

## Methyl-2,5:3,6-dianhydro-D-mannofuranoside

Peter Köll\*, Jürgen O. Metzger und Bernd Meyer

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

Eingegangen am 24. Februar 1983

Monotosylierung von Methyl-3,6-anhydro- $\beta$ -D-glucofuranosid ergibt als Nebenprodukt **1**, dessen Behandlung mit Natrium-ethanolat zum Methyl-2,5:3,6-dianhydro- $\beta$ -D-mannofuranosid (**2**) führt. Das entsprechende  $\alpha$ -Anomere **6** kann analog aus **3**, dem Produkt der selektiven Monotosylierung des Methyl-3,6-anhydro- $\beta$ -L-gulofuranosids erhalten werden. Hingegen liefert die Umsetzung des Methyl-3,6-anhydro-2,5-di-O-tosyl- $\alpha$ -D-glucofuranosids (**5**) nur geringe Mengen **6** neben Monotosylat **4**. Die NMR-Spektren ( $2D$ - $^1H$  und  $^{13}C$ ) sowie der massenspektrometrische Zerfall der neuen Dianhydride **2** und **6** werden beschrieben.

### Methyl 2,5:3,6-Dianhydro-D-mannofuranosides

Monotosylation of methyl 3,6-anhydro- $\beta$ -D-glucofuranoside gives as minor reaction product **1** which yields by treatment with sodium ethanolate methyl 2,5:3,6-dianhydro- $\beta$ -D-mannofuranoside (**2**). The  $\alpha$ -anomer **6** is equally prepared from **3** which is obtained by selective monotosylation of methyl 3,6-anhydro- $\beta$ -L-gulofuranoside. Reaction of methyl 3,6-anhydro-2,5-di-O-tosyl- $\alpha$ -D-glucofuranoside (**5**) gives only small amounts of **6** accompanied by the monotosylate **4**. Mass and NMR spectra ( $2D$ - $^1H$  and  $^{13}C$ ) of the new dianhydrides **2** and **6** are described.

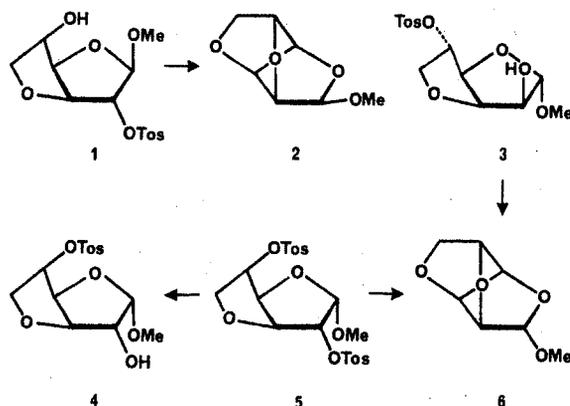
Abgesehen von Anhydrozuckerepoxiden sind bisher Vertreter dreier Klassen von Dianhydrozuckern bekannt. Es sind dies die 1,4:3,6-Dianhydrohexopyranosen ( $\equiv$  1,5:3,6-Dianhydrohexofuranosen) mit *gluco*- und *manno*-Konfiguration<sup>1)</sup>, die 1,6:3,5-Dianhydrohexofuranosen der *Idose* und *Gulose*<sup>2)</sup>, sowie das *gulo*-Isomere der 1,6:2,5-Dianhydrohexofuranosen, das kürzlich von uns beschrieben wurde<sup>3)</sup>. Hier wäre noch eine entsprechende *galacto*-Verbindung denkbar. Ebenfalls wurden bisher nicht beschrieben 1,4:2,6-Dianhydrohexopyranosen ( $\equiv$  1,5:2,6-Dianhydrohexofuranosen), die sich von der Mannose und Altrose ableiten lassen.

Neben diesen inneren Glycosiden sollte darüberhinaus eine weitere Gruppe derartiger verbrückter Systeme in der Hexose-Reihe synthetisiert werden können, bei denen aber eine Blockierung des Anomerenzentrums durch ein zusätzliches Aglycon bewirkt werden muß. Es sind dies die anomeren 2,5:3,6-Dianhydromannofuranoside. Das ihnen zugrundeliegende tricyclische System ist aus der Reihe der Zuckeralkohole bekannt. Hier wurde der entsprechende 1,4:2,5:3,6-Trihydromannit bereits vor längerer Zeit beschrieben<sup>4,5)</sup>; auch wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt<sup>6)</sup>.

Unsere in der vorstehenden Arbeit<sup>7)</sup> beschriebenen Versuche zur selektiven Tosylierung von 3,6-Anhydrofuranosiden lieferten uns Derivate, die eine Synthese der Methyl-2,5:3,6-dianhydro- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-mannofuranoside **6** bzw. **2** ermöglichten.

### Synthesen der Titelverbindungen 2 und 6

Methyl-3,6-anhydro- $\beta$ -D-glucufuranosid<sup>8)</sup> liefert bei der Monotosylierung bevorzugt das 5-O-Tosylat. Daneben wird jedoch auch das 2-O-Tosylat **1** isoliert<sup>7)</sup>. Die Substituenten sind in diesem Derivat so angeordnet, daß eine intramolekulare nucleophile Substitution zum  $\beta$ -Dianhydrid **2** möglich sein sollte. Diese Umsetzung wird durch Behandlung mit Natrium-methanolat in siedendem Ethanol bewirkt. **2** kann kristallin isoliert werden, ist jedoch, wie auch das  $\alpha$ -Anomere **6**, in Lösung nicht besonders stabil.



Zur Darstellung des  $\alpha$ -Dianhydrids **6** wurde ebenfalls von einem geeigneten Monotosylat ausgegangen. Die Monotosylierung des Methyl-3,6-anhydro- $\beta$ -L-gulofuranosids führt hochselektiv zum 5-O-Tosylat **3**<sup>7)</sup>, dessen Behandlung mit Base **6** ergibt. Dieses Dianhydrid konnte jedoch nicht kristallisiert werden.

In Analogie zur beschriebenen Darstellung des 1,4:2,5:3,6-Trihydro-D-mannits<sup>4,5)</sup> wurde darüberhinaus auch versucht, **6** aus dem  $\alpha$ -gluco-Ditosylat **5** darzustellen. Tatsächlich wird **6** in geringer Ausbeute (25%) gebildet, daneben jedoch auch das 5-O-Tosylat **4** isoliert. Hauptprodukt ist jedoch das detosylierte 3,6-Anhydrid. Dieses Ergebnis ist bei Kenntnis der Selektivitäten der Tosylierungen in der Reihe der 3,6-Anhydrofuranosen<sup>7)</sup> und beim 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit<sup>5)</sup> verständlich. Unter der Voraussetzung, daß die Detosylierung mit ähnlicher Selektivität verläuft wie die Tosylierung, kann beim  $\alpha$ -gluco-Ditosylat **5** eine vergleichbare Reaktivität der Tosylgruppen, wie sie bei der Veresterung beobachtet wird<sup>7)</sup>, auch bei der Verseifung vermutet werden. Dies bedeutet, daß aus **5** die beiden Monotosylate in annähernd gleicher Menge gebildet werden sollten. Jedoch führt nur nachfolgende Reaktion des intermediären 2-O-Tosylats zum Dianhydrid **6**. Das alternative 5-O-Tosylat **4** hingegen kann nur zum freien Methyl-3,6-anhydro- $\alpha$ -D-glucufuranosid weiterreagieren. (Ein eventueller „Transtosylierungsmechanismus“ wie er zunächst von Cope und Shen<sup>4)</sup> für die vergleichbare Umsetzung am Ditosyldianhydrosorbit vorgeschlagen wurde, ist nach den Untersuchungen von Lemieux und McInnes<sup>5)</sup> auszuschließen.)

Die Selektivität der Veresterung in der  $\alpha$ -gluco-Reihe der 3,6-Anhydrofuranoside unterscheidet sich deutlich von derjenigen am 1,4:3,6-Dianhydrosorbit. Hier wird erheb-

liche Bevorzugung der 5-O-Tosylierung beobachtet<sup>4,5)</sup>. Entsprechend wird bei der Basenbehandlung des Ditosylats eine Ausbeute von 59% des Trianhydrids erreicht<sup>4)</sup>. Hingegen entsprechen die Selektivitäten der Tosylierung in der  $\beta$ -gluco-Reihe derjenigen, die beim Dianhydrosorbit beobachtet wird. Es kann daher vermutet werden, daß zur Darstellung von **2** nicht der Weg über **1** der effektivste ist, da **1** nicht das Hauptprodukt der Monotosylierung darstellt, sondern daß besser vom Ditosylat des Methyl-3,6-anhydro- $\beta$ -D-glucofuranosids ausgegangen wird.

### NMR-Spektren der Dianhydride **2** und **6**

Betrachtet man Molekülmodelle der Verbindungen **2** und **6**, so zeigt sich, daß die Geometrie des Grundsystems eine nahezu ideale gestaffelte Anordnung aller Atome erlaubt. Für die vicinalen H-Atome bedeutet dies, unabhängig von der Konfiguration an C-1, in allen Fällen synclinal Anordnung und somit den Einschluß eines Diederwinkels von ca. 60°. Man sollte daher in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zwischen diesen Atomen kleine Kopplungen ähnlicher Größenordnung erwarten. Zwar ist die Zuordnung des Signals des anomeren H-Atoms leicht, doch waren bisher für die weitergehende Interpretation in derartigen Fällen umfangreiche Doppelresonanzexperimente erforderlich. Hier bietet jedoch heute die 2D-NMR-Spektroskopie mit der „COSY“-Technik<sup>9)</sup> die Möglichkeit, mittels eines einzigen Experiments alle Kopplungsbeziehungen zu erfassen. Für die Untersuchung des  $\beta$ -Anomeren **2** stand ein 200-MHz-Gerät zur Verfügung. Die Ergebnisse sind in der Abb. 1 wiedergegeben. Das untere Drittel zeigt das normale Spektrum, dem auch die Kopplungskonstanten entnommen wurden, während im oberen Teil der „Konturplot“ des entsprechenden COSY-Experiments wiedergegeben ist. Auf der Diagonalen findet sich wieder das übliche Spektrum (allerdings von oben betrachtet und durch Höhenlinien beschrieben), während Kopplungsbeziehungen sich durch symmetrische Signale sowohl in der Waagerechten als auch der Senkrechten zeigen. Man findet so ausgehend von 1-H leicht 2-H, das mit diesem eine Kopplung von 0.5 Hz zeigt. 2-H koppelt mit 3-H ( $J = 1.1$  Hz), dieses mit 4-H ( $J = 3.3$  Hz) und dieses wiederum mit 5-H ( $J = 1.1$  Hz). Letzteres koppelt mit  $J = 1.0$  bzw. 0.5 Hz zu 6-H<sub>en</sub> und 6-H<sub>ex</sub>.

Die Unterschiede der Kopplungskonstanten sind trotz gleicher Diederwinkel verständlich: Elektronegative Substituenten an den C-Atomen im Fragment H – C – C – H erniedrigen die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplung, wobei dieser Effekt bei antiperiplanarer Anordnung eines H-Atoms zu dem elektronegativen Substituenten am größten ist<sup>10)</sup>. Im vorliegenden Beispiel tragen alle C-Atome derartige Funktionen (Sauerstoffe), die jedoch zu den koppelnden H-Atomen entweder synclinal (*gauche*) oder aber antiperiplanar angeordnet sein können. Hiernach sollten im  $\beta$ -Anomeren **2**  $J_{1,2}$  und  $J_{5,6ex}$  am kleinsten sein (jeweils zwei antiperiplanare Beziehungen). Dies wird mit 0.5 Hz in beiden Fällen auch bestätigt.  $J_{2,3}$ ,  $J_{4,5}$  und  $J_{5,6en}$  sollten mittlere Werte zeigen (jeweils eine antiperiplanare Anordnung), während im Fragment um C-3/C-4 nur *gauche*-Beziehungen vorliegen. Tatsächlich betragen die gefundenen Werte ca. 1.0 Hz gegenüber 3.3 Hz.

Die Gültigkeit dieser Betrachtungen kann am  $\alpha$ -Anomeren **6** überprüft werden. Hier sollten, abgesehen von  $J_{1,2}$ , vergleichbare Kopplungen gefunden werden. Dies ist der Fall.  $J_{1,2}$  liegt mit 0.94 Hz aber entsprechend der anderen Geometrie um C-1 in dem Be-

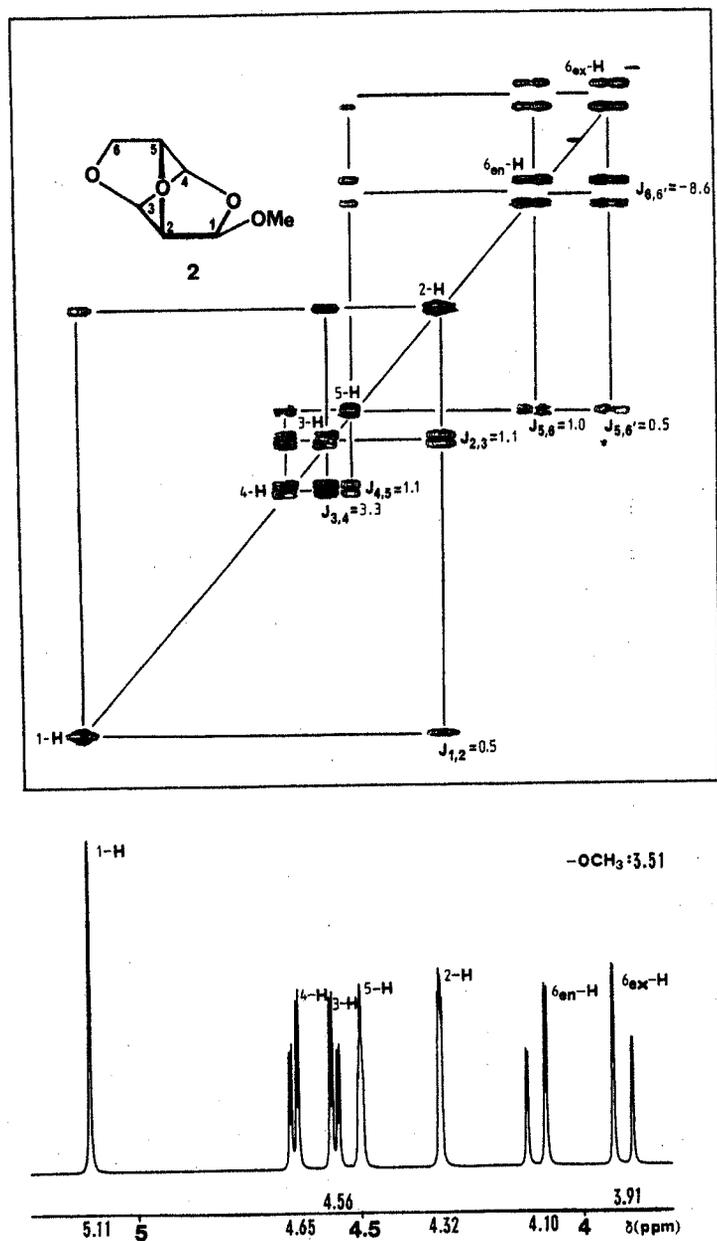


Abb. 1. 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in  $\text{CDCl}_3$  (unten) sowie Konturplot des entsprechenden COSY-Experiments<sup>9)</sup> (oben)  
(Chemische Verschiebungen bezogen auf TMS, Kopplungskonstanten in Hz)

reich, wie es nach den vorangehend beschriebenen Ergebnissen bei nur einer antiperiplanaren Anordnung eines elektronegativen Substituenten zu einem koppelnden H-Atom erwartet wird.

Für die Aufnahme des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **6** wurde ein 400-MHz-Gerät benutzt, das in hoher Auflösung unter Verwendung von Methoden zur Auflösungsverbesserung betrieben wurde. Bei dieser hohen Auflösung wurde ebenfalls ein „COSY“-Experiment<sup>9,11</sup> durchgeführt. Neben den üblichen  $^3J$ -Kopplungen (s. o.) wird nun zusätzlich eine Fülle von  $^4J$ -Fernkopplungen in der Größenordnung von 0.2–0.5 Hz gefunden.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen in **2** und **6** zeigt, daß lediglich 1-H und 5-H in ihren Signallagen nennenswerte Unterschiede zeigen. Dies ist als Einfluß der unterschiedlichen Orientierung des Aglycons an C-1 verständlich. Eine eventuell ebenfalls zu erwartende deutliche Verschiebung von 3-H wird jedoch nicht beobachtet.

Von **2** und **6** wurden bei 20.1 MHz auch  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  aufgenommen. Der Interpretationsvorschlag in Tab. 1 beruht auf einem Vergleich mit den entsprechenden Spektren der Methyl-3,6-anhydro-D-mannofuranoside<sup>12</sup>) und des

Tab. 1.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale ( $\delta$ -Werte, TMS als interner Standard) von **2** und **6** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ . Die mit \* und + gekennzeichneten Werte sind eventuell vertauschbar

Verbindung	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	-O-CH <sub>3</sub>
<b>2</b>	108.1	80.0*	81.4 <sup>+</sup>	83.8 <sup>+</sup>	78.4*	75.4	56.8
<b>6</b>	106.3	77.2*	82.3 <sup>+</sup>	79.8 <sup>+</sup>	76.7*	74.6	55.2

Tab. 2. EI-Massenspektren der Titelverbindungen **2** und **6**<sup>a)</sup>

<i>m/e</i>	Summenformel	Relative Intensitäten <sup>b)</sup>				<i>m/e</i>	Summenformel	Relative Intensitäten <sup>b)</sup>			
		<b>6</b>		<b>2</b>				<b>6</b>		<b>2</b>	
		A	B	A	B			A	B	A	B
159	C <sub>6</sub> <sup>13</sup> C <sub>1</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	3.1	0.37	1.5	0.22	86		2.7	0.32	0.9	0.13
158	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	35.5	4.22	16.3	2.43	85	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	10.5	1.25	7.2	1.07
130	C <sub>5</sub> <sup>13</sup> C <sub>1</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	3.3	0.39	2.4	0.36	84		1.5	0.18	0.8	0.12
129	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	46.5	5.53	32.0	4.77	83		2.2	0.26	0.8	0.12
127	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	8.8	1.05	2.0	0.30	81		3.1	0.37	1.1	0.16
115	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	1.4	0.17	0.8	0.12	75		1.7	0.20	1.8	0.27
103	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>					74		6.0	0.71	3.4	0.51
	(C <sub>3</sub> <sup>13</sup> C <sub>1</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	1.6	0.19	0.8	0.12	73		8.5	1.01	3.1	0.46
102	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	10.7	1.27	6.2	0.92	72		5.2	0.62	3.5	0.52
101	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	1.7	0.20	0.8	0.12	71	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O	100.0	11.90	66.4	9.90
100	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2.1	0.25	1.5	0.22		C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>				
99	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	5.7	0.68	3.6	0.53	70		7.2	0.86	4.4	0.65
98	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	34.8	4.14	21.3	3.17	69	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O	90.9	10.80	54.5	8.10
97	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	7.3	0.87	2.9	0.43	68	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	69.7	8.30	100.0	14.90
87	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	11.0	1.31	8.0	1.19						

<sup>a)</sup> Mittelung von jeweils 5 Einzelmessungen. Fragmentpeaks mit  $m/e < 68$  wurden nicht aufgenommen. Ihre Intensitäten sind stets  $< 50\%$  des Basispeaks. – <sup>b)</sup> A = % des Basispeaks; B = % des Gesamtionenstroms.

1,4:2,5:3,6-Trianhidromannits<sup>13</sup>). Auffallend ist, daß C-1 im  $\beta$ -Anomeren **2** mit 1,2-*cis*-Anordnung der Substituenten bei tieferem Feld absorbiert als im  $\alpha$ -Anomeren **6**. Bei allen Methyl-3,6-anhydrohexofuranosiden wird demgegenüber eine umgekehrte Reihenfolge beobachtet<sup>12</sup>).

### Massenspektren von **2** und **6**

Die EI-Massenspektren der anomeren Titelverbindungen **2** und **6** zeigen trotz grundsätzlicher Ähnlichkeit signifikante Unterschiede (vgl. Tab. 2). Im Spektrum des  $\alpha$ -Anomeren **6** ist das Fragment-Ion mit  $m/e = 71$  der Basispeak, im Falle des  $\beta$ -Anomeren **2** hingegen das mit  $m/e = 68$ . Der Anteil der Molekül-Ionen mit  $m/e = 158$  am Gesamtionenstrom zeigt, daß das Molekül-Ion des  $\alpha$ -Anomeren **6** (4,22%) deutlich stabiler ist als dasjenige des  $\beta$ -Anomeren (2,43%). Das gleiche Bild ergibt sich bei der Un-

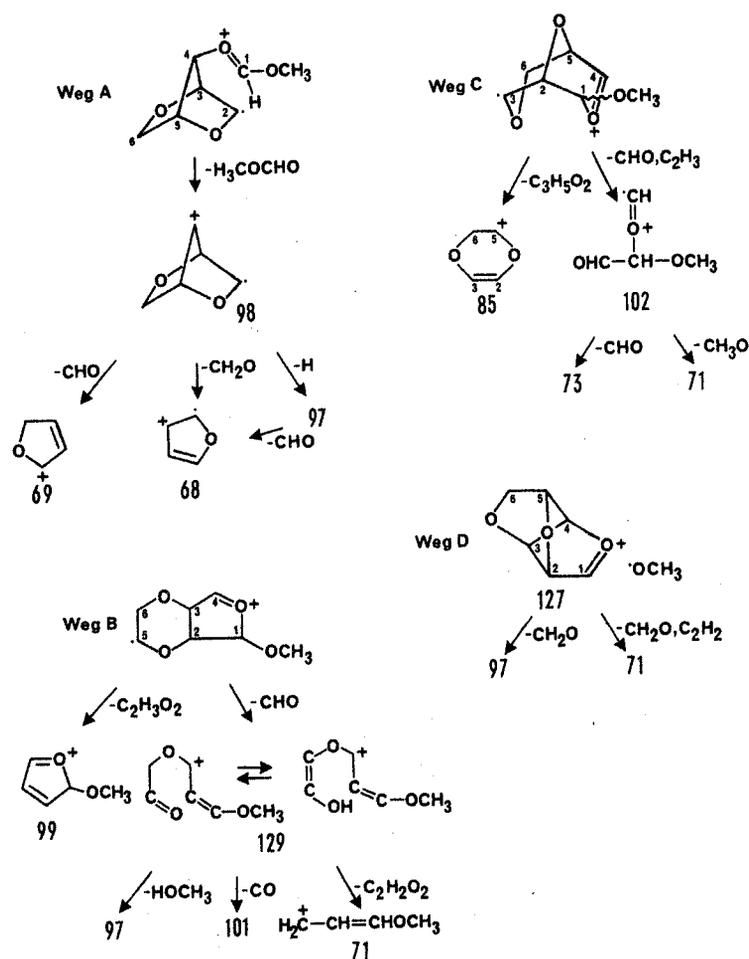


Abb. 2. Hauptzerfallswege (A–D) der Titelverbindungen **2** und **6** im Massenspektrometer

tersuchung der metastabilen Zerfälle des Molekül-Ions im ersten feldfreien Raum des Massenspektrometers Metascan BMS (vgl. Tab. 3). Die Intensität der metastabilen Ionen ist bei dem  $\beta$ -Anomeren **2** (Basispeak 1.5% des Mutter-Ions) signifikant größer als beim  $\alpha$ -Anomeren **6** (Basispeak 0.9% des Mutter-Ions). Diese Ergebnisse zeigen, daß die Spannungsenergie im  $\beta$ -Anomeren **2** deutlich größer ist als im  $\alpha$ -Anomeren **6**. Dieser Überschuß an Energie – zusätzlich zu der beim Elektronenstoß aufgenommenen Überschußenergie – bewirkt die stärkere Fragmentierung des  $\beta$ -Anomeren.

Die Hauptzerfallswege des jeweiligen Molekül-Ions lassen sich durch die vier möglichen  $\alpha$ -Spaltungen ausgehend vom acetalischen Ringsauerstoff rationalisieren (Abb. 2). Sie wurden durch Metastabilenmessung der Ionen der Massen 158, 129, 127, 102 und 98 belegt (vgl. Tab. 3).

Hauptzerfallsweg ist die Route A, die mit einer  $\alpha$ -Spaltung der C-1/C-2-Bindung eingeleitet wird. Diese ist speziell beim  $\beta$ -Anomeren **2** begünstigt, da hiermit die synclinale Wechselwirkung der Methoxygruppe mit O-2 aufgehoben sowie ein erheblicher Teil der Ringspannung abgebaut wird. Alle drei übrigen Zerfallswege bringen entweder nur eine Verringerung der Ringspannung (Wege B und C) oder der synclinalen Wechselwirkung

Tab. 3. Zerfallswege der Mutter-Ionen mit  $m/e = 158, 129, 127, 102$  und  $98$  in den Massenspektren der Titelverbindungen **2** und **6**

Metastabiles Ion ( $m/e$ )	Abgespaltenes Fragment	Intensität (% bezogen auf Basispeak $\pm 100\%$ )		Metastabiles Ion ( $m/e$ )	Abgespaltenes Fragment	Intensität (% bezogen auf Basispeak $\pm 100\%$ )	
		<b>6</b>	<b>2</b>			<b>6</b>	<b>2</b>
<i>158</i> <sup>a)</sup>	(C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )			<i>127</i> <sup>a)</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> )		
129	CHO	2.3	2.4	99		26	17
127	CH <sub>3</sub> O	0.6	0.5	98		24	15
126	CH <sub>3</sub> OH	0.7	0.6	97	CH <sub>2</sub> O	62	60
115	CH <sub>3</sub> , CO	1.2	1.0	71	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	100
103	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	3.4	2.6	69		14	12
102	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	12.4	12.7				
100		1.0	0.9				
99	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11.4	9.1	<i>102</i> <sup>a)</sup>	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )		
98	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	100.0	100.0	73	CHO	100	100
87	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2.9	2.4	72		12	13
	(CH <sub>3</sub> , 2CO)			71	CH <sub>3</sub> O	31	39
85		0.9	0.8	69		8	10
				59		6	7
<i>129</i> <sup>a)</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> )			58		12	18
101	CO	15	13	56		5	11
97	CH <sub>3</sub> OH	8	3	55		4	7
71	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	100				
69	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7	4				
				<i>98</i> <sup>a)</sup>	(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )		
				97	H	100	100
				71	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	7	10
				70		4	5
				69	CHO	83	74
				68	CH <sub>2</sub> O	9	14
				55	CH <sub>3</sub> , CO	3	4

a) Mutter-Ion.

(Weg D). Dies macht verständlich, daß der Weg A den Hauptzerfallsweg darstellt, was besonders aus dem Metastabilenspektrum des Molekül-Ions deutlich hervorgeht (vgl. Tab. 3).

Das Ion  $C_4H_7O$  ( $m/e = 71$ ) wird auf Weg B, Ion  $C_3H_3O_2$  ( $m/e = 71$ ) auf den Wegen C und D gebildet. Das hochaufgelöste Massenspektrum zeigt ein Intensitätsverhältnis dieser beiden Ionen von ca. 8 beim  $\alpha$ -Anomeren **6** und von ca. 12 beim  $\beta$ -Anomeren **2**. Der Weg B ist also gegenüber C und D stark bevorzugt, da mit der  $\alpha$ -Spaltung der C-4/C-5-Bindung die Ringspannung stärker erniedrigt wird als auf den alternativen Wegen C und D. Dementsprechend ist auch dieser Effekt im stärker gespannten Derivat **2** größer als bei **6**.

Herrn *H. van Dam* [Fa. Nicolet, Amersfoort (NL)] und Herrn Dr. *W. E. Hull* (Fa. Bruker, Karlsruhe) danken wir für die Aufnahme der  $2D$ - $^1H$ -NMR-Spektren sowie Herrn Dipl. Ing. *W. Schwarting* für die Aufnahme der Massenspektren. Präparative Arbeiten wurden von Herrn *H. Komander*, die Analysen von Frau *M. Rundshagen* und Herrn *D. Neemeyer* durchgeführt. Diese Arbeit wurde durch Zuwendungen des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

### Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. – Drehwerte wurden in einer 10-cm-Küvette mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter Modell 241 MC bestimmt. – NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WM 400 sowie Nicolet NB 200. – Massenspektren: Finnigan MAT 212, Elektronenenergie 70 eV. Die Proben wurden mittels der DCI-Schubstange in die Quelle des Massenspektrometers eingebracht. Mit dem normalen Direktverdampfungssystem des MAT 212 wurde eine wesentlich stärkere Fragmentierung und eine äußerst geringe Intensität des Molekülpeaks beobachtet. Die metastabilen Zerfälle im ersten feldfreien Raum des Massenspektrometers wurden mit Hilfe des Metascan-Betriebsgeräts BMS durch einen gekoppelten Scan  $U_A/B$  erfaßt. – Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel (Merck) verfolgt.

*Methyl-2,5:3,6-dianhydro- $\beta$ -D-mannofuranosid (2)*: 0.45 g (1.36 mmol) **1**<sup>7</sup>) wurden in 20 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und mit Natrium-ethanolatlösung (0.05 g Natrium + 6 ml Ethanol) versetzt. Nach 6 h Kochen unter Rückfluß wurde abgekühlt und  $CO_2$  zur Neutralisation eingeleitet. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zum Sirup eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Ether extrahiert und der Extrakt an Kieselgel 60 Ether/2-Propanol (18:1) säulenchromatographisch getrennt; Ausb. 0.15 g (70%) **2** nach Kristallisation aus Ether, Schmp. 72–73 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +66.2^\circ$  ( $c = 1.4$  in  $CHCl_3$ ).

$C_7H_{10}O_4$  (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.30 H 6.49

*Methyl-2,5:3,6-dianhydro- $\alpha$ -D-mannofuranosid (6)*: 0.5 g (1.51 mmol) **3**<sup>7</sup>) wurden wie vorstehend beschrieben 1 h mit Natrium-ethanolat in Ethanol gekocht. Aufarbeitung ebenfalls wie vorstehend; Ausb. 0.17 g (71%) **6** als Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = +237.8^\circ$ . –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.72$  (q, 1-H), 4.27 (q, 2-H), 4.59 (m, 3-H), 4.63 (m, 4-H), 4.22 (o, 5-H), 4.08 (m,  $6_{en}$ -H), 3.92 (m,  $6_{ex}$ -H), 3.38 (s,  $OCH_3$ );  $J_{1,2} = 0.94$ ,  $J_{1,3} = 0.48$ ,  $J_{2,3} = 1.26$ ,  $J_{2,4} = 0.2$ ,  $J_{3,4} = 3.30$ ,  $J_{3,6(en)} = 0.25$ ,  $J_{3,6(ex)} = 0.37$ ,  $J_{4,5} = 1.21$ ,  $J_{4,6(en)} = 0.30$ ,  $J_{4,6(ex)} = 0.39$ ,  $J_{5,6(en)} = 0.90$ ,  $J_{5,6(ex)} = 0.53$ ,  $J_{6(en),6(ex)} = -8.69$  Hz.

$C_7H_{10}O_4$  (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 52.20 H 5.98

*Methyl-3,6-anhydro-5-O-tosyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (4)*: Zu einer Lösung von 1.0 g (2.06 mmol) **5**<sup>7</sup>) in 100 ml wasserfreiem Ethanol wurde eine Lösung von Natrium-ethanolat (0.3 g Natrium in

25 ml Ethanol) getropft. Nach 10 h Kochen unter Rückfluß wurde abgekühlt, mit CO<sub>2</sub> neutralisiert und nach Filtration i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert und der Extrakt an Kieselgel 60 mit Ether als Elutionsmittel säulenchromatographisch getrennt:

1. Fraktion: 0.08 g 6 (25%) als Sirup. Physikalische Daten wie vorstehend.

2. Fraktion: 0.08 g 4 (12%) als Sirup,  $[\alpha]_D^{20} = +129.0^\circ$  ( $c = 0.9$  in CHCl<sub>3</sub>), NMR-Spektrum siehe Lit.<sup>12</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>S (330.4) Ber. C 50.90 H 5.49 S 9.71 Gef. C 50.93 H 5.45 S 9.14

3. Fraktion: 0.14 g (39%) Methyl-3,6-anhydro- $\alpha$ -D-glucofuranosid, identisch mit Vergleichssubstanz<sup>14</sup>).

- <sup>1</sup>) D. Tischenko und N. Nosova, Zh. Obshch. Khim. **18**, 1193 (1948); K. Heyns, R. Stute und H. Paulsen, Carbohydr. Res. **2**, 132 (1966); G. R. Bedford und D. Gardiner, Chem. Commun. **1965**, 267; J. Kopf und P. Köll, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 2502 (1978).
- <sup>2</sup>) P. Köll und J. Schulz, Tetrahedron Lett. **1978**, 49; P. Köll, J. Schulz und U. Behrens, Chem. Ber. **112**, 2068 (1979).
- <sup>3</sup>) P. Köll, H.-G. John und J. Kopf, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 626.
- <sup>4</sup>) A. C. Cope und T. Y. Shen, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5912 (1956).
- <sup>5</sup>) R. U. Lemieux und A. G. McInnes, Can. J. Chem. **38**, 136 (1960).
- <sup>6</sup>) F. W. B. Einstein und K. N. Slessor, Acta Crystallogr., Ser. B **31**, 552 (1975).
- <sup>7</sup>) P. Köll und H. Komander, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 1332, vorstehend.
- <sup>8</sup>) H. Ohle und H. Wilke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 2316 (1938).
- <sup>9</sup>) W. P. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst, J. Chem. Phys. **64**, 2229 (1976); A. Bax, R. Freeman und G. Morris, J. Magn. Reson. **44**, 164 (1981); A. Bax und R. Freeman, J. Magn. Reson. **44**, 542 (1981); M. A. Bernstein, L. D. Hall und S. Sukumar, Carbohydr. Res. **103**, C1 (1982).
- <sup>10</sup>) J. F. Stoddart, Stereochemistry of Carbohydrates, S. 137 ff., Wiley-Interscience, New York 1971.
- <sup>11</sup>) A. D. Bain, G. Balimann und H. C. Jost, FTNMR 2D-Program, Manual for the Aspect 2000, Bruker Instruments, 1981; W. E. Hull, 2D-NMR for Aspect 2000, Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe 1982.
- <sup>12</sup>) P. Köll, H. Komander und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 1310.
- <sup>13</sup>) H. Thøgersen, Thesis, Lyngby (DK), 1980.
- <sup>14</sup>) W. N. Haworth, L. N. Owen und F. Smith, J. Chem. Soc. **1941**, 88.

[49/83]