

NMR-Daten nur wenig ($\delta^{31}\text{P} = -182$ bzw. -164)^[2], was dafür spricht, daß das dimere Anion in der Lösung erhalten bleibt.

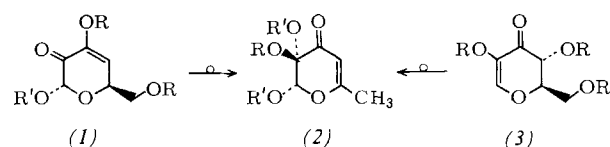
Eingegangen am 3. August 1979 [Z 321 b]

- [1] G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 7, iii. Wiley, New York 1976.
 [2] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, Angew. Chem. 91, 441 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 411 (1979).
 [3] Unabhängig synthetisierten T. C. Waddington, K. B. Dillon und A. W. G. Platt Tetraalkylammoniumsalze mit Anionen der gleichen Zusammensetzung (persönliche Mitteilung). Da ihre $\delta^{31}\text{P}$ -Werte in Lösung und für die Festsubstanz mit denen unserer Salze übereinstimmen, dürften sie auch die gleiche Anionenstruktur besitzen.
 [4] Bromverbindung: $a = 1367.9(1)$, $b = 2063.5(1)$, $c = 2227.6(2)$ pm, $\rho_{\text{het}} = 1.31$ g cm^{-3} ; 1853 Reflexe ($\text{CuK}\alpha$, $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$, empirische Absorptionskorrektur), $R = 0.064$. ~ Iodverbindung: $a = 1385.0(2)$, $b = 2068.0(2)$, $c = 2238.8(3)$ pm; $\rho_{\text{het}} = 1.32$ g cm^{-3} ; 1314 Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), $R = 0.059$.
 [5] W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, Angew. Chem. 91, 998 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 12 (1979).
 [6] A. Hershaft, J. D. Corbett, Inorg. Chem. 2, 979 (1968).
 [7] K. Volk, H. Schäfer, Z. Naturforsch. B 33, 827 (1978).
 [8] AX₄E-Verbindungen liegen sonst monomer ψ -trigonal-bipyramidal, eckenverknüpft ψ -oktaedrisch oder flächenverknüpft oktaedrisch vor.
 [9] K. Emerson, D. Britton, Acta Crystallogr. 17, 1134 (1964).

Neuartige, hochstereoselektive Umlagerungen chiraler Dihydropyranone^[1]

Von Frieder W. Lichtenhaler, Shigeru Nishiyama und Pan Jarglis^[*]

Dihydropyranone (1)^[2] sind wichtige chirale Synthone^[3], da die Enolon-Gruppierung beiderseits von Chiralitätszentren flankiert ist. Ähnliches synthetisches Potential besitzen Endiolone (3), die bisher allerdings nur vereinzelt durch vielstufige Synthesen erhalten wurden^[4]. Wir berichten über neue, ergiebige Verfahren zur Darstellung von (3) sowie über außerordentlich leicht auslösbare Umlagerungen (1) → (2) und (3) → (2). Bei der Umlagerung (3) → (2) findet ein hochstereoselektiver Chiralitätstransfer von einer Seite des Rings auf die andere statt.



R = Acyl, R' = Alkyl

Pyranoid Endiolone (3) lassen sich nicht nur aus peracylierten Hexos-3-ulosen durch die erwartungsgemäß^[3] leicht verlaufende Eliminierung des anomeren Substituenten darstellen, sondern auch aus den entsprechenden Hexos-2-ulosen über eine vorgelagerte 2 → 3-Verschiebung der Carbonylgruppe. Welche Synthese präparativ am günstigsten ist, hängt damit von der Zugänglichkeit des Edukts ab. So kann z. B. die Tribenzoyl-Verbindung (3a) (Schema 1, Tabelle 1) aus der Tetrabenzoyl-hexosulose (6) mit NaHCO_3 in feuchtem Benzol oder aus der Tetrabenzoylglucose (4) mit Dimethylsulfoxid (DMSO)/Acetanhydrid oder DMSO/Trifluoroacetanhydrid in guten Ausbeuten erhalten werden (vgl. Tabelle 1). Entsprechend wird Maltose durch Benzoylierung zum Heptabenzoyl (5)^[6] und dessen Reaktion mit DMSO/

Acetanhydrid in 67% Ausbeute in das Disaccharid-endiolon (3b) umgewandelt. O-Acetylierte Endiolone wie (3c), (3d) und (3e) werden zweckmäßigerweise über die gut zugänglichen^[2e,3] Peracetyl-hexos-2-ulosen (9), (10) und (15) dargestellt, und zwar durch vorsichtige Acylierung^[8] zu den 2,3-Dehydrozuckern (11), (12), (16) und (17) und deren Reaktion mit AlCl_3 oder SnCl_4 in Chloroform, wobei der letzte Schritt über das 1-Chlorid und formale Abspaltung von Acetylchlorid verläuft. Eine Alternative ist die Umsetzung mit HBr /Eisessig (zum 1-Bromid) und anschließendes Digerieren mit Pyridin.

BF_3 -katalysiert addieren Endiolone (3) Methanol am anomeren C-Atom vorzugsweise (ca. 10:1) von der α -Seite, z. B. (3a) → (13). Schwach basische Bedingungen wie Methanol/Kaliumcarbonat in DMSO dagegen initiieren weitergehende Umwandlungen zu 5-Methyl-dihydropyranonen; Beispiele sind die hochstereoselektiven Reaktionen (3a) → (2a), (3d) → (2a) und (3c) → (2b) (vgl. Tabelle 1)^[9]. Demgegenüber verlaufen die analog ausgelösten Umwandlungen bei Enolonen (1) praktisch stereospezifisch: (1b) ergibt mit hoher Ausbeute (quantitativer Umsatz, isoliert 77%) das 2R,3R-Dihydropyranon (2c), während sich das anomere α -Enolon (1a) ebenso glatt in das 2S,3S-Enantiomer (2a) umlagert.

Tabelle 1. Synthese von Dihydropyranonen (2) und (3) sowie deren Edukten und Produkten; Bedingungen, Ausbeuten und physikalische Daten [a].

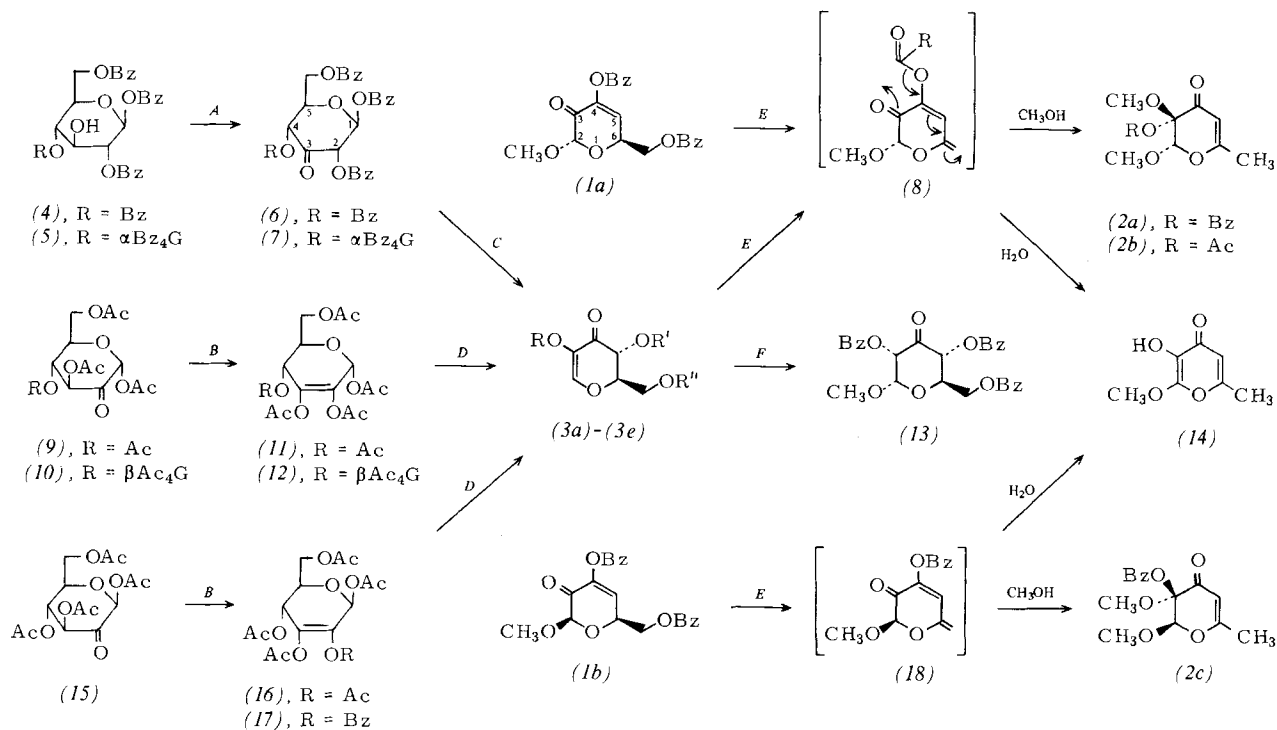
Verb.	Ausb. [%] (Edukt [b], Bedingungen [c])	Fp [°C]	$[\alpha]_D$ in CHCl_3 [°] (c, °C)
(2a)	69 ((1a), E) 64 ((13), E) 41 ((3a, d), E)	105–106	+ 263 (0.5, 20)
(2b)	39 ((3c), E)	128–129	+ 234 (0.5, 21)
(2c)	77 ((1b), E)	104–105	– 263 (1, 19)
(3a)	86 ((6), C) 57 ((4), G)	162–163	+ 217 (0.8, 20)
(3b)	67 ((5), H)	amorph	+ 222 (1, 19)
(3c)	81 ((16), D)	75	+ 218 (1.1, 20)
(3d)	89 ((17), D)	111	+ 212 (0.4, 21)
(3e)	76 ((12), D)	150–151	+ 89 (0.8, 20)
(6)	69 ((4), A)	152–154	+ 6.4 (1.5, 20)
(11)	60 ((9), B)	141	+ 59 (0.4, 23)
(12)	80 ((10), B)	174–175	+ 2.6 (1, 23)
(13)	54 ((3a), F)	Sirup [d]	+ 124 (1, 23)
(16)	65 ((15), B)	85	+ 165 (0.3, 21)
(17)	55 ((15), B)	116	+ 148 (1, 23)

[a] Verbrennungsanalytische Daten, Molekulargewichte (FD/EI-Spektren) sowie ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und CD-Daten sind in Einklang mit den zugeordneten Strukturen und Konfigurationen. [b] Herkunft der bekannten Edukte: (1a) [2b, c], (1b) [2c], (4) [7], (5) [6], (9), (10) und (15) jeweils in Form der Monohydrate [2e]. [c] Reaktionsbedingungen: A–F vgl. Schema 1; G, $\text{DMSO}/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 mit Et_3N , 4 h bei -60°C , 2 h bei 20°C ; H, $\text{DMSO}/\text{Ac}_2\text{O}$ (3:2), 25°C . [d] Dinitrophenylhydrazon: $\text{Fp} = 202^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -180^\circ$ (c = 1, CHCl_3).

Die Strukturzuordnung für die Dihydropyranone (2a) und (2c) stützt sich auf UV-Daten [$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 233$ (11000) und 267 nm (8500)] und ^1H -NMR-Befunde [$\delta = 2.06$ (C—CH₃), 3.38 und 3.51 (2OCH₃), 5.40 (s, 1 anomeres H), 6.18 (s, 1 olef. H)]. Daß die Verbindungen Enantiomere sind, ergibt sich aus übereinstimmenden IR- und NMR-Daten sowie gleicher Größe, jedoch entgegengesetztem Vorzeichen der Drehwerte und CD-Daten [(2a): $\Delta\epsilon = -1.7$ (229 nm), +6.3 (260), +0.6 (290), +2.0 (319)], aus denen sich auch die Konfiguration am tertiären C-Atom ableiten läßt^[10].

Die Umwandlung (1) → (2) dürfte durch eine bereits früher beobachtete^[2b,c] 5,6-Eliminierung von Benzoesäure zu den Dienolonen (8) oder (18) eingeleitet werden. Der Protonierung der exocyclischen Doppelbindung schließt sich die Benzoyl-Verschiebung an; letzter Schritt ist die vom anomere-

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaler, Dr. S. Nishiyama, Dipl.-Ing. P. Jarglis
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt



Schema 1. Abkürzungen: Ac = Acetyl, Bz = Benzoyl, α Bz₄G = Tetra-*O*-benzoyl- α -D-glucopyranosyl, β Ac₄G = Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl. – Reaktionsbedingungen: A, RuO₂/NaIO₄ in Wasser/CH₂Cl₂; B, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in CHCl₃ mit dosierter Menge Pyridin, 0 bis –10 °C; C, NaHCO₃, feuchtes Benzol, 3 h, 80 °C; D, AlCl₃, CHCl₃, 20 °C oder HBr/Eisessig, anschließend Pyridin; E, K₂CO₃, CH₃OH in DMSO, 25 °C; F, CH₃OH/BF₃-Ether in Tetrahydrofuran, 20 °C, anschließend Reinigung an Silicagel. – (3a), R = R' = R'' = Bz; (3b), R = R' = Bz, R'' = α Bz₄G; (3c), R = R' = R'' = Ac; (3d), R = Bz, R' = R'' = Ac; (3e), R = R' = Ac; R'' = β Ac₄G.

ren Substituenten stereokontrollierte Addition des Nucleophils (CH₃O[–]). In Einklang mit dieser Vorstellung entsteht bei Ersatz von Methanol durch Wasser Methoxyallomaltol (14). Die Reaktion (3) → (2) verläuft über analoge Zwischenstufen, wobei primär durch bevorzugte α -Addition des Alkohols [z. B. (3a) → (13)], *O*-2 → *O*-3-Acylwanderung zur Hexosid-2-ulose und β -Eliminierung von HOAcyl das 3,2-Enolon-System (1) gebildet wird. Dieser Verlauf wird durch die Beobachtung gestützt, daß peracylierte Hexosid-3-ulosen unter diesen Bedingungen ebenso glatt in Dihydropyranone (2) übergehen [z. B. (13) → (2a)], während die 4-*O*-glycosylierten Endiolone (3b) und (3e) mangels eines eliminierbaren Substituenten an C-4 diese Reaktion nicht eingehen.

Diese hoch stereoselektiven, bei den Enolonen (1) praktisch stereospezifischen Umlagerungen verbreitern den Anwendungsbereich pyranoider Zuckerenolone als chirale Synthone, insbesondere im Hinblick auf die Synthese von Naturstoffen des Spectinomycin- und Uscharin-Typs.

Eingegangen am 3. September 1979,
in geänderter Fassung am 15. Oktober 1979 [Z. 337]

- [1] Zucker-enolone, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: [3].
- [2] a) F. W. Lichtenthaler, *Methods Carbohydr. Chem.* 6, 348 (1972); E. Fischer, F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* 86, 590 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 546 (1974); b) F. W. Lichtenthaler, K. Strobel, G. Reidel, *Carbohydr. Res.* 49, 57 (1976); c) F. W. Lichtenthaler, U. Kraska, *ibid.* 58, 563 (1977); d) F. W. Lichtenthaler, T. Sakakibara, E. Eger, *Chem. Ber.*, im Druck; e) F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *ibid.*, im Druck.
- [3] F. W. Lichtenthaler, *Pure Appl. Chem.* 50, 1343 (1978).
- [4] Neben dem höchst instabilen, freien Endiolon (3), R = H [5a] wurden das 5,7-Di-*O*-methyl-3-*O*-acetyl-Derivat [5b] und das Tri-*O*-acetat (3), R = Ac [= (3c)] [3, 5c] eindeutig charakterisiert. Weitere Derivate werden beim oxidativen Abbau methylierter Polysaccharide diskutiert [5d].
- [5] a) O. Theander, *Acta Chem. Scand.* 12, 1887 (1958); b) G. O. Aspinall, R. R. King, Z. Pawlak, *Can. J. Chem.* 51, 388 (1973); c) G. O. Aspinall, R. R. King, *ibid.* 51, 394 (1973); J. Weißmüller, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3807; d) B. Lindberg, *Pure Appl. Chem.* 49, 1089 (1977); L. Kenne, O. Larm, S. Svensson, *Acta Chem. Scand.* 26, 2473 (1972); 27, 2797 (1973).

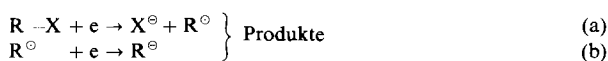
- [6] K. Takeo, S. Okano, *Carbohydr. Res.* 59, 379 (1977).
- [7] K. Freudenberg, H. v. Hochstetter, H. Engels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58, 671 (1925); K. Freudenberg, E. Plankenhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 536, 257 (1938); M. Bertolini, C. P. J. Glaudemans, *Carbohydr. Res.* 15, 267 (1970).
- [8] Überschüssiges Pyridin bedingt partielle 3,4-Eliminierung zum 3,2-Enolon (1a), Ac statt Bz und CH₃; Pyridin/Acetanhydrid wandelt (9) quantitativ in Di-*O*-acetyl-kojisäure um.
- [9] Aus (3a) hergestelltes (2a) enthält 8–10% β -Enantiomer (2c), wie ein Drehwertvergleich [+236° in CHCl₃ gegenüber +263° für ein aus (1a) erhaltenes Produkt] ergibt. Die Stereoselektivität der Reaktionen (3a) → (2a) und (3c) → (2b) wird durch die Addition von Methanol am anomeren C-Atom bestimmt, die vorzugsweise (ca. 10:1) von der α -Seite erfolgt. Dabei bilden sich α -[z. B. (13)] und β -Hexosid-3-ulosen, die sich praktisch stereospezifisch in (2a) bzw. (2c) umwandeln.
- [10] *Ann. b. d. Kor.* (15. 11. 79): Inzwischen wurden Struktur und Konfiguration der Dihydropyranone (2) durch Röntgen-Strukturanalyse von (2c) bewiesen: H. J. Lindner, unveröffentlicht.

Modellsystem zur elektrochemischen Reduktion der Kohlenstoff-Halogen-Bindung^[*]

Von Andreas Merz und Robert Tomahogh^[*]

In memoriam Palle Iversen

Bei der reduktiven elektrochemischen Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung werden Radikale und Carbanionen als reaktive Zwischenstufen diskutiert:



Von welcher Zwischenstufe sich die Produkte tatsächlich ableiten, ist in manchen Fällen noch nicht geklärt; vor allem

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Merz, R. Tomahogh
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

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