

erhielten wir Methyl-3-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-2-C-(1,3-dithian-2-yl)- α -D-altropyranosid (10) ($F_p = -78-80^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ\text{C}$ ($c=0.94$ in CHCl_3 , 30%). Sein Molekülion erscheint im Massenspektrum bei $m/e=426$. Nicht umgesetztes Epoxid (3) konnte vor der Acetylierung in 45% Ausbeute zurückgewonnen werden. Die Struktur von (10) ging eindeutig aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervor (Tabelle). Wegen der schlechten Löslichkeit von (3) und (1) in ätherischen Solventien wurde nicht versucht, die Ausbeute an (10) zu optimieren. Unseres Wissens ist die PFT- ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[4] noch nicht zur Strukturaufklärung verzweigter Zucker und zu Konformationsstudien an ihnen herangezogen worden. In der Tabelle sind die Zuordnungen der Signale von (6) und (10) zusammengestellt.

Tabelle. Zuordnung der Signale in den ^1H -breitbandentkoppelten 25.15-MHz-PFT- ^{13}C -NMR-Spektren von (6) und (10). 700 Impulse, Impulsbreite 15.1 μs , Impulsintervall 1.5 s. δ -Werte bezogen auf TMS = 0.

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	
						CO	O	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$
(6)	103.1	77.2	45.0	71.5 [a]	69.7 [a]	59.6	99.5	169.9
(10)	102.2	46.1	74.8	69.7 [b]	69.5 [b]	59.0	99.9	170.5
						21.1	21.4	55.7
								55.8
	C-2'	C-4'	C-5'	C-6'		aromatische C-Atome		
						$\text{o}-$	$\text{m}-$	$\text{p}-$
(6)	44.2	30.2 [c]	25.7	30.6 [c]	128.6 [d]	127 [d]	129.3	138.0
(10)	44.3	27.8 [e]	25.3	28.0 [e]	128.2 [f]	126.1 [f]	129.2	137.6

[a]-[f]: Die Werte sind möglicherweise zu vertauschen.

Die Öffnung des Epoxidrings in (4) durch Reaktion mit (1) in trockenem THF (36 Std.) führte zu 6-Desoxy-6-C-(1,3-dithian-2-yl)-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (11) ($F_p=98-100^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -5.9^\circ$ ($c=1.36$ in CHCl_3), 80%). Durch Behandlung mit HgO und BF_3 -Äther ging (11) in die bekannte 6-Desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucosid-1,4-furanose-7,3-pyranose (12) über^[5].

Alle beschriebenen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 18. August 1971,
ergänzt am 19. November 1971 [Z 539a]

[1] J. S. Brimacombe, Angew. Chem. 83, 261 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 236 (1971).

[2] E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075 (1965); D. Seebach, Synthesis 1969, 17.

[3] E. Vedejs u. P. L. Fuchs, J. Org. Chem. 36, 366 (1971).

[4] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971).

[5] A. Rosenthal u. G. Kan, Carbohydrate Res. 19, 145 (1971).

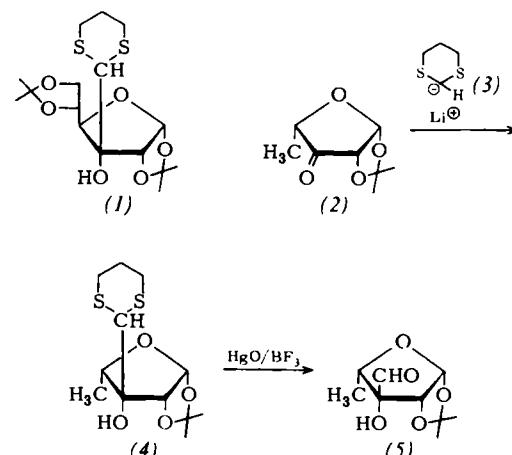
Synthese verzweigter Kohlenhydrate mit Aldehyd-Seitenkette. – Einfache Synthese von L-Streptose und D-Hamamelose

Von Hans Paulsen, Volker Sinnwell und Peter Stadler^[*]

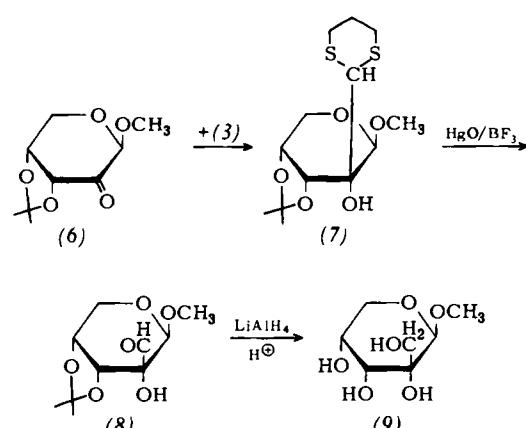
Die Synthese von verzweigten Zuckern mit Aldehyd- oder Ketogruppen in der Seitenkette ist ein bisher nur unbe-

[*] Prof. Dr. H. Paulsen, Dipl.-Chem. V. Sinnwell und Dipl.-Chem. P. Stadler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

friedigend gelöstes Problem. Das von Seebach^[1] angegebene Reagens 1,3-Dithian-2-yl-lithium (3) läßt sich, wie wir jetzt fanden, in der Kohlenhydratchemie ausgezeichnet für die Darstellung derartiger Verbindungen verwenden. Blockierte cyclische Hexulosen reagieren in hoher Ausbeute mit (3) zu verzweigten Zuckern, die in der Seitenkette eine mercaptal-blockierte Aldehydgruppe besitzen; z.B. wird 1,2,5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranos-3-ulose mit (3) in (1) überführt ($F_p=97^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +32.1^\circ$, 62% Ausbeute). Die Reaktion verläuft in der Regel stereoselektiv und liefert bevorzugt das Isomere, in dem die große 1,3-Dithiangruppe am wenigsten behindert wird. 1,3-Dithian-Verbindungen kristallisieren ausgezeichnet und können daher in hoher Reinheit für den folgenden Entschwefelungsschritt eingesetzt werden.

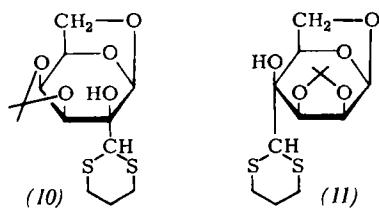


Am Beispiel der Synthese von L-Streptose sei die Reaktionsfolge erläutert: Die 3-Ulose (2)^[2] liefert mit (3) den Dithian-Zucker (4) ($F_p=141^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -3.0^\circ$, 89%), der mit HgO/BF_3 -Äther^[3] in wäßrigem THF zu (5) ($F_p=80-82^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$, 65%) entschwefelt werden kann, das als Hydrat kristallisiert. Die saure Hydrolyse von (5) ergibt freie L-Streptose (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -17.9^\circ$, 90%)^[2]. Kritisch bei der Reaktionsfolge ist der Entschwefelungsschritt, z.B. (4) \rightarrow (5), für den die Reaktionsbedingungen jeweils sorgfältig angepaßt werden müssen. Das blockierte Streptose-Derivat (4) ist ein wertvolles Ausgangsmaterial z.B. für Glykosidsynthesen.



Die 2-Ulose (6)^[4] reagiert mit (3) stereoselektiv zu (7) ($F_p=102^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -74.3^\circ$, 78%). Die Entschwefelung von (7) führt zum Aldehyd-Zucker (8) (Sirup, $[\alpha]_D^{20}$

-192° , 75%), der durch Reduktion mit LiAlH_4 in THF und anschließende saure Hydrolyse (Amberlite 120 H^\ominus) in das Methylglykosid der D-Hamamelose (9) ($\text{Fp} = 133^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -149.3^\circ$, 70%)^[5] überführt werden kann. In der 1,6-Anhydro-Reihe führt die Reaktion von (3) mit der 1,6-Anhydro-3,4-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexopyranos-2-ulose^[6] zum Dithian-Zucker (10) ($\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +98^\circ$); mit der 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- β -D-lyxo-hexopyranos-4-ulose^[6] erhält man den an C-4 verzweigten Zucker (11) ($\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +4.5^\circ$).



Auch acyclische blockierte Aldehyd-Zucker lassen sich umsetzen, wobei Isomerengemische entstehen. 2,3,4,5-Di-O-isopropyliden-D-arabinose liefert ein kristallines Gemisch der Dithian-Verbindungen von D-Glucose und D-Mannose. Hierbei wird das Produkt der D-Glucose bevorzugt gebildet und kann durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden.

Dithian-Derivat (4)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von (3) aus 1.25 g (10.5 mmol) 1,3-Dithian in 10 ml THF werden bei -78°C 1.7 g (10 mmol) (2) in 10 ml THF unter Röhren getropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, 1 Std. gerührt, in 50 ml Eiswasser gegeben und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen und Trocknen (MgSO_4) wird die Chloroform-Schicht eingeengt, überschüssiges 1,3-Dithian absublimiert und der Rückstand aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Man erhält 2.6 g (4) (89%), $\text{Fp} = 141^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -3.0^\circ$ ($c = 1$ in Aceton).

1,2-O-Isopropyliden-L-streptose (5)

In eine Mischung von 3.9 g (18 mmol) rotem HgO und 15 mmol BF_3 -Äther in 30 ml wäßrigem THF (15% H_2O) wird unter kräftigem Röhren 1.46 g (5 mmol) (4) in 7 ml THF getropft. Nach 50 Std. Röhren bei Raumtemperatur ist die Dithian-Abspaltung beendet. Das Gemisch wird mit 15 ml H_2O und 30 ml Aceton versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert, die Lösung auf 10 ml eingeengt und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Trocknen und Eindringen der Chloroform-Schicht ergibt einen Sirup, der mit wenig H_2O und Äther (5) als kristallines Hydrat liefert. Umkristallisieren aus Aceton ergibt 650 mg (5) (65%), $\text{Fp} = 80-82^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +42.8^\circ$ ($c = 1.0$ in Dioxan).

Ein eingegangen am 26. Oktober 1971 [Z 539 b]

[1] D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17; *Angew. Chem. 81*, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit. 8*, 639 (1969).

[2] J. R. Dyer, W. E. McGonigal u. K. C. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 654 (1965).

[3] E. Vedejs u. P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* 36, 366 (1971).

[4] V. M. Parikh, u. J. K. N. Jones, *Can. J. Chem.* 43, 3452 (1965).

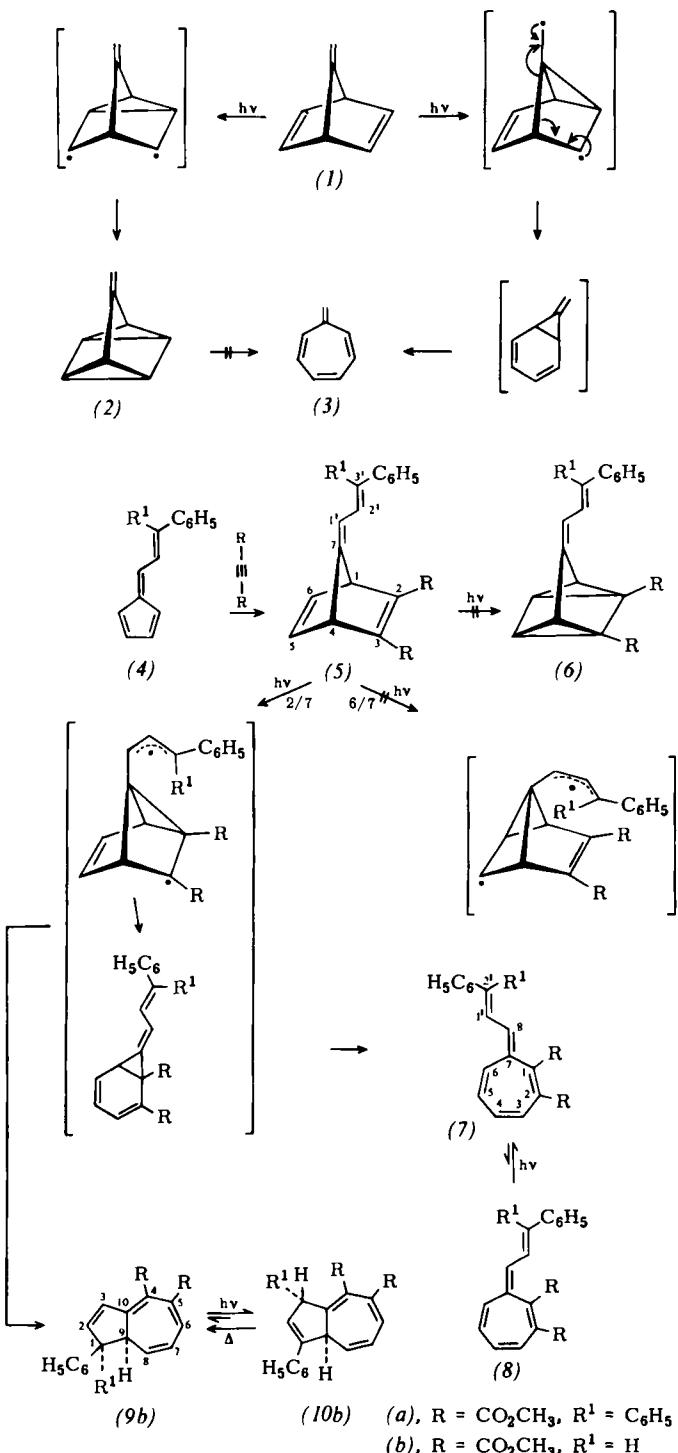
[5] J. J. K. Novák u. F. Šorm, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 30, 3303 (1965).

[6] K. Heyns, J. Weyer u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* 100, 2317 (1967).

Vinylogische Heptafulvene aus vinylogen Fulvenen^{[1][**]}

Von Horst Prinzbach, H.-J. Herr und Walter Regel^[1]

Nach einer zweifellos naiven Arbeitshypothese führt die selektive Lichtanregung der – nur formal unabhängigen^[2] – *endo*- bzw. *exo*-cyclischen Partialchromophore im Methylennorbornadien-System (1) selektiv zu Quadricyclan- (2) bzw. Heptafulven-Derivaten (3)^[3]. Demnach sollten



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H.-J. Herr
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Dr. W. Regel
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stephan-Meier-Straße 31

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.