

3-DESOXYHEX-2-ENONO-1,4-LACTONE AUS D-HEXOFURAN(OSID)-URONO-6,3-LACTONEN*

WALTER TIMPE, KARL DAX, NORBERT WOLF UND HANS WEIDMANN†

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, Graz (Österreich)

(Eingegangen am 2. Juli 1974; angenommen in revidierter Form am 31. Juli 1974)

ABSTRACT

The yield of 2-*O*-benzyl-3-deoxy-*L*-*threo*-hex-2-enono-1,4-lactone by reaction of 5-*O*-benzyl-1,2-*O*-isopropylidene- α -D-glucofuranurono-6,3-lactone with sodium borohydride was improved by variation of the aprotic dipolar solvent and temperature. The general validity of this elimination–reduction reaction was ascertained by conversion of eleven other D-hexofuran(osid)urono-6,3-lactones into various 3-deoxyhex-2-enono-1,4-lactones by treatment with sodium borohydride in hexamethyl phosphoric triamide.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion von 5-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranurono-6,3-lacton mit Natriumborhydrid zu 2-*O*-Benzyl-3-desoxy-*L*-*threo*-hex-2-enono-1,4-lacton wurde unter Variation des aprotisch-dipolaren Lösungsmittels und der Temperatur verbessert. Die Allgemeingültigkeit dieser Eliminierungs-Reduktionsreaktion konnte durch Umsatz von elf weiteren D-Hexofuran(osid)urono-6,3-lactonen mit Natriumborhydrid in Hexamethylphosphorsäuretriamid zu 3-Desoxy-hex-2-enono-1,4-lactonen nachgewiesen werden.

EINFÜHRUNG

In der großen Gruppe der komplexen Metallhydride spielt Natriumborhydrid für die Kohlenhydratchemie — wegen seiner Anwendbarkeit in protischen Lösungsmitteln — eine besondere Rolle; seine Reduktionswirkung auf Carbonylverbindungen, Ester und Lactone läßt sich durch Variation des pH-Wertes in gewissen Grenzen beeinflussen. In aprotisch-dipolaren Solventien jedoch erfährt Natriumborhydrid eine interessante Reaktivitätsänderung. Wie Hutchins² und Bell³ unabhängig

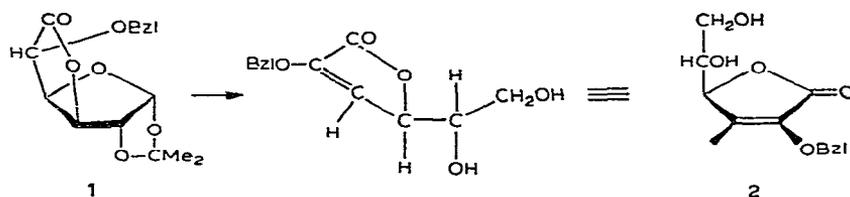
*Reaktionen von Kohlenhydratderivaten mit komplexen Metallhydriden. 4. Mitt.; für 3. Mitt. siehe Zit. 1. Gleichzeitig 9. Mitt. Reaktionen der Glucuronsäure; für 8. Mitt. siehe Zit. 1. Auszug aus der Dissertation (W.T.), Technische Hochschule in Graz, 1974.

†Sonderdrucknachfragen sind an diesen Autor zu richten.

voneinander beobachteten, erfolgt unter solchen Bedingungen die Reduktion primärer und sekundärer Halogen- bzw. *p*-Toluolsulfonyloxyverbindungen zu Kohlenwasserstoffen; diese Reaktion wurde bisher mit dem unselektiven Lithiumaluminiumhydrid bzw. durch Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Halogenbindung durchgeführt.

In einer früheren Mitteilung haben wir die Übertragbarkeit dieser Reaktion auf Kohlenhydrate untersucht und den Austausch primärer Sulfonyloxygruppen gegen Hydridion an *D*-Glucopyranose- und -furanosederivaten nachgewiesen⁴; dabei bleiben andere Esterfunktionen mit Ausnahme exocyclischer Acylgruppen erhalten.

Anstelle der — im protischen Lösungsmittel üblichen — Reduktion der *D*-Glucofuranosidurono-6,3-lactone zu *D*-Glucofuranosiden beobachtet man bei der Reaktion dieser Substrate mit Natriumborhydrid im aprotisch dipolaren Solvens eine β -Eliminierung mit Öffnung des Tetrahydrofuranringes und Freisetzung der Aldehydgruppe; diese unterliegt unmittelbar der Reduktion. Aus 5-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -*D*-glucofuranurono-6,3-lacton (**1**) konnte auf diese Weise in Dimethylsulfoxid 2-*O*-Benzyl-3-desoxy-*L*-threo-hex-2-enono-1,4-lacton (**2**) in guter Ausbeute erhalten werden⁵.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Erfassung des Lösungsmiteleinflusses und vor allem der Allgemeingültigkeit dieser unerwarteten Reaktion schien ihre Durchführung in verschiedenen aprotisch-dipolaren Solventien sowie der Umsatz einer Reihe weiterer, substituierter *D*-Hexofuran(osid)urono-6,3-lactone unter solchen Bedingungen von Interesse.

Die Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse des Umsatzes von 5-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -*D*-glucofuranurono-6,3-lacton (**1**) mit Natriumborhydrid in fünf verschiedenen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 25°, 45° und 65°. Zur Vermeidung aufwendiger Trennoperationen wurden die Reaktionen jeweils solange geführt, bis das Ausgangsprodukt dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar war. In den Solventien mit ähnlichen Donorzahlen (*N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid) sind, zumindest bei 25° und 45°, die jeweiligen Ausbeuten trotz stark variierender Reaktionszeiten praktisch gleich; allgemein wird jedoch mit steigender Temperatur eine deutliche Ausbeuteminderung beobachtet. Während Hexamethylphosphorsäuretriamid, mit der höchsten Donorzahl, bei allen Temperaturen in relativ kurzen Reaktionszeiten die größte Menge an **2** liefert, entsteht in Sulfolan unter normaler Lactonreduktion fast aus-

TABELLE I

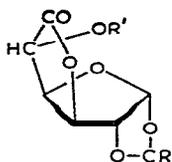
UMSATZ VON 5-*O*-BENZYL-1,2-*O*-ISOPROPYLIDEN- α -D-GLUCOFURANURONO-6,3-LACTON (1) MIT NATRIUMBORHYDRID IN VERSCHIEDENEN APROTISCH DIPOLAREN LÖSUNGSMITTELN ZU 2-*O*-BENZYL-3-DESOXY-*L*-threo-HEX-2-ENONO-1,4-LACTON (2)

Lösungsmittel	DN ^a	Temperatur					
		25°		45°		65°	
		Zeit ^b (h)	Ausb. (%)	Zeit ^b (h)	Ausb. (%)	Zeit ^b (h)	Ausb. (%)
Hexamethylphosphorsäuretriamid	38,8	10	79	1,5	81	0,75	72
Dimethylsulfoxid	29,8	24	65	8	73	0,75	55
<i>N,N</i> -Dimethylacetamid	27,8	8	65	0,75	71	0,5	47
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	26,6	16	63	1,5	71	1	37
Sulfolan	14,8	3	c	1,5	c	0,5	c

^aDonorzahl. ^bDünnschichtchromatographisch ermittelte Reaktionszeit. ^cVerb. 2 nur dünnschichtchromatographisch nachweisbar; Hauptprodukt 5-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-glucopyranose⁷.

schließlich 5-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-glucopyranose. Die unverhältnismäßig langen Reaktionszeiten in Dimethylsulfoxid sind wahrscheinlich durch die geringere Löslichkeit des Natriumborhydrids in diesem Solvens bedingt.

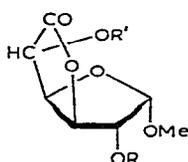
Zum Nachweis der Allgemeingültigkeit dieser Reaktion wurden weitere 5-*O*- bzw. 2,5-di-*O*-substituierte D-Hexofuran(osid)urono-6,3-lactone (3–13) mit Natriumborhydrid in Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 45° behandelt.



3 R = (CH₂)₅, R' = Bzl

4 R = (CH₃)₂, R' = 2, 3, 4, 6-

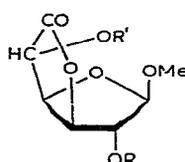
Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl



5 R = H, R' = Bzl

6 R = Me, R' = Bzl

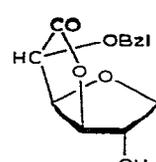
7 R = R' = Me



8 R = H, R' = Bzl

9 R = Me, R' = Bzl

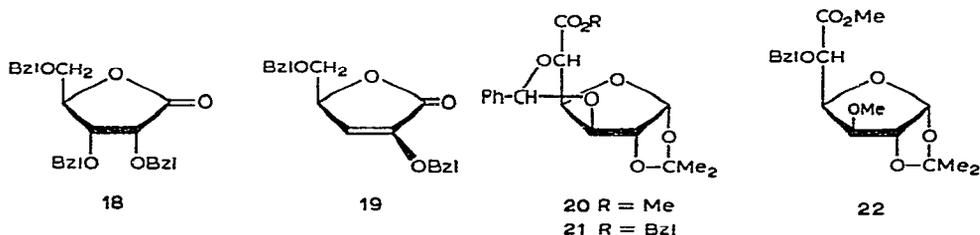
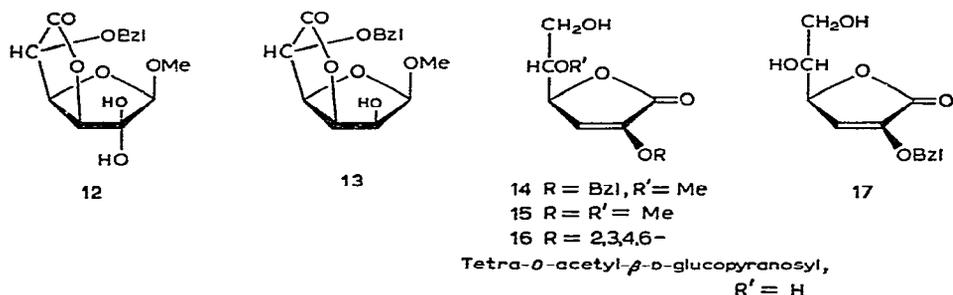
10 R = R' = Me



11

An allen untersuchten Substraten konnte die erwartete Reaktion beobachtet werden. Aus den D-Glucuronsäurederivaten 3–11 wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten und in schwankenden Ausbeuten die 3-Desoxy-*L*-threo-hex-2-enono-1,4-lactone 2, 14–16 isoliert. Bemerkenswert ist die gute Ausbeute beim Umsatz des Disaccharids 4 zu 3-Desoxy-2-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-*L*-threo-hex-2-enono-1,4-lacton (16) unter Erhalt aller Acetylgruppen. In 5-*O*-Benzyl-D-glucopyranurono-6,3-lacton (11) selbst konkurriert die Reduktion der Aldehydgruppe mit

der Eliminierung; das gebildete 2-*O*-Benzyl-*L*-gulono-1,4-lacton eliminiert offenbar nicht mehr. Aus Methyl-5-*O*-benzyl- β -*D*-mannofuranosidurono-6,3-lacton (**13**) wurde 2-*O*-Benzyl-3-desoxy-*D*-erythro-hex-2-enono-1,4-lacton (**17**), das C-5-Epimere von **2**, erhalten. Die Ulose **12** reagiert ebenfalls zu **17**, wobei durch stereospezifische Reduktion intermediär **13** gebildet worden sein muß.



Die Perjodatspaltung von **17** ergibt 4-*O*-Benzyl-3-desoxy-*aldehydo-L-glycero*-pent-3-enurono-5,2-lacton, dessen Natriumborhydrid-Reduktionsprodukt bzw. Semicarbazon mit den auf gleichem Wege aus **2** erhaltenen Verbindungen⁵ identisch ist.

Aus dem von den vorstehenden Substraten strukturell abweichenden 2,3,5-Tri-*O*-benzyl-*D*-ribo-1,4-lacton (**18**) entstand 2,5-Di-*O*-benzyl-*D-glycero*-pent-2-enono-1,4-lacton (**19**) in nur mäßiger Ausbeute; bessere Ergebnisse konnten durch Verwendung von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en erhalten werden.

Versuche zur Eliminierung an Methyl- (**20**) bzw. Benzyl-3,5-*O*-benzyliden-1,2-*O*-isopropyliden- α -*D*-glucofuranuronat (**21**) und Methyl-5-*O*-benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-3-*O*-methyl- α -*D*-glucofuranuronat (**22**) waren nicht erfolgreich. Diese Verbindungen wurden mit Natriumborhydrid in aprotisch-dipolaren Lösungsmitteln fast ausschließlich zu den entsprechenden 1,2-*O*-Isopropyliden- α -*D*-glucofuranosen reduziert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden auf Kieselgel G (Merck) durchgeführt; die n.m.r.-Analyse erfolgte

mit einem JEOL-C60H-Gerät, die Bestimmung der spezifischen Drehwerte mit einem Perkin-Elmer-141-Digital-Polarimeter. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

5-O-Benzyl-1,2-O-cyclohexyliden- α -D-glucofuranurono-6,3-lacton (3). — 1,2-O-Cyclohexyliden- α -D-glucofuranurono-6,3-lacton⁶ (25,6 g; 0,1 Mol), Benzylbromid (62 g; 0,36 Mol) und Silberoxid (58 g) in abs. Benzol (400 ml) wurden 6 h lang bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Filtration, Entfernung des Lösungsmittels, Eingießen des Rückstandes in Petroläther (500 ml) und Umkristallisation aus Cyclohexan wurde **3** (23,9 g; 69%) erhalten, Schmp. 94–95°; $[\alpha]_D^{20} +48,5^\circ$ (*c* 2, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 1,4–1,8 [10 H, (CH₂)₅], 4,24 (d, 1 H, H-2, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, $J_{2,3} < 0,5$ Hz), 4,6–4,8 (3 H, H-3, H-4, H-5), 4,85 (s, 2 H, CH₂ von CH₂Ph), 5,97 (d, 1 H, H-1), 7,25–7,45 (5 H, Ph von CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₁₉H₂₂O₆ (346,39): C, 65,87; H, 6,40. Gef.: C, 65,66; H, 6,23.

5-O-Benzyl-D-glucofuranurono-6,3-lacton (11). — Durch sechsständiges Kochen von Verb.⁷ **1** mit 75%iger Essigsäure in Gegenwart von Amberlite CG 120 (H⁺) entstand **11** in einer Ausbeute von 70%, Schmp. 98–99,5° (1-Butanol); $[\alpha]_D^{20}$ (nach 15 min) $-3,0^\circ$ (*c* 2, Pyridin); aus den relativen Intensitäten der Resonanz des anomeren Protons im n.m.r.-Spektrum [Pyridin; δ 5,97 (d, $J_{1,2}$ 4 Hz; H-1- α), 6,12 (s, $J_{1,2} < 0,5$ Hz; H-1- β)] ergibt sich ein Anomerenverhältnis (α : β) von $\sim 1:3$.

Anal. Ber. für C₁₃H₁₄O₆ (266,25): C, 58,65; H, 5,31. Gef.: C, 58,72; H, 5,34.

Methyl-5-O-benzyl-2-O-methyl- α -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (6). — Eine Lösung von Verb. **11** (6,5 g; 24 mMol) in Aceton (15 ml) wurde in Gegenwart von Drierit (7 g) bei 0° innerhalb von 3 h portionsweise mit Methyljodid (20 ml) und Silberoxid (18 g) versetzt. Langsame Erhöhung der Temperatur auf 45°, Rühren über Nacht, Filtration und Einengen ergab **6** (5,1 g; 72%), Schmp. 117–118° (aus 2-Propanol); $[\alpha]_D^{20} +107,1^\circ$ (*c* 1, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 3,44 (s, 6 H, 2 OCH₃), 3,93 (qu, 1 H, H-2, $J_{1,2}$ 4,8 Hz, $J_{2,3}$ 1,2 Hz), 4,22 (d, 1 H, H-5, $J_{4,5} \sim 5$ Hz), 4,5–4,8 (2 H, H-3, H-4), 4,86 (s, 2 H, CH₂ von CH₂Ph), 5,13 (d, 1 H, H-1), 7,29 (s, 5 H, Ph von CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₁₅H₁₈O₆ (294,31): C, 61,22; H, 6,16. Gef.: C, 61,25; H, 6,21.

Methyl-5-O-benzyl-2-O-methyl- β -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton (9). — Methylierung von Verb.⁸ **8** (5,6 g; 20 mMol) mit Methyljodid (18 ml) und Silberoxid (13 g) in Aceton (20 ml) in Gegenwart von Drierit (6 g) ergab **9** als chromatographisch nicht ganz einheitlichen Sirup (5,2 g; 88%), $[\alpha]_D^{20} -7,5^\circ$ (*c* 1, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 3,35 (s, 3 H, OCH₃-1), 3,41 (s, 3 H, OCH₃-2), 3,91 (s, 1 H, H-2, $J_{1,2} = J_{2,3} < 0,5$ Hz), 4,13 (d, 1 H, H-5, $J_{4,5}$ 5,6 Hz), 4,8–5,0 (4 H, H-3, H-4, CH₂ von CH₂Ph), 5,03 (s, 1 H, H-1), 7,35–7,55 (5 H, Ph von CH₂Ph).

Methyl-2,5-di-O-methyl- α -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton⁹ (7). — Der Umsatz von D-Glucofuranurono-6,3-lacton mit Methyljodid und Silberoxid in Gegenwart von Drierit in Aceton führte in 72% Ausbeute (Lit.⁹: 50%) zu Verb. **7**, n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 3,46 (s, 6 H, OCH₃-1, OCH₃-2), 3,68 (s, 3 H, OCH₃-5), 3,96 (d, 1 H, H-2, $J_{1,2}$ 4 Hz, $J_{2,3} < 0,5$ Hz), 4,20 (d, 1 H, H-5, $J_{4,5} \sim 5$ Hz), 4,75–5,0 (2 H, H-3, H-4), 5,17 (d, 1 H, H-1).

Methyl-2,5-di-O-methyl- β -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton⁹ (10). — Methyl-

β -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton¹⁰ ergab, nach der bei Verb. 6 beschriebenen Methode, **10** in einer Ausbeute von 87 %, Schmp. 129° (Lit.⁹: 129–130°); $[\alpha]_D^{20} -23,1^\circ$ (*c* 1, Chloroform) {Lit.⁹: $[\alpha]_D^{24} -23^\circ$ (*c* 0,9, Chloroform)}; n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 3,31 (s, 3 H, OCH₃-1), 3,42 (s, 3 H, OCH₃-2), 3,62 (s, 3 H, OCH₃-5), 3,90 (s, 1 H, H-2, $J_{1,2} = J_{2,3} < 0,5$ Hz), 4,08 (d, 1 H, H-5, $J_{4,5}$ 6 Hz), 4,85 (d, 1 H, H-3, $J_{3,4}$ 4,8 Hz), 4,94 (qu, 1 H, H-4), 5,00 (s, 1 H, H-1).

2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribo-1,4-lacton (18). — 2,3,5-Tri-O-benzyl-D-ribose¹¹ (12,7 g; 0,03 Mol) ergab mit Dimethylsulfoxid (45 ml) und Acetanhydrid (30 ml) nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur, Eingießen in Eiswasser (250 ml) und Umkristallisation aus Diisopropyläther **18** (12,5 g; 67%), Schmp. 54–55°; $[\alpha]_D^{20} +74,8^\circ$ (*c* 3, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 3,54 (qu, 1 H, H-5a, $J_{4,5a}$ 2,6 Hz, $J_{5a,5b}$ 11 Hz), 3,68 (qu, 1 H, H-5b, $J_{4,5b}$ 2,6 Hz), 4,11 (qu, 1 H, H-3, $J_{2,3}$ 5,6 Hz, $J_{3,4} \sim 2$ Hz), 4,35–4,55 (m, 4 H, H-2, H-4, CH₂ von CH₂Ph-5), 4,52 und 4,65 (AB, CH₂ von CH₂Ph-3, $J_{a,b} \sim 11$ Hz), 4,71 und 4,89 (AB, CH₂ von CH₂Ph-2, $J_{a,b} \sim 12$ Hz), 7,27 (s, 15 H, 3 Ph von CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₂₆H₂₆O₅ (418,47): C, 74,62; H, 6,26. Gef.: C, 74,62; H, 6,10.

Benzyl-3,5-O-benzyliden-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranuronat (21). — 3,5-O-Benzyliden-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranuronsäure¹² (0,96 g; 3 mMol) wurde mit Benzylalkohol (0,32 g; 3 mMol) und Dicyclohexylcarbodiimid (0,62 g; 3 mMol) in abs. Tetrahydrofuran (6 ml) 2,5 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Filtration vom ausgeschiedenen *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff, Abdampfen des Lösungsmittels und Eingießen in Petroläther (50 ml) erhielt man **21** (0,63 g; 51%), Schmp. 138–139° (aus Cyclohexan); $[\alpha]_D^{20} +16,8^\circ$ (*c* 2, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 1,35 und 1,56 (je 3 H, CMe₂), 4,35–4,5 (m, 2 H, H-4, H-5), 4,63 (d, 1 H, H-2, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, $J_{2,3} < 1$ Hz), 4,93 (s, 1 H, H-3, $J_{3,4} < 1$ Hz), 5,23 (s, 2 H, CH₂ von CH₂Ph), 5,77 (s, 1 H, CH von CHPh), 6,03 (d, 1 H, H-1), 7,4 (10 H, Ph von CHPh und CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₂₃H₂₄O₇ (412,44): C, 66,98; H, 5,87. Gef.: C, 66,92; H, 5,85.

Methyl-5-O-benzyl-1,2-O-isopropyliden-3-O-methyl- α -D-glucofuranuronat (22). — Eine Lösung von **1** (9 g; 0,03 Mol) in Dimethylformamid (240 ml) wurde in Gegenwart von Bariumoxyd (36 g) und Bariumhydroxyd-Octahydrat (21 g) mit Dimethylsulfat (75 ml; 0,45 Mol) 16 h bei 0° gerührt. Nach Zusatz von konz. Ammoniak (10 ml) wurde dreimal mit Dichlormethan (100 ml) ausgeschüttelt, nach Entfernung des Lösungsmittels in Äther aufgenommen, über Aktivkohle filtriert und eingedampft. Nach Umkristallisation aus Diisopropyläther resultierte **22** (9,3 g; 88%), Schmp. 86–87°; $[\alpha]_D^{20} -60,1^\circ$ (*c* 3, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 1,30 und 1,48 (je 3 H, CMe₂), 3,30 (s, 3 H, OCH₃-3), 3,72 (s, 3 H, CO₂CH₃), 3,80 (d, 1 H, H-3, $J_{2,3} < 0,5$ Hz, $J_{3,4}$ 2,8 Hz), 4,21 (d, 1 H, H-5, $J_{4,5}$ 8,5 Hz), 4,28 (qu, 1 H, H-4), 4,49 (d, 1 H, H-2), 4,42 und 4,57 (AB, CH₂ von CH₂Ph, $J_{a,b}$ 12 Hz), 5,82 (d, 1 H, H-1, $J_{1,2}$ 3,8 Hz), 7,26 (s, 5 H, Ph von CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₁₈H₂₄O₇ (352,39): C, 61,34; H, 6,87. Gef.: C, 61,42; H, 6,97.

3-Desoxy-hex-2-enono-1,4-lactone. Allgemeine Vorschrift. — Eine 10%ige Lösung des entsprechenden D-Hexofuran(osid)urono-6,3-lactons im aprotisch-

dipolaren Lösungsmittel wird in Gegenwart äquimolarer Mengen Natriumborhydrid bei der angegebenen Temperatur solange gerührt bis das Ausgangsmaterial dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden kann. Die Aufarbeitung erfolgt durch Eingießen in einprozentige Essigsäure, Filtration oder/und Extraktion mit Essigsäureäthylester.

Die Bedingungen der Optimierungsversuche sind in Tabelle I angegeben; die folgenden Reaktionen wurden ausnahmslos in Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 45° durchgeführt:

2-O-Benzyl-3-desoxy-L-threo-hex-2-enono-1,4-lacton (2). — Aus *5-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranurono-6,3-lacton*⁷ (1) (1,5 h, 81%), aus *5-O-Benzyl-1,2-O-cyclohexyliden- α -D-glucofuranurono-6,3-lacton* (3) (0,5 h, 80%), aus *5-O-Benzyl-D-glucofuranurono-6,3-lacton* (11) (3 h, 15%), aus *Methyl-5-O-benzyl- α -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton* (5) (10 h, 67%) und aus *Methyl-5-O-benzyl- β -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton* (8) (18 h, 69%); alle physikalischen Daten von 2 stimmen mit den bereits angegebenen⁵ überein.

2-O-Benzyl-3-desoxy-5-O-methyl-L-threo-hex-2-enono-1,4-lacton (14). — Aus *Methyl-5-O-benzyl-2-O-methyl- α -D-* (6) und *- β -D-glucofuranosidurono-6,3-lacton* (9) wurde in 2,5 bzw. 4,5 h 14 (jeweils 57%) erhalten, Schmp. 79–80°; $[\alpha]_D^{20} + 5,0^\circ$ (*c* 3, Methanol); n.m.r.-Daten (Aceton-*d*₆): δ 3,30 (s, 3 H, OCH₃), 3,41 (qu, 1 H, H-5, $J_{4,5} \sim 2$ Hz, $J_{5,6}$ 5,8 Hz), 3,64 (d, 2 H, H-6, H-6'), 3,7–4,2 (1 H, OH-6), 5,0–5,1 (m, 3 H, H-4, CH₂ von CH₂Ph), 6,46 (d, 1 H, H-3, $J_{3,4} \sim 2$ Hz), 7,33 (5 H, Ph von CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₁₄H₁₆O₅ (264,28); C, 63,63; H, 6,10. Gef.: C, 63,77; H, 6,08.

3-Desoxy-2,5-di-O-methyl-L-threo-hex-2-enono-1,4-lacton (15). — Aus 7 (2 h, 25%) und 10 (6 h, 45%) wurde 15 als Öl erhalten, $[\alpha]_D^{20} - 2,7^\circ$ (*c* 3, Methanol); n.m.r.-Daten (Aceton-*d*₆): δ 3,33 (s, 3 H, OCH₃-5), 3,44 (qu, 1 H, H-5, $J_{5,6} \sim 4$ Hz), 3,5–3,9 (m, 6 H, OCH₃-2, 2 H-6, OH-6), 5,07 (qu, 1 H, H-4, $J_{3,4}$ 2,3 Hz), 6,40 (d, 1 H, H-3).

3-Desoxy-2-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucofuranosyl)-L-threo-hex-2-enono-1,4-lacton (16). — Nach der allgemeinen Vorschrift wurde 16 aus *1,2-O-Isopropyliden-5-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucofuranosyl)- α -D-glucofuranurono-6,3-lacton*¹³ (4) erhalten (3 h, 62%), Schmp. 205–206° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} - 20,8^\circ$ (*c* 1, Pyridin); n.m.r.-Daten (Dimethylsulfoxid-*d*₆/D₂O): δ 2,0 (12 H, 4 OAc), 3,3–3,7 (m, 2 H, 2 H-6), 4,0–4,4 (m, 2 H, 2 H-6'), 4,8–5,2 (m, 7 H, H-1', H-2', H-3', H-4', H-5', H-4, H-5), 6,77 (d, 1 H, H-3, $J_{3,4} \sim 2$ Hz).

Anal. Ber. für C₂₀H₂₆O₁₄ (490,43); C, 48,98; H, 5,35. Gef.: C, 48,67; H, 5,38,

2-O-Benzyl-3-desoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,4-lacton (17). — *Methyl-5-O-benzyl- β -D-mannofuranosidurono-6,3-lacton*¹ (13) (16 h, 56%) sowie *Methyl-5-O-benzyl- β -D-arabino-2-hexulofuranosidurono-6,3-lacton*¹⁴ (12) (8 h, 51%) ergaben 17, Schmp. 125–126°; $[\alpha]_D^{20} - 19,1^\circ$ (*c* 1, Methanol); n.m.r.-Daten der an O-5 und O-6 acetylierten 17 (Chloroform-*d*): δ 2,03 und 2,08 (je 3 H, 2 OAc), 3,9–4,6 (dublettsches AB, 2 H, 2 H-6), 5,0–5,2 (m, 4 H, H-4, H-5, CH₂ von CH₂Ph), 6,11 (d, 1 H, H-3, $J_{3,4}$ 1,8 Hz), 7,35 (s, 5 H, Ph von CH₂Ph). Das Semicarbazon bzw.

Borhydridreduktionsprodukt des Perjodatspaltproduktes von 17 (4-O-Benzyl-3-desoxy-aldehydo-L-glycero-pent-3-enurono-5,2-lacton) wurde wie beschrieben⁵ dargestellt. Die Daten sind mit denjenigen der aus 2 erhaltenen Produkte identisch.

2,5-Di-O-benzyl-D-glycero-pent-2-enono-1,4-lacton (19). — Eine Lösung von 18 (1,25 g; 3 mMol) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (5 ml) wurde mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0,45 g; 3 mMol) bei 45° 15 min stehen gelassen. Nach Eingießen in einprozentige Salzsäure (20 ml), Ausschütteln mit Essigsäureäthylester, Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, Trocknung und Abdampfen des Lösungsmittels resultierte 19 als Öl (0,85 g; 91%). Nach Reinigung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Cyclohexan–Benzol–Essigsäureäthylester 3:1:1) und Umkristallisation aus Diisopropyläther wurden 0,48 g (52%) kristallin erhalten, Schmp. 91,5–92,5°; $[\alpha]_D^{20} -1,7^\circ$ (*c* 2, Chloroform); n.m.r.-Daten (Chloroform-*d*): δ 3,56 (d, 2 H, 2 H-5, $J_{4,5} \sim 5$ Hz), 4,47 (s, 2 H, CH₂ von CH₂Ph-5), 4,9–5,05 (m, 3 H, H-4, CH₂ von CH₂Ph-2), 6,03 (d, 1 H, H-3, $J_{3,4} \sim 2$ Hz), 7,25 (10 H, 2 Ph von CH₂Ph).

Anal. Ber. für C₁₉H₁₈O₄ (310,33): C, 73, 54; H, 5,85. Gef.: C, 73,43; H, 5,72.

DANK

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Wien für die großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen der Forschungsförderungsprogramme Nr. 685, 990 und 1702. Herrn Dipl.-Ing. H. Hönig danken wir für die Aufnahme und Unterstützung bei der Interpretation der n.m.r.-Spektren.

LITERATUR

- 1 K. DAX, I. MACHER UND H. WEIDMANN, *J. Carbohyd. Nucleosides Nucleotides*, im Druck.
- 2 R. O. HUTCHINS, D. HOKE, J. KEOGH UND D. KOHARSKI, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3495–3498.
- 3 H. M. BELL, C. W. VANDERSLICE UND A. SPEHAR, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3923–3926.
- 4 H. WEIDMANN, N. WOLF UND W. TIMPE, *Carbohyd. Res.*, 24 (1972) 184–187.
- 5 H. WEIDMANN, W. TIMPE UND N. WOLF, *Carbohyd. Res.*, 25 (1972) 67–70.
- 6 H. PAULSEN UND D. STOYE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 908–919.
- 7 H. WEIDMANN, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 766–773.
- 8 H. WEIDMANN, D. WEWERKA UND N. WOLF, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 509–521.
- 9 R. E. REEVES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1616–1617.
- 10 L. N. OWEN, S. FEAT UND W. J. G. JONES, *J. Chem. Soc.*, (1941) 339–344.
- 11 R. BARKER UND H. G. FLETCHER, JR., *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4605–4609.
- 12 L. ZERVAS UND D. SESSLER, *Chem. Ber.*, 66 (1933) 1326–1329.
- 13 M. APPENROTH, Dissertation, Technische Hochschule in Graz, 1971.
- 14 K. DAX UND H. WEIDMANN, *Carbohyd. Res.*, 25 (1972) 363–370.