

SELEKTIVE MONOTOSYLIERUNG VON
1,6-ANHYDRO- β -D-GLUCOFURANOSE UND DARSTELLUNG DER
1,6:3,5-DIANHYDRO- α -L-IDOFURANOSE, DES ERSTEN
VERTRETERS EINER NEUEN KLASSE VON DIANHYDROHEXOSEN*†

PETER KÖLL† UND JÜRGEN SCHULZ‡

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstr. 67–99,
D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 25. Januar 1978; angenommen in revidierter Form am 1. Mai 1978)

ABSTRACT

Monotosylation of 1,6-anhydro- β -D-glucofuranose is a highly selective process, which yields the 5-*O*-tosyl derivative **2** preferentially (77%). By-products of the reaction are the 2-*O*-monotosyl derivative (6%) and the 2,5- and 3,5-di-*O*-tosyl derivatives (both 5%). The substitution pattern of all compounds was derived from n.m.r. spectra, especially from those of the acetylated compounds. Attempts to use **2** in the synthesis of 1,6-anhydro- α -L-idofuranose by intermolecular nucleophilic substitution failed, but instead yielded 1,6:3,5-dianhydro- α -L-idofuranose. This first representative of a new class of dianhydrohexoses was characterized by n.m.r. and m.s. Acetylation gave the 2-monoacetate showing an n.m.r. spectrum in agreement with the proposed structure. This tricyclic structure is expected to be very rigid and is composed of four-, five-, six-, seven-, and eight-membered rings.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Monotosylierung der 1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose verläuft höchstselektiv, wobei das Hauptprodukt die 5-*O*-Tosylverbindung **2** darstellt (77%). Nebenprodukte der Reaktion sind das 2-*O*-Monotosylderivat (6%) und die 2,5- und 3,5-Di-*O*-tosylverbindungen (beide 5%). Das Substitutionsmuster aller Verbindungen wurde aus N.m.r.-Spektren, insbesondere denen der acetylierten Derivate, abgeleitet. Versuche die Verbindung **2** zur Darstellung der 1,6-Anhydro- α -L-idofuranose durch intermolekulare nucleophile Substitution zu nutzen schlugen fehl. Stattdessen wurde die 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-idofuranose (**12**) erhalten, die den ersten Vertreter einer neuen Klasse von Dianhydrohexosen darstellt. Die Struktur

*Herrn Professor Dr. K. Heyns zum 70. Geburtstag gewidmet.

†1,6-Anhydrofuranosen, VII. VI. Mitteil., siehe Zit. 1. Eine vorläufige Mitteilung über diese Arbeit ist bereits erschienen².

‡Korrespondenzautor.

§Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg.

von **12** wurde sowohl durch N.m.r.- als auch Massenspektren abgesichert. Das N.m.r.-Spektrum des 2-Monoacetates, das durch Acetylierung aus **12** gewonnen werden kann, bestätigt ebenfalls die vorgeschlagene Struktur. Diese aus vier-, fünf-, sechs-, sieben- und acht-gliedrigen Ringen aufgebaute tricyclische Struktur sollte relativ starr sein.

EINLEITUNG

In der Reihe der 1,6-Anhydro- β -D-hexopyranosen wurden bereits eine ganze Anzahl von Untersuchungen zur selektiven Acylierung der einzelnen Vertreter dieser Verbindungsklasse durchgeführt. So liefert z.B. die selektive Ditosylierung der 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose in über 80% Ausbeute den 2,4-Diester^{3,4}, ein wichtiges Zwischenprodukt für viele weitere Synthesen.

Entsprechende Arbeiten bei den isomeren 1,6-Anhydrohexofuranosen wurden bisher nicht bekannt. Wir haben daher das entsprechende Derivat **1** mit *gluco*-Konfiguration, das durch Vakuumpyrolyse von D-Glucose gewonnen werden kann⁵, mit molaren Mengen *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin umgesetzt. Ziel dieser Untersuchung sollte die Isolierung geeignet substituierter Derivate zur Darstellung des *ido*-Isomeren sein, das bisher nicht beschrieben wurde⁶.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose⁵ (**1**) wurde bei Raumtemperatur und Reaktionszeiten von ~3 Tagen mit 1,1 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin umgesetzt. Dünnsschichtchromatographisch konnten 4 Substanzen erkannt werden, von denen eine eindeutig überwog. Diese Komponente **2** konnte weitgehend durch Kristallisation in 74,3% Ausbeute gewonnen werden. Die Mutterlaugen wurden säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt, wobei weitere 2,6% der Hauptkomponente **2** anfielen, sowie 6,2% eines sirupösen *p*-Toluolsulfonates **3** sowie zwei weitere kristalline Verbindungen in Ausbeuten von 5,4% (**4**) und 5,1% (**5**). Die Elementaranalysen zeigten, daß sowohl die Hauptkomponente **2** als auch die sirupöse Komponente **3** Mono-*p*-toluolsulfonate darstellten, während die beiden anderen kristallinen Verbindungen **4** und **5** Di-*p*-toluolsulfonate waren. Acetylierung der Mono-*O*-tosyl-derivate **2** und **3** führte zu deren Diacetaten **7** und **8**, während die Di-*O*-tosyl-derivate **4** und **5** die Monoacetate **9** bzw. **10** lieferten. Die chemischen Verschiebungen in den N.m.r.-Spektren dieser Verbindungen wurden untereinander und mit denjenigen des Tri-*O*-tosyl-derivates **6** und des Triacetates **11** verglichen (siehe Tabelle I). Hierbei zeigte sich, daß die Hauptkomponente **2** der Tosylierung das 5-*O*-Tosyl-derivat sein mußte (H-2 und H-3 finden sich in **7** bei relativ niedrigem Feld), während das zweite Mono-*O*-tosyl-derivat **3** die Tosylgruppe in O-2 tragen sollte. Hier sind zwar die beobachteten Verschiebungen der Signale für die Protonen H-2, H-3 und H-5 in der Verbindung **8** nicht so eindeutig, da aber zumindest an der Acetylierung einer Hydroxylgruppe in C-3 kein Zweifel bestehen kann, ergibt sich zusammen mit dem ein-

deutigen Substitutionsmuster von **2** bzw. **7** die vorgeschlagene Struktur für **3** bzw. **8**. Die Stellung der Tosylgruppen in den ebenfalls in geringer Menge als Nebenprodukten entstehenden Di-*O*-tosylderivaten **4** und **5** läßt sich im Vergleich mit den Mono-acetaten **9** und **10** mit einiger Sicherheit festlegen. Beim Übergang von **4** nach **9** wird als deutlichste Veränderung eine Verschiebung von H-3 um 0,55 p.p.m. beobachtet, so daß in **4** die Tosylgruppen in O-2 und -5 sitzen sollten. Demgegenüber findet sich zwischen **5** und **10** eine besonders deutliche Differenz in den Signalen für H-2 ($\Delta \nu$ 0,65 p.p.m.), so daß **5** das 3,5-Di-*O*-tosylderivat sein sollte.

Die in den vermessenen Verbindungen mit *gluco*-Konfiguration festgestellten Kopplungskonstanten entsprechen bisherigen Erfahrungen⁶ und stimmen weitgehend überein. Sie sind daher im experimentellen Teil nur einmal bei der Verbindung **7** angegeben.

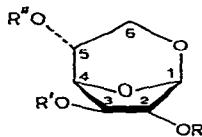
Die vorgenannten Ergebnisse zeigen eindeutig, daß OH-5 in **1** der weitaus bevorzugte Ort für die untersuchte Acylierungsreaktion ist. Die Produkte **3** und **4** belegen darüberhinaus, daß OH-2 sodann in der Reaktivität folgt. Einfache Betrachtungen von Molekilmustern würden stattdessen eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit für beide Orte erwarten lassen. Da aber nicht nur sterische Voraussetzungen, sondern auch elektronische Effekte und insbesondere auch H-Brückenzusammensetzungsmuster für den Reaktionsverlauf entscheidend sind⁴, wird die beobachtete hohe Selektivität verständlich. Die Hydroxylgruppe in 5-Stellung befindet sich in einer Lage, die die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke sowohl zu den Ringatomen O-1 als auch O-4 zuläßt; OH-2 (und ebenso OH-3) besitzt hingegen nicht diese Möglichkeit zur Ausbildung einer entsprechenden intermolekularen Wasserstoffbrücke.

Etwas überraschend ist das Auftreten des 3,5-Di-*O*-tosylderivates **5**, das aufgrund seines Schmelzpunktes daher zunächst auch für das Tri-*O*-tosylderivat⁵ **6** gehalten wurde². Trotz der erheblichen sterischen Behinderung der OH-3 reagiert **2** bei der Zweitsubstitution in dieser Position mit vergleichbarer Geschwindigkeit, was ein weiterer Hinweis auf die besondere Reaktivität von OH-5 in Vergleich mit OH-2 ist.

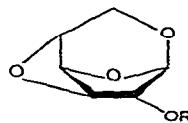
Durch Inversion der Konfiguration von **1** an C-5 entsteht die 1,6-Anhydro- α -L-idofuranose, die als einziges der acht Isomeren (D- oder L-) in der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen unseres Wissens bisher nicht beschrieben wurde⁶. Frühere Versuche im Arbeitskreis von K. Heyns die Verbindung **1** durch katalytische Oxidation der axialen OH-5 und nachfolgende stereoselektive Reduktion in das *ido*-Derivat zu überführen, waren erfolglos geblieben. Überraschend hatte sich gezeigt, daß bevorzugt äquatoriale OH-5 dieses Systems oxidiert werden, axiale im Gegensatz zu den allgemeinen Erfahrungen jedoch inert bleiben⁶. Mit der Isolierung des 5-*O*-Tosylderivates **2** in präparativ einfacher Weise war nun die Möglichkeit gegeben, Versuche zur Umkehrung der Konfiguration von C-5 mittels nucleophiler Substitutionsreaktionen durchzuführen. Allerdings schienen diese Versuche von vornherein nicht besonders aussichtsreich, da im allgemeinen die Ergebnisse der katalytischen Oxidation denen der nucleophilen Substitutionsreaktionen entsprechen

was verständlich wird, wenn man die katalytische Oxidation als Substitutionsreaktion versteht, bei der ein Hydrid- durch ein Hydroxidion ersetzt wird⁷.

Umso erstaunlicher war es, daß bei der Umsetzung von **2** sowohl mit Kaliumacetat als auch mit Natriumbenzoat in siedendem *N,N*-Dimethylformamid in verhältnismäßig kurzer Zeit (2-3 h) jeweils ein einheitliches Produkt gebildet wurde. Nach Isolierung stellte sich bei der N.m.r.-spektroskopischen Untersuchung heraus, daß diese Produkte weder Acetyl- noch Benzoylgruppen, aber auch keine Tosylgruppe mehr enthielten und zudem identisch waren.



- 1 R = R' = R'' = H
- 2 R = R' = H, R'' = Tos
- 3 R = Tos, R' = R'' = H
- 4 R = R'' = Tos, R' = H
- 5 R = H, R' = R'' = Tos
- 6 R = R' = R'' = Tos
- 7 R = R' = Ac, R'' = Tos
- 8 R = Tos, R' = R'' = Ac
- 9 R = R'' = Tos, R' = Ac
- 10 R = Ac, R' = R'' = Tos
- 11 R = R' = R'' = Ac



- 12 R = H
- 13 R = Ac

Diese Befunde legten die Annahme nahe, daß aus **2** ein intramolekulares Substitutionsprodukt gebildet worden war. Die Betrachtung des Molekülmodells von **2** zeigt, daß sich OH-3 in äußerst günstiger Lage für eine derartige Substitution befindet, so daß als Produkt die 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-idofuranose (**12**) gebildet werden sollte. Weiterhin zeigte sich, daß durch Nachacetylierung nur ein Monoacetat **13** entsteht. Außerdem konnte **12** aus **2** auch durch einfaches Erhitzen in *N,N*-Dimethylformamid in Abwesenheit eines Nucleophils, wenn auch mit deutlich verminderter Geschwindigkeit, dargestellt werden. Sowohl **12** als auch **13** wurden nach entsprechender Reinigung als kristalline Substanzen erhalten. Die N.m.r.-Spektren beider Verbindungen stehen in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur. Es muß allerdings angenommen werden, daß sowohl der Furanosering als auch der 1,6-Anhydroring (1,3-Dioxanring) durch die Etherbrücke zwischen C-3 und C-5 nicht unerheblich deformiert werden. Zwar entspricht $J_{1,2}$ mit 0 Hz den Erwartungen⁶, ungewöhnlich ist aber bereits die Fernkopplung $J_{1,3}$ mit 1,5 Hz. Weiterhin ist $J_{2,3}$ mit 0 Hz im Vergleich zu den Werten bei den entsprechenden 1,6-Anhydrofuranosen deutlich vermindert, was auch für die Kopplung $J_{3,4}$ gilt.

TABELLE I

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN^a AUS DEN N.M.R.-SPEKTREN DER SUBSTITUIERTEN DERivate 4-11 DER
1,6-ANHYDRO- β -D-GLUCOFURANOSE (1)

Verbindung	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6 _{endo}	H-6 _{exo}
11 ^b	5,20	5,42	5,31	4,69	4,75	4,34	3,98
7 ^b	5,13	5,32	5,22	4,61	4,48	4,22	4,01
8 ^b	5,20	5,19	5,28	4,68	4,58	4,19	3,94
4 ^c	5,06	4,79	4,65	4,49	4,62	4,13	3,87
9 ^b	5,14	5,08	5,20	4,57	4,40		4,06
5 ^b	5,11	4,60	4,62	4,48	4,49	4,11	3,87
10 ^c	5,04	5,25	4,86	4,55	4,55	4,14	3,94
6 ^d	5,05	5,02	4,87	4,53	4,50	4,06	3,93

^a δ -Werte, Lösung in Chloroform-*d*. ^b90 MHz. ^c200 MHz. ^d270 MHz.

Diese Ergebnisse legen nahe, für den Furanosering eine Konformation anzunehmen, die von der für die 1,6-Anhydrohexofuranosen⁸ und vergleichbare Systeme^{9,10} röntgenographisch sonst gefundenen Envelope-Konformation $E_0(D)$ abweicht. Dreiding-Modelle legen eine 1T_0 -Konformation nahe, die auch den N.m.r.-Ergebnissen gerecht wird. Noch deutlicher ist die Deformation des 1,3-Dioxanringes. Während für die 1,6-Anhydro- α -L-idofuranose für $J_{4,5} \sim 3,5-4,0$ Hz und für $J_{5,6} \sim 6$ bzw. 11 Hz zu erwarten wären⁶, betragen die gefundenen Werte 6,0 Hz und $\sim 1,0$ und 2,0 Hz. Diese Werte, aber auch das Dreiding-Modell, legen für den 1,3-Dioxanring eine Konformation nahe, die zwischen dem Boot $B_{a2,a5}$ und dem Halbboot HB_{a2} liegt.

Verbindung 12 besitzt eine genügende Flüchtigkeit, um die Aufnahme eines E.i.-Massenspektrums zu ermöglichen. Tabelle II gibt die Intensitäten derjenigen Ionen wieder, die über 1 % bezogen auf den Peak der Masse 57 betragen. Zusätzlich enthält die Tabelle die durch Hochauflösung herausgefundene Elementzusammensetzung der Fragmentionen. Das beobachtete Fragmentierungsverhalten ähnelt in gewisser Weise demjenigen der 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose, über das von Heyns und Scharmann berichtet worden ist¹¹. Allerdings gibt es auch charakteristische Abweichungen. So wird das Spektrum von 12 insbesondere durch die Ionen ungeradzahliger Masse bestimmt, während im zitierten Spektrum die entsprechenden Radikalkationen gerader Masse dominieren. In beiden Verbindungen wird jedoch jeweils nur ein sehr schwaches M^\pm -Signal gefunden und auch die Eliminierung von H_2O bzw. $HO\cdot$ zu den Massen 128 und 127 ist unbedeutend. Wesentlich scheint die primäre Eliminierung von CO und CH_2O zu sein, die zu den Ionen mit m/e 116, 115 (aus 143^+) und 114 führt. Weitere Eliminierung der gleichen Neutralteilchen führt zu den sehr stark im Spektrum vertretenen Ionen um m/e 85 und schließlich 57.

Eine weitergehende Interpretation soll an dieser Stelle nicht erfolgen, da Metastabilen-Messungen und Deuterierungsexperimente noch ausstehen.

Um die intramolekulare Substitution zu vermeiden, wurde in weiteren Versuchen das Diacetat **7** unter den vorgenannten Bedingungen eingesetzt. Aber auch hier wurde unter Entacylierung nur **12** gebildet. Auch das Kochen von **7** mit Kalium-acetat in siedendem Acetonitril in Gegenwart von 18-Krone-6 (Zit. 12) brachte nicht das gewünschte Ergebnis, sondern führte zum Acetat **13** als einzigm Produkt, das isoliert werden konnte. Der Oxetan-Ring in **12** und **13** kann nicht als ungewöhnlich gelten. Es sind bereits eine ganze Reihe von Zuckern synthetisiert worden, die dieses Strukturelement enthalten¹³. Der Oxetan-Ring von **12** bzw. **13** ist relativ hydrolysen-beständig. So zeigte **13** bei mehrtagiger Behandlung mit 1% Schwefelsäure in 1,4-Dioxan-Wasser (1:1, v/v) bei Raumtemperatur außer Abspaltung der Acetylgruppe keine weitergehende Veränderung.

Mit **12** wurde der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Dianhydroaldehyden isoliert. Diese Klasse von Verbindungen tritt neben die acht be-

TABELLE II

INTENSITÄTEN DER FRAGMENTIONEN IM MASSENSPEKTRUM DER VERBINDUNG **12**^a, SOWIE
BRUTTOZUSAMMENSETZUNG DER IONEN

m/e	Elementliste			Intens. (%)	m/e	Elementliste			Intens. (%)
	C	H	O			C	H	O	
40	3	4		4,7	70	3	2	2	3,9
41	3	5		30,6	70	4	6	1	9,3
42	2	2	1	12,0	71	3	3	2	28,3
42	3	6	0	2,8	72	3	4	2	11,0
43	2	3	1	38,2	73	3	5	2	34,7
44	2	4	1	14,1	84	4	4	2	6,5
45	2	5	1	8,6	85	4	5	2	78,6
47	1	3	2	2,5	86	4	6	2	27,0
53	4	5		1,1	87	4	7	2	3,1
54	3	2	1	5,3	89	3	5	3	8,7
55	3	3	1	38,9	97	5	5	2	5,4
56	3	4	1	11,6	98	5	6	2	6,8
57	3	5	1	100,0	99	5	7	2	3,8
58	2	2	2	1,4	101	4	5	3	3,6
58	3	6	1	3,0	114	5	6	3	1,8
59	2	3	2	3,0	115	5	7	3	19,4
59	3	7	1	1,4	116	5	8	3	1,0
60	2	4	2	16,7	(127	6	7	3	0,25)
61	2	5	2	13,4	(143	6	7	4	0,24)
68	4	4	1	4,4	(144	6	8	4	0,35)
69	4	5	1	15,9					

^aBezogen auf m/e 57, 100%.

kannten Epoxide der 1,6-Anhydropyranosen¹⁴ und die 1,4:3,6-Dianhydrohexopyranosen mit *gluco-* und *manno*-Konfiguration¹⁵. Das Grundsystem ist das des 2,5,7-Trioxatricyclo[4.2.1.0^{3,6}]nonans.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel verfolgt (Laufmittel: Ether). Präparative Säulenchromatographie ebenfalls an Kieselgel (Merck 60) mit Elutionsmittel Ether. Kristallisation aller Substanzen erfolgte, soweit nicht anders angegeben, aus Ether. Die Schmp. sind unkorrigiert. Optische Drehungen wurden in 10 cm Kuvetten auf einem Perkin-Elmer Polarimeter 241 MC bestimmt. N.m.r.-Spektren: Bruker WP-200, Bruker WH-270 und Perkin-Elmer R 32. Massenspektrum: Varian MAT 311 A und Daten- system SS 166.

1,6-Anhydro-5-O-tosyl-β-D-glucofuranose (2). — Das Anhydroderivat⁵ **1** (1,0 g) wurde in 30 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 1,3 g *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Nach 3 Tagen bei Raumtemp. wurden 5 ml Wasser hinzugefügt und die Lösung nach 1 h auf 300 ml Eiswasser gegossen. Das Dünnenschichtchromatogramm zeigte 4 Substanzen [R_F 0,25 (**2**), 0,3 (**3**), 0,8 (**4**) und 0,75 (**5**)]. Sodann wurde dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 0,05 M Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Einengen *in vacuo* lieferte einen Sirup, der aus Toluol-Ether zur Kristallisation gebracht wurde (Ausbeute 1,45 g), Schmp. 154°, $[\alpha]_D^{20} + 6,4^\circ$ (*c* 1, Aceton); Auf trennung der Mutterlaugen durch Säulenchromatographie lieferte weitere 0,05 g **2**, so daß eine Gesamtausbeute von 76,9 % erreicht wurde; N.m.r. (90 MHz in $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,87 und 7,53 (2 d, 4 H, Aromat.), 4,94 (s 1 H, H-1), 4,1–4,5 (m, 5 H, H-2–H-6_{endo}), 3,72 (d, 1 H, $J_{6,6}$ 13,5 Hz, H-6_{exo}), 2,48 (s, 3 H, Aromat. Methyl.).

Anal. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}$ (316,33): C, 49,36; H, 5,10. Gef.: C, 49,39; H, 4,99.

1,6-Anhydro-2-O-tosyl-β-D-glucofuranose (3). — Aus der Mutterlauge des vorstehenden Ansatzes wurden säulenchromatographisch 0,12 g der Verbindung **3** abgetrennt (6,2 %), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 41,0^\circ$ (*c* 1, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}$ (316,33): C, 49,36; H, 5,10. Gef.: C, 49,05; H, 5,26.

1,6-Anhydro-2,5-di-O-tosyl-β-D-glucofuranose (4). — Aus der Mutterlauge der Darstellung von **2** wurden säulenchromatographisch 0,156 g **4** isoliert (5,4 %), Schmp. 158–159°, $[\alpha]_D^{20} - 46,8^\circ$ (*c* 0,9, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}_2$ (470,51): C, 51,06; H, 4,71. Gef.: C, 51,07; H, 4,86.

1,6-Anhydro-3,5-di-O-tosyl-β-D-glucofuranose (5). — Säulenchromatographische Auf trennung der Mutterlauge der Darstellung von **2** lieferte 0,148 g **5** (5,1 %), Schmp. 127–128°, $[\alpha]_D^{20} - 4,2^\circ$ (*c* 0,6, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}_2$ (470,51): C, 51,06; H, 4,71. Gef.: C, 50,75; H, 4,73.

2,3-Di-O-acetyl-1,6-anhydro-5-O-tosyl-β-D-glucofuranose (7). — Das 5-O-Tosyl-derivat **2** wurde in 40 ml Pyridin gelöst und mit 15 ml Acetanhydrid versetzt. Nach

24 h wurde das Acylierungsgemisch *in vacuo* abgezogen und sechsmal mit Toluol *in vacuo* nachdestilliert. Nach Behandlung mit Aktivkohle wurde aus Ether kristallisiert (Ausbeute 0,95 g, 75,1 %), Schmp. 144–145°, $[\alpha]_D^{20} - 23,5^\circ$ (c 1, Chloroform); N.m.r. (90 MHz, CDCl_3): $J_{1,2}$ 0, $J_{1,3} < 0.5$, $J_{2,3}$ 2,2, $J_{3,4}$ 6,8, $J_{4,5}$ 1,8, $J_{4,6\text{ex}}$ 1,3, $J_{5,6\text{ex}}$ 2,8, $J_{5,6\text{ex}}$ 1,3 und $J_{6,6'} 13,6$ Hz.

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S}$ (400,40): C, 51,00; H, 5,04. Gef.: C, 50,91; H, 5,11.

3,5-Di-O-acetyl-1,6-anhydro-2-O-tosyl- β -D-glucofuranose (8). — Das 2-O-Tosylderivat 3 (0,1 g) wurde wie vorstehend beschrieben acetyliert (Ausbeute 0,11 g, 86,6 %), Schmp. 144–145°, $[\alpha]_D^{20} + 5,0^\circ$ (c 0,8, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{S}$ (400,40): C, 51,00; H, 5,04. Gef.: C, 50,99; H, 5,06.

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2,5-di-O-tosyl- β -D-glucofuranose (9). — Das 2,5-Ditosylderivat 4 (0,3 g) wurde wie bei 7 beschrieben acetyliert (Ausbeute 0,28 g, 85,7 %), Schmp. 136–137° (Ether–Petrolether), $[\alpha]_D^{20} - 1,2^\circ$ (c 0,6, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (512,55): C, 51,55; H, 4,72. Gef.: C, 51,16; H, 4,73.

2-O-Acetyl-1,6-anhydro-3,5-di-O-tosyl- β -D-glucofuranose (10). — Acylierung von 0,1 g 5 erfolgte wie bei 7 beschrieben (Ausbeute 0,095 g, 87,2 %), Schmp. 158°, $[\alpha]_D^{20} + 4,2^\circ$ (c 0,6, Chloroform).

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (512,55): C, 51,55; H, 4,72. Gef.: C, 51,02; H, 4,78.

1,6:3,5-Dianhydro- α -L-idofuranose (12). — Das 5-O-Tosylderivat 2 (1,0 g) wurde in 30 ml absolutiertem *N,N*-Dimethylformamid gelöst und bei einer Badtemperatur von 160° nach Zusatz von 0,25 g Kaliumacetat zum Sieden erhitzt. Nach 3 h wurde die Reaktion abgebrochen und das *N,N*-Dimethylformamid im Hochvakuum weitgehend entfernt. Der verbliebene Sirup wurde in 20 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung intensiv mit Chloroform ausgeschüttelt (20×). Nach Trocknung der Extrakte über Natriumsulfat wurde *in vacuo* eingeengt und aus Ether kristallisiert (Ausbeute 0,28 g, 61,4 %), Schmp. 80–81°, $[\alpha]_D^{20} + 28,9^\circ$ (c 0,5, Chloroform). Eine Steigerung der Ausbeute auf über 75 % kann erreicht werden, wenn statt 2 die Verbindung 7 eingesetzt wird, und wenn der rohe Reaktionsansatz sofort zu 13 nachacyliert wird. Dies erleichtert die Extraktion des Produktes wesentlich. N.m.r. (90 MHz, CDCl_3): δ 5,50 (1 d, $J_{1,2}$ 0, $J_{1,3}$ 1,5 Hz, H-1), 4,33 (1 s, $J_{2,3}$ 0 Hz, H-2), 4,90 (1 m, $J_{3,4}$ 4,4 Hz, H-3), 5,28 (1 q, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4), 4,79 (1 m, $J_{5,6}$ 1,1, $J_{5,6'}$ 1,9 Hz, H-5), 4,03 (1 q, $J_{6,6'}$ 12,2 Hz, H-6) und 3,85 (1 q, H-6').

Anal. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (144,13): C, 50,00; H, 5,60. Gef.: C, 49,54; H, 5,61.

2-O-Acetyl-1,6:3,5-dianhydro- α -L-idofuranose (13). — Diese Verbindung wurde entweder direkt aus 3 dargestellt (s.o.) oder durch Acylierung von 12 wie bei 7 beschrieben. So wurden aus 0,4 g 12 0,31 g (60,0 %) kristallines Acetat 13 erhalten, Schmp. 74–75°, $[\alpha]_D^{20} + 25,8^\circ$ (c 1,4, Chloroform); N.m.r. (270 MHz, C_6D_6): δ 5,63 (1 d, $J_{1,2}$ 0, $J_{1,3}$ 1,5 Hz, H-1), 5,34 (1 s, $J_{2,3}$ 0 Hz, H-2), 4,68 (1 m, $J_{3,4}$ 4,4, $J_{3,5} < 1,0$ Hz, H-3), 4,62 (1 q, $J_{4,5}$ 6,0 Hz, H-4), 4,10 (1 m, $J_{5,6}$ 1,0, $J_{5,6'}$ 2,0 Hz, H-5), 3,58 (1 q, $J_{6,6'}$ 12,4 Hz, H-6), 3,66 (1 q, H-6') und 1,53 (3 s, OAc); (90 MHz, CDCl_3): δ 5,56 (1 d, H-1), 5,20 (1 s, H-2), 4,95 (1 m, H-3), 5,32 (1 q, H-4), 4,84 (1 m, H-5), 3,94 (2 m, H-6 und H-6') und 2,05 (3 s, OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ (186,16): C, 51,62; H, 5,41. Gef.: C, 51,05; H, 5,48.

DANK

Herrn Dr. Hull in Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der 200-MHz N.m.r.-Spektren. Desgleichen gilt unser Dank der Fa. Varian MAT, Bremen, für die Meßmöglichkeit an ihrem Gerät 311 A und Herrn Dr. Metzger für die Aufnahme des Massenspektrums. Frau M. Rundshagen und die Herren D. Neemeyer und H. Kommander haben durch ihre technische Assistenz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

LITERATUR

- 1 P. KÖLL, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 51–52.
- 2 P. KÖLL UND J. SCHULZ, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 49–50.
- 3 M. ČERNÝ, V. GUT UND J. PACÁK, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 2542–2550; R. W. JEANLOZ, A. M. C. RAPIN UND S. I. HAKOMORI, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3939–3946.
- 4 J. M. MACLEOD, L. R. SCHROEDER UND P. A. SEIB, *Carbohydr. Res.*, 30 (1973) 337–347.
- 5 R. J. DIMLER, H. A. DAVIS UND G. E. HILBERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1377–1380.
- 6 K. HEYNNS, W.-D. SOLDAT UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2063–2070; K. HEYNNS UND P. KÖLL, *ibid.*, 105 (1972) 2228–2232.
- 7 K. HEYNNS, W.-D. SOLDAT UND P. KÖLL, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 623–631.
- 8 J. LECHAT UND G. A. JEFFREY, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 3410–3415.
- 9 W. DREISSIG UND P. LUGER, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 1409–1416.
- 10 J. KOPF UND P. KÖLL, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) im Druck.
- 11 K. HEYNNS UND H. SCHARMANN, *Carbohydr. Res.*, 1 (1966) 371–392.
- 12 C. L. LIOTTA, H. P. HARRIS, M. McDERMOTT, T. GONZALEZ UND K. SMITH, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2417–2420.
- 13 L. HOUGH UND B. A. OTTER, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 126–138; C. R. HALL UND T. D. INCH, *ibid.*, 53 (1977) 254–258.
- 14 M. ČERNÝ UND J. STANĚK, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 14 (1970) 526–555.
- 15 D. TISCHENKO UND N. NOSOVA, *Zh. Obshch. Khim.*, 18 (1948) 1193–1197; G. R. BEDFORD UND D. GARDINER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 267–268; K. HEYNNS, R. STUTE UND H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 2 (1966) 132–149.