

1,6-Anhydrofuranosen, IX<sup>1)</sup>

## Selektive Monotosylierung der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose. Synthese und Bestimmung der Molekülstruktur der 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose

Peter Köll<sup>\*)</sup>, Jürgen Schulz<sup>\*\*)</sup> und Ulrich Behrens<sup>\*\*)</sup>

Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität Oldenburg,  
Ammerländer Heerstr. 67 – 99, D-2900 Oldenburg<sup>\*)</sup>, und  
Chemische Institute der Universität Hamburg<sup>\*\*)</sup>

Eingegangen am 18. September 1978

Umsetzung von 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**1a**) mit 1.7 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid liefert ein Gemisch aller denkbaren Tosylate, in dem das 3-*O*-Derivat **1f** mit über 40% isolierter Ausbeute überwiegt. Dieses läßt sich zur 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**) mit 2,5,7-Trioxatricyclo[4.2.1.0<sup>3,8</sup>]nonan-Gerüst cyclisieren, deren Struktur wie die der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3a**) durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt und diskutiert wird.

### 1,6-Anhydrofuranoses, IX<sup>1)</sup>

#### Selective Monotosylation of 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose. Synthesis and Structure Determination of 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose

Reaction of 1,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**1a**) with 1.7 mol *p*-toluenesulfonyl chloride gives a mixture of all possible tosylates, the 3-*O*-derivative **1f** with more than 40% isolated yield predominating. Cyclization of **1f** yields 1,6:3,5-dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**) with 2,5,7-trioxatricyclo[4.2.1.0<sup>3,8</sup>]nonane skeleton, the structure of it being determined by X-ray crystallography and discussed in comparison to the equally determined structure of 1,6-anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3a**).

Ein wesentliches Element der Kohlenhydratchemie ist die Untersuchung und synthetische Ausnutzung unterschiedlicher Reaktivitäten von sekundären Hydroxylgruppen<sup>2)</sup>. Insbesondere selektive Acylierungen und Sulfonierungen<sup>3)</sup> sind relativ breit untersucht. Entsprechende Arbeiten in der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen fehlten jedoch bisher. Erst in jüngster Zeit wurde von uns gezeigt, daß die 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucosfuranose selektiv in Ausbeuten > 75% zum 5-*O*-Monotosylat umgesetzt werden kann, wobei dieses Derivat den Zugang zu einer neuen Klasse von Dianhydrozuckern eröffnet<sup>1,4)</sup>. Im folgenden wird über entsprechende Reaktionen am *galacto*-Isomeren berichtet.

### Darstellung der 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**)

Wird 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (**1a**) 5d in Pyridin bei Raumtemp. mit ca. 1.7 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid behandelt, so entsteht ein komplexes Reaktionsge-

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

misch, in dem jedoch ein Produkt deutlich überwiegt. Insgesamt konnten sieben Substanzen erkannt und mittels Säulenchromatographie isoliert werden. Die Identifizierung erfolgte insbesondere durch Analyse der chemischen Verschiebungen der Protonen in den 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1). Im einzelnen waren dies das bekannte Tritosylat **1b**<sup>5)</sup> (1.0%), die 2,5-(2.3%), 3,5-(6.7%) und 2,3-Ditosylate (4.8%) **1c–e**, sowie die 3-(42.4%), 2-(8.2%) und 5-Monotosylate (4.1%) **1f–h**. Somit wurden alle denkbaren Tosylderivate von **1a** gefunden. Hauptprodukt ist mit über 40% isolierter Ausbeute das 3-*O*-Monotosylat **1f**, dessen Acetylierung zum Diacetat **1i** führt. Obwohl die Tosylierung nicht so selektiv verläuft wie beim entsprechenden *gluco*-Derivat<sup>4)</sup>, kann die beschriebene Reaktion zur Darstellung von **1f** akzeptiert werden, da eine direkte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch, wenn auch mit Verlusten, möglich ist. Zudem ist die Ausgangsverbindung **1a** diejenige 1,6-Anhydrofuranose, die bequem auch in größerer Menge aus dem entsprechenden freien Zucker, nämlich der Galactose, direkt darstellbar ist<sup>6)</sup>.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>			
<b>1a</b>	H	H	H			
<b>b</b>	Tos	Tos	Tos			
<b>c</b>	Tos	H	Tos			
<b>d</b>	H	Tos	Tos			
<b>e</b>	Tos	Tos	H			
<b>f</b>	H	Tos	H			
<b>g</b>	Tos	H	H			
<b>h</b>	H	H	Tos			
<b>i</b>	Ac	Tos	Ac			
<b>k</b>	Ac	Ac	Ac			

	R
<b>2a</b>	H
<b>b</b>	Ac

	R
<b>3a</b>	H
<b>b</b>	Ac

Die Selektivität einer Sulfonierung wird durch sterische und elektronische Einflüsse bestimmt. Im vorliegenden Fall ist die Hydroxylgruppe in 3-Stellung am besten zugänglich und wird dementsprechend bevorzugt tosyliert. Allerdings fehlt die elektronische Unterstützung, wie sie beim entsprechenden *gluco*-Isomeren beobachtet wird, und für die u.a. mögliche intramolekulare Wasserstoffbrücken ein geeignetes Indiz sind. Nur die Hydroxylgruppe in 2-Stellung befindet sich in einer Position, in der die zwanglose Ausbildung einer derartigen Brücke, nämlich zum Sauerstoff der Anhydrobrücke, möglich ist. Tatsächlich zeigt das vorgefundene Produktspektrum, daß die 2-Position trotz erheblicher sterischer Hinderung erfolgreich mit der 3-Position konkurriert und daß dies der Grund für die vergleichsweise geringe Ausbeute an **1f** ist.

Das 3-*O*-Monotosylat **1f** trägt die Tosylgruppe an einer Stelle, die intramolekulare Substitution durch die zwei noch freien Hydroxylgruppen ermöglichen sollte. Bei Angriff von 2-OH sollte die 1,6:2,3-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose entstehen, während Angriff durch 5-OH zur 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**) führen sollte. Die letztgenannte Reaktion würde Parallelen zur *gluco*-Reihe aufweisen, wo eine 5-*O*-Tosylgruppe von 3-OH unter Bildung der 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -L-idofuranose intramolekular substituiert wird<sup>4)</sup>.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte, TMS innerer Standard) und Kopplungskonstanten (in Hz) aus den 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sowie ausgewählter Vergleichssubstanzen

Verbindung	Chemische Verschiebungen						andere H-Atome
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	
<b>1b<sup>a)</sup></b>	4.80 d	5.23 o	5.09 d	5.74 d	5.50 o	6.34 t	Tosyl: 2.19, 2.22, 2.27, 2.59, 2.61, 2.62 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.52
<b>1c<sup>a)</sup></b>	4.85 d	ca. 5.41 m	ca. 5.41 m	5.79 d(b)	ca. 5.41 m	6.44 t	Tosyl: 2.16, 2.19, 2.22, 2.61, 2.65 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.56 OH: 6.79 s(b)
<b>1d<sup>a)</sup></b>	4.77 d	5.47 m(b)	5.26 d	5.77 d(b)	5.50 o	6.33 t	Tosyl: 2.15, 2.18, 2.30, 2.33, 2.56, 2.59, 2.62, 2.65 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.53 und 7.56 OH: 7.13 d
<b>1e<sup>a)</sup></b>	4.82 d	5.21 o	4.94 d	5.68 d(b)	5.98 m(b)	6.65 t	Tosyl: 2.23, 2.25, 2.27, 2.28, 2.64, 2.67 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.56 OH: 7.02 s(b)
<b>1f<sup>b)</sup></b>	4.91 d	5.72 o	5.15 d	5.90 d(b)	6.09 m	6.50 t	Tosyl: 2.13, 2.17, 2.54, 2.57 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.54
<b>1g<sup>b)</sup></b>	4.85 d	5.36 o	5.65 d	6.00 d	ca. 6.13 m	6.64 t	Tosyl: 2.02, 2.05, 2.44, 2.47 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.53
<b>1h<sup>b)</sup></b>	4.90 d	5.90 o	5.86 d	6.00 d	5.45 m	6.25 d	Tosyl: 2.03, 2.06, 2.40, 2.43 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.50
<b>1i<sup>a)</sup></b>	4.53 d	4.98 m	4.83 d	5.51 d(b)	4.99 m	6.44 t	Tosyl: 2.15, 2.23, 2.60, 2.68 Aromat. CH <sub>3</sub> : 7.54 s Acetyl: 7.92, 7.94
<b>1k<sup>a)</sup></b>	4.48 d	4.89 o	4.69 d	5.58 d(b)	4.96 o	6.28 t	Acetyl: 7.85, 7.88, 7.89
<b>2a<sup>a)</sup></b>	4.60 d(b)	5.98 o	5.14 m	4.89 q	5.03 m	6.12 q	OH: 7.02 d
<b>2b<sup>a)</sup></b>	4.29 d(b)	5.30 q	4.78 q	5.03 m	5.96 q	6.02 q	Acetyl: 7.78 s
<b>3b<sup>a)</sup></b>	4.65 d	4.90 q	4.69 q	5.25 o	4.84 o	5.89 t	

Tab. 1 (Fortsetzung)

	Kopplungskonstanten							andere
	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6\text{en}}$	$J_{5,6\text{ex}}$	$J_{6\text{en},6\text{ex}}$	
<b>1b<sup>a)</sup></b>	4.6	2.3	0	4.4	10.8	6.8	12.0	$J_{2,4}$ 0.8, $J_{4,6\text{ex}}$ 1.4
<b>1c<sup>a)</sup></b>	4.6	?	?	?	11.0	6.6	11.8	$J_{4,6\text{ex}}$ 1.4
<b>1d<sup>a)</sup></b>	4.6	2.2	0	4.6	10.6	6.6	11.8	$J_{2,\text{OH}}$ 4.0, $J_{4,6\text{ex}}$ 1.6
<b>1e<sup>a)</sup></b>	4.6	2.4	0	4.2	10.3	6.4	11.0	$J_{2,4}$ 0.8, $J_{4,6\text{ex}}$ 1.6
<b>1f<sup>b)</sup></b>	4.8	2.6	0	4.4	12.8	?	12.8	
<b>1g<sup>b)</sup></b>	4.6	2.3	0	3.6	12.8	?	12.8	$J_{2,4}$ 0.8
<b>1h<sup>b)</sup></b>	4.4	2.2	0	4.3	13.0	4.2	?	$J_{2,4}$ 1.0
<b>1i<sup>a)</sup></b>	4.5	2.5	0	4.5	11.0	6.5	11.5	$J_{2,4}$ ca. 1.0, $J_{4,6\text{ex}}$ 1.4
<b>1k<sup>a)</sup></b>	4.6	2.6	0	4.5	10.8	6.6	10.8	$J_{2,4}$ 1.0
<b>2a<sup>a)</sup></b>	3.5	4.8	4.4	6.0	2.2	0.8	12.2	$J_{1,3}$ < 0.8, $J_{3,5}$ < 0.8, $J_{2,\text{OH}}$ 12.4
<b>2b<sup>a)</sup></b>	3.5	4.6	4.4	6.0	1.8	1.4	12.6	$J_{1,3}$ ca. 0.5, $J_{3,5}$ ca. 1.0
<b>3b<sup>7)</sup></b>	4.1	8.9	5.5	3.5	10.5	6.4	10.2	$J_{4,6\text{ex}}$ 1.2

a) in  $\text{CDCl}_3$ ; b) in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Tatsächlich wird beim mehrstündigen Kochen von **1f** in Dimethylformamid in Gegenwart von etwas Kaliumacetat<sup>4)</sup> nur ein Hauptprodukt beobachtet, das als 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**) identifiziert wurde. Das in geringer Menge gebildete Begleitprodukt ist nicht das oben erwähnte Epoxid, sondern wahrscheinlich ein Eliminierungsprodukt.

Mit **2a**, das zum Monoacetat **2b** acetyliert werden kann, ist der zweite und letzte denkbare Vertreter dieser neuen Klasse von Dianhydrohexosen dargestellt worden. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2a** und **2b** (vgl. Tab. 1) kann im Vergleich zum bekannten Spektrum der 2,3,5-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3b**)<sup>7)</sup> entnommen werden, daß durch den Oxetanring eine erhebliche Deformation des ganzen tricyclischen Systems bewirkt wird. Dies gilt sowohl für den Furanose- als auch den Anhydroring (1,3-Dioxanring). Während der Furanosering in den 1,6-Anhydrohexofuranosen im allgemeinen in einer *E<sub>O</sub>*-Konformation vorliegen sollte, muß hier eine Twist-Konformation vermutet werden. Ebenso kann der 1,3-Dioxanring nicht die übliche Sesselkonformation einnehmen. Die in diesem Zusammenhang interessierenden Kopplungskonstanten  $J_{4,5}$ ,  $J_{5,6}$  und  $J_{5,6'}$  entsprechen im übrigen den bei den *L*-ido-Isomeren gefundenen Werten<sup>4)</sup>.

Um zu genaueren Aussagen über die Geometrie des Gesamtsystems zu gelangen, wurde die Molekülstruktur der freien Verbindung **2a** und zum Vergleich auch der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3a**)<sup>7)</sup> durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

### Molekülstruktur der 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**) und der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3a**)

Einkristalle von **2a** und **3a** wurden nach der  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik bis zu einem maximalen Winkel von  $\Theta = 57.5^\circ$  mit monochromatisierter Cu- $K_\alpha$ -Strahlung auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen und die Molekülstrukturen mittels direkter Methoden<sup>8)</sup> bestimmt. Die kristallographischen Daten sowie die Ergebnisse der Verfeinerungsrechnung für beide Verbindungen finden sich in Tab. 2. Tab. 3 enthält die Atomparameter samt Temperaturfaktoren<sup>9)</sup>, Tab. 4 schließlich die gefundenen Atomabstände und Bindungswinkel.

Wie die Abbildungen<sup>10)</sup> 1 und 2 erkennen lassen, werden die aus den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie (s.o.) abgeleiteten Vermutungen über die unterschiedliche Molekülgeometrie in **2a** und **3a** bestätigt. Dies läßt sich auch der Tab. 5 entnehmen, die die Ring-Torsionswinkel enthält.

Im einzelnen wird gefunden, daß der Furanosering in **3a** in einer nahezu idealen *E<sub>O</sub>*-Konformation vorliegt. Die Abweichungen von einer besten Ebene durch C(1), C(2), C(3) und C(4) betragen für alle Atome beginnend bei O(4) im Uhrzeigersinn  $-68.86$ ,  $-0.53$ ,  $0.77$ ,  $-0.76$  und  $0.52$  pm. Der Phasenwinkel  $P$  nach *Altona* und *Sundaralingam*<sup>11)</sup> errechnet sich zu  $271.5^\circ$ , d.h. weicht nur um  $1.5^\circ$  von dem für *E<sub>O</sub>* geforderten Wert von  $270^\circ$  ab. Dieses Ergebnis entspricht Befunden an der in C-5 epimeren 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannofuranose<sup>7)</sup>, von der ebenfalls eine Röntgenstrukturbestimmung vorliegt<sup>12)</sup> ( $P = 270.1^\circ$ ). Die Methode von *Cremer* und *Pople*<sup>13)</sup>, die auch die Deformation anderer Ringsysteme zu klassifizieren gestattet (s.u.), führt für den Fünfring in **3a** zu den Werten  $Q = q_2 = 0.472$  und  $\Phi = 178.2^\circ$  (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-

mannofuranose:  $Q = q_2 = 0.464$ ;  $\Phi = 179.9^\circ$ ). Demgegenüber errechnen sich für den Furanosering in **2a** die Werte  $Q = q_2 = 0.393$  und  $\Phi = 23.6^\circ$ . Sowohl  $\Phi$  als auch der Phasenwinkel nach *Altona* und *Sundaralingam*<sup>11)</sup> mit  $P = 110.8^\circ$  weisen auf eine Twist-Konformation hin, genauer auf eine  ${}^0T_1$ -Konformation, die in Richtung auf die  $E_1$ -Konformation verzerrt ist. Abweichungen von einer besten Ebene durch C(2), C(3) und C(4) betragen für O(4)  $-23.89$  pm und für C(1)  $39.15$  pm.

Tab. 2. Kristallographische und röntgenographische Daten für **2a** und **3a**

	<b>2a</b>	<b>3a</b>
Formel	$C_6H_8O_4$	$C_6H_{10}O_5$
Molmasse	144.13	162.14
Schmp.	$89-90^\circ C$ (aus Ether)	$225-230^\circ C$ (2-Propanol)
Drehwert $[\alpha]_D^{20}$	$-12.7^\circ$	$-38.1^\circ$
Kristallklasse	Rhombisch	Rhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Elementarzelleninhalt $Z$	4	4
Gitterkonstanten $a$	$0.5426(1)$ nm	$0.6770(2)$ nm
$b$	$0.9610(2)$ nm	$0.9353(3)$ nm
$c$	$1.1711(2)$ nm	$1.0229(5)$ nm
$\alpha = \beta = \gamma =$	$90^\circ$	$90^\circ$
Zellvolumen $V$	$0.6107$ nm <sup>3</sup>	$0.6477$ nm <sup>3</sup>
$F(000)$	304	344
Dichte $D_x$	$1.57$ g $\cdot$ cm <sup>-3</sup>	$1.66$ g $\cdot$ cm <sup>-3</sup>
Syntex P21-Fortran-Diffraktometer, Cu- $K_\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.154178$ nm, $\Theta$ -Bereich $0-57.5^\circ$		
Absorptionskoeffizient $\mu$	$11.6$ cm <sup>-1</sup>	$12.9$ cm <sup>-1</sup>
Zahl der Reflexe im vermessenen $\Theta$ -Bereich	514	542
davon größer als $1.96 \sigma(I)$	504	534
$R$ -Wert der Endverfeinerung	$R = 0.054$	$= 0.042$
für alle Reflexe, mit Ausnahme der angeführten, die wegen Sekundärextinktion entfernt wurden	$R_w = 0.061$ (ohne 012, 020, 110)	$= 0.042$ (ohne 002, 111)

Der 1,3-Dioxanring in der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3a**) wird am besten als ein an C(6) abgeflachter Sessel beschrieben. Die Abweichungen von einer besten Ebene durch O(1), C(1) und C(4), C(5) betragen, beginnend bei C(1) und endend bei O(1),  $-1.04$ ,  $-82.10$ ,  $0.96$ ,  $-0.87$ ,  $56.75$  und  $0.96$  pm. Nach der Methode von *Cremer* und *Pople*<sup>13)</sup>, die alle möglichen Sechsringskonformationen auf Kugelschalen anordnet, ergeben sich die Werte  $q_2 = 0.186$ ,  $q_3 = -0.601$ ,  $Q = 0.629$ ,  $\Phi = 192.3^\circ$  und  $\Theta = 162.8^\circ$ . Dies besagt ebenfalls, daß der Sechsring in Richtung auf ein Halbboot deformiert ist. Ähnliche Werte werden für die 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannofuranose im Kristall gefunden<sup>12)</sup>:  $q_2 = 0.222$ ,  $q_3 = -0.568$ ,  $Q = 0.610$ ,  $\Phi = 183.3^\circ$  und  $\Theta = 158.7^\circ$ . Demgegenüber muß der Sechsring in **2a** als Twistboot beschrieben werden, das in Richtung auf ein Boot deformiert ist. Dies wird durch Betrachtung der Torsionswinkel (Tab. 5), ausgewählter bester Ebenen und der Verdrillungsparameter von *Cremer* und *Pople*<sup>13)</sup> ( $q_2 = 0.727$ ,  $q_3 = 0.138$ ,  $Q = 0.740$ ,  $\Phi = 345.6^\circ$  und  $\Theta = 79.2^\circ$ ) ausgewiesen. Die Abweichungen von einer besten Ebene durch C(1), C(4), C(5) und O(1), die die

Tab. 3. Atomparameter der C- und O-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren ( $\times 10^4$ ). Atomparameter der H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ). Standardabweichungen in Klammern

1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose ( $\frac{2}{3}$ )									
	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C1	1218(9)	4951(4)	9639(4)	346(24)	518(24)	332(20)	22(19)	35(19)	-71(19)
C2	2505(9)	3799(4)	8978(4)	418(29)	430(23)	341(24)	21(17)	-11(22)	-45(20)
C3	2238(9)	4297(5)	7722(3)	371(25)	525(23)	337(21)	-78(19)	9(21)	-47(22)
C4	267(9)	5410(6)	7815(3)	366(25)	658(29)	300(23)	50(19)	-16(20)	-85(24)
C5	2414(9)	6432(5)	7756(3)	425(29)	474(26)	364(22)	72(20)	-21(23)	30(22)
C6	2888(11)	7095(5)	8887(4)	482(32)	403(22)	471(24)	47(18)	111(24)	-60(22)
O1	2803(7)	6111(3)	9831(2)	449(19)	499(16)	374(19)	-83(12)	-79(14)	-71(14)
O2	4929(8)	3533(3)	9334(3)	501(21)	479(19)	609(24)	154(18)	-68(19)	69(15)
O3	4147(5)	5322(4)	7498(3)	344(18)	618(20)	310(15)	54(15)	64(14)	-28(14)
O4	-793(6)	5353(3)	8951(3)	310(17)	668(20)	348(16)	56(13)	3(12)	-11(17)
H1	57(12)	472(5)	1052(5)	53(15)					
H2	142(10)	299(5)	908(4)	43(12)					
H3	233(12)	350(6)	709(4)	55(15)					
H4	-117(10)	559(7)	708(6)	67(19)					
H5	236(7)	714(4)	725(3)	7(8)					
H61	447(10)	760(4)	888(3)	25(9)					
H62	174(17)	776(9)	918(6)	97(27)					
H02	535(25)	441(13)	930(9)	142(38)					
1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose ( $\frac{2}{3}$ )									
C1	6747(5)	-7614(3)	3197(3)	294(16)	342(15)	307(15)	41(12)	24(14)	-85(16)
C2	5763(5)	-6220(3)	2785(3)	195(14)	344(14)	300(15)	-33(13)	36(13)	54(14)
C3	6691(5)	-5888(3)	1419(3)	198(15)	312(14)	240(15)	-33(12)	-50(12)	-4(12)
C4	8143(5)	-7140(3)	1240(2)	280(15)	249(14)	232(15)	0(11)	13(13)	-6(12)
C5	10186(4)	-6950(4)	1862(3)	206(15)	300(14)	306(16)	-13(13)	-18(14)	2(12)
C6	9901(5)	-6545(4)	3301(3)	240(14)	306(17)	320(15)	15(13)	-18(15)	27(14)
O1	8479(3)	-7442(2)	3940(2)	324(12)	416(11)	269(9)	77(9)	-20(10)	18(11)
O2	6022(4)	-5156(3)	3757(2)	364(12)	467(14)	266(12)	-53(9)	-10(12)	179(13)
O3	7563(3)	-4523(2)	1389(2)	377(13)	284(11)	270(11)	15(8)	29(11)	17(10)
O4	7175(4)	-8284(2)	1978(2)	412(14)	304(11)	360(13)	-38(8)	1(12)	-53(10)
O5	11358(3)	-5926(2)	1201(2)	271(12)	361(11)	318(11)	16(10)	70(10)	7(9)
H1	607(7)	-823(5)	362(4)	51(11)					
H2	441(7)	-649(4)	261(3)	40(10)					
H3	566(4)	-603(3)	72(3)	10(6)					
H4	828(5)	-744(3)	32(3)	27(8)					
H5	1108(4)	-784(3)	179(3)	16(7)					
H61	1102(10)	-646(6)	394(5)	92(18)					
H62	970(7)	-560(5)	328(4)	45(11)					
H02	527(5)	-467(3)	366(3)	15(8)					
H03	776(6)	-416(4)	54(4)	49(11)					
H05	1114(9)	-498(6)	109(6)	81(17)					

Bootkonformation  $a^2,a^5B$  definieren würde, betragen, beginnend bei C(1) und endend bei O(1), -10.03, 75.38, 9.32, -8.44, 45.28 und 9.15 pm, d. h. die Abweichungen der Atome, die idealerweise in einer Ebene liegen sollten, von eben dieser Ebene sind relativ groß. Etwas bessere Übereinstimmung zeigt die  $a^2S_{a4}$ -Konformation, bei der C(1), C(4), C(6) und O(1) eine Ebene bilden sollten: 3.27, 84.80, -1.70, -50.05, 2.85 und -4.42 pm.

Tab. 4. Bindungslängen und Bindungswinkel in **2a** und **3a** (in nm bzw. Grad). Standardabweichungen in Klammern

	<b>2a</b>	<b>2b</b>		<b>2b</b>	<b>2c</b>
C1-C2	0.1521 (6)	0.1524 (4)	C1-H1	0.111 (6)	0.085 (5)
C2-C3	0.1553 (6)	0.1563 (4)	C2-H2	0.098 (5)	0.097 (4)
C3-C4	0.1517 (7)	0.1540 (4)	C3-H3	0.106 (6)	0.101 (3)
C4-C5	0.1525 (7)	0.1533 (4)	C4-H4	0.117 (6)	0.099 (3)
C5-C6	0.1492 (6)	0.1532 (4)	C5-H5	0.091 (4)	0.103 (3)
C6-O1	0.1455 (6)	0.1434 (4)	C6-H61	0.099 (5)	0.101 (6)
C1-O1	0.1426 (5)	0.1406 (4)	C6-H62	0.095 (9)	0.089 (5)
C1-O4	0.1410 (6)	0.1426 (4)	O2-HO2	0.087 (12)	0.069 (4)
C2-O2	0.1404 (7)	0.1417 (4)	O3-HO3	--	0.094 (4)
C3-O3	0.1453 (6)	0.1407 (3)	O5-HO5	--	0.090 (5)
C4-O4	0.1450 (5)	0.1464 (3)			
C5-O3	0.1454 (6)	--			
C5-O5	--	0.1416 (4)			
O1-C1-O4	110.1 (3)	110.7 (3)	C4-C5-O3	91.8 (3)	--
O1-C1-C2	111.9 (3)	114.6 (3)	C4-C5-O5	--	112.7 (2)
O1-C1-H1	101.6 (27)	104.8 (30)	C4-C5-C6	111.5 (4)	108.3 (2)
O4-C1-C2	105.3 (4)	102.9 (2)	C4-C5-H5	119.3 (25)	114.0 (16)
O4-C1-H1	109.8 (34)	104.9 (28)	O3-C5-C6	112.7 (4)	--
C2-C1-H1	118.2 (27)	118.5 (32)	O3-C5-H5	115.8 (23)	--
C1-C2-O2	114.3 (4)	110.7 (2)	O5-C5-C6	--	111.3 (3)
C1-C2-C3	102.4 (4)	104.0 (2)	O5-C5-H5	--	100.5 (15)
C1-C2-H2	104.0 (28)	104.2 (22)	C6-C5-H5	105.6 (21)	110.0 (16)
O2-C2-C3	115.1 (4)	116.0 (2)	C5-C6-O1	113.0 (3)	112.2 (3)
O2-C2-H2	112.5 (28)	115.3 (20)	C5-C6-H61	110.5 (23)	123.4 (34)
C3-C2-H2	107.4 (27)	105.4 (19)	C5-C6-H62	119.2 (49)	103.8 (26)
C2-C3-O3	108.2 (3)	111.6 (2)	O1-C6-H61	110.9 (24)	105.0 (33)
C2-C3-C4	102.4 (3)	102.2 (2)	O1-C6-H62	98.1 (45)	119.2 (30)
C2-C3-H3	115.6 (28)	109.2 (15)	H61-C6-H62	104.3 (56)	92.8 (43)
O3-C3-C4	92.1 (3)	114.8 (3)	C1-O1-C6	114.0 (3)	112.3 (2)
O3-C3-H3	109.3 (33)	113.1 (14)	C2-O2-HO2	93.3 (83)	105.8 (27)
C4-C3-H3	126.0 (32)	105.1 (15)	C3-O3-C5	89.9 (3)	--
C3-C4-O4	108.6 (4)	102.1 (2)	C3-O3-HO3	--	113.9 (23)
C3-C4-C5	85.0 (4)	116.0 (2)	C4-O4-C1	103.1 (4)	102.7 (2)
C3-C4-H4	121.4 (32)	112.9 (19)	C5-O5-HO5	--	129.0 (41)
O4-C4-C5	111.7 (4)	105.9 (2)			
O4-C4-H4	114.3 (30)	109.0 (18)			
C5-C4-H4	112.5 (31)	110.2 (20)			

Tab. 5. Ring-Torsionswinkel in den Verbindungen **2a** und **3a** (in Grad)

	<b>2a</b>	<b>3a</b>		<b>2a</b>	<b>3a</b>
1,3-Dioxanring:			Furanose-Ring:		
C(6)-O(1)-C(1)-O(4)	-32.1	61.6	O(4)-C(1)-C(2)-C(3)	36.9	-28.6
O(1)-C(1)-O(4)-C(4)	77.2	-73.7	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-15.3	-1.3
C(1)-O(4)-C(4)-C(5)	-58.5	71.9	C(2)-C(3)-C(4)-O(4)	-10.0	29.8
O(4)-C(4)-C(5)-C(6)	0.0	-60.0	C(3)-C(4)-O(4)-C(1)	33.5	-50.0
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	43.6	46.7	C(4)-O(4)-C(1)-C(2)	-43.6	49.2
C(5)-C(6)-O(1)-C(1)	-28.7	-46.9			
			Oxetan-Ring:		
			C(3)-C(4)-C(5)-O(3)	8.0	
			C(4)-C(5)-O(3)-C(3)	-8.3	
			C(5)-O(3)-C(3)-C(4)	8.4	
			O(3)-C(3)-C(4)-C(5)	-8.0	



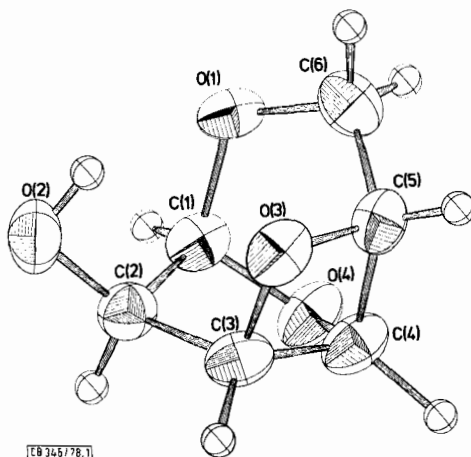


Abb. 1. Bezifferung der Atome und ORTEP-Darstellung<sup>10)</sup> der 1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (**2a**)

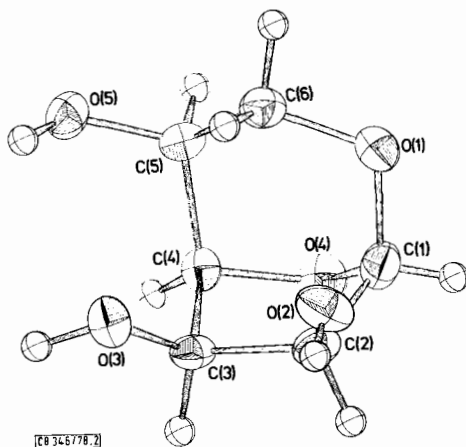


Abb. 2. Bezifferung der Atome und ORTEP-Darstellung<sup>10)</sup> der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -L-gulofuranose (**3a**)

Auch der Oxetan-Ring in **2a** ist in bestimmter Weise gefaltet. So bilden gegenüberliegende Atome in Bezug auf die Kernverbindungsline der beiden anderen Atome einen Winkel von  $168.2^\circ$  bzw.  $168.7^\circ$ . Die Deformation nach Cremer und Pople<sup>13)</sup>, die alle Vierringe auf einer Geraden anordnen, beträgt  $Q = q_2 = 0.106$ .

Während die Moleküle von **3a** im Kristall wie bei den meisten Kohlenhydraten durch ein Netz intermolekularer Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, scheint dies bei **2a** nicht der Fall zu sein. HO(2) findet sich in einer Position, die intramolekulare Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen O(1) und O(3) des gleichen Moleküls wahrscheinlich macht. HO(2) hat einen Abstand von  $0.223 \text{ nm}$  zu O(1) und von  $0.238 \text{ nm}$  zu O(3) (Abstände O(2)···O(1)  $0.2794 \text{ nm}$ , O(2)···O(3)  $0.2786 \text{ nm}$ ). Die gefun-

denen Winkel um HO(2) weichen jedoch erheblich vom idealen Wert von  $180^\circ$  ab. Sie betragen nur  $122.2^\circ$  (O(2)–HO(2)–O(1)) und  $108.9^\circ$  (O(2)–HO(2)–O(3)), was jedoch aus der starren Struktur von **2a** und den sich daraus ergebenden Anordnungsmöglichkeiten für HO(2) verständlich wird.

Frau M. Rundshagen und den Herren H. Kommander und D. Neemeyer danken wir für technische Assistenz. Desgleichen gilt unser Dank Herrn Dr. T. Greiser für die sorgfältige Vermessung der Einkristalle. Ebenso möchten wir Herrn Dr. D. Cremer, Universität Köln, für die Überlassung des Programmes „Ring“<sup>(13)</sup> danken, das von Herrn cand. chem. D. Mallwitz in unseren Rechner implementiert wurde.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel verfolgt (Laufmittel Ether). Präp. 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-Küvetten auf einem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 MC bestimmt. NMR-Spektren: Bruker WH-270. Sämtliche kristallographischen Rechnungen wurden auf der TR 440 des Rechenzentrums der Universität Oldenburg durchgeführt.

*Tosylierung der 1,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galactofuranose (1a):* 1.5 g **1a**<sup>5)</sup>, in 50 ml wasserfreiem Pyridin gelöst, wurden nach Zusatz von 2 g *p*-Toluolsulfonylchlorid 18 h bei Raumtemp. belassen. Sodann wurden weitere 0.5 g *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben und nach 72 weiteren h nochmals 0.5 g. Nach insgesamt 4.5 d wurde die Reaktionslösung mit 10 ml Wasser versetzt und nach 0.5 h i. Vak. eingengt. Anschließend wurde fünfmal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Sodann wurde der Rückstand in 30 ml Wasser aufgenommen und intensiv mit Chloroform extrahiert. Beim Einengen der Chloroformphasen kristallisierte ein Teil (0.95 g) der 1,6-Anhydro-3-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (**1f**) aus. Die Mutterlauge wurde an einer Kieselgel-Säule (80  $\times$  4 cm) aufgetrennt, wobei die Substanzen **1b–h** in der Reihenfolge ihrer Numerierung eluiert wurden.

*1,6-Anhydro-2,3,5-tri-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1b)*<sup>5)</sup>: Aus der Mutterlauge des vorstehenden Ansatzes wurden 0.06 g **1b** (1.0%) abgetrennt. Schmp.  $141–142^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 34.3^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit.<sup>5)</sup>; Schmp.  $143–144^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 36.2^\circ$  ( $c = 2$  in  $\text{CHCl}_3$ )).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{S}_3$  (624.7) Ber. C 51.91 H 4.52 S 15.40 Gef. C 51.83 H 4.35 S 15.09

*1,6-Anhydro-2,5-di-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1c):* Aus der Mutterlauge des obigen Ansatzes wurden 0.1 g **1c** isoliert (2.3%). Schmp.  $82–84^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 24.6^\circ$  ( $c = 0.4$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

*1,6-Anhydro-3,5-di-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1d):* 0.29 g **1d** konnten aus der Mutterlauge des obigen Ansatzes isoliert werden (6.7%). Schmp.  $155–156^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 19.4^\circ$  ( $c = 0.6$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

*1,6-Anhydro-2,3-di-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1e):* Die aus der Mutterlauge des obigen Ansatzes isolierte Menge **1e** betrug 0.21 g (4.8%). Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 37.6^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}_2$  (470.5) Ber. C 51.06 H 4.71 S 13.63

**1c:** Gef. C 50.79 H 4.63 S 13.46

**1d:** Gef. C 50.83 H 4.62 S 13.69

**1e:** Gef. C 50.35 H 4.87 S 13.51

*1,6-Anhydro-3-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1f):* Neben den durch direkte Kristallisation gewonnenen 0.95 g (s.o.) wurden weitere 0.29 g **1f** durch die Säulenchromatographie isoliert, Gesamtausbe. 42.4%. Schmp.  $138–139^\circ\text{C}$  (aus 2-Propanol).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 37.9^\circ$  ( $c = 0.7$  in Aceton).

*1,6-Anhydro-2-O-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1g)*: Es wurden 0.24 g **1g** aus der Mutterlauge des obigen Ansatzes isoliert (8.2%). Schmp. 122–123°C.  $[\alpha]_D^{20} = 56.1^\circ$  ( $c = 0.6$  in Aceton).

*1,6-Anhydro-5-O-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1h)*: Aus der Mutterlauge obigen Ansatzes isolierte Ausbeute an **1h**: 0.12 g (4.1%). Schmp. 119–121°C.  $[\alpha]_D^{20} = 48.1^\circ$  ( $c = 0.5$  in Aceton).

$C_{13}H_{16}O_7S$  (316.3) Ber. C 49.36 H 5.10 S 10.14

**1f**: Gef. C 49.36 H 5.14 S 9.96

**1g**: Gef. C 49.39 H 5.14 S 9.98

**1h**: Gef. C 49.01 H 4.99 S 9.89

*2,5-Di-O-acetyl-1,6-anhydro-3-O-tosyl- $\alpha$ -D-galactofuranose (1i)*: 0.3 g **1f** in 25 ml wasserfreiem Pyridin wurden mit 10 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 18 h bei Raumtemp. wurde das Acylierungsgemisch i. Vak. abdestilliert und vom Rückstand mehrfach Toluol i. Vak. abgedampft. Kristallisation aus Ether/Petrolether. Ausb. 0.33 g (86.9%). Schmp. 122–123°C.  $[\alpha]_D^{20} = 99.8^\circ$  ( $c = 0.6$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{17}H_{20}O_9S$  (400.4) Ber. C 51.00 H 5.04 S 8.01 Gef. C 50.60 H 4.95 S 7.85

*1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (2a)*: 1.0 g **1f** wurden unter Zusatz von 0.5 g wasserfreiem Kaliumacetat in 15 ml absol. Dimethylformamid 5 h gekocht. Sodann wurde das Lösungsmittel i. Hochvak. weitgehend abgezogen und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Intensive Extraktion mit Chloroform führte zur Isolierung von 0.39 g **2a** (85.6%). Schmp. 89–90°C.  $[\alpha]_D^{20} = -12.7^\circ$  ( $c = 0.4$  in Wasser).

$C_6H_8O_4$  (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.63 H 5.57

*2-O-Acetyl-1,6:3,5-Dianhydro- $\alpha$ -D-gulofuranose (2b)*: 0.2 g **2a** wurden in 10 ml wasserfreiem Pyridin 24 h mit 5 ml Acetanhydrid behandelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Nachdestillieren mit Toluol i. Vak. wurden 0.23 g **2b** als Sirup erhalten (89%).  $[\alpha]_D^{20} = -9.0^\circ$  ( $c = 0.2$  in  $CHCl_3$ ).

$C_8H_{10}O_5$  (186.2) Ber. C 51.62 H 5.41 Gef. C 51.01 H 5.23

## Literatur

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: U. Behrens, J. Schulz und P. Köll, Carbohydr. Res. **70**, 150 (1979).
- <sup>2)</sup> A. H. Haines, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **33**, 11 (1976).
- <sup>3)</sup> D. H. Ball und F. W. Parrish, Adv. Carbohydr. Chem. **23**, 233 (1968).
- <sup>4)</sup> P. Köll und J. Schulz, Carbohydr. Res. **68**, 365 (1979).
- <sup>5)</sup> N. K. Richtmyer, Arch. Biochem. Biophys. **78**, 376 (1958).
- <sup>6)</sup> R. M. Hann und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2241 (1941); B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehlretter, ebenda **73**, 4658 (1951); P. Köll, Chem. Ber. **106**, 3559 (1973); S. J. Angyal, Aust. J. Chem. **31**, 1151 (1978).
- <sup>7)</sup> K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 830 (1971).
- <sup>8)</sup> MULTAN: P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J. P. Declercq, Universitäten von York, England, und Louvain, Belgien, 1974; SHELX: G. Sheldrick, Universität Cambridge, England 1972 (Version von 1976).
- <sup>9)</sup> Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wird von den Autoren auf Wunsch versandt.
- <sup>10)</sup> C. K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1965.
- <sup>11)</sup> C. Altona und M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8205 (1972).
- <sup>12)</sup> J. Lechat und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 3410 (1972).
- <sup>13)</sup> D. Cremer und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1354 (1975).