

- [398] a) *M. R. Rifi*, Tetrahedron Lett. 1969, 1043; b) *A. J. Fry, W. E. Britton*, J. Org. Chem. 38, 4016 (1973).
- [399] *Azizullah, J. Grimshaw*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 425.
- [400] *K. B. Wiberg, W. F. Bailey, M. E. Jason*, J. Org. Chem. 41, 2711 (1976); *W. F. Carroll, D. G. Peters*, J. Am. Chem. Soc. 102, 4127 (1980).
- [401] *K. B. Wiberg, G. A. Epling, M. Jason*, J. Am. Chem. Soc. 96, 912 (1974).
- [402] *J. Casanova, H. R. Rogers*, J. Org. Chem. 39, 3803 (1974).
- [403] *L. Rampazzo, A. Inesi, R. M. Bettolo*, J. Electroanal. Chem. 83, 341 (1977).
- [404] *S. Satoh, M. Itoh, M. Tokuda*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 481.
- [405] *E. Hengge, G. Litscher*, Angew. Chem. 88, 414 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 370 (1976); *R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau*, J. Organomet. Chem. 188, 63 (1980).
- [406] *H. P. Fritz, W. Kornrumpf*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1416.
- [407] *H. P. Fritz, W. Kornrumpf*, Electrochem. Soc. Meeting, St. Louis, Mai 1980, Ext. Abstr. 453.
- [408] a) *S. Wawzonek, R. C. Duty*, J. Electrochem. Soc. 108, 1135 (1961); b) *A. Merz, G. Thumm*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1526.
- [409] *T. Fuchigami, T. Nonaka, K. Iwata*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 951.
- [410] *T. Fuchigami, T. Nonaka*, Chem. Lett. 1977, 1087.
- [411] *S. Satoh, M. Tokuda*, 1. Meeting Electroorg. Chem., Kyoto, 21. Apr. 1980, Abstr. Nr. 3.
- [412] a) *F. Karrenbrock, H. J. Schäfer*, Tetrahedron Lett. 1978, 1521; b) *M. Steiniger*, Diplomarbeit, Universität Münster 1980.
- [413] *M. Wilken*, Staatsexamensarbeit, Universität Münster 1980.
- [414] *F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, I. Langer*, Tetrahedron Lett. 1979, 2915; *J. M. v. Tilborg, C. J. Smit*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 99, 202 (1980).
- [415] *Y. Matsumura*, 14. Research Conference, Foundation for Res. Conferences in Chemistry, Osaka, April 1980, Abstr. S. 57.
- [416] *T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami*, 41. Meet. Chem. Soc. Japan, Osaka 1980.
- [417] *T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu*, Chem. Lett. 1977, 1021.
- [418] a) *M. M. Baizer, J. L. Chirnra*, J. Org. Chem. 37, 1951 (1972); b) *T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami, S. Nakano, N. Kise*, Tetrahedron Lett. 1981, 871.
- [419] a) *Y. Takahashi, K. Yuasa, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 339 (1978); b) *R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder*, J. Am. Chem. Soc. 102, 3642 (1980).
- [420] *M. Tokuda, Y. Takahashi, M. Itoh, A. Suzuki*, 1. Meeting Electroorg. Chem., Kyoto, 21. Apr. 1980, Abstr. Nr. 9.
- [421] *S. Wawzonek, J. M. Shradel*, J. Electrochem. Soc. 126, 401 (1979).
- [422] *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Synthesis 1976, 617.
- [423] *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Chem. Lett. 1975, 523.
- [424] a) *Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, A. Suzuki*, Chem. Lett. 1977, 999; 1980, 461; Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 339 (1978); b) *M. Tokuda, T. Taguchi, O. Nishio, M. Itoh*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 606; *M. Tokuda, O. Nishio*, ibid. 1980, 188.
- [425] *E. M. Abbot, A. J. Bellamy, J. Kerr*, Chem. Ind. (London) 1974, 828.
- [426] *L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß, G. Wiegand*, Liebigs Ann. Chem. 1980, 461.
- [427] *R. C. Hallcher, M. M. Baizer*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 737.
- [428] *R. C. Hallcher, D. A. White, M. M. Baizer*, J. Electrochem. Soc. 126, 404 (1979).

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Chemische Anwendungen von NMR-Isotopeneffekten: Ringinversion und Konformationsgleichgewicht im $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}^{(*)}$

Von *Rafet Aydin* und *Harald Günther<sup>(\*)</sup>*

Sekundäre Isotopeneffekte schwerer Kerne auf die NMR-Verschiebung benachbarter Nuclide sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>, doch sind chemische Anwendungen dieser Parameter bisher rar<sup>[2]</sup>. Speziell der  $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Isotopeneffekt auf die chemische Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Kerns ist für den Organiker von Interesse, nicht zuletzt, weil die vicinalen Isotopeneffekte ( $^3\Delta$ ) stereospezifisch sind<sup>[3a]</sup>. Da sich NMR-Isotopeneffekte mit Hochfeld-Spektrometern relativ einfach bestimmen lassen, werden so strukturchemisch interessante Informationen zugänglich.

[\*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. R. Aydin  
Universität-Gesamthochschule, FB 8, OC II  
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. J. R. Everett danken wir für wichtige Hinweise.

Wir berichten hier über die Möglichkeit, durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie dynamische Phänomene aufgrund stereospezifischer  $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Isotopeneffekte über eine Bindung ( $^1\Delta$ ) nachzuweisen und kinetisch zu untersuchen.  $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}$  (1)<sup>[3b]</sup> zeigt im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei hohem Feld ( $\Delta\delta = 0.41$  gegenüber C-4) für C-1 das aufgrund der  $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$ -Kopplung erwartete Triplet, dessen Linien sich beim Abkühlen der Probe verbreitern und unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  – für die NMR-Zeitskala ist die Ringinversion (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) langsam – in Doublets aufspalten (Abb. 1). Die bei dieser Temperatur zu beobachtende Überlagerung zweier Triplets bedeutet, daß für die Isotopeneffekte  $^1\Delta_a \neq ^1\Delta_e$  gelten muß (Tabelle 1). Die Zuordnung  $^1\Delta_a > ^1\Delta_e$  gelingt über die Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}, ^2\text{H})$ , für die wir 18.89 und 19.49 Hz für die axiale (a) bzw. äquatoriale (e) C— $^2\text{H}$ -Bindung fanden. Nach Ergebnissen von Sergeev am  $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}$  wird die größere Kopplung durch das äquatoriale Deuterium hervorgerufen<sup>[4]</sup>.

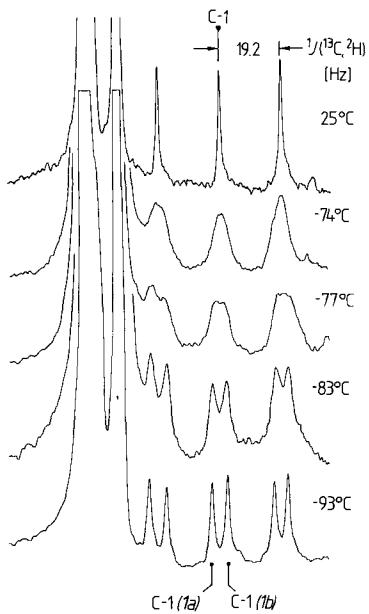
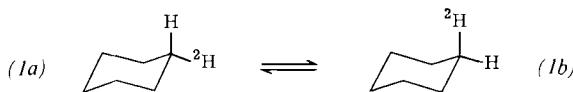


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}$  (1) bei verschiedenen Temperaturen; Meßfrequenz 100.61 MHz,  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung, FT-Spektrometer Bruker WH-400.

$\Delta G^+ = 42.68 \text{ kJ/mol}$ , in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem besten Literaturwert (42.85 kJ/mol)<sup>[6b]</sup>.

Im Zusammenhang mit dem Gleichgewicht (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) interessiert, ob sich ein Isotopeneffekt auf die Gleichgewichtslage („isotopic perturbation of degeneracy“<sup>[2a]</sup>) feststellen lässt. Wegen der unterschiedlichen Größe der Gruppen C— $^2\text{H}$  und C— $^1\text{H}$ <sup>[6c]</sup> wäre dies nicht unerwartet<sup>[7]</sup>.



Aus den bei tiefer Temperatur für (1a) und (1b) gemessenen Isotopeneffekten (experimentelle Fehler siehe Tabelle 1) errechnet man für eine Gleichgewichtskonstante  $K = 1.0$  bei Raumtemperatur einen Mittelwert für  $^1\Delta$  von 42.07 Hz. Experimentell fanden wir 42.02 Hz. Es muß noch berücksichtigt werden, daß die  $^1\Delta$ -Werte mit steigender Temperatur zunehmen<sup>[8a]</sup>. Der Temperatureffekt auf  $^1\Delta$  wurde am  $[1,1-^2\text{H}_2]\text{Cyclohexan}$  (2)<sup>[8b]</sup> bei  $-80$  und  $+25^\circ\text{C}$  bestimmt. Mit dem so erhaltenen Wert von  $+0.07 \pm 0.03$  Hz beträgt  $^1\Delta$  (korrigiert) bei Raumtemperatur 41.95 Hz und ist somit kleiner als der für  $K = 1.0$  erwartete Mittelwert. Danach überwiegt im Gleichgewicht das Konformer (1a).

Eine unabhängige Bestätigung dieses Resultats, die wegen der geringen Größe des Effekts wünschenswert war, gelang durch Untersuchung einer Mischung von Cyclohexan,  $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}$  und  $[1,1-^2\text{H}_2]\text{Cyclohexan}$ . Aus dem durch  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -Breitbandentkopplung<sup>[8c]</sup> vereinfachten Spektrum erhielten wir folgende  $^1\Delta$ -Werte [bezogen auf  $\delta(\text{C}_6\text{H}_{12})$ ]: (1) 41.32 Hz; (2) 82.98 Hz. Da die Isotopeneffekte additiv sind<sup>[8a,9]</sup>, hätte für (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) bei  $K = 1.0$  ein Wert von  $82.98/2 = 41.49$  Hz gefunden werden müssen. Schließlich war eine weitere Bestätigung des Ergebnisses durch NMR- $^2\text{H}$ -Tieftemperaturmessungen an (1) möglich. Integration und Linienformanalyse der bei  $-88^\circ\text{C}$  beobachteten Signale für äquatoriales und axiales Deuterium (Meßfrequenz 61.42 MHz,  $\Delta\nu$  29.4 Hz) lieferten übereinstimmend  $K = 1.060 \pm 0.014$ . Die Auswertung der  $^1\Delta$ -Werte ergab andererseits  $K = 1.100 \pm 0.037$ . Somit ist das Konformer (1a) bei Raumtemperatur um ca. 200 J/mol begünstigt.

Tabelle 1.  $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Isotopeneffekte  $^1\Delta$  über n Bindungen (in Hz bei 100.61 MHz Meßfrequenz) für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen in  $[^2\text{H}_1]\text{Cyclohexan}$  (1) und  $[1,1-^2\text{H}_2]\text{Cyclohexan}$  (2).

Verb.	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$^1\Delta$	$^2\Delta$	$^3\Delta$	Meßbedingungen [a]
(1a)	-80	39.64	—	—	{
(1b)	-80	44.49	—	—	{
(1)	ca. 20	42.02	10.41	2.50	wie oben; exp. Fehler $\pm 0.02$ Hz
(1)	ca. 20	41.32	10.47	2.56	CCl <sub>4</sub> , 1 M; $^{19}\text{F}$ -Lock,
(2)	ca. 20	82.98	21.07	5.07	$\text{C}_6\text{F}_6$ intern; exp. Fehler $\pm 0.02$ Hz [b]

[a] Die experimentellen Fehler wurden aus den digitalen Meßfehlern nach dem Gesetz der Fehlersfortpflanzung für Differenzmessungen bestimmt; es handelt sich daher um obere Grenzwerte. [b] Wie die Messungen mit internen  $^{19}\text{F}$ -Lock ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) zeigen, können bei den  $^1\Delta$ -Werten Solvenseffekte von 1–2% auftreten.

In einem engen Temperaturbereich von ca.  $4^\circ\text{C}$  beobachtet man die Koaleszenz der beiden C-1-Triplets (Abb. 1). Da die Frequenzdifferenz zwischen den Tripletkomponenten gleicher  $^2\text{H}$ -Spineinstellung aufgrund der unterschiedlichen Kopplung differiert<sup>[5]</sup>, verschmelzen die einzelnen Doublets nacheinander; bei den betreffenden Koaleszenztemperaturen können nach bekanntem Verfahren<sup>[6a]</sup> die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und die  $\Delta G^+$ -Werte bestimmt werden. Bei  $-75^\circ\text{C}$  erhalten wir

Unser Resultat wird unter der Annahme verständlich, daß für die relative Energie der Konformere (1a) und (1b) die vicinalen *gauche*- $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}, ^2\text{H}$ -Wechselwirkungen maßgebend sind<sup>[10]</sup>. Um die ungünstigeren H,H-Wechselwirkungen zu vermeiden, weicht das System in die Konformation (1a) aus, und die C— $^1\text{H}$ -Gruppe, d. h. der „größere Substituent“, nimmt ausnahmsweise bevorzugt die axiale Stellung ein.

Ein eingegangen am 20. August 1980 [Z 701]

- [1] a) H. Batiz-Hernandez, R. A. Bernheim, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 3, 63 (1967); b) W. T. Raynes, *Spec. Period. Rep. Nucl. Magn. Reson.* 8, 12 (1979) und frühere Bände dieser Reihe.
- [2] a) M. Saunders, L. Telkowski, M. R. Kates, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8070 (1977); b) J. M. Risley, R. L. van Etten, *ibid.* 101, 252 (1979); c) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92, 497 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 487 (1980).
- [3] a) R. Aydin, H. Günther, *Z. Naturforsch. B34*, 528 (1979); b) hergestellt aus Cyclohexylmagnesiumbromid und  $^2\text{H}_2\text{O}$ .
- [4] V. A. Chertkov, N. M. Sergeev, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6750 (1977); für die Umrechnung gilt die Beziehung  ${}^nJ(^{13}\text{C}, ^2\text{H}) = {}^nJ(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) / 6.5144$  [vgl. P. Diehl, Th. Leipert, *Helv. Chim. Acta* 47, 545 (1964) und T. F. Wimett, *Phys. Rev.* 91, 499 (1953)].
- [5] Bei  $-93^\circ\text{C}$  finden wir in Feldrichtung 5.42, 4.83 und 4.30 Hz.
- [6] a) H. Günther: *NMR-Spektroskopie*. Thieme, Stuttgart 1973; b) F. A. L. Anet, R. Anet in: L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic NMR-Spectroscopy*. Academic Press, New York 1975; c) W. A. Van Hook, in C. J. C. Collins, N. S. Bowman: *Isotope Effects in Chemical Reactions*. Van Nostrand Reinhold, New York 1970, S. 60; d) F. A. L. Anet, A. H. Dekmezian, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5449 (1979).
- [7] Die Störung eines entarteten Konformationsgleichgewichts durch Deuteriumsubstitution wurde NMR-spektroskopisch unseres Wissens erstmals beim  $[^7\text{H}]$ Cycloheptatrien beobachtet [F. R. Jensen, L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 956 (1964)].
- [8] a) C. S. Jameson, *J. Chem. Phys.* 66, 4983 (1977); b) hergestellt durch Li $[\text{Al}^2\text{H}_3]$ -Reduktion von Cyclohexanon, HBr-Bromierung des Alkohols, Grignard-Reaktion und Umsetzung mit  $^2\text{H}_2\text{O}$ ; c) H. Günther, H. Seel, H. Schmickler, *J. Magn. Reson.* 28, 145 (1977).
- [9] M. Alei, Jr., W. E. Wageman, *J. Chem. Phys.* 68, 783 (1978). Ein überzeugendes Beispiel für die Additivität der NMR-Isotopeneffekte fanden wir bei  $[1,1'-^2\text{H}_2]-1,1'$ -Bicyclohexyl, dem Nebenprodukt der Herstellung von (2). Hier muß man für die Summen  ${}^1\Delta + {}^2\Delta = 51.82$  und  ${}^2\Delta + {}^3\Delta = 13.03$  Hz. Mit den Ergebnissen von (1) wird 51.79 bzw. 13.03 Hz vorhergesagt.
- [10] D. H. Wertz, N. L. Allinger, *Tetrahedron* 30, 1579 (1974).

## Stereoselektive Synthese von $\beta$ -Glucosiden mit 1,1'-Diacetal-Struktur<sup>[\*\*]</sup>

Von Lutz-F. Tietze und Roland Fischer<sup>[\*]</sup>

Professor George Büchi zum 60. Geburtstag gewidmet

Die stereoselektive Herstellung von Glycosiden gehört zu den anspruchsvollsten Aufgaben in der Naturstoff-Synthese<sup>[1]</sup>. Besonders schwierig ist der Aufbau von Glycosiden mit 1,1'-Diacetalstruktur, wie sie in den 1,1-verknüpften Disacchariden oder Iridoidglycosiden<sup>[2]</sup> vorliegen. Wir fanden nun eine einfache, hochstereoselektive Methode zur Synthese dieses Verbindungstyps.

Als Edukt für den Aufbau von  $\beta$ -Glucosiden wird 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-O-trimethylsilyl- $\beta$ -D-glucopyranose (1)<sup>[3]</sup> verwendet. Umsetzung von (1) mit den Acetalen (2a-h) in Gegenwart katalytischer Mengen Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat<sup>[4]</sup> bei  $-70^\circ\text{C}$  ergibt mit sehr guten Ausbeuten die  $\beta$ -Glucoside (3a, c-h).  $\alpha$ -Glucoside entstehen unter diesen Bedingungen in keinem Fall. Während man erwartungsgemäß bei der Reaktion mit dem Formaldehydacet (2a) das einheitliche Produkt (3a) erhält, führt die Umsetzung mit den prochiralen Acetalen (2c-h) zu einem ca. 1:1-Gemisch der C-1'-Epimere. Beim Methyl(phenyl)acetal (2b) wird ausschließlich die Phenoxygruppe abgespalten (Tabelle 1).

Wir nehmen an, daß die Reaktion über eine Silylierung an einem Acetal-Sauerstoff unter Bildung eines Oxoniums verläuft<sup>[5]</sup>, das sich dann bei  $-70^\circ\text{C}$  nach Art einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion<sup>[6]</sup> mit dem Trimethylsilylglucosid (1) unter Erhaltung der Konfiguration an C-1 umsetzt. Ketale wie Cyclohexanon- und Aceton-dimethylketal sowie die

[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dipl.-Chem. R. Fischer  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Dimethylacetale von aromatischen Aldehyden [z. B. (2i)]<sup>[7]</sup> reagieren nicht mit (1).

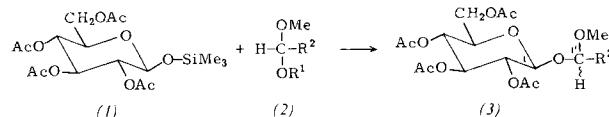


Tabelle 1. Synthese der  $\beta$ -Glucoside (3) aus den Edukten (1) und (2).

Edukte (1)+(2)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkte (3)	Ausb. [%]	<sup>1</sup> H-NMR [a] (3), H statt Ac
(2a)	Me	H	(3a)	75	4.58
(2b)	Ph	H		88	
(2c)	Me	CH <sub>2</sub> Ph	(3c) [b]	84	4.57, 4.67
(2d)	Me	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	(3d) [b]	78	4.47, 4.59
(2e)	Me	CH <sub>2</sub> CH(OMe) <sub>2</sub>	(3e) [b]	79	4.63, 4.71
(2f)	Me	CH <sub>2</sub> OMe	(3f) [b]	77	4.57, 4.67
(2g)	Me	CH <sub>2</sub> Cl	(3g) [b]	75	4.63, 4.71
(2h)	Me	CH <sub>2</sub> Br	(3h) [b]	78	4.63, 4.71
(2i)	Me	Ph	—	—	—

[a] [D<sub>6</sub>]Aceton/D<sub>2</sub>O,  $\delta$ -Werte für 1-H;  $J_{1,2} = 7.5$  Hz. [b] Gemisch der C-1'-Epimere (ca. 1:1).

Die Aufarbeitung und Reinigung der Produkte erfolgte durch Chromatographie an Silicagel. Zur Bestimmung der Selektivität der Reaktion sowie der Konfiguration an C-1 wurden aus den ungereinigten und gereinigten Acetyl-Derivaten (3) solvolytisch mit Methanol/Natriummethanolat die Glucoside freigesetzt (Ausbeute > 90%).

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 105 mg (0.25 mmol) (1) und 83.0 mg (0.50 mmol) (2c) in 3 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Inertgas 0.2 mL einer 0.1 M Lösung von Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und röhrt ca. 20 h bei dieser Temperatur (DC-Kontrolle; Silicagel; Hexan/Essigester = 1:1). Nach Zusatz von 0.1 mL Triethylamin wäscht man die Reaktionsmischung mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:1). Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt 115 mg (95%) Rohprodukt, das nahezu einheitlich ist. Zur weiteren Reinigung kann an Silicagel chromatographiert werden; Ausbeute 101 mg (84%) (3c).

Eingegangen am 31. März 1981 [Z 889 a]

- [1] G. Wulff, G. Röhle, *Angew. Chem.* 86, 173 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 157 (1974).
- [2] L.-F. Tietze, U. Niemeyer, *Chem. Ber.* 111, 2423 (1978); L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, L. Schwenen, *Tetrahedron* 36, 735 (1980); L.-F. Tietze, U. Niemeyer, P. Marx, K.-H. Glüsenkamp, *ibid.* 36, 1231 (1980).
- [3] L. Birkofe, A. Ritter, F. Bentz, *Chem. Ber.* 97, 2196 (1964); die Herstellung erfolgte analog zur Synthese der  $\alpha$ -Verbindung (A. Klemer, E. Buhe, R. Kutz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 739, 185 (1970)). (1): Fp = 104.7 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -6.8$  ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>).
- [4] Zur Verwendung von Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat in der Nucleosidsynthese siehe H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Angew. Chem.* 87, 417 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 421 (1975); T. Azuma, K. Isono, *Chem. Pharm. Bull.* 26, 3347 (1977).
- [5] Vgl. S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3248 (1980); T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1980, 71.
- [6] Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Reaktion über ein Ionenpaar verläuft. Diese Frage soll mit chiralen Acetalen geprüft werden.
- [7] Anwendung zur Synthese von  $\alpha$ -Glycosiden: L.-F. Tietze, R. Fischer, *Tetrahedron Lett.* 1981, 3239.