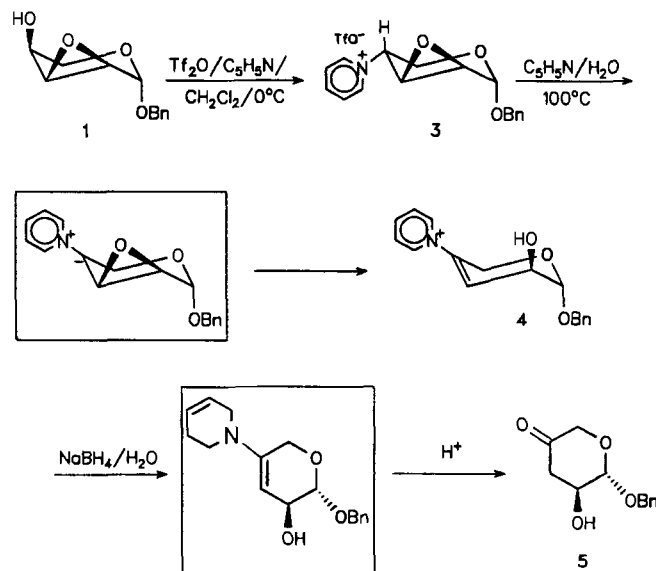


- f) A. A. Oswald, D. L. Guertin, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 651–657; g) R. D. Temple, Y. Tsuno, J. E. Leffler, *ibid.* **1963**, *28*, 2495; h) D. B. Copley, F. Fairbrother, J. R. Miller, A. Thompson, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 300–301; i) S. D. Cosgrove, W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2255–2256; Harnstoff-Wasserstoffperoxid (UHP); k) M. S. Cooper, H. Heaney, A. J. Newbold, W. R. Sanderson, *Synlett* **1990**, 533–535; l) W. P. Jackson, *ibid.* **1990**, 536; m) A. M. d'A. R. Gonsalves, R. A. W. Johnstone, M. M. Pereira, J. Shaw, *J. Chem. Res. Synops.* **1991**, 208–209; n) R. Balicki, L. Kaczmarek, P. Nantka-Namirski, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 883–884; o) L. Astudillo, A. Galindo, A. G. Gonzalez, H. Mansilla, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1075–1080.
- [4] N. Yunosuke, S. Shigetsugu, M. Kinjiro, I. Yoshio, M. Toshio (Kao Soap Co. Ltd., Nippon Peroxide Co. Ltd.), DE-A 2 530 539, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 152605y].
- [5] T. Schwenkreis, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4785–4788.
- [6] A. M. d'A. R. Gonsalves, R. A. W. Johnstone, M. M. Pereira, J. Shaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 645–649.
- [7] a) R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841–1860; b) J. L. Broeker, R. W. Hoffmann, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5006–5017.
- [8] W. Adam, B. Nestler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6549–6550.
- [9] B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4733–4736.
- [10] W. Adam, B. Nestler, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 611–614.
- [11] P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 549–557.



Schema 1.

Pyridinium-Ionen in Nachbarschaft zu Oxiranringen: nützliche Zwischenstufen zur stereospezifischen Synthese von β -Hydroxyketonen**

Yousef Al-Abed, Noshena Naz,
Khalid Mohammed Khan und Wolfgang Voelter*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Chirale β -Hydroxycarbonylverbindungen sind interessante Synthesebausteine für Naturstoffsynthesen^[1, 2]. Ein gängiger Weg zu ihnen ist die 1,2-Umlagerung von Epoxysilylenen unter Lewis-sauren Bedingungen^[3]. Da Kohlenhydrate in unbegrenzter Menge als chiraler „Pool“ verfügbar sind, möchten wir im folgenden über ein einfaches Verfahren berichten, optisch einheitliche β -Carbonylhydroxyfunktionen in den Pyranosering einzuführen.

Ausgehend von den in unserer Arbeitsgruppe zur Entwicklung chiraler Synthesebausteine^[4] oft eingesetzten Epoxypyranosiden Benzyl-2,3-anhydro- β -L-ribosepyranosid **1** und Benzyl-2,3-anhydro- α -D-ribosepyranosid **2** beschreiben wir hier ein Verfahren, um Epoxyhydroxy- in einem Eintopfverfahren in β -Carbonylhydroxyfunktionen zu überführen. Die Strategie beruht auf der Einführung eines Pyridinium-Ions in Nachbarschaft zum Oxiranring, was die Öffnung des Epoxyrings unter Bildung eines *N*-Vinylpyridinium-Derivats ermöglicht. Nach Reduktion mit NaBH_4 zum *N*-Alkyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin-Derivat^[5] liefert dessen Hydrolyse unter sauren Bedingung β -Hydroxyketone (Schema 1).

Wird z. B. **1** mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur 3 h lang behandelt, entsteht quantitativ das Pyridiniumsalz **3**. Wird dessen Lösung in Pyridin anschließend mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und 3 h unter Rückfluß gekocht, so erfolgt die Umwand-

lung in **4**. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel, der Aufnahme des Rückstandes in Wasser, einer zweistündigen Behandlung mit NaBH_4 bei 0 °C und dem Ansäuern mit 0.1 N HCl wird mit Ethylacetat extrahiert. Der Rückstand des eingeeengten Extraktes liefert schließlich nach Säulenchromatographie das gewünschte β -Hydroxyketon **5** in 82% Ausbeute.

Die Struktur von **4** läßt sich eindeutig anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen (Tabelle 1): Die chemischen Verschiebungen der Pyridiniumprotonen ähneln denen in **3**, das

Tabelle 1. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 3–5.

3 : ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 9.07 (d, 2 H, J = 5.7 Hz, $\text{H}^\alpha\text{-Py}$), 8.67 (dd, 1 H, J = 7.8 Hz, $\text{H}^\gamma\text{-Py}$), 8.22 (dd, 2 H, J = 7.3, 7.0 Hz, $\text{H}^\beta\text{-Py}$), 7.44–7.30 (m, 5 H, arom. H), 5.34 (dd, 1 H, J = 6.2, 5.9 Hz, H-4), 5.16 (s, 1 H, H-1), 4.80 (d, 1 H, J = 11.8 Hz, OCHHPh), 4.66 (d, 1 H, J = 11.8 Hz, OCHHPh), 3.93 (dd, 1 H, J = 12.3, 5.4 Hz, H-5), 3.88 (dd, 1 H, J = 11.9, 7.5 Hz, H-5), 3.88 (d, 1 H, J = 4.0 Hz, H-3), 3.50 (d, 1 H, J = 3.5 Hz, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 146.5 ($\text{C}^\gamma\text{-Py}$), 144.5 ($\text{C}^\alpha\text{-Py}$), 137.1–127.7 (aromat. C), 128.4 ($\text{C}^\beta\text{-Py}$), 120.6 (CF_3SO_3 , q, J = 322.4, 644.8 Hz), 94.7 (C-1), 70.1 (OCH_2Ph), 61.4 (C-4), 59.2 (C-5), 50.9 (C-3), 50.5 (C-2)
4 : ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 9.20 (d, 2 H, J = 5.7 Hz, $\text{H}^\alpha\text{-Py}$), 8.72 (dd, 1 H, J = 7.8 Hz, $\text{H}^\gamma\text{-Py}$), 8.22 (dd, 2 H, J = 7.6, 6.8 Hz, $\text{H}^\beta\text{-Py}$), 7.50–7.30 (m, 5 H, arom. H), 6.54 (d, 1 H, J = 4.3 Hz, H-3), 5.87 (d, 1 H, J = 6.2 Hz, OH), 4.85 (d, 1 H, J = 2.3 Hz, H-1), 4.78 (d, 1 H, J = 12.0 Hz, OCHHPh), 4.67 (s, 2 H, C-5,5'-H), 4.61 (d, 1 H, J = 12.0 Hz, OCHHPh), 4.10 (br. s, 1 H, H-2); ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 147.5 ($\text{C}^\gamma\text{-Py}$), 143.7 ($\text{C}^\alpha\text{-Py}$), 140.8 (C-4), 137.5–126.4 (aromat. C), 128.9 ($\text{C}^\beta\text{-Py}$), 127.0 (C-3), 120.8 (CF_3SO_3 , q, J = 322.0, 644.0 Hz), 99.7 (C-1), 70.1 (OCH_2Ph), 64.2 (C-2), 59.4 (C-5)
5 : ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.40–7.30 (m, 5 H, arom. H), 4.86 (d, 1 H, J = 2.6 Hz, H-1), 4.84 (d, 1 H, J = 11.7 Hz, OCHHPh), 4.64 (d, 1 H, J = 11.7 Hz, OCHHPh), 4.16 (m, 1 H, H-2), 4.16 (d, 1 H, J = 16.6 Hz, H-5), 3.99 (d, 1 H, J = 16.6 Hz, H-5'), 2.90 (dd, 1 H, J = 16.8, 4.6 Hz, H-3), 2.58 (d, 1 H, J = 16.8, 4.4 Hz, H-3'), 2.0 (br. s, 1 H, OH); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 205.9 (C-4), 136.8–128.1 (aromat. C), 98.1 (C-1), 70.1 (OCH_2Ph), 68.6 (C-2), 68.1 (C-5), 43.1 (C-3)

Signal des olefinischen Protons liegt bei δ = 6.54 und die der $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome bei δ = 140.8 und 127.0. Da für die C-5-Protonen keine vicinalen Kopplungen beobachtet werden, muß der Pyridiniumrest mit C-4 verknüpft sein. Die Tieffeldverschiebung des anomeren C-Atoms (δ = 99.7; das C-1-Signal von **3** liegt bei δ = 94.7) spricht ebenfalls dafür, daß der Oxiranring gespalten wurde.

[*] Prof. Dr. W. Voelter, Dr. Y. Al-Abed, N. Naz, Dr. K. M. Khan
Abteilung für Physikalische Biochemie des Physiologisch-chemischen Instituts der Universität
Hoppe-Seyler-Straße 4, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-3361

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Promotionsstipendien für Y. A.-A.) gefördert.

Die Bildung von **4** ist über die Abstraktion des sauren Protons an C-4 von **3** durch die Base Pyridin leicht erklärlich, wobei im Übergangszustand eine durch den Pyridiniumrest stabilisierte Ylid-Struktur angenommen werden kann, welche unter Öffnung des Epoxyrings zur Einführung einer Doppelbindung in den Pyranosering führt.

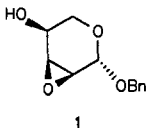
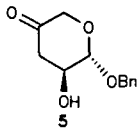
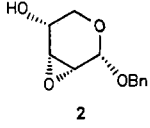
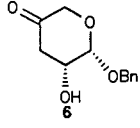
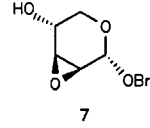
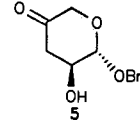
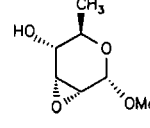
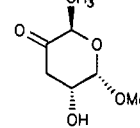
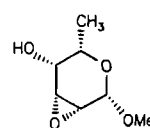
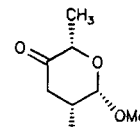
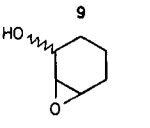
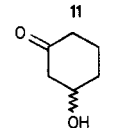
Die Isolierung der reduzierten Form von **4** gelang trotz mehrerer Versuche nicht. Wird jedoch die Reduktion in D₂O durchgeführt und das ¹H-NMR-Spektrum vor der Aufarbeitung im sauren Medium aufgenommen, kann das Auftreten der olefinischen Protonensignale bei gleichzeitigem Verschwinden der Pyridiniumprotonensignale beobachtet werden. Die NMR-Spektren zeigen ferner, daß die Epoxyringöffnung unter Erhaltung der Konfiguration an C-2 abläuft. Dies sei an den 3-Desoxyketosen **5** und **6** erläutert: Die geminalen Kopplungskonstanten *J*_{2,3} betragen für **5** 4.4 und 4.6 und für **6** 5.0 und 8.3 Hz, womit für die OH-Gruppe an C-2 bei **5** eine axiale und bei **6** eine äquatoriale Orientierung nachgewiesen ist. Die Carbonylsignale der Verbindungen **5** und **6** liegen bei δ = 205.9.

Analog lassen sich aus **2** und **7–9** die Desoxyketosen **6**, **5**, **10** und **11** in 71–84% Ausbeute herstellen (Tabelle 2). Die Reaktion ist nicht auf Kohlenhydrate beschränkt, wie die Umsetzung von **12** zu **13** belegt.

Eingegangen am 8. September 1995 [Z8381]

Stichworte: Chirale Reagentien · 3-Desoxyketosen · β-Hydroxycarbonylverbindungen · Kohlenhydrate · N-Vinylpyridinium-derivate

Tabelle 2. Reaktionprodukte und Ausbeuten nach der Umsetzung von Epoxyhydroxyverbindungen mit 1) Tf₂O/Pyridin/CH₂Cl₂, 2) Wasser/Pyridin (1/1), 100 °C, 3) NaBH₄/Wasser.

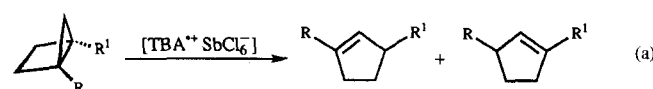
Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute [%]
		82
		80
		84
		76
		71
		82

- [1] a) P. A. Pieper, Z. Guo, H.-W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5158–5159; b) S. Hanessian, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1966**, *21*, 143; c) N. Williams, J. Wander in *The Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol. 1B (Hrsg.: W. Pigman, D. Horton), Academic Press, New York, **1980**, S. 761.
- [2] a) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1–31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1–30; b) S. J. Danishefsky, *Aldrichimica Acta* **1986**, *19*, 59–68; c) S. Hanessian, *Total Synthesis of Natural Products: The Chiron Approach*, Pergamon, Oxford, **1983**.
- [3] a) K. Maruoka, J. Sato, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3749–3762; b) K. Maruoka, T. Ooi, S. Nagahara, H. Yamamoto, *ibid.* **1991**, *47*, 6983–6998; c) K. Maruoka, T. Ooi, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6431–6432; d) K. Suzuki, M. Miyazawa, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3515–3518; e) M. Shimazaki, H. Hara, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *ibid.* **1987**, *28*, 5891–5894.
- [4] a) Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, C. Schröder, W. Voelter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1568–1570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1499–1501; b) T. H. Al-Tel, Y. Al-Abed, W. Voelter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1735–1736; c) Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, W. Voelter, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9295–9306; d) T. H. Al-Tel, Y. Al-Abed, M. S. Shekhani, W. Voelter, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7717–7720; e) Y. Al-Abed, F. Zaman, M. S. Shekhani, A. Fatima, W. Voelter, *ibid.* **1992**, *33*, 3305–3306.
- [5] G. Decodts, G. Dressaire, Y. Langlois, *Synthesis* **1979**, 510–513.

Bildung eines heterocyclischen 1,3-Cyclopentandiyl-Radikalkations durch chemisch induzierten Elektronentransfer und Pulsradiolyse**

Waldemar Adam*, Thomas Kammel und Steen Steenken*

Obwohl die 1,3-Diradikalchemie cyclischer Azoalkane und der aus diesen durch direkte Photolyse gebildeten, gespannten Kohlenwasserstoffe (Hausane ≡ Bicyclo[2.1.0]pentane) intensiv untersucht worden ist^[1], wurde deren Elektronentransfer-Oxidation^[2,3] erst in jüngerer Zeit Aufmerksamkeit geschenkt. So stellte man bei der Reaktion von 1,3-disubstituierten Bicyclo[2.1.0]pentanen mit katalytischen Mengen des oxidierenden Tris(4-bromphenyl)ammoniumylhexachloroantimonats (TBA⁺SbCl₆⁻) eine regioselektive 1,2-Wanderung [Gl. (a)]^[4]



bei den intermediär auftretenden 1,3-Radikalkationen unter Bildung von entsprechenden Cyclopenten fest. Da bisher keine heterocyclischen Analoga dieser 1,3-Radikalkationen bekannt sind, war es im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse, deren chemisches Verhalten zu untersuchen. Arnold et al.^[5] gelang es erstmals, 1,2,4-Triazolidin-3,5-dion-sub-

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. T. Kammel
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4756
E-mail: adam@chemie.uni-wuerzburg.de
Prof. Dr. S. Steenken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung (Photoelektronentransferchemie (PET) von Azoalkanen und gespannten Kohlenwasserstoffen) gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. H. M. Harrer für die Unterstützung bei den PM3-Rechnungen und M. Toubartz für die Durchführung der Pulsradiolysen am Max-Planck-Institut, Mülheim an der Ruhr.