

1,6-Anhydrofuranosen, XV¹⁾

Konkurrierende Darstellung der 1,6:2,5- und 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranosen, Ringöffnung der 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose

Peter Köll*, Ursula Lendering, Jürgen O. Metzger, Walter Schwarting und Herbert Komander

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

Eingegangen am 10. Januar 1984

1,6-Anhydro-5-O-tosyl- β -D-mannofuranose (**1**) trägt zwei Hydroxygruppen in Positionen, die jeweils intramolekulare Substitution der Tosylgruppe erlauben sollten. Die Umsetzung von **1** in DMF bei erhöhter Temperatur führt zu den möglichen Dianhydriden **2a** und **3**, wobei das 1,6:3,5-Dianhydrid **2a** jedoch weitaus überwiegt (Verhältnis **2a**:**3** wie 40:1). Durch Umsetzung mit HCl in Methanol werden in **2a** beide Anhydroringe geöffnet. Hierbei werden die Methylglycofuranoside **4a** und **5a** mit wahrscheinlich α -D-manno-Konfiguration gebildet. Die Massenspektren der bekannten isomeren Dianhydrohexofuranosen, soweit es sich nicht um Epoxide handelt, werden diskutiert.

1,6-Anhydrofuranosen, XV¹⁾. – Competitive Preparation of 1,6:2,5- and 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranoses, Ring Opening of 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose

1,6-Anhydro-5-O-tosyl- β -D-mannofuranose (**1**) shows two hydroxy groups in sterically favourable positions for intramolecular substitution at position 5. In accordance with expectation, heating of **1** in DMF gives a mixture of the dianhydrides **2a** and **3**, from which the 1,6:3,5-dianhydride **2a** predominates (ratio **2a**:**3** as 40:1). Treatment of **2a** with HCl in methanol opens both anhydro rings yielding the methyl glycofuranosides **4a** and **5a** of presumably α -D-manno configuration. The mass spectra of all known isomeric dianhydrohexofuranoses, despite anhydro sugar epoxides, are discussed.

Ausgehend von geeigneten Monotosylaten aus der Reihe der 1,6-Anhydrohexofuranosen konnten wir durch Erhitzen in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumacetat eine Reihe von Vertretern aus bis dahin unbekanntenen Klassen von Dianhydrohexosen darstellen. So liefert die Umsetzung der 1,6-Anhydro-5-O-tosyl- β -D-gulofuranose die 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-idofuranose²⁾, von dessen Acetat eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt³⁾. Entsprechende Reaktion der 1,6-Anhydro-3-O-tosyl- α -D-galactofuranose ergibt das enantiomere Epimere dieser Reihe, die 1,6:3,5-Dianhydro- α -D-gulofuranose⁴⁾.

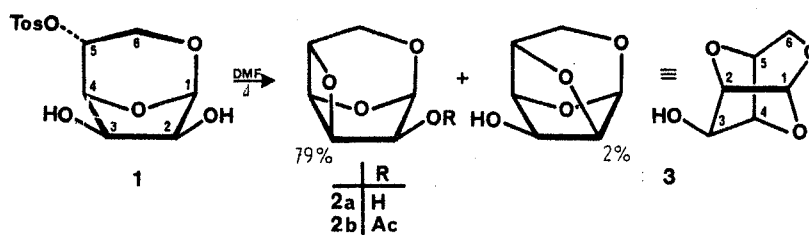
Die Umsetzung der 1,6-Anhydro-3-O-benzyl-2-O-tosyl- α -L-idofuranose hingegen führt in die Verbindungsklasse der 1,6:2,5-Dianhydrohexofuranoside und liefert das entsprechende L-gulo-

Isomere⁵⁾. Dieser Tricyclus mit dem interessanten Trioxatwistbrendan-System ist auch aus der 1,6-Anhydro-3-*O*-benzyl-5-*O*-tosyl- β -D-mannofuranose zugänglich⁵⁾. Auch von diesen Substanzen liegen Röntgenstrukturanalysen vor, die genaue Einblicke in die Konformationen dieser gespannten Kohlenhydrate^{4,5)} geben.

In allen vorgenannten Fällen befindet sich lediglich eine Hydroxygruppe in für die Substitution geeigneter sterischer Position, so daß jeweils nur entweder das 1,6:2,5- oder das 1,6:3,5-Dianhydrid entstehen kann. In der vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde über die hochselektive Synthese der 1,6-Anhydro-5-*O*-tosyl- β -D-mannofuranose (**1**) aus der Stammverbindung berichtet. Deren analoge Umsetzung sollte konkurrierend in beide Klassen von Dianhydriden führen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird nachfolgend berichtet sowie über das Verhalten der erhaltenen Dianhydride im Massenspektrometer. Untersucht wurde weiterhin eine Ringöffnungsreaktion des 1,6:3,5-Dianhydrids **2a** mit *gulo*-Konfiguration.

Darstellung der 1,6:3,5- und 1,6:2,5-Dianhydro- α -L-gulofuranosen **2a** und **3**

Durch Tosylierung der 1,6-Anhydro-2,3-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranose⁶⁾ und nachfolgende Abspaltung der Isopropylidengruppe sollte das 5-*O*-Tosylat **1** in guter Ausbeute darstellbar sein. Es läßt sich jedoch auch direkt, wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt¹⁾, durch hochselektive Monotosylierung der 1,6-Anhydro- β -D-mannofuranose erhalten.



Wird **1** in DMF in Gegenwart von Kaliumacetat zwei Stunden auf 130°C erhitzt, so entsteht überwiegend ein Produkt, das direkt kristallisiert. Säulenchromatographische Auftrennung der Mutterlaugen liefert weiteres Hauptprodukt neben geringen Mengen eines anderen Isomeren. Durch Vergleich der analytischen Daten (Schmelzpunkte, ¹H-NMR-Spektren, Drehwerte) mit Literaturangaben^{4,5)} wurde das Hauptprodukt, das mit insgesamt 79prozent Ausbeute erhalten wurde, als das Enantiomere **2a** der bekannten 1,6:3,5-Dianhydro- α -D-gulofuranose⁴⁾ identifiziert. Auch das Acetat **2b** zeigte Übereinstimmung mit dem entsprechenden Enantiomeren⁴⁾, wurde aber anscheinend in reinerer Form erhalten, wie der höhere Absolutbetrag der optischen Drehung zeigt (vgl. Experimenteller Teil). Das mit lediglich 2% isolierte Isomere erwies sich als die bekannte 1,6:2,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose⁵⁾ (**3**).

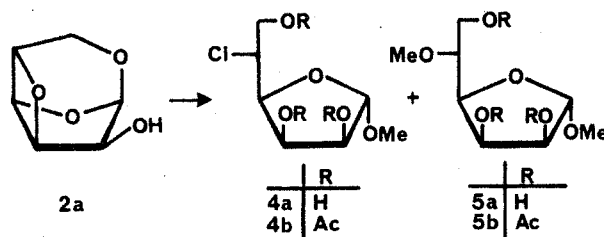
Die 1,6:3,5- und 1,6:2,5-Dianhydro- α -L-gulofuranosen **2a** und **3** werden somit in dieser konkurrierenden Reaktion im Verhältnis von ca. 40:1 erhalten. Dies hat zweifellos kinetische Ursachen, da die Hydroxygruppe in 3-Stellung der 5-Position näher liegt (vgl. Molekülstrukturen der 1,6-Anhydro- β -D-mannofuranose⁷⁾ und der 1,6-Anhydro-

α -L-gulofuranose⁴⁾). Daneben können aber thermodynamische Gründe nicht ausgeschlossen werden. Da jedoch kalorische Daten nicht zur Verfügung stehen, muß dies spekulativ bleiben. Allerdings gibt das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer Hinweise auf höhere thermodynamische Stabilität von **3** (s. u.).

Ringöffnung der 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose (**2a**)⁸⁾

Mit der 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose (**2a**) und ihrem Enantiomeren⁴⁾ stehen Verbindungen zur Verfügung, die möglicherweise einen Zugang zu bisher wenig erschlossenen Verbindungsklassen eröffnen sollten. So würde die selektive Öffnung des 1,6-Anhydrorings in **2a** ein 3,5-Anhydrofuranosid mit *L-gulo*-Konfiguration ergeben. Hier wurden bisher lediglich 1,2-*O*-Isopropylidenverbindungen aus der α -D-*gluco*- und der β -L-*ido*-Reihe beschrieben⁹⁾.

Bei anderen Versuchen hatte sich gezeigt, daß der 3,5-Anhydroring relativ stabil ist. So wurde keine Umsetzung der 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-idofuranose bei mehrtägiger Behandlung mit 1proz. wäßriger Schwefelsäure bei Raumtemperatur festgestellt²⁾. Entsprechend wurde **2a** mit 1proz. HCl in Methanol behandelt. Hierbei zeigte sich auch die Ausgangssubstanz **2a** als relativ reaktionsträge. Erst viertägiges Erhitzen unter Rückfluß führte zu einer nahezu vollständigen Umsetzung zu zwei Reaktionsprodukten. Chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches lieferte 26% einer Substanz, die sich als **4a** erwies, neben 22% einer Verbindung, die als **5a** identifiziert wurde.



Nach ¹H-NMR-Spektren enthält **4a** eine und **5a** zwei Methoxygruppen. Darüber hinaus wurde in **4a** Chlor gefunden. Sowohl **4a** als auch **5a** ließen sich jeweils zu den Triacetaten **4b** bzw. **5b** umsetzen. Dies beweist, daß in **2a** beide Anhydroringe geöffnet worden waren. Aus den beobachteten chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren für die Protonen 2-H, 3-H und 6-, 6'-H beim Übergang von den freien Verbindungen zu den Acetaten, kann darüber hinaus auf das Vorliegen furanoider Systeme geschlossen werden.

Ein genauer Vergleich der beobachteten chemischen Verschiebungen und der gefundenen Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 1) mit den bekannten Daten von Methylhexofuranosiden¹⁰⁾ erlaubt den Schluß, daß sowohl **4a** als auch **5a** sowie natürlich deren Triacetate **4b** und **5b** in die Reihe der Methyl- α -D-mannofuranoside gehören. Eine besondere Interpretation verdient allerdings die Kopplungskonstante $J_{1,2}$, die bei **4a**, **4b** und **5b** in der Größenordnung 3 – 4 Hz liegt, bei **5a** aber nur 1.8 Hz beträgt. Zwar wird für das Methyl- α -D-mannofuranosid ebenfalls eine Kopplung $J_{1,2} = 4.3$ Hz gefunden¹⁰⁾, doch müssen gerade in der α -manno-Reihe große konformative Freiheitsgrade

am anomeren Zentrum vermutet werden. Wir konnten dies in der Reihe der isomeren 3,6-Anhydrohexofuranoside¹¹⁾ zeigen, deren Konformation wesentlich durch den Anomeren-Effekt¹²⁾ bestimmt wird. Ist dieser Effekt dominierend, ergeben sich in der α -D-manno-Reihe Kopplungskonstanten von 1.5–2 Hz. Durch Wahl eines Lösungsmittels, das den Anomeren-Effekt durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken schwächt, z. B. bei Messung in D₂O, erhöht sich die Kopplungskonstante $J_{1,2}$ bei der 3,6-Anhydro- α -D-mannofuranose dagegen auf 5.3 Hz¹¹⁾. Tatsächlich wurden auch die als Referenz herangezogenen Methyl-glycofuranoside in D₂O gemessen¹⁰⁾ und **4a** aus Löslichkeitsgründen in Deuteriomethanol, **5a** hingegen in Chloroform.

Die Zuordnung der Verbindungen **4** und **5** zur α -D-manno-Reihe wird bestätigt durch den Vergleich der molaren Drehwerte, die keinesfalls eine Zuordnung zur β -D- oder α -L-Reihe erlaubt¹⁰⁾.

Somit werden in **2a** beide Anhydroringe hochselektiv geöffnet. Der Oxetanring wird nach O-Protonierung lediglich in 5-Stellung unter Inversion der Konfiguration durch Angriff von Methanol unter Bildung von **5a** oder von Chlorid zu **4a** geöffnet. Ein alternativer Angriff auf C-3 würde die entsprechenden L-*allo*-Isomeren liefern, die aber aufgrund der NMR-Spektren und des Musters der für die Acylierung zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen ausgeschlossen werden können. Die Gründe für diese Selektivität sind nicht offensichtlich.

Die Methanolyse des 1,6-Anhydrorings erfolgt dagegen in der zu erwartenden Weise: Sowohl aus kinetischen als auch thermodynamischen Gründen sollten bevorzugt die jeweiligen α -Anomeren entstehen. Es ist seit langem bekannt, daß Furanoside mit 1,2-*trans*-Orientierung des Aglycons und der Hydroxygruppe in 2-Stellung die stabileren sind¹³⁾.

EI-Massenspektren isomerer Dianhydrohexofuranosen

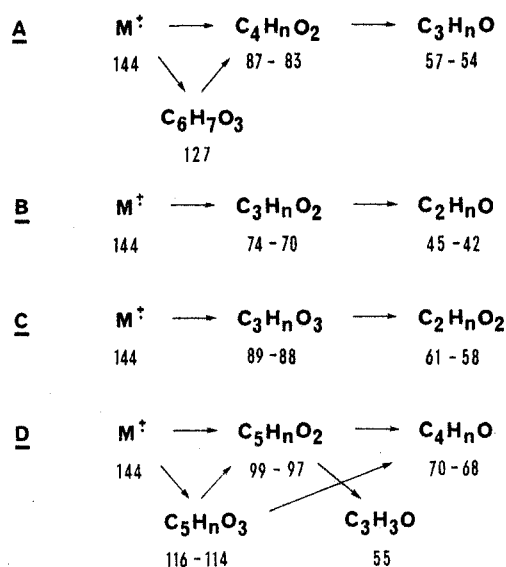
Die EI-Massenspektren von **2a** und **3** (vgl. Tab. 2) zeigen erwartungsgemäß ein sehr schwaches Molekülion ($< 1\%$, bezogen auf den Basispeak). Bereits ein Blick erlaubt aufgrund der unterschiedlichen Basispeaks – $m/z = 57$ für **2a** und $m/z = 69$ für **3** – eine eindeutige Differenzierung der beiden Typen von Dianhydrofuranosen. Weiterhin zeigt **2a** eine wesentlich intensivere Fragmentierung als **3**, was für höhere thermodynamische Stabilität von **3** gegenüber **2a** spricht, oder auf höhere Spannungen in den 1,6:3,5-Dianhydriden im Vergleich mit den 1,6:2,5-Dianhydriden hinweist. Der Spektrentyp von **2a** entspricht im übrigen dem aus der Literatur bekannten Spektrum der stereoisomeren 1,6:3,5-Dianhydro- α -L-idofuranose²⁾. Allerdings bestehen Unterschiede in den relativen Intensitäten. Das 1,6:3,5-Dianhydrid mit *ido*-Konfiguration²⁾ fragmentiert deutlich stärker als **2a**. Das ist überraschend, denn aufgrund sterischer Effekte wäre für **2a** eine höhere Spannungsenergie zu erwarten. Möglicherweise bringen aber in **2a** intramolekulare Wasserstoffbrücken einen stabilisierenden Effekt. Derartige Brücken von 2-OH zu 1-O und 3-O werden im Kristall tatsächlich beobachtet⁴⁾.

Das Spektrum des 1,6:2,5-Dianhydrids **3** gleicht dagegen dem von Heyns und Scharmann¹⁴⁾ beschriebenen Spektrum der 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose (= 1,5:3,6-Dianhydro- β -D-glucofuranose).

In allen Spektren lassen sich aufgrund von Metastabilenmessungen vier Hauptfragmentierungswege erkennen, denen vier Gruppen von Produkten zugeordnet werden können. Diese sind in Schema 1 als A, B, C und D gekennzeichnet.

Schema 1. Hauptzerfallswege A – D in den EI-Massenspektren von Dianhydrohexosen

Wege:



Diese Zerfallswege bestimmen die Massenspektren aller vier bisher untersuchten Dianhydrohexofuranosen (wenn man von Dianhydriden mit Oxiranringen absieht). Bei den 1,6:3,5-Dianhydriden dominieren allerdings die Wege A und B, während die Spektren des 1,6:2,5-Dianhydrids **3** und des genannten 1,4:3,6-Dianhydrids¹⁴⁾ besonders stark durch Weg D charakterisiert werden. Letzteres ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß in diesen Substanzen zwei Tetrahydrofuranringe präformiert sind, so daß der Weg D zu dem Fragment C_4H_5O ($m/z = 69$) besonders begünstigt ist. Auch in den Methyl-2,5:3,6-dianhydro-D-mannofuranosiden, in denen sogar drei entsprechende Ringe präformiert sind, stellen die C_4H_nO -Fragmente den Basispeak¹⁵⁾.

Der Basispeak $m/z = 57$, wie er für die 1,6:3,5-Dianhydride charakteristisch ist, wird demgegenüber bei den isomeren 1,5-Anhydropentofuranosen¹⁶⁾, der homomorphen 2,6-Anhydro- β -D-fructofuranose¹⁷⁾ und ebenfalls den 3,6-Anhydrohexopyranosiden¹⁸⁾ gefunden. In allen diesen Verbindungen liegt jeweils nur ein Tetrahydrofuranring vor.

Diagnostisch scheint demnach ein Basispeak $m/z = 69$ als Hinweis auf ein System mit mindestens zwei präformierten Oxolanringen nutzbar zu sein.

Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer danken wir für die Durchführung der Analysen, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Tab. 1. ¹H-NMR-Signale (δ-Werte, TMS innerer Standard) und Kopplungskonstanten *J* [Hz] der Verbindungen **4a**, **4b**, **5a** und **5b** im Vergleich mit den Daten für Methyl-α-D-mannofuranosid¹⁰⁾ (**A**)

Verbindung	Meßbedingungen Solvens	1-H	2-H	3-H	4-H	Chemische Verschiebungen			6'-H	OCH ₃	Acetyl
						5-H	6-H	6''-H			
A ¹⁰⁾	D ₂ O	4.93	4.12	4.31	3.97					3.43	
4a	CD ₃ OD	4.83 d	4.02 q	4.17 q	4.11 q	4.17 o	3.97 q	3.80 q		3.37 s	
4b	C ₆ D ₆	4.94 d	5.43 q	5.64 q		4.0-4.8				3.09	2.72, 2.67, 2.66
5a	CDCl ₃	4.89 d	4.03 q	4.43 t	4.15 t	3.91 q	3.69 q	3.76 q		3.53, 3.37	
5b	C ₆ D ₆	4.97 d	5.47 q	5.70 t	4.18 q	4.73 o	3.56 q	4.16 q		3.13 s, 3.15 s	1.78, 1.72, 1.68

Verbindung	Kopplungskonstanten					
	<i>J</i> _{1,2}	<i>J</i> _{2,3}	<i>J</i> _{3,4}	<i>J</i> _{4,5}	<i>J</i> _{5,6}	<i>J</i> _{6,6'}
A ¹⁰⁾	4.3	4.5	2.7	8.5	2.8	5.7
4a	4.0	4.8	2.6	9.8	2.4	5.5
4b	3.6	4.9	3.9			12.2
5a	1.8	5.1	5.2	5.0	4.2	4.4
5b	3.2	5.0	4.0	8.2	2.3	5.0

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 WH 270. – Massenspektren: Finnigan-MAT 212, Elektronenenergie 70 eV, Quellentemp. 220°C; Einlaß mit dem Direktverdampfungssystem, gekühlt auf ca. 0°C. Die metastabilen Zerfälle im ersten feldfreien Raum des Massenspektrometers wurden mit Hilfe des Metascan-Betriebsgeräts BMS durch einen gekoppelten Scan U_A/B erfaßt. Die Intensitäten in Tab. 2 sind gemittelt aus jeweils acht Einzelspektren.

1,6:3,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose (2a) und 1,6:2,5-Dianhydro- α -L-gulofuranose (3): 4.60 g (14.5 mmol) 5-O-Tosylat 1 wurden in 150 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und nach Zusatz von 1.5 g wasserfreiem Kaliumacetat 2 h auf 130°C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung i. Vak. eingengt, der Rückstand mit Aceton und Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, i. Vak. eingengt, und der erhaltene Sirup wurde in wenig Wasser aufgenommen. Extraktion der wäßrigen Phase mit Chloroform lieferte nach erneutem Einengen einen Sirup der aus Ether kristallisiert wurde. Hierbei fielen 1.51 g 2a an. Die Mutterlauge wurde chromatographisch an Kieselgel mit Ether aufgetrennt. Hierbei wurden zunächst weitere 0.15 g 2a erhalten, sowie 0.04 g 3.

Tab. 2. Intensitäten der Fragmentierungen, bezogen auf die jeweiligen Basispeaks (= 100%), in den Massenspektren der Verbindungen 2a und 3, sowie Bruttozusammensetzung der Ionen

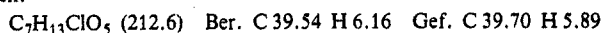
m/z	Elementliste			Intensitäten (%)		m/z	Elementliste			Intensitäten (%)	
	C	H	O	2a	3		C	H	O	2a	3
41				29.04	52.6	80			0.36	0.22	
42				16.63	6.28	81	5	5	1	2.30	18.53
43	2	3	1	36.61	16.8	82			0.33	1.16	
44				12.78	4.09	83	4	3	2	3.08	0.55
45				11.16	5.55	84	4	4	2	7.02	0.96
47				3.57	2.71	85	4	5	2	86.19	17.50
50				0.83		86	4	6	2	45.12	1.59
51				0.99		87	4	7	2	5.04	1.58
52				0.81		88	3	4	3	0.64	0.54
53				2.02	2.41	89	3	5	3	9.89	0.17
54	3	2	1	5.13	1.85	90			0.35		
55	3	3	1	47.53	11.51	95			0.75	0.11	
56	3	4	1	11.92	2.62	96			0.62	0.10	
57	3	5	1	100.00	30.33	97	5	5	2	12.89	6.51
58	2	2	2	7.20	1.88	98	5	6	2	13.10	1.65
59	2	3	2	5.44	3.58	99	5	7	2	6.70	0.53
60	2	4	2	16.73	7.60	100			0.50		
61	2	5	2	15.80	3.08	101	4	5	3	5.83	0.32
62				0.44		102			0.31		
67				0.79	0.48	109			0.60		
68	4	4	1	6.11	1.94	110			0.22		
69	4	5	1	29.67	100.00	113					0.16
70	4	6	1	33.53	19.65	114	5	6	3	2.62	0.12
70	3	2	2			115	5	7	3	19.06	12.0
71	3	3	2	37.55	16.93	116	5	8	3	1.18	1.05
72	3	4	2	15.19	1.31	127	6	7	3	0.70	0.52
73	3	5	2	52.95	5.83	143					0.11
74	3	6	2	2.15	0.27	144	6	8	4	0.54	0.50
						145			0.36	0.34	

Ausbeute an **2a** somit 1.16 g (79%); Schmp. 86–87°C, $[\alpha]_D^{20} = +14.0$ ($c = 1.3$ in H_2O) (Lit.⁴) für das Enantiomere: Schmp. 89–90°C, $[\alpha]_D^{20} = -12.7$ ($c = 0.4$ in H_2O), NMR-Spektrum identisch mit dem des Enantiomeren⁴).

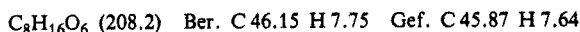
Ausbeute an **3** 0.04 g (2%); Schmp. 91–92°C [Lit.⁵]; Schmp. 91–92°C]. NMR-Spektren ebenfalls identisch mit Literaturangaben⁵).

2-O-Acetyl-1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranose (2b): Das Dianhydrid **2a** wurde in üblicher Weise mit Pyridin/Acetanhydrid acyliert (vgl. Lit.¹). **2b** wurde als Sirup mit $[\alpha]_D^{20} = +21.1$ ($c = 1.6$ in $CHCl_3$) (Lit.⁴) für das Enantiomere: $[\alpha]_D^{20} = -9.0$ ($c = 0.2$ in $CHCl_3$) erhalten, NMR-Spektrum identisch mit dem des Enantiomeren⁴).

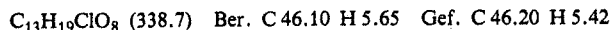
Methyl-5-chlor-5-desoxy- α -D-mannofuranosid (4a) und Methyl-5-O-methyl- α -D-mannofuranosid (5a): 0.50 g (3.47 mmol) **2a** wurden in 63 ml einer 1proz. Lösung von HCl in Methanol 4 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit methanolischer NaOH-Lösung neutralisiert und die Lösung i. Vak. eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Elutionsmittel Aceton/Essigsäure-ethylester (1:1) aufgetrennt. Als 1. Fraktion wurden 0.19 g (26%) **4a** mit Schmp. 77–78°C (aus Ether) und $[\alpha]_D^{20} = +106.7$ ($c = 1.1$ in Aceton) erhalten.



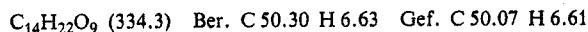
Als 2. Fraktion fielen 0.16 g (22%) der Verbindung **5a** als Sirup mit $[\alpha]_D^{20} = +78.8$ ($c = 1.3$ in $CHCl_3$) an.



Methyl-2,3,6-tri-O-acetyl-5-chlor-5-desoxy- α -D-mannofuranosid (4b): Das Furanosid **4a** wurde in üblicher Weise acetyliert (vgl. Lit.¹). **4b** wurde aus Ether/Petrolether kristallisiert; Schmp. 70–71°C, $[\alpha]_D^{20} = +85.0$ ($c = 0.6$ in $CHCl_3$).



Methyl-2,3,6-tri-O-acetyl-5-O-methyl- α -D-mannofuranosid (5b): Das Furanosid **5a** wurde in bekannter Weise acetyliert (vgl. Lit.¹). Kristallisation aus Chloroform lieferte **5b** mit Schmp. 88–89°C und $[\alpha]_D^{20} = +83.2$ ($c = 0.9$ in $CHCl_3$).



- 1) XIV. Mitteilung: P. Köll, H. Komander, B. Meyer und U. Lendering, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 1591, voranstehend.
- 2) P. Köll und J. Schulz, Carbohydr. Res. **68**, 365 (1979).
- 3) U. Behrens, J. Schulz und P. Köll, Carbohydr. Res. **70**, 150 (1979).
- 4) P. Köll, J. Schulz und U. Behrens, Chem. Ber. **112**, 2068 (1979).
- 5) P. Köll, H.-G. John und J. Kopf, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 626.
- 6) K. Heyns, P. Köll und H. Paulsen, Chem. Ber. **104**, 830 (1971).
- 7) J. Lechat und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 3410 (1972).
- 8) Entsprechende Reaktionen wurden auch mit dem Enantiomeren⁴) durchgeführt.
- 9) J. G. Buchanan und E. M. Oakes, Tetrahedron Lett. **1964**, 2013; Carbohydr. Res. **1**, 242 (1965).
- 10) S. J. Angyal, Carbohydr. Res. **77**, 37 (1979).
- 11) P. Köll, H. Komander und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 1310.
- 12) J. T. Edward, Chem. Ind. (London) **1955**, 1102; R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. **25**, 527 (1971).
- 13) J. W. Green, Adv. Carbohydr. Chem. **21**, 95 (1966).
- 14) K. Heyns und H. Scharmann, Carbohydr. Res. **1**, 371 (1966).
- 15) P. Köll, J. O. Metzger und B. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 1345.
- 16) J. O. Metzger und P. Köll, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17) K. M. Taba, R. Köster und W. V. Dahlhoff, Synthesis **1983**, 1036.
- 18) P. A. Finan, R. I. Reed, W. Sneed und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. **1963**, 5945.

[10/84]