

Darstellung ungesättigter Kohlenhydrate durch Esterpyrolyse, III<sup>1)</sup>

## Thermische *cis*-Eliminierungen aus vollständig acetylierten Ketopyranosen

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

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

Eingegangen am 7. Dezember 1981

Die in Aceton gelösten Pentaacetate **1** und **6** der  $\alpha$ -L-Sorbopyranose und der  $\beta$ -D-Fructopyranose eliminieren im Temperaturbereich 230–280 °C bei Verweilzeiten von 0,5–1 min in einer Strömungsapparatur regioselektiv die 2-O-Acetylgruppe als Essigsäure. Hierbei werden primär die *Z*-Isomeren **2** und **7** mit exocyclischer Doppelbindung gebildet (1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydrohex-1-enite). Bei höheren Temperaturen werden auch die thermodynamisch stabileren *E*-Isomeren **3** und **8** gefunden. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergibt sich, daß bei **2** und **7** ein Gleichgewicht der alternativen Sesselkonformationen <sup>2</sup>C<sub>5</sub> und <sup>5</sup>C<sub>2</sub> vorliegt, hingegen die *E*-Isomeren **3** und **8** ausschließlich <sup>5</sup>C<sub>2</sub>-Konformationen mit drei bzw. zwei axialen Substituenten einnehmen. Als Produkt einer nachfolgenden [3,3]-sigmatropen Umlagerung (Allylverschiebung) werden weiterhin die Tetraacetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-*al*-hex-2-enosen **4** und **9** beobachtet. Ihre Konformation wird durch den „Allyl-Effekt“ bestimmt. Die katalytische Hydrierung von **4** bzw. **9** führt zu den 2,6-Anhydro-3-desoxy-*al*-hexosen **11** und **12** bzw. **13**. Entsprechende Reaktion der ungesättigten Zucker **2** und **3** liefert das 1,5-Anhydro-D-sorbit-Derivat **14**.

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

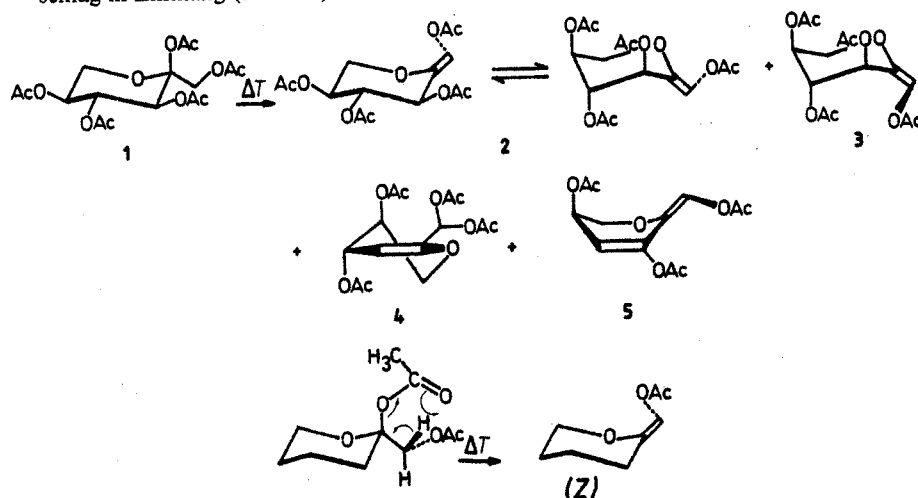
The pentaacetates **1** and **6** derived from  $\alpha$ -L-sorbopyranose and  $\beta$ -D-fructopyranose dissolved in acetone regioselectively eliminate at temperatures of 230–270 °C in a flow apparatus within 0.5–1 min the 2-O-acetyl group as acetic acid. Primarily the *Z* isomers **2** and **7** with exocyclic double bond (1,3,4,5-tetra-O-acetyl-2,6-anhydrohex-1-enitols) are formed. At higher temperatures the thermodynamically more stable *E* isomers **3** and **8** are also found. <sup>1</sup>H NMR spectra show an equilibrium of alternative chair conformations <sup>2</sup>C<sub>5</sub> and <sup>5</sup>C<sub>2</sub> in **2** and **7**, but *E* isomers **3** and **8** exclusively adopt <sup>5</sup>C<sub>2</sub> conformations with three or in case of **7** two axial substituents. From these compounds the tetraacetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-*al*-hex-2-enoses **4** and **9** are formed by a [3,3] sigmatropic rearrangement (allyl shift). Their conformation is dominated by the allylic effect. Catalytic hydrogenation of **4** or **9** yields 2,6-anhydro-3-desoxy-*al*-hexoses **11** and **12** or **13**. Unsaturated sugars **2** and **3** are reduced to give the 1,5-anhydro-D-sorbitol derivative **14**.

In der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß bei Vorliegen der notwendigen geometrischen Voraussetzungen die anomere Acetylgruppe von vollständig acetylierten Aldosen in einer Strömungsapparatur<sup>2)</sup> thermisch eliminiert werden kann. Hierbei entstehen zunächst die acylierten 2-Hydroxyglycale, die nachfolgend thermisch zu

Allylumlagerungsprodukten umgewandelt werden, die die Hauptreaktionsprodukte bilden. Bei den Ketopyranosen sollte daneben auch die Bildung von ungesättigten Zuckern mit exocyclischer Doppelbindung möglich sein. Über die Ergebnisse entsprechender Versuche wird im folgenden berichtet. Als Substrate wurden Pentaacetyl- $\alpha$ -L-sorbopyranose **1** und Pentaacetyl- $\beta$ -D-fructopyranose **6** eingesetzt. Beide tragen die Acetylgruppe am anomeren Zentrum (an C-2) in einer Orientierung, die lediglich die Eliminierung eines  $\beta$ -ständigen H-Atoms von C-1 erlaubt. Die quantitativen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt und belegen, daß diese Reaktion auch unter präparativen Gesichtspunkten interessant ist.

### Pyrolyse von 1,2,3,4,5-Penta-O-acetyl- $\alpha$ -L-sorbopyranose<sup>3)</sup> (**1**)

Orientierende Versuche zeigten, daß die untersuchten Ketoseacetate bei wesentlich niedrigeren Temperaturen eliminieren als die vergleichbaren Aldosederivate<sup>1)</sup>. So bildet **1** in acetonischer Lösung bereits bei 240°C und einer Verweilzeit von 1 min in geringer Menge ein Produkt. Hierbei handelt es sich um das erwartete ungesättigte Derivat mit exocyclischer Doppelbindung, das allerdings in zwei geometrischen Isomeren vorkommen sollte. Das <sup>1</sup>H- und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen das Vorliegen eines einzigen Isomeren. Aufgrund eines Effektes der dem sogenannten Exo-Anomeren-Effekt<sup>4,5)</sup> verwandt wäre, sollte man eine bevorzugte Orientierung der 1-O-Acetylgruppe in **1** und damit auch der H-Atome an C-1 erwarten. O-1 stünde sowohl zu O-2 als auch zum Ringsauerstoff in *gauche*-Stellung. Aus dieser Konformation heraus sollte dann auch bevorzugt die Eliminierung erfolgen. Im Formelschema ist gezeigt, daß hierbei das *Z*-Isomere **2** gebildet wird. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1) steht mit diesem Vorschlag in Einklang (s. unten).



Wird die Pyrolysetemperatur unter sonst gleichen Bedingungen auf 255°C erhöht, beobachtet man ein weiteres Reaktionsprodukt, das als 1,1,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-*al*-L-threo-hex-2-enopyranose (**4**) identifiziert werden konnte. Bei 270°C werden diese Verbindungen ebenfalls gebildet, daneben aber auch das *E*-Iso-

mere 3 in nahezu gleicher Menge wie 2 (vgl. Tab. 3) sowie Spuren des doppelt ungesättigten Derivates 5.

Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt interpretieren: Bei niedriger Temperatur erfolgt lediglich Eliminierung aus einer begünstigten Konformation heraus zum *Z*-Isomeren 2, das sich bei etwas erhöhter Temperatur zum Acylal 4 umlagert. Allerdings wird hierbei nicht, wie im Falle der Aldosen<sup>1)</sup>, ein thermodynamisch wesentlich stabilerer Allylether gebildet, sondern wiederum nur ein Vinylether. Die Produktverteilung sollte somit im wesentlichen durch die unterschiedlichen Energieinhalte der jeweiligen Konformer mit endo- und exocyclischer Doppelbindung bestimmt werden. 4 liegt der beobachteten Kopplungskonstanten  $J_{4,5} = 5.0$  Hz zufolge sowie aufgrund der anderen Kopplungen (vgl. Tab. 1) zweifelsfrei in einer  ${}^5H_6$ -Konformation mit quasi-axialer Orientierung der Substituenten an C-4 und C-5 vor. Dies wird durch den sogenannten Allyl-Effekt<sup>6)</sup> erklärt, demzufolge axiale Acetoxygruppen in Allylstellung stabilisiert sind.

Bei noch höherer Temperatur (s. oben) schließlich kommt es zur Bildung des *E*-Isomeren 3, wobei zwei Wege denkbar sind. Entweder erfolgt die Eliminierung von Essigsäure aus einem anderen Rotameren der Ausgangsverbindung 1 oder es erfolgt *E/Z*-Isomerisierung. Für die letztere Annahme spricht die Vermutung, daß 2 thermodynamisch instabiler ist als 3, da das *Z*-Isomere 2 sowohl in der denkbaren  ${}^2C_5$ - als auch der umgeklappten Sesselkonformation  ${}^5C_2$  ungünstige elektronische Wechselwirkungen des Sauerstoffatoms an C-1 mit dem Ringsauerstoff zeigt, die beim *E*-Isomeren nicht auftreten. Hier würden in der  ${}^2C_5$ -Konformation zwar starke Wechselwirkungen zwischen den Acetoxygruppen an C-1 und C-3 auftreten, denen aber in der alternativen  ${}^5C_2$ -Konformation ausgewichen werden kann. Dies allerdings zum Preis dreier axialer Substituenten, wovon aber einer stabilisierend wirkt<sup>6)</sup>. Die  ${}^1H$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 1) lassen eindeutige Aussagen über die Konformationen von 2 und 3 zu. Die Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$ ,  $J_{4,5}$ ,  $J_{5,6}$  und  $J_{5,6'}$  von 2 stehen weder mit der  ${}^2C_5$ - noch der  ${}^5C_2$ -Konformation in Einklang, sondern belegen ein Konformationsgleichgewicht, in dem der Sessel  ${}^5C_2$  mit einem Anteil von etwa 60% überwiegen sollte. Hingegen sprechen die analogen Werte bei 3 (vgl. Tab. 1) eindeutig für die bereits genannte  ${}^5C_2$ -Konformation. Auch in den chemischen Verschiebungen sollte sich dies ablesen lassen. Insbesondere sollten sich die Signallagen von 1-H und 3-H deutlich unterscheiden. In 3 würden diese Atome sowohl mit den Orbitalen des Ringsauerstoffs als auch mit denen des Sauerstoffs der *O*-Acetylgruppe an C-1 in Wechselwirkung treten, während in der bevorzugten Konformation von 2 dies nicht der Fall sein kann. Tatsächlich werden Verschiebungsdifferenzen im erwarteten Sinn von 0.5 bzw. 0.4 ppm gemessen (vgl. Tab. 1).

Eine weitergehende Umlagerung von 4 kann nicht festgestellt werden. Das doppelt ungesättigte Produkt 5, das stattdessen isoliert werden kann und dessen physikalische Daten mit denen einer von Katsuhara et al.<sup>7)</sup> isolierten Verbindung gleicher Struktur übereinstimmen, könnte sowohl aus 2 als auch aus 3 durch thermische *cis*-Eliminierung gebildet werden. Dies wäre jedoch dann der einzige Fall einer Abspaltung von Essigsäure aus einer anderen als der anomeren Position, der von uns beobachtet wurde, wenn man vom Spezialfall der Furanosen absieht<sup>8)</sup>. Denkbar wäre auch eine Anomerisierung der Ausgangsverbindung 1, Bildung des Hydroxyglycals, Allylumlagerung zum 3,4-En und Abspaltung der neu eingeführten Acetoxygruppe an C-2 unter Bildung der exocyclischen konjugierten Doppelbindung, wie sie in 5 gefunden wird. Eine Entscheidung für den einen oder anderen Weg kann hier nicht getroffen werden.

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

Verbindung	Chemische Verschiebungen						OAc	
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H		6'-H
2a)	6.90 d	—	5.26 d	5.06 t	4.94 m	4.16 q	3.89 q	2.05, 2.06, 2.07, 2.17
3b)	7.40 d	—	5.67 d (b)	5.13 t	4.85 m	—	4.03 d	2.16, 2.17, 2.18, 2.20
4b)	7.08 d	—	5.32 o	5.09 m	4.97 m	4.33 o	4.02 q	2.05, 2.07, 2.10, 2.11
57, b)	7.09 s	—	—	5.85 s	5.41 sext	4.30 q	4.09 q	2.10, 2.23, 2.25
7a)	6.95 s	—	5.44 d	5.22 q	5.41 m	4.02 q	3.99 q	2.08 (2), 2.11, 2.19
8b)	7.33 s	—	5.87 d	5.51 t	5.40 m	3.92 q	4.04 q	2.04, 2.12 (2), 2.16
9c)	7.33 m	—	5.18 d (b)	5.67 m	5.12 m	3.93 q	3.84 q	1.68, 1.69, 1.70, 1.72
10b)	9.22 s	—	5.77 q	4.60 m	5.28 m	—	4.20 d	2.09, 2.10
11a)	6.77 d	3.82 o	a) 1.95 m e) 1.72 q	—	4.98 m	3.96 q	3.80 q	2.08
12a)	6.82 d	3.58 o	a) 1.55 o e) 2.10 o	4.90 m	4.80 m	3.23 q	4.13 o	1.93, 1.94, 1.98, 2.01
13a)	6.84 d	3.70 o	a) 1.98 m e) 1.68 m	5.04 o	5.16 m	4.13 q	3.65 q	2.07, 2.12, 2.13, 2.18
14a)	3.27 t 4.11 q	4.96 o	5.16 t	4.99 q	3.57 o	4.17 q	4.06 q	1.96, 1.97 (2), 2.03

Tab. 1 (Fortsetzung)

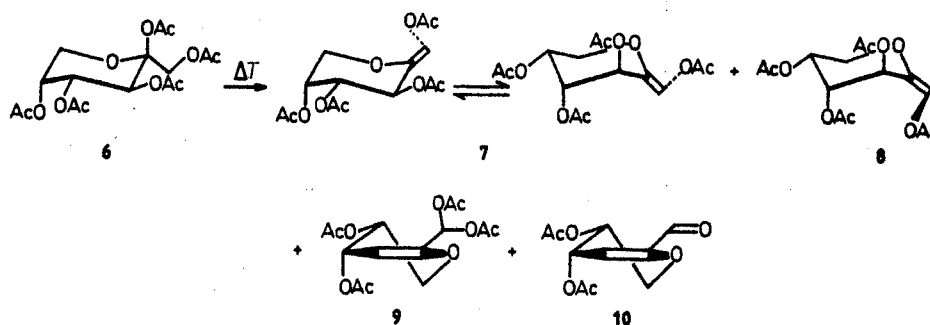
	Kopplungskonstanten										
	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{1,4}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{5,6'}$	$J_{6,6'}$	Andere
2	—	0.8	—	—	4.8	—	5.4	4.1	6.6	11.6	
3	—	0.6	—	—	3.6	0.8	4.0	3.8	3.8		
4	—	0.6	—	—	5.0	1.4	4.2	3.0	1.8	12.1	
5	—	—	0.6	—	—	—	6.2	2.2	2.7	12.2	$J_{4,6} = 0.6$
7	—	—	—	—	6.3	—	3.0	4.6	6.8	11.2	
8	—	—	—	—	4.1	—	4.4	9.2	5.0	10.5	$J_{4,6} = 1.0$
9	—	0.5	0.5	—	4.7	—	4.4	8.6	3.6	11.0	
10	—	—	—	—	3.9	1.1	4.0	4.2	5.5		
11	5.0	—	—	12.0	—	—	—	1.7	1.7	13.2	$J_{3,3'} = 14.4$
				2.2							
12	4.4	—	—	11.2	10.7	—	9.6	10.0	5.3	11.2	$J_{3,3'} = 13.0$
				2.4	5.0						
13	5.0	—	—	11.3	11.8	—	3.4	2.0	1.0	13.1	$J_{3,3'} = 12.0$
				2.2	4.8						
14	10.3	—	—	10.0	9.5	—	10.0	4.8	12.0	12.4	$J_{1,1'} = 11.4$
	5.7										

a) 360 MHz in  $\text{CDCl}_3$ , — b) 80 MHz in  $\text{CDCl}_3$ , — c) 360 MHz in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** ist in Einklang mit *E*-Geometrie und einer  $^{2,5}\text{B}$ -Wannenkonformation. So wird erreicht, daß der Substituent in 5-Stellung eine axiale Position einnimmt und die Wechselwirkungen zwischen den Acetylgruppen an C-1 und C-5 minimiert werden. Im *Z*-Isomeren wäre dagegen ein Ausweichen der Acetatgruppe an C-1 in Bezug auf den Ringsauerstoff nicht möglich.

### Pyrolyse von 1,2,3,4,5-Penta-*O*-acetyl- $\beta$ -D-fructopyranose<sup>9)</sup> (**6**)

Die Pyrolyse von **6** folgt den Reaktionswegen, die beim Sorbosepentaacetat **1** festgestellt wurden. Auch hier wird, verglichen mit den Aldopyranosen<sup>1)</sup>, Eliminierung schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die notwendige Geometrie des Übergangszustandes der Acetatpyrolyse<sup>10)</sup> aufgrund der vergleichsweise geringeren Behinderung der Rotation um die C-1 – C-2-Bindung leichter erreicht werden kann als im cyclischen Pyranosesystem. Hinzu kommt der statistische Faktor<sup>10)</sup>, der aber bei niedrigeren Temperaturen keine Rolle spielt, wird doch auch bei **6** bei 230°C und einer Verweilzeit von 1 min im Reaktor lediglich das *Z*-Isomere **7** festgestellt. Der *gauche*-Effekt<sup>4,5)</sup> begünstigt auch hier das im ersten Formelschema gezeigte Rotamere, aus dem dann primär die Eliminierung von Essigsäure erfolgt.



Die Pyrolyse von **6** bei 270°C ergibt neben **7** das Umlagerungsprodukt **9**, das ein C-5-Epimeres von **4** ist und diesem in seinen Eigenschaften gleicht. Daneben wird das *E*-Isomere **8** gefunden, allerdings in geringerer Ausbeute als das vergleichbare **3** bei der Pyrolyse von **1**. Die Konformationen, die **7**, **8** und **9** in Lösung einnehmen, lassen sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1) ablesen. Sie entsprechen weitgehend denen ihrer oben beschriebenen Epimeren (s. Formelschema).

Ein *5* analoges Dien wird bei der Pyrolyse von **6** selbst bei 300°C nicht aufgefunden. Stattdessen kann ein anderes Produkt isoliert werden, das bei der Thermolyse von **1** nicht beobachtet wird. Hierbei handelt es sich um den Aldehyd **10**, wie aus den spektroskopischen Daten (vgl. Tab. 1) eindeutig hervorgeht. Die Kopplungskonstanten von **10** sollten mit denen von **9** nahezu übereinstimmen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Während man bei **9** ein Überwiegen der gezeigten  $^5\text{C}_6$ -Konformation über die Alternative annehmen kann, dürfte bei **10** eine erhebliche Beteiligung der  $^6\text{C}_5$ -Konformation vorliegen (es wird keine diaxiale Kopplung mehr zwischen den H-Atomen an C-5 und C-6 festgestellt). **10** sollte sich aus **9** bilden. Hierbei wäre ein Molekül Essigsäureanhydrid zu eliminieren. In der voranstehenden Arbeit<sup>1)</sup> konnten wir dies regelhaft bei geminalen

Di-Acetat en beobachten, die nur als Zwischenstufe vermutet werden konnten. Dort ist auch der denkbare thermische pericyclische Eliminierungsmechanismus beschrieben. Die Tatsache, daß die Acylale **4** und **9** überhaupt beobachtet werden können, dürfte also an den niedrigen Reaktionstemperaturen liegen, die bei den Ketopyranosen zur Eliminierung angewendet wurden.

Auch bei der Pyrolyse von **6** wird ebenso wie bei **1** keine weitere [3,3]-sigmatrope Umlagerung von **4** bzw. **9** beobachtet, wie dies bei den Aldopyranosen der Fall war<sup>1)</sup>, obwohl sowohl in **4** als auch in **9** die Acetylgruppe an C-4 günstige axiale Orientierung in der bevorzugten Konformation zeigt. Der Grund könnte eine sterische Hinderung durch die Diacetoxymethylgruppe sein. Daneben könnten aber auch elektronische Faktoren einen weiteren Umlagerungsschritt verhindern.

### Diskussion der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) lassen nur beschränkte Aussagen über die Struktur der Eliminierungsprodukte der Ketosen zu. Die Strukturaufklärung der funktionellen Gruppen wurde mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie geleistet. Die primären Eliminierungsprodukte **2** und **7** haben eine schwach polarisierte Doppelbindung, die ihr zugeordneten Signale werden durch das Fehlen eines anomeren C-Atoms (C-2) sowie eines primären C-Atoms (C-1) bestimmt. Im Vergleich zu den Z-Isomeren **2** und **7** zeigen die E-Isomeren **3** und **8** durch eine Tieffeldverschiebung der Signale von C-1 um ca. 5 ppm sowie der von C-2 um ca. 3 ppm die geringe sterische Wechselwirkung in den E-Isomeren an. Die Hochfeldverschiebung der Signale der Z-Isomeren im Vergleich zu denen der E-Isomeren ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine geringfügige Änderung der Valenzwinkel an C-1 und C-2 durch die sterischen Wechselwirkungen zu erklären. Die aus den 1,2-ungesättigten Zuckern durch sigmatrope Umlagerung der Doppelbindung gebildeten Acylale **4** und **9** zeigen eine Resonanz von C-1 bei  $\delta \approx 86$  sowie eine stark polarisierte Doppelbindung mit ca. 56 ppm Verschiebungsdifferenz. Der Übergang vom Acylal **9** zum Aldehyd **10** macht sich durch eine Verringerung des Verschiebungsunterschiedes von C-2, C-3 auf ca. 38 ppm sowie die Resonanz bei  $\delta = 187$  für das Aldehyd-C-Atom bemerkbar. Das Dien **5** zeigt die Signale von vier ungesättigten C-Atomen bei  $\delta = 119.40$  (C-1),  $\delta = 135.48$  (C-2),  $\delta = 145.80$  (C-3) und  $\delta = 113.28$  (C-4), die die En-Diol-Struktur für C-1, C-2 und die Enol-Struktur für C-3, C-4 beweisen.

### Die Pyrolyse von Zuckeracetaten unter präparativen Gesichtspunkten

Die Pyrolyse von vollständig acetylierten Aldopyranosen<sup>1)</sup> erscheint unter präparativen Gesichtspunkten nicht besonders attraktiv, wenn man einmal von der Synthese der 1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-threo-hex-2-enopyranose<sup>1)</sup> absieht, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglich war. Allerdings könnten systematische Versuche zur Ausbeutemaximierung dieses Bild ändern. Auch die Synthese der erhaltenen Enone könnte noch interessant werden. Demgegenüber bietet die oben beschriebene Pyrolyse der Peracetate **1** und **2** der Sorbo- und Fructopyranose eine Fülle neuer Verbindungen, die in vergleichsweise besserer Ausbeute gewonnen werden können. Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über das je nach Reaktionsbedingungen erhaltene Produktspektrum.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ( $\delta$ -Werte zu niedrigerem Feld gegenüber TMS)<sup>a)</sup> ausgewählter Verbindungen

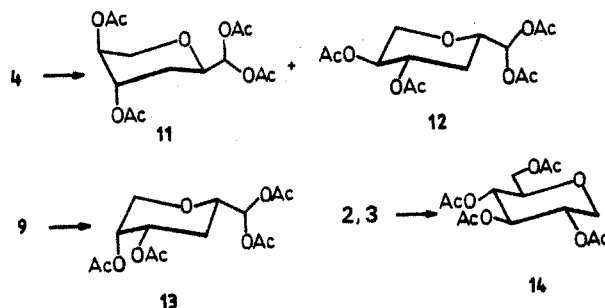
Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-C(O)CH <sub>3</sub>	-C(O)CH <sub>3</sub>
2	122.55	135.80	70.23 <sup>b)</sup>	68.26 <sup>b)</sup>	67.16 <sup>b)</sup>	66.50 <sup>b)</sup>	169.75, 169.31, 167.13 (2)	20.11 (3), 19.82 (1)
3	127.62	139.08	67.44 <sup>b)</sup>	67.26 <sup>b)</sup>	66.72 <sup>b)</sup>	63.18 <sup>b)</sup>	169.20, 168.22 (2), 167.10	19.80 (3), 18.60
4	86.30	153.23	97.11	67.72 <sup>b)</sup>	64.38 <sup>b)</sup>	65.59 <sup>b)</sup>	170.29 (2), 169.02 (2)	20.89, 20.77, 20.59 (2)
5	119.40	135.48	145.80	113.28	68.88	66.30	171.60, 169.58	20.58, 20.10
7	123.95	136.65	69.54 <sup>b)</sup>	67.66 <sup>b)</sup>	67.29 <sup>b)</sup>	67.29 <sup>b)</sup>	170.35, 170.23, 169.87, 167.98	20.65, 20.41
8	128.47	139.27	67.67 <sup>b)</sup>	66.73 <sup>b)</sup>	65.72 <sup>b)</sup>	64.43 <sup>b)</sup>	169.50, 169.03, 167.54	19.90
9	86.05	152.71	97.68	65.93 <sup>b)</sup>	63.29 <sup>b)</sup>	64.91 <sup>b)</sup>	170.49, 170.12, 168.88 (2)	20.49
10	186.95	153.90	115.61	66.00 <sup>b)</sup>	65.20 <sup>b)</sup>	64.24 <sup>b)</sup>	170.49	20.63

a) 20.1 MHz in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ . – b) Zuordnung willkürlich.



In Tab. 3 geben die Werte in Klammern die Ausbeuten bei Berücksichtigung der zurückgewonnenen Ausgangssubstanz. Eine derartige Berechnung hat beim Einsatz von Strömungsreaktoren besondere Berechtigung, da deren Verwendung besonders in den Fällen angezeigt ist, bei denen das Produkt unerwünscht weiterreagiert und die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion gleich oder größer ist als die entsprechende Konstante der Bildung des Produktes aus dem Edukt. Hier wird immer nur mit partiellen Umsätzen gearbeitet werden können. Auch in den hier behandelten Fällen liegen derartige Verhältnisse vor, so daß der Einsatz der entwickelten Strömungsapparatur unerlässlich ist.

Die bei den beschriebenen Versuchen gebildeten Olefinzucker bieten aufgrund ihrer Doppelbindung ein großes synthetisches Potential. Wir untersuchten bisher lediglich die katalytische Hydrierung einiger dieser Verbindungen. Wird das Acylal **4** am Palladium-Kohle-Kontakt mit Wasserstoff behandelt, so werden zwei Produkte im Verhältnis 2:1 gebildet. Betrachtet man die bevorzugte Konformation von **4** ( ${}^4C_6$ ), so wird der Zutritt des Katalysators sowohl an der Unterseite durch die axiale Acetylgruppe an C-4 als auch auf der Oberseite durch die Gruppe an C-5 behindert. Die Behinderung durch die 5-O-Acetylgruppe scheint geringer zu sein, wird doch als Hauptprodukt die 2,6-Anhydro-*al*-hexose **12** mit *L-xylo*-Konfiguration gewonnen. Das zweite Produkt **11** gehört demgegenüber der *L-lyxo*-Reihe an. Die Identifizierung beruht auf der Interpretation der  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (vgl. Tab. 1).



Hydrierung des Acylals **9** hingegen ergibt im wesentlichen nur ein Produkt, das dem ungehinderten Angriff von der Oberseite des Moleküls entspricht. Das  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnelt denen, die von uns vor kurzem an den Dimethylacetalen der 2,6-Anhydro-*al*-mannose und -altrose gemessen wurden<sup>11)</sup>. Hiernach handelt es sich bei dem Hydrierungsprodukt eindeutig um die 1,1,4,5-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-*al*-*D*-arabino-hexose (**13**).

Die Hydrierung von **2** und **3** liefert ebenfalls nur ein Hauptprodukt, nämlich den 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1,5-anhydro-*D*-sorbit (**14**). Auch hier erfolgt die Annäherung des Katalysators von der jeweils sterisch am wenigsten gehinderten Seite des Moleküls.

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

**Experimenteller Teil**

Die verwendeten Geräte und Methoden entsprechen denen der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup>.

*Pyrolyse der 1,2,3,4,5-Penta-O-acetyl- $\alpha$ -L-sorbopyranose (1) zu (1Z)-1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-L-xylo-hex-1-enit (2), (1E)-1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-L-xylo-hex-1-enit (3), 1,1,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy- $\alpha$ -L-threo-hex-2-enose (4) und (1E)-1,3,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-4-desoxy-L-glycero-hex-1,3-dienit (5):* Die Ergebnisse der Pyrolyse von 1<sup>3)</sup> bei verschiedenen Temp. sind in Tab. 3 aufgeführt. Im folgenden wird ein typischer Versuch beschrieben: 3.60 g (9.22 mmol) 1 werden als 1proz. Lösung in Aceton bei 270°C, 300 bar und einer Verweilzeit von 0.5 min durch den HP-HT-Reaktor<sup>2)</sup> gepumpt. Das erhaltene Pyrolysat wird in Gegenwart von 1 g Natriumhydrogencarbonat i. Vak. eingengt und i. Vak. mit Benzol zur Trockene eingedampft. Die Trennung der Komponenten erfolgt säulenchromatographisch an 190 g Kieselgel mit Laufmittel A.

1. *Fraktion:* 0.03 g (1%) 5 mit  $[\alpha]_D^{20} = -86.3^\circ$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit.<sup>7)</sup>:  $[\alpha]_D^{24} = -88.0^\circ$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (270.2) Ber. C 53.34 H 5.22 Gef. C 53.41 H 5.27

2. *Fraktion:* 0.07 g (2%) 4 mit  $[\alpha]_D^{20} = +186.8^\circ$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.81 H 5.40

3. *Fraktion:* 0.35 g der Isomeren 2 und 3. Die Trennung erfolgt durch Kristallisation aus Ether/Petrolether. Hierbei werden 0.182 g (6%) 2 und 0.146 g (5%) 3 erhalten.

2: Sirup mit  $[\alpha]_D^{20} = +19.1^\circ$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.95 H 5.31

3: Schmp. 93–94°C (Ether),  $[\alpha]_D^{20} = +79.2^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.72 H 5.44

4. *Fraktion:* 1.01 g (28%) Ausgangsverbindung 1.

*Pyrolyse der 1,2,3,4,5-Penta-O-acetyl- $\beta$ -D-fructopyranose (6) zu (1Z)-1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-arabino-hex-1-enit (7), (1E)-1,3,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-arabino-hex-1-enit (8), 1,1,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy- $\alpha$ -D-erythro-hex-2-enose (9) und 4,5-Di-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy- $\alpha$ -D-erythro-hex-2-enose (10):* Die Ergebnisse der Pyrolyse von 6<sup>1)</sup> bei verschiedenen Temp. sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Arbeitsweise ist wie die unter 1 beschriebene.

a) Bei 270°C, 350 bar und einer Verweilzeit von 1.25 min werden folgende Fraktionen erhalten [Einsatz 3.00 g (7.69 mmol) 6, 1proz. in Aceton]:

1. *Fraktion:* 0.02 g (1%) 8 mit Schmp. 74°C,  $[\alpha]_D^{20} = +87.1^\circ$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.90 H 5.49

2. *Fraktion:* 0.38 g (15%) 7 mit  $[\alpha]_D^{20} = -1.3^\circ$  ( $c = 3.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.85 H 5.44

3. *Fraktion:* 0.22 g (9%) 9 mit Schmp. 74°C,  $[\alpha]_D^{20} = +134.1^\circ$  ( $c = 0.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (330.3) Ber. C 50.91 H 5.49 Gef. C 50.51 H 5.42

b) Bei 300°C, 300 bar und einer Verweilzeit von 0.7 min werden bei einem Einsatz von 2.00 g (5.12 mmol) 6 folgende Produktfraktionen erhalten:

1. *Fraktion:* 0.16 g (9%) 9 (s. oben).

2. *Fraktion:* 0.06 g (5%) 10 mit  $[\alpha]_D^{20} = +69.9^\circ$  ( $c = 0.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.2) Ber. C 52.63 H 5.30 Gef. C 52.87 H 5.26

Tab. 3: Ergebnisse der Pyrolyse der Acetate 1 und 6 unter verschiedenen Bedingungen (Ausbeutangaben in Klammern berücksichtigen zurückgewonnene Ausgangsverbindung)

	Ausb. (%) der Pyrolyse von 1 bei				Ausb. (%) der Pyrolyse von 6 bei		
	240 °C 1 min	255 °C 1 min	270 °C 0.5 min	285 °C 0.8 min	230 °C 1 min	270 °C 1.25 min	300 °C 0.7 min
1	77	41	28	17	6	77	b)
2	7 (39)	17 (28)	6 (8)	19 (23)	7	10 (11)	15
3			5 (7)		8	1	
4		3 (5)	2 (3) <sup>a)</sup>	16 (19)	9	9	9
5			1 (2)		10		5

<sup>a)</sup> In einem anderen Versuch wurden 21% 4 erhalten. – <sup>b)</sup> Nicht bestimmt.

1,1,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-al-L-lyxo-hexose (11) und 1,1,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-al-L-xylo-hexose (12): 0.55 g (1.67 mmol) 4 werden in 140 ml Essigsäureethylester 18 h unter einem Wasserstoffdruck von 3.2 bar bei Raumtemp. mit Palladium-Kohle (10% Pd) hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen i. Vak. bleiben 0.53 g Produkte zurück. Diese werden an Kieselgel mit Laufmittel A getrennt.

1. Fraktion: 0.20 g (36%) 12 mit  $[\alpha]_D^{20} = +89.3^\circ$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$  (332.3) Ber. C 50.60 H 6.07 Gef. C 50.61 H 5.80

2. Fraktion: 0.11 g (20%) 11 mit  $[\alpha]_D^{20} = +48.7^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$  (332.3) Ber. C 50.60 H 6.07 Gef. C 50.61 H 6.12

1,1,4,5-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-3-desoxy-D-arabino-hexose (13): 0.35 g (1.06 mmol) 9 werden wie voranstehend hydriert, und das Produkt wird entsprechend gereinigt. Ausbeute 0.21 g (60%) 13 als Sirup mit  $[\alpha]_D^{20} = -38.3^\circ$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$  (332.3) Ber. C 50.60 H 6.07 Gef. C 50.91 H 5.96

2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1,5-anhydro-D-sorbit (14): 0.26 g (0.79 mmol) Isomerenmischung aus 2 und 3 werden wie oben beschrieben hydriert und chromatographisch gereinigt. Ausbeute 0.15 g (58%) 14 mit Schmp.  $61.5^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +36.5^\circ$  ( $c = 1.6$  in  $\text{CHCl}_3$ ) (Lit.<sup>12)</sup>:  $65-67^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = +38.9^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ).

- 1) <sup>1a)</sup> II. Mittel.: P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer und J. Metzger, Liebigs Ann. Chem. 1982, 1039, voranstehend. – <sup>1b)</sup> Gleichzeitig X. Mittel. der Reihe „Hochdruck-, Hochtemperatur-Reaktionen in einer Strömungsapparatur“; IX. Mittel.: s. Lit.<sup>1a)</sup>.
- 2) P. Köll und J. Metzger, Angew. Chem. 90, 802 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 754 (1978).
- 3) H. H. Schlubach und G. Graefe, Liebigs Ann. Chem. 532, 211 (1937).
- 4) R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, Can. J. Chem. 47, 4427 (1969).
- 5) S. Wolfe, M.-H. Whangbo und D. J. Mitchell, Carbohydr. Res. 69, 1 (1979).
- 6) R. J. Ferrier und G. H. Sankey, J. Chem. Soc. C 1966, 2345.
- 7) M. Katsuhara, S. Wakahara und K. Tokuyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1208 (1968).
- 8) P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer und J. Metzger, Liebigs Ann. Chem. 1982, 1063, nachstehend.
- 9) C. S. Hudson und D. H. Brauns, J. Am. Chem. Soc. 37, 1283 (1915).
- 10) R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1979, 1730.
- 11) P. Köll und H. Komander, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1960.
- 12) N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. 65, 64 (1943).

[197/81]