker und T. Hashizume, Arch. Biochem. Biophys. 78, 348 (1958).
- 5) J. Defaye und V. Ratovelomanana, Carbohydr. Res. 17, 57 (1971).
- 6) L.v. Vargha, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 1377 (1935).
- 7) P. Köll und H. Komander, Liebigs Ann. Chem., im Druck; P. Köll, J.O. Metzger und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 8) L.v. Vargha, T. Puskás und E. Nagy, J. Am. Chem. Soc. 70, 261 (1948).
- 9) S. Soltzberg, Adv. Carbohydr. Chem. 25, 229 (1970).
- 10) K. Bock, C. Pedersen und H. Thøgersen, Acta Chem. Scand. B35, 441 (1981).
- 11) Physikalische Daten von 5: Schmp. 130-131°C;  $[\alpha]_D^{20} = +23.6^\circ$  ( $c = 3.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).
- 12) <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von 8:  $\delta$  3.91q (1en - u. 6en - H),  $\delta$  4.15q (1ex - u. 6ex - H), 4.81o (2-H u. 5-H), 5.03d (3-H u. 4-H);  $J_{1,1'} = J_{6,6'} = 7.3$ ,  $J_{1en,2} = J_{6en,5} = 2.5$ ,  $J_{1ex,2} = J_{6ex,5} = 4.0$ ,  $J_{2,3} = J_{4,5} = 3.8$  Hz.
- 13) E. Seebeck, A. Meyer und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 27, 1142 (1944); G.E. Ustyuzhanin, E.M. Kogan, N.S. Tikhomirova - Siderova und S.N. Danilov, Zh. Obshch. Khim. 33, 3622 (1963); P.W. Austin, J.G. Buchanan und E.M. Oakes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1965, 374; J.G. Buchanan und E.M. Oakes, Carbohydr. Res. 1, 242 (1965); L. Hough und G.A. Otter, Carbohydr. Res. 4, 126 (1967); H. Ito, Carbohydr. Res. 86, 193 (1980).

(Received in Germany 24 March 1983)