

Darstellung ungesättigter Kohlenhydrate durch Esterpyrolyse, II<sup>1)</sup>**Thermische *cis*-Eliminierungen aus vollständig acetylierten Aldopyranosen**

Peter Köll\*, Eberhard Steinweg, Bernd Meyer und Jürgen Metzger

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 7. Dezember 1981

Die Pentaacetate **1**, **2**, **7** und **9** der  $\beta$ -D-Glucose,  $\alpha$ -D-Mannose,  $\beta$ -D-Allose und  $\beta$ -D-Galactose sowie die Tetraacetate **13** und **18** der  $\beta$ -D-Xylose und  $\beta$ -D-Ribose, in Aceton gelöst, eliminieren in einer Strömungsapparatur bei Temperaturen um 350 °C und Verweilzeiten von 0.5–1 min regioselektiv und stereoselektiv die 1-O-Acetylgruppe. Die jeweiligen Anomeren mit *trans*-ständigem Wasserstoff in 2-Position gehen entsprechend dem pericyclischem Eliminierungsmechanismus diese Reaktion nicht ein. Die primär gebildeten 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-hex-1-enite **3**, (aus **1** oder **2**), **8** und **10** sowie die 2,3,4-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro-pent-1-enite **14** und **19** führen nachfolgend in einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung zu den  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Triacetyl-3-desoxy-hex-2-enopyranosen **4** oder **5**, **12** bzw. den  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Triacetyl-3-desoxy-pent-2-enopyranosen **15** oder **16**. Es erfolgt jeweils teilweise Anomerisierung, so von **12** zu **11**. – Durch Umlagerung mit nachfolgender Essigsäureanhydrid-Eliminierung werden aus **5** und **16** die Enone **6** bzw. **17** gebildet. – Die 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-*threo*-hex-2-enopyranose (**12**) wird erstmalig beschrieben. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten beweisen, daß sowohl **11** als auch **12** bevorzugt in einer <sup>0</sup>H<sub>3</sub>(D)-Konformation vorliegen.

**Preparation of Unsaturated Carbohydrates by Ester Pyrolysis, II<sup>1)</sup>. – Thermal *cis* Eliminations from Completely Acetylated Aldopyranoses**

The pentaacetates **1**, **2**, **7**, and **9** of  $\beta$ -D-glucose,  $\alpha$ -D-mannose,  $\beta$ -D-allose, and  $\beta$ -D-galactose and the tetraacetates **13** and **18** of  $\beta$ -D-xylose and  $\beta$ -D-ribose eliminate when dissolved in acetone at temperatures about 350 °C in a flow apparatus within 0.5–1 min regioselectively and stereoselectively the 1-O-acetate group. The respective anomers with *trans*-bound hydrogen in position 2 do not give this reaction corresponding to the pericyclic elimination mechanism. In a subsequent [3,3] sigmatropic rearrangement the primarily formed 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-hex-1-enitols **3** (from **1** or **2**), **8**, and **10** as well as the 2,3,4-tri-O-acetyl-1,5-anhydro-pent-1-enitols **14** and **19** yield the  $\alpha$ - or  $\beta$ -triacetyl-3-deoxy-hex-2-enopyranoses **4** or **5**, **12** and the  $\alpha$ - or  $\beta$ -triacetyl-3-deoxy-pent-2-enopyranoses **15** or **16**, respectively. These products partially anomerize, e. g. **12** gives **11**. – By further rearrangement with subsequent acetic acid anhydride elimination **5** and **16** are transformed into the enones **6** and **17**. – 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-deoxy- $\beta$ -D-*threo*-hex-2-enopyranose (**12**) is described for the first time. The <sup>0</sup>H<sub>3</sub>(D) conformations of **11** and **12** are established by <sup>13</sup>C NMR data.

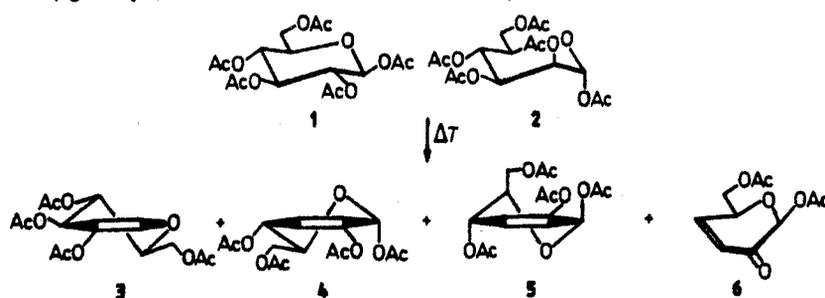
Die Pyrolyse von Zuckeracetaten mit dem Ziel der Synthese ungesättigter Kohlenhydrate ist unseres Wissens bisher nicht mit Erfolg durchgeführt worden. Auch fehlen

systematische Untersuchungen über das Verhalten derartiger Verbindungen bei hohen Temperaturen, obwohl Acetate in der Gaschromatographie von Kohlenhydraten eine gewisse Bedeutung besitzen<sup>2)</sup>. Wir untersuchten daher das Verhalten verschiedener vollständig acetylierter Aldosen und Ketosen<sup>3)</sup> im Temperaturbereich 200–400 °C. Allerdings wurde nicht, wie sonst meist bei Esterpyrolysen üblich, in verdünnter Gasphase gearbeitet, sondern es wurden Lösungen der Acetate in Aceton oder Benzol in dem von uns beschriebenen „Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor“ (HP-HT-Reaktor)<sup>4)</sup> umgesetzt. Diese Apparatur kann leicht aus Ausrüstungsgegenständen für die Hochdruckflüssigchromatographie aufgebaut werden und ermöglicht in Verbindung mit einer geeigneten Heizeinrichtung (z. B. GC-Ofen) Reaktionen bis 450 °C und Drücken bis über 500 bar, erlaubt also auch die Beherrschung vieler organischer Lösungsmittel im überkritischen Gaszustand. Als eigentlicher Reaktor wurde eine 5-m-Kapillare (Außendurchmesser 1.7 mm, Innendurchmesser 0.7 mm) verwendet.

Diese Strömungsapparatur gestattet eine schnelle Variation der Reaktionsparameter (Temperatur, Verweilzeit, Konzentration) bei geringem Substanzverbrauch. Empfindliche Produkte werden schnell aus der Reaktionszone abgeführt, so daß Folgereaktionen unterdrückt werden. Trotz der geringen Abmessungen des Reaktors lassen sich erhebliche Substanzumsätze erzielen, was unter präparativen Gesichtspunkten von Bedeutung ist.

#### Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranose<sup>5)</sup> (1) und 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranose<sup>6)</sup> (2)

Eine 1.3proz. Lösung von 1 in Aceton wurde bei einer Verweilzeit des Reaktionsgutes von ca. 0.5 min bei 360 °C und einem Druck von 250 bar durch die HP-HT-Apparatur<sup>4)</sup> gepumpt. Die Lösung wurde dann nach Neutralisation eingengt und säulenchromatographisch in die Komponenten zerlegt. Insgesamt wurden neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung 1 (26%) vier weitere Verbindungen erhalten. Diese konnten als 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1,5-anhydro-D-*arabino*-hex-1-enit<sup>7–12)</sup> (3) [ca. 1%], 1,2,4,6-Tetra-*O*-acetyl-3-desoxy- $\alpha$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranose<sup>13–17)</sup> (4) [10%], 1,2,4,6-Tetra-*O*-acetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranose<sup>13–17)</sup> (5) [16%] und 1,6-Di-*O*-acetyl-3,4-dideoxy- $\beta$ -D-*glycero*-hex-3-enopyranos-2-ulose<sup>18)</sup> (6) [21%] erkannt werden. 3 und 4 waren nicht vollständig voneinander trennbar. Die Produktidentifizierung erfolgte anhand von physikalischen Daten wie Drehwert und gegebenenfalls Schmelzpunkt, insbesondere aber durch Interpretation und Vergleich der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (vgl. Experimenteller Teil sowie Tab. 2 und 3).



Tetraacetyl-1,5-anhydro-hex-1-enit **3** zeigt sowohl im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  Übereinstimmung mit publizierten Daten<sup>12,13,19</sup> als auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum<sup>20</sup>. Die bevorzugte Konformation von **3** liegt in Chloroform bei dem im Formelschema gezeigten Halbsessel  $^4\text{H}_5(\text{D})$ <sup>19</sup>, in der es auch kristallisiert<sup>21</sup>. Allerdings ist die alternative Konformation  $^5\text{H}_4(\text{D})$  ebenfalls stark im Gleichgewicht vertreten und überwiegt in acetonischer Lösung sogar deutlich<sup>22</sup>.

Das  $\alpha$ -Anomere **4** ergibt das erwartete  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>14,17,23</sup>. Dieses spricht für die gezeigte  $^0\text{H}_5(\text{D})$ -Konformation ( $J_{3,4} = 2.2$ ,  $J_{4,5} = 9.0$  Hz).

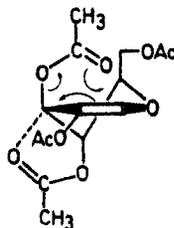
Das  $\beta$ -Anomere **5** liegt nach den eigenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die mit Literaturwerten<sup>17,23</sup> in Einklang stehen, dagegen in der inversen  $^5\text{H}_4(\text{D})$ -Konformation vor ( $J_{3,4} = 5.5$ ,  $J_{4,5} = 1.5$  Hz), wobei eine axiale Acetoxymethylgruppe an C-5 beobachtet wird. Der Grund ist die stabilisierende Wirkung des Anomeren-Effektes<sup>24</sup> und des sogenannten Allyl-Effektes<sup>23</sup>, der eine axiale Anordnung allylischer Acetoxygruppen wegen stabilisierender Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung und dem leeren  $\sigma^*$ -Orbital der C – OAc-Bindung begünstigt.

Schwieriger war die Strukturbestimmung des vierten Reaktionsproduktes. Der Drehwert und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsprechen annähernd denen einer Verbindung, die von *Shafizadeh*<sup>18</sup> dargestellt und als Enon **6**, allerdings mit  $\alpha$ -Konfiguration beschrieben wurde. Nach dem in der vorliegenden Arbeit diskutierten Mechanismus wäre für unser Produkt jedoch die  $\beta$ -Konformation plausibler. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten entsprechender Methylglycoside, die von *Bock* und *Petersen*<sup>25</sup> beschrieben wurden, sowie aus den Daten von analogen Enolonen, die einen Acetoxysubstituenten in 4-Stellung tragen und von *Lichtenthaler*<sup>26</sup> beschrieben wurden, ergibt sich der Hinweis, daß die Kopplungskonstante  $J_{4,5}$  bei den  $\alpha$ -Anomeren bei 2 Hz liegt, bei den  $\beta$ -Anomeren hingegen bei 3 – 3.3 Hz.  $J_{4,5}$  wurde von uns zu 3.0 Hz bestimmt, während *Shafizadeh*<sup>18</sup> für sein Produkt eine entsprechende Kopplung von 1.5 Hz angibt. Somit sollte **6**  $\beta$ -Konfiguration besitzen. Die bevorzugte Konformation sollte der abgebildeten Sofa-Konformation nahekommen, die zweifellos im  $\alpha$ -Anomeren verwirklicht wäre.  $J_{4,5}$  mit 3.0 Hz weist jedoch darauf hin, daß diese Konformation gestört ist. Möglicherweise in Richtung auf die Skew-Konformation  $^4\text{S}_2(\text{D})$ , die der 1-O-Acetylgruppe entsprechend dem Anomeren-Effekt<sup>24</sup> eine quasi-axiale Stellung ermöglichen würde bei bleibender äquatorialer Anordnung des sperrigen Substituenten in Position 5\*).

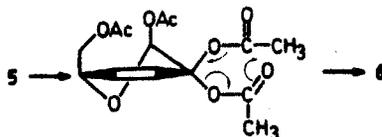
Die beobachtete Produktverteilung ist aufgrund mechanistischer Betrachtungen verständlich und entspricht den heutigen Vorstellungen über den Verlauf der Esterpyrolyse<sup>27,28</sup>. Im Übergangszustand ist das die Estergruppierung tragende C-Atom teilweise positiv geladen, so daß zusätzliche Elektronenzufuhr hier die Eliminierung begünstigt. Dieser Effekt kann besonders am anomeren C-Atom wirksam werden und erklärt die bevorzugte Eliminierung der 1-O-Acetylgruppe. Eine derartige Eliminierung ist jedoch nur möglich, wenn als zusätzliche Bedingung eine *cis*-koplanare Anordnung des Carbonyl-Sauerstoffs und des zu eliminierenden,  $\beta$ -ständigen H-Atoms erfüllt werden kann. Dies ist in **1** gegeben, nicht jedoch im entsprechenden  $\alpha$ -D-Glucosepentaacetat. Tatsächlich ist dieses bis über 400°C unter den Reaktionsbedingungen vollständig stabil. So wird aus **1** zunächst **3** gebildet, das jedoch als Vinylether thermodynamisch instabi-

\*) Anmerkung bei der Korrektur (5. April 1982): Das  $\alpha$ -Enon konnte inzwischen von uns (*P. Köhl* und *K. Klenke*) durch Einwirkung von  $\text{BF}_3$  auf **10** dargestellt werden. Die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden sich nur geringfügig von denen des  $\beta$ -Anomeren **6**, hingegen weisen die Kopplungskonstanten die angegebenen Unterschiede auf.

ler ist als der entsprechende Allylether, der durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung aus diesem thermisch gebildet werden kann<sup>15)</sup> oder auch durch säurekatalysierte Allylumlagerung entsteht<sup>15)</sup>. Es bildet sich hierbei das  $\beta$ -Derivat **5**. Diese Umlagerung wird durch anchimere Unterstützung der 4-O-Acetylgruppe, wie im folgenden gezeigt, begünstigt<sup>15,29)</sup>:



Auf den geringen Energieunterschied der  ${}^3H_4(D)$ -Konformation gegenüber der im Formelschema gezeigten  ${}^4H_5(D)$ -Konformation für **3** wurde bereits hingewiesen<sup>22)</sup>. Somit ist der geringe Anteil von **3** im Produktgemisch verständlich. **4** wird nachfolgend durch Anomerisierung aus **5** gebildet, wobei dieser Prozeß durch die eliminierte Essigsäure katalysiert wird. Es wird jedoch kein Gleichgewicht erreicht, in dem **4** deutlich überwiegen sollte<sup>23)</sup>. Das Enon **6** schließlich wird durch weitere Allylumlagerung gebildet, wobei das primär entstehende Acylal ein Molekül Essigsäureanhydrid abspaltet. Das primäre Umlagerungsprodukt **5** sollte aufgrund der sterischen Gegebenheiten der bevorzugten  ${}^3H_0(D)$ -Konformation besonders zu dieser Umlagerung neigen, während **4** dies nur aus der hier wesentlich ungünstigeren  ${}^3H_0(D)$ -Konformation heraus könnte und zusätzlich hierbei eine abstoßende Wechselwirkung mit der 1-O-Acetylgruppe zu überwinden wäre. Die Essigsäureanhydrid-Eliminierung aus dem intermediären Acylal läßt sich als thermischer pericyclischer Prozeß erklären.

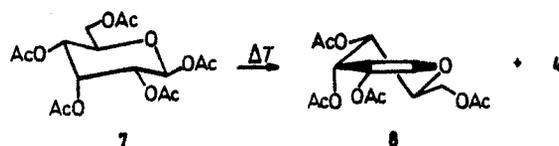


$\alpha$ -Mannosepentaacetat **2** (1proz. Lösung in Aceton) ergibt ein ähnliches Produktspektrum, während  $\beta$ -Mannosepentaacetat nicht reagiert. Im einzelnen wurden bei 370°C, 250 bar und einer Verweilzeit von 0.4 min nach säulenchromatographischer Trennung gefunden: 21% **2** (Ausgangsverbindung), geringste Mengen **3**, 5% **4**, 9% **5** und 24% **6**.

#### Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- $\beta$ -D-allopyranose<sup>30)</sup> (**7**)

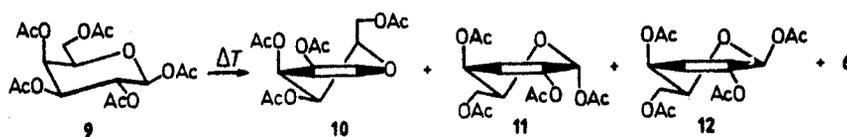
Die Umsetzung des  $\beta$ -Allosepentaacetats **7** bei 350°C und einer Verweilzeit von 0.5 min bestätigt die voranstehenden Betrachtungen. Es wurden neben 17% Ausgangsverbindung **7** 23% **4** erhalten. Der 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-D-ribo-hex-1-enit<sup>19,31)</sup> (**8**) wurde mit einem Anteil von ca. 3% nachgewiesen. Die Identifizierung geschah anhand des  ${}^1H$ -NMR-Spektrums<sup>19)</sup>. Hiernach liegt **8**, wie im Formelschema gezeigt, bevorzugt in der  ${}^4H_5(D)$ -Konformation vor<sup>19)</sup>. Hieraus sollte direkt nachfolgend **4** gebildet werden können. Eine Anomerisierung zum thermodynamisch instabileren

$\beta$ -Derivat **5** wurde nicht beobachtet. Auch wurde kein Enon **6** gefunden. Somit ist gezeigt, daß lediglich **5** bei der Pyrolyse von **1** und **2** (s. oben) als Vorläufer für **6** angenommen werden muß.



### Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- $\beta$ -D-galactopyranose<sup>32)</sup> (9)

Die Thermolyse des  $\beta$ -D-Galactosepentaacetates **9** folgt dem bisher beschriebenen Reaktionsverlauf, während das  $\alpha$ -Anomere nicht eliminiert. Aus **9** wurden neben dem 1,5-Anhydro-hex-1-enit **10**<sup>8,19,33,34)</sup> die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren **11**<sup>14,17)</sup> und **12** der 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy-D-threo-hex-2-enopyranose erhalten. Weiterhin wurde auch hier das Enon **6**<sup>18)</sup> gefunden.



Da das  $\beta$ -Anomere **12** in dieser Substanzklasse als einziges bisher nicht beschrieben wurde, untersuchten wir die Umsetzung des Pentaacetates **9** intensiver. Hohe relative Ausbeuten an **12** wurden bei einer Verweilzeit von 0.4 min bei 360–365 °C erzielt. Es wurden folgende Mengen chromatographisch isoliert: 24% **9** (Ausgangsverbindung), ca. 1% **10** (als Begleiter von **12**), 3% **11**, 9% **12** und 7% **6**.

**12** ließ sich allerdings chromatographisch nicht von **10** trennen. Auch Kristallisation führte zu einem Produkt mit 90proz. Reinheit, dessen Verunreinigung an **10** auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht gesenkt werden konnte.

Der 1,5-Anhydro-hex-1-enit **10** sollte nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in der im Formelschema gezeigten <sup>5</sup>H<sub>4</sub>(D)-Konformation vorliegen, wenn man der Interpretation von *Shah* und *Bahl*<sup>19)</sup> folgt. Dies trotz ungünstiger Wechselwirkungen zwischen den Substituenten an C-3 und C-5. Vergleicht man jedoch diese Interpretation<sup>19)</sup> mit derjenigen, die *Chalmers* und *Hall*<sup>35)</sup> für das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Triacetyl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-lyxo-hex-1-enits geben, so gibt es gute Gründe an der Zuordnung der <sup>5</sup>H<sub>4</sub>(D)-Konformation für **10** zu zweifeln und auch hier die alternative <sup>4</sup>H<sub>5</sub>(D)-Konformation oder ein Gleichgewicht anzunehmen. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, um die bestehenden Widersprüche zu klären. Sollte **10** in der vorgeschlagenen<sup>19)</sup> Konformation vorliegen, würde es sich von den anderen 2-Hydroxyglycalen unterscheiden. Der Grund wäre auch hier die stabilisierende Wirkung der quasi-axialen Acetylgruppe an C-3 („Allyl-Effekt“<sup>23)</sup>). Die <sup>5</sup>H<sub>4</sub>(D)-Konformation ist auch diejenige Konformation aus der heraus die Umlagerung zu **12** erfolgt, das zum einen direkt zu **6** weiterreagieren kann, zum anderen durch Anomerisierung **11** liefert. Die <sup>4</sup>H<sub>5</sub>(D)-Konformation von **11** ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>23)</sup>: alle Substituenten befinden sich in gün-

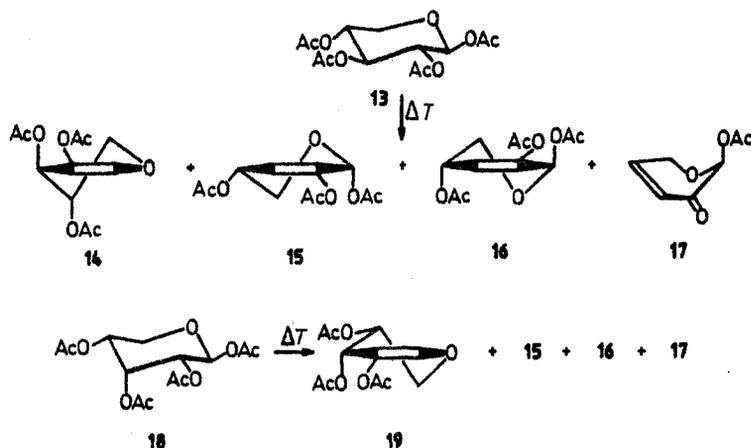
stiger Anordnung. Dies ist der Grund, warum das thermodynamisch benachteiligte  $\beta$ -Isomere **12** nicht durch Allylumlagerung (Säurebehandlung) von **10** (oder durch Anomerisierung von **11**) erhalten werden konnte<sup>15)</sup>. Der Versuch der thermischen Isomerisierung von **10** (Kochen in Nitrobenzol) zu **12** blieb ebenfalls ohne Erfolg<sup>15)</sup>, höchstwahrscheinlich weil die so erreichte Temperatur noch nicht ausreichend war. Aus den von uns bestimmten H-H-Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 2) in **12** ergibt sich die Bevorzugung der  $^{\circ}H_5(D)$ -Konformation:  $J_{3,4}$  mit 5.3 Hz weist auf eine quasi-axiale Orientierung der allylischen Acetylgruppe hin<sup>23)</sup> und auch  $J_{4,5}$  mit 2.8 Hz steht dann mit dieser Konformation im Einklang. Hieraus resultiert eine quasi-äquatoriale Anordnung der 1-O-Acetylgruppe, die somit nicht die vom Anomeren-Effekt<sup>24)</sup> begünstigte Orientierung einnimmt. **12** ist somit das einzige Isomere dieser Reihe mit einer derartigen Geometrie an C-1.

Die Isolierung von **12** gelang durch thermische Umlagerung von reinem **10**. Bei 330°C, 250 bar und einer Verweilzeit von 0.4 min wurde weitgehende Umsetzung zu **12** erzielt. Das  $\alpha$ -Anomere **11** wurde nur in Spuren beobachtet. Die zurückgebliebene Ausgangsverbindung ist jedoch von **12** nicht zu trennen (s. oben). Bei Steigerung der Reaktionstemperatur um 10° auf 340°C wurde dann vollständige Umsetzung von **10** erreicht, allerdings wuchs auch der Anteil des  $\alpha$ -Anomeren drastisch. Das Anomerenverhältnis betrug  $\alpha : \beta = 1 : 1.3$ . Gleichzeitig wurde erhebliche Zersetzung beobachtet und auch das Enon **6** in größerem Ausmaß gebildet. Da die chromatographische Trennung dieser Produkte von **12** jedoch nicht problematisch ist, konnte **12** so in einheitlicher, kristalliner Form gewonnen werden.

Der hier beobachtete Effekt, daß geringe Änderungen der Reaktionsparameter (hier Steigerung der Temperatur um lediglich 10°C) erhebliche Auswirkungen auf das Reaktionsgeschehen haben, wird generell beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen (bzw. hohen Durchsatzgeschwindigkeiten entsprechend kurzer Verweilzeit) wird zu geringer Umsatz festgestellt. Geringfügige Überschreitungen der jeweils optimalen Temperatur bei gegebener Durchflußgeschwindigkeit mit hohen Umsätzen führen demgegenüber zu Zersetzungsreaktionen, die die Ausbeute drastisch senken. Da es in der vorliegenden Arbeit darum ging, die generellen Möglichkeiten der Acetatpyrolyse zu untersuchen, wurde keine der beschriebenen Reaktionen systematisch im Hinblick auf maximal mögliche Ausbeuten untersucht. Die Bearbeitung der Pyrolyse von **9**, die unter verschiedensten Bedingungen durchgeführt wurde, hat jedoch ergeben, daß das jeweilige Optimum einen sehr engen Temperaturbereich umfaßt, der für jeden Einzelfall in Abstimmung mit der Verweilzeit des Reaktionsgutes festzulegen wäre. Die Konzentration des Zuckers spielt demgegenüber keine so große Rolle. So konnten noch 10proz. Lösungen ohne wesentliche Ausbeuteminderung eingesetzt werden<sup>1)</sup>. Auch scheint das Lösungsmittel keinen großen Einfluß zu haben. So zeigten Pyrolysen von **9** in Benzol ähnliche Ergebnisse wie in Aceton.

#### Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose<sup>36)</sup> (**13**) und von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-ribofuranose<sup>37)</sup> (**18**)

Die Pyrolyse von  $\beta$ -D-Xylosetetraacetat **13** in 1proz. acetonischer Lösung führte unter verschiedenen Bedingungen zu folgenden Produkten: dem 2,3,4-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro-D-threo-pent-1-enit<sup>17,38,39)</sup> (**14**), den  $\alpha$ - und  $\beta$ -1,2,4-Tri-O-acetyl-3-desoxy-D-glycero-pent-2-enopyranosen (**15**)<sup>17)</sup> und (**16**)<sup>19)</sup> sowie dem Enon **17**.



Das  $\beta$ -Ribosetetraacetat **18** lieferte die entsprechenden Produkte mit Ausnahme von **14**, anstelle dessen das erwartete 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-D-*erythro*-pent-1-enit<sup>39,40</sup> (**19**) gebildet wurde. Die Ergebnisse verschiedener Pyrolysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. % Anteile **13** – **19** nach der Pyrolyse 1proz. Lösungen von **13** und **18** in Aceton bei einer Verweilzeit von 0.5 min, einem Druck von 250 bar und verschiedenen Temperaturen

<b>13</b> bei 355 °C	<b>13</b> bei 335 °C	<b>18</b> bei 330 °C
3% <b>13</b>	16% <b>13</b>	17% <b>18</b>
– % <b>14</b>	2% <b>14</b>	Spur <b>19</b>
6% <b>15</b>	3% <b>15</b>	13% <b>15</b>
15% <b>16</b>	23% <b>16</b>	8% <b>16</b>
5% <b>17</b>	3% <b>17</b>	7% <b>17</b>

Der Versuch der Pyrolyse von **13** bei 355 °C zeigte, daß oberhalb des optimalen Bereiches gearbeitet wurde. Bei 335 °C wurden wesentlich bessere Gesamtausbeuten erhalten. **13** liefert zunächst **14**, das die gezeigte  ${}^5H_4(D)$ -Konformation bevorzugen sollte<sup>39</sup>, die die günstige Voraussetzung für die Umlagerung zum  $\beta$ -Anomeren **16** bietet. Tatsächlich erschien **14** nur in geringer Menge und **16** wurde als Hauptprodukt beobachtet. **16** trägt die Substituenten in der  ${}^5H_0(D)$ -Konformation in optimaler Orientierung<sup>23</sup>. Demgegenüber kann das  $\alpha$ -Anomere **15** entweder nur den Anforderungen des Anomeren-Effektes<sup>24</sup> in der  ${}^0H_5(D)$ -Konformation oder dem Allyl-Effekt<sup>23</sup> in der alternativen  ${}^5H_0(D)$ -Konformation gerecht werden. Die Kopplungskonstanten  $J_{3,4} = 2.4$  Hz und  $J_{4,5a} = 9.0$  Hz sprechen für ein Überwiegen der  ${}^0H_5(D)$ -Konformation<sup>23</sup>. In Gleichgewichten überwiegt daher auch das  $\beta$ -Anomere deutlich<sup>17</sup>. Dieses wird im vorliegenden Fall aber nicht eingestellt. (Bei den Pyranosen sind die Verhältnisse umgekehrt; s. oben.) **16** bietet die geometrischen Voraussetzungen für eine weitergehende Umlagerung unter Bildung des Enons **17** nach Essigsäureanhydrid-Eliminierung. **17** ent-

spricht im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weitgehend einem 1-*O*-Benzoylderivat analoger Struktur, das von *Bock* und *Pedersen*<sup>39</sup> beschrieben wurde. Auffallend ist besonders die große geminale Kopplungskonstante mit  $-19.2$  Hz. Die genannten Autoren erhielten ihre Verbindung jedoch unter Bedingungen, die eine Einstellung des Anomeren-Gleichgewichtes ermöglichte, was in diesem Fall zu einer völligen Racemisierung führen müßte. Hingegen wurde **17** in optisch aktiver Form erhalten. Aufgrund der Beobachtungen in der Hexose-Reihe (s. oben), die keinen Hinweis auf eine Anomerisierung des isolierten Enons **6** lieferte, was in jenem Fall zu einem klar unterscheidbaren Diastereomeren führen sollte, nehmen wir an, daß das im Formelschema gezeigte  $\beta$ -Anomere **17** erhalten wurde.

Auch die Pyrolyse des Ribosetetraacetats **18** ergibt nur geringe Mengen des Hydroxyglycals **19**, dem aufgrund des Allyl-Effektes<sup>23</sup> die bevorzugte  $^4\text{H}_5(\text{D})$ -Konformation zukommt, was durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt wird<sup>39,40</sup>. **19** wird zum  $\alpha$ -Derivat **15** umgewandelt, das teilweise zum thermodynamisch begünstigten **16** umlagert. Auch hier unterscheidet sich die Pentose-Reihe von der Hexose-Reihe. Im Falle des Alloserivates **7** wurde ausschließlich das  $\alpha$ -Anomere **4** beobachtet, was aber nach dem Vorgesagten verständlich ist. Erstaunlich ist der hohe Anteil von **17** bei der Pyrolyse von **18**, der nicht befriedigend erklärt werden kann.

### Diskussion der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Im Verlauf der Arbeit erwies sich die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie als die leistungsfähigste Methode zur Identifizierung der gebildeten Produkte. Die 1,5-Anhydrohexenite **3** und **10** erkennt man an der schwach polarisierten Doppelbindung, Signal von C-1 bei  $\delta \approx 139$  und von C-2 bei  $\delta \approx 128$  sowie am Fehlen des Signals eines anomeren Kohlenstoffatoms. Die 3-Desoxy-hex- und -pent-2-enopyranosen **4**, **5**, **11**, **12** bzw. **15**, **16** zeigen die stark polarisierte Doppelbindung der Enolstruktur mit Unterschieden in der chemischen Verschiebung von ca. 30–50 ppm (Tab. 3). Im Falle der *threo*-Hexenopyranosen **11** und **12** beweist die Kopplungskonstante  $^1J(\text{C-1,1-H}) = 175.5$  Hz für **11** bzw. 172.0 Hz für **12** das bevorzugte Vorliegen der  $^0\text{H}_5$ -Konformation<sup>41</sup>.

Die Struktur der Enone **6** und **17** wird durch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bestätigt. C-2 zeigt bei  $\delta \approx 188$  und C-3 bzw. C-4 bei  $\delta \approx 149$  bzw.  $\delta \approx 126$  ein Signal. Eine sichere Zuordnung der anomeren Konfiguration oder auch der Konformation gelingt bei Vorliegen eines Anomeren und benachbarten elektronenziehenden Gruppen mit Hilfe der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie allerdings auch nicht.

Frau *M. Rundshagen* und Herrn *D. Neemeyer* danken wir für technische Assistenz. Die Arbeit wurde mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt (Alufolien Merck, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>). Sichtbarmachung mit Diphenylamin/Anilin/Phosphorsäure (in Aceton) bei 120 °C oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  1:1. Für die säulenchromatographischen Trennungen wurden Kieselgel 40 oder Kieselgel 60 (Merck) verwendet. Elutionsmittel: A = Petrolether/Benzol/Ether 2:1:8 (Vol./Vol.), B = Ether und C = Ether/Petrolether 1:1 (Vol./Vol.). –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP-80, WH-270 und WH-360. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP-80. – Optische Drehungen bei 589 nm in 10-cm-Küvetten mit Polarimeter Perkin-Elmer 241 MC. – Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

*Teile des Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktors<sup>4)</sup> (HP-HT-Reaktor):* Hochdruckpumpe: Orlitta (Kopf MK und Triebwerk a e 10.4). – Manometer: WIKA, bis 1000 bar. – Überdruckventil: Labotek Nr. 7037 mit Rückschlagventil Hoke Nr. 61364 Y. – Regulierventile: Hoke Nr. 2811 GY und Feinregulierventil Hoke Nr. 1335 G2Y. – Heizung: GC-Ofen Carlo Erba, Modell GH. – Reaktor: Kapillarrohr mit Länge 5 m, Außendurchmesser 1.7 mm, Innendurchmesser 0.7 mm; Material DIN 1.4571, Berstdruck 5900 bar, 85% Festigkeit bei 723 K, Arbeitsbereich 2100 bar. – Wärmetauscher und Kühler: Kapillarrohr wie voranstehend.

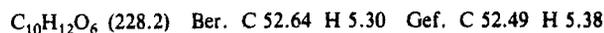
*Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-β-D-glucopyranose (1):* 2.50 g (6.41 mmol) **1**<sup>5)</sup> wurden als 1.3proz. Lösung in Aceton bei 360°C unter einem Druck von 250 bar mit einer Verweilzeit von 0.5 min durch den HP-HT-Reaktor<sup>4)</sup> gepumpt. Das Pyrolysat wurde dann in Gegenwart von 0.9 g Natriumhydrogencarbonat i. Vak. eingeengt und an 200 g Kieselgel 40 mit Laufmittel A getrennt.

*1. Fraktion:* 0.220 g (10%) 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy-α-D-erythro-hex-2-enopyranose (**4**) neben ca. 20 mg (1%) **3** (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt), dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit dem der Literatur<sup>19)</sup> übereinstimmt. **4** wurde mit Schmp. 70°C (Lit.<sup>14)</sup>: 70–71°C), mit Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +51.3^\circ$  ( $c = 1.4$  in CHCl<sub>3</sub>) (Lit.<sup>14)</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +50^\circ$  ( $c = 3$  in CHCl<sub>3</sub>)) sowie durch Übereinstimmung mit publizierten NMR-Daten<sup>14,17)</sup> (vgl. Tab. 2) identifiziert.

*2. Fraktion:* 0.334 g (16%) 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy-β-D-erythro-hex-2-enopyranose (**5**) mit Schmp. 79.5°C (Lit.<sup>42)</sup>: 81.5–83.5°C),  $[\alpha]_D^{20} = +146.3^\circ$  ( $c = 0.7$  in CHCl<sub>3</sub>) (Lit.<sup>42)</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = +146^\circ$  ( $c = 2.5$  in CHCl<sub>3</sub>)). Die NMR-Daten stimmen mit veröffentlichten<sup>42,17)</sup> überein.

*3. Fraktion:* 0.650 g (26%) Ausgangsverbinding **1**.

*4. Fraktion:* 0.301 g (21%) 1,6-Di-O-acetyl-3,4-didesoxy-β-D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (**6**) als Sirup mit  $[\alpha]_D^{20} = -78.2^\circ$  ( $c = 0.8$  in CHCl<sub>3</sub>) (Lit.<sup>18)</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = -85^\circ$  (in CHCl<sub>3</sub>); als α-Anomeres beschrieben).



*Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-α-D-mannopyranose (2):* 3.50 g (8.97 mmol) **2**<sup>6)</sup> werden in 1proz. acetonischer Lösung bei 370°C und einer Verweilzeit von 0.4 min pyrolysiert ( $p = 200$  bar). Wie voranstehend wird das Pyrolysat aufgearbeitet und säulenchromatographisch getrennt, ebenso werden die Fraktionen identifiziert.

*1. Fraktion:* 0.140 g (5%) **4** (s. oben) (enthält geringe Spur von **3**).

*2. Fraktion:* 0.263 g (9%) **5** (s. oben).

*3. Fraktion:* 0.729 g (21%) Ausgangsverbinding **2**.

*4. Fraktion:* 0.492 g (24%) Enon **6** (s. oben).

*Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-β-D-allopyranose (7):* 1.80 g (4.61 mmol) **7**<sup>30)</sup> in 1proz. Lösung in Aceton werden bei 350°C unter einem Druck von 300 bar und einer Verweilzeit von 0.7 min pyrolysiert. Aufarbeitung und Trennung erfolgen wie bei **1**.

*1. Fraktion:* 0.395 g (26%) Tetraacetatgemisch, bestehend aus **4** (s. oben) und ca. 11% 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-D-ribo-hex-1-enit (**8**) (nach <sup>1</sup>H-NMR). **8** wird durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Vergleich<sup>19)</sup> identifiziert.

*2. Fraktion:* 0.310 g (17%) Ausgangsverbinding **7**.

*Pyrolyse von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl-β-D-galactopyranose (9):* 3.00 g (7.69 mmol) **9**<sup>32)</sup> werden in 1proz. acetonischer Lösung bei 370°C und 300 bar pyrolysiert (Verweilzeit 0.4 min). Aufarbeitung und Trennung erfolgen wie bei **1**.

*1. Fraktion:* 0.07 g (3%) 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy-α-D-threo-hex-2-enopyranose (**11**) mit Schmp. 120°C (Lit.<sup>17)</sup>: 121–123°C),  $[\alpha]_D^{20} = -173.0^\circ$  ( $c = 0.6$  in CHCl<sub>3</sub>) (Lit.<sup>17)</sup>:  $[\alpha]_D^{20} =$

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Signale (δ-Werte, TMS innerer Standard) und Kopplungskonstanten (J in Hz) ausgewählter Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebungen										
	1-H	3-H	4-H	5 <sub>ax</sub> -H	5 <sub>eq</sub> -H	6-H	6'-H	OAc			
4a)	6.34 d	5.88 q	5.56 m	—	4.27 m	4.27 m	4.27 m	2.13, 2.15, 2.17, 2.19			
5b)	6.40 t	5.98 d	5.28 d (b)	—	4.28 m	4.28 m	4.28 m	2.11 (3), 2.16 (1)			
11b)	6.46 s	6.15 d	5.30 q	4.39 o	—	4.25 m	4.25 m	2.07, 2.10, 2.12, 2.16			
12b)	6.36 q	5.98 q	5.38 o	4.28 m	—	4.28 m	4.28 m	2.08, 2.11, 2.15 (2)			
15a)	6.24 d	5.91 o	5.55 do	3.76 o	4.04 o	—	—	2.09, 2.14, 2.15			
16a)	6.33 s	6.03 d (b)	5.23 o	4.17 q	3.92 o	—	—	2.09, 2.10, 2.16			
6a)	6.16 s	6.30 q	7.09 q	4.82 do	—	4.42 q	4.23 q	2.14, 2.19			
17a)	6.13 s	6.23 do	7.16 o	4.67 o	4.35 o	—	—	2.13			

	Kopplungskonstanten										
	J <sub>1,3</sub>	J <sub>1,4</sub>	J <sub>3,4</sub>	J <sub>3,5ax</sub>	J <sub>3,5eq</sub>	J <sub>4,5ax</sub>	J <sub>4,5eq</sub>	J <sub>5,5'</sub>	J <sub>5,6</sub>	J <sub>5,6'</sub>	J <sub>6,6'</sub>
4	0.9	—	2.2	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.6	—	5.5	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	6.2	—	—	2.5	—	—	—	—	—
12	0.9	1.4	5.3	—	—	2.8	—	—	5.8	7.1	—
15	1.2	—	2.6	0.6	0.8	9.0	6.0	11.0	—	—	—
16	—	—	6.0	—	0.8	2.5	1.2	13.1	—	—	—
6	—	10.6	—	—	2.1	—	3.0	—	6.4	5.4	—
17	0.7	10.6	—	2.3	1.9	2.2	3.6	19.3	—	—	11.3

a) 80 MHz in CDCl<sub>3</sub>, — b) 270 MHz in CDCl<sub>3</sub>.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ( $\delta$ -Werte zu niedrigem Feld gegenüber TMS)<sup>a)</sup> ausgewählter Verbindungen<sup>b)</sup>

Verbin- dung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-C(O)CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>3</sub>
3 <sup>20)</sup>	139.39	127.27	67.77 <sup>c)</sup>	66.25 <sup>c)</sup>	74.44	60.97	170.15, 169.96, 169.43	20.04, 19.84
10	139.13	128.30	64.27 <sup>c)</sup>	64.40 <sup>c)</sup>	73.97	61.76	170.15, 170.02, 169.49	19.98
4	87.33	146.30	117.76	65.77	70.39	62.98	170.84, 170.53, 170.23, 168.96	20.83, 20.53
5	85.89	147.27	113.41	65.28	73.68	63.34	170.27, 169.62, 168.33	20.31
11	87.00	148.56	114.06	64.32	69.66	62.40	170.28, 170.22, 168.24	20.58, 20.40
12	87.74	148.41	114.76	65.16	71.86	62.31	170.30, 170.11, 169.16, 168.15	20.12
15	86.41	146.04	117.21	64.89	61.09	-	169.97, 169.60, 168.36	20.04
16	86.19	148.23	113.33	64.45	62.48	-	170.19, 169.67, 168.21	20.11
6	90.51	188.05	148.98	126.95	72.66	65.71	170.85, 169.54	20.85, 20.56
17	90.28	187.68	149.84	124.67	61.09	-	169.31	19.56

a) 20.1 MHz in [D<sub>6</sub>]Aceton. — b) Von 8, 14 und 19 wurde nicht genügend Substanz für ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten. — c) Zuordnung willkürlich.

– 180° ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Werte (vgl. Tab. 2) stimmen mit Literaturangaben<sup>17)</sup> überein.

2. *Fraktion*: 0.24 g (10%), bestehend aus 90%  $\beta$ -*threo*-Derivat **12** (s. unten) und ca. 10% 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1,5-anhydro-*D*-*lyxo*-hex-1-enit (**10**), letzteres wurde durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>19)</sup> identifiziert.

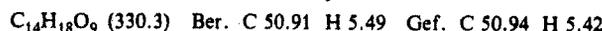
3. *Fraktion*: 0.72 g (24%) Ausgangsverbindung **9**.

4. *Fraktion*: 0.125 g (7%) **6** (s. oben).

*Pyrolyse von 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-D-lyxo-hex-1-enit (10)*: 2.00 g (6.06 mmol) **10**<sup>8)</sup> werden als 1proz. Lösung in Aceton pyrolysiert (Verweilzeit 0.4 min). Bei 330°C ist der Umsatz nicht vollständig und laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind noch 16% **10** nicht umgesetzt. Erneuter Durchsatz bei 340°C führt zu vollständiger Umsetzung. Das Pyrolysat wird i. Vak. eingengt und i. Vak. mit Benzol zur Trockene eingedampft. Die Säulentrennung erfolgt an 110 g Kieselgel 40 mit Elutionsmittel A.

1. *Fraktion*: 0.10 g (5%) **11** (s. oben).

2. *Fraktion*: 0.13 g (7%) 1,2,4,6-Tetra-*O*-acetyl-3-desoxy- $\beta$ -*D*-*threo*-hex-2-enopyranose (**12**) mit Schmp. 66°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -78.9^\circ$  ( $c = 0.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ).



3. *Fraktion*: 0.12 g (9%) **6** (s. oben).

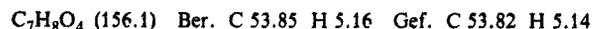
*Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-xylopyranose (13)*: 2.90 g (9.59 mmol) **13**<sup>36)</sup>, 1proz. in Aceton, werden bei 335°C und 250 bar umgesetzt (Verweilzeit 0.5 min). Das Pyrolysat wird zusammen mit 0.8 g Natriumhydrogencarbonat eingengt und i. Vak. mit Benzol zur Trockene eingedampft. Die Säulentrennung erfolgt an 120 g Kieselgel 40 mit Elutionsmittel A.

1. *Fraktion*: 0.08 g (3%) 1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-desoxy- $\alpha$ -*D*-*glycero*-pent-2-enopyranose (**15**) als Sirup mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +26.2^\circ$  ( $c = 0.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit.<sup>17)</sup>;  $[\alpha]_{\text{D}} = +15^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tab. 2) entspricht Literaturangaben<sup>17)</sup>.

2. *Fraktion*: 0.61 g (26%) eines Gemisches von 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-*D*-*threo*-pent-1-enit (**14**) und 1,2,4-Tri-*O*-acetyl-3-desoxy- $\beta$ -*D*-*glycero*-pent-2-enopyranose (**16**). Durch Kristallisation lassen sich 0.54 g (23%) **16** abtrennen; Schmp. 105°C (Lit.<sup>17)</sup>; 105–107°C),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +160.1^\circ$  ( $c = 2.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit.<sup>17)</sup>;  $[\alpha]_{\text{D}} = +169^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tab. 2) stimmt mit Literaturdaten<sup>17)</sup> überein. **14**, das zu ca. 2% gebildet wurde, konnte anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums identifiziert werden<sup>39)</sup>.

3. *Fraktion*: 0.465 g (16%) Ausgangsverbindung **13**.

4. *Fraktion*: 0.045 g (3%) (1*S*)-1-*O*-Acetyl-3,4-didesoxy-pent-3-enopyranos-2-ulose (**17**), umkristallisiert aus Ether, Schmp. 49°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18.2^\circ$  ( $c = 0.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ).



Bei 355°C wird folgende Produktverteilung erhalten: 6% **15**, 15% **16**, 3% **13** und 5% **17**.

*Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-ribofuranose (18)*: 3.40 g (10.68 mmol) **18**<sup>37)</sup> werden als 1proz. Lösung in Aceton bei 330°C und 350 bar pyrolysiert (Verweilzeit 0.5 min). Aufarbeitung und Trennung erfolgen wie voranstehend.

1. *Fraktion*: 0.36 g (13%) **15** (s. oben).

2. *Fraktion*: 0.21 g (8%) **16** (s. oben).

3. *Fraktion*: 0.11 g (7%) **17** (s. oben).

4. *Fraktion*: 0.56 g (17%) Ausgangsverbindung **18**.

2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-*D*-*erythro*-pent-1-enit (**19**) konnte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in *Fraktion 2* in geringer Menge erkannt werden<sup>39)</sup>.

- 1) <sup>1a)</sup> I. Mitteil.: P. Köll, E. Steinweg, U. Lackmann und J. Metzger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 223. – <sup>1b)</sup> Gleichzeitig IX. Mitteil. der Reihe „Hochdruck-, Hochtemperaturreaktionen in einer Strömungsapparatur“; VIII. Mitteil.: P. Köll, J. Metzger und B. Brönstrup, *Makromol. Chem.*, Rapid Commun. **3**, im Druck (1982).
- 2) G. G. S. Dutton, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **28**, 11 (1973); ebenda **30**, 9 (1974).
- 3) P. Köll, E. Steinweg, J. Metzger und B. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1052, nachstehend.
- 4) P. Köll und J. Metzger, *Angew. Chem.* **90**, 802 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 754 (1978).
- 5) M. L. Wolfrom und A. Thompson, *Methods Carbohydr. Chem.* **2**, 211 (1963).
- 6) J. K. Dale, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 2745 (1915).
- 7) K. Maurer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 332 (1929).
- 8) K. Maurer und H. Mahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60**, 1316 (1927).
- 9) F. Micheel und H. Micheel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 386 (1930).
- 10) M. G. Blair, *Methods Carbohydr. Chem.* **2**, 411 (1963).
- 11) R. U. Lemieux und D. R. Lineback, *Can. J. Chem.* **43**, 94 (1965).
- 12) H. Paulsen und J. Thiem, *Chem. Ber.* **106**, 115 (1973).
- 13) R. J. Ferrier, W. G. Overend und G. H. Sankey, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2830.
- 14) R. U. Lemieux, D. R. Lineback, M. L. Wolfrom, F. B. Moody, E. G. Wallace und F. Komitsky jr., *J. Org. Chem.* **30**, 1092 (1965).
- 15) R. J. Ferrier, N. Prasad und G. H. Sankey, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 974.
- 16) R. J. Ferrier, *Methods Carbohydr. Chem.* **6**, 307 (1972).
- 17) R. J. Ferrier und G. H. Sankey, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 2339.
- 18) F. Shafizadeh, R. H. Furneaux und T. T. Stevenson, *Carbohydr. Res.* **71**, 169 (1979).
- 19) R. H. Shah und O. P. Bahl, *Carbohydr. Res.* **74**, 105 (1979).
- 20) W. E. Dick jr., *Carbohydr. Res.* **70**, 313 (1979).
- 21) K. Vangehr, P. Luger und H. Paulsen, *Carbohydr. Res.* **70**, 1 (1979).
- 22) M. Rico und J. Santoro, *Org. Magn. Reson.* **8**, 49 (1976).
- 23) R. J. Ferrier und G. H. Sankey, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 2345.
- 24) R. U. Lemieux, *Pure Appl. Chem.* **25**, 527 (1971).
- 25) K. Bock und C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1021 (1971).
- 26) F. W. Lichtenthaler, K. Strobel und G. Reichel, *Carbohydr. Res.* **49**, 57 (1976).
- 27) R. Taylor in *The Chemistry of the Functional Groups (S. Patai) Supplementary Vol. B: Acid Derivatives*, S. 859–915, Wiley, London 1979.
- 28) R. Taylor, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1979**, 1730.
- 29) R. J. Ferrier und N. Prasad, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 581.
- 30) R. U. Lemieux und C. Brice, *Can. J. Chem.* **34**, 1006 (1956); E. Zissis und N. K. Richtmyer, *J. Org. Chem.* **26**, 5244 (1961).
- 31) M. Haga und S. Tejima, *Carbohydr. Res.* **34**, 214 (1974).
- 32) E. Erwig und W. Koenigs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 2207 (1889); M. L. Wolfrom und A. Thompson, *Methods Carbohydr. Chem.* **1**, 120 (1962).
- 33) D. R. Rao und L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.* **22**, 345 (1972).
- 34) H. Paulsen und J. Thiem, *Chem. Ber.* **106**, 132 (1973).
- 35) A. A. Chalmers und R. H. Hall, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1974**, 728.
- 36) C. S. Hudson und J. M. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 2748 (1915).
- 37) H. Zinner, *Chem. Ber.* **83**, 153 (1950).
- 38) H. G. Fletcher jr. und C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 921 (1947).
- 39) K. Bock und C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2465 (1971).
- 40) E. L. Albano, R. L. Tolman und R. K. Robins, *Carbohydr. Res.* **19**, 63 (1971).
- 41) K. Bock und C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B **29**, 258 (1975), und vorausgehende Veröffentlichungen.
- 42) R. U. Lemieux und R. J. Bose, *Can. J. Chem.* **44**, 1855 (1966).

[196/81]