

EIN NEUER EFFIZIENTER WEG ZUR DARSTELLUNG VON GLYCO-PYRANOSYLCYANIDEN (2,6-ANHYDROALDONONITRILEN) OHNE NACHBARGRUPPENBETEILIGUNG. REDUKTION VON 2,6-ANHYDRO-1-DESOXY-1-NITROALDITOLEN MIT PHOSPHORTRICHLORID

PETER KÖLL* UND ARMIN FÖRTSCH

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Organische Chemie, Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 7. April 1986; angenommen am 2. Juni 1986)

ABSTRACT

D-Glucose, D-mannose, and D-galactose gave in two steps the corresponding per-*O*-acetyl-2,6-anhydro-1-deoxy-1-nitroheptitols. Treatment with phosphorus trichloride in pyridine gave directly the corresponding 3,4,5,7-tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydroheptononitriles ("glycopyranosyl cyanides"). The same treatment was applied to the 3,4,5-tri-*O*-acetyl-2,6-anhydro-1-deoxy-1-nitrohexitols, prepared from D-xylose, D-lyxose, L-arabinose, and D-ribose, and led to the corresponding 3,4,5-tri-*O*-acetyl-2,6-anhydrohexononitriles in yields ranging from 65 to 80%. No anomerization was observed, thus allowing the preparation, in high yields, of cyanides having even the 1,2-*cis* configuration. The anhydronitriles were compared with other known examples of this class of compounds and conformational equilibria in solution determined by ¹H-n.m.r. spectroscopy. A significant anomeric effect of the cyano group is doubtful. Instead, a stabilizing effect by the 1,3-diaxial arrangement of a cyano group and an acetoxy substituent seems to be present.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung der aus den Hexosen D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose in zwei Schritten gut zugänglichen acetylierten 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitro-heptitole mit PCl₃ in Pyridin lassen sich direkt die entsprechenden 3,4,5,7-Tetra-*O*-acetyl-2,6-anhydroheptononitrile ("Glycopyranosylcyanide") darstellen. Ebenso können die aus den Pentosen D-Xylose, D-Lyxose, L-Arabinose und D-Ribose erhältlichen Tri-*O*-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitrohexitole in die 3,4,5-Tri-*O*-acetyl-2,6-anhydrohexononitrile übergeführt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 65 und 80%. Da die Reaktion nicht von Anomerisierungen begleitet wird, lassen sich somit auch *cis*-1,2-Cyanide in sehr guter Ausbeute gewinnen. Die dargestellten Anhydroaldononitrile wurden mit anderen bekannten Verbindungen dieser

*Korrespondenzautor.

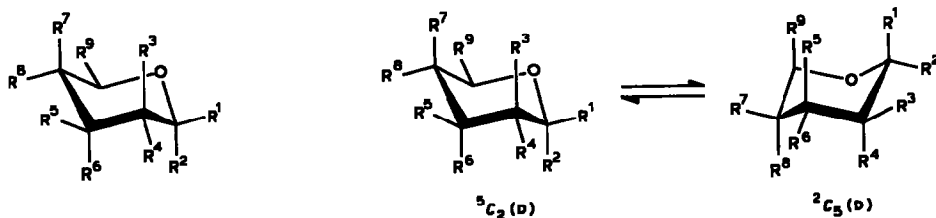
Klasse verglichen und insbesondere die Konformerengleichgewichte in Lösung durch ^1H -n.m.r.-Spektroskopie untersucht. Es ist zweifelhaft, ob die Cyanogruppe einen nennenswerten Anomeren Effekt ausübt, stattdessen scheint ein stabilisierender Effekt durch eine 1,3-diaxiale Anordnung einer Cyanogruppe und eines Acetylsubstituenten bewirkt zu werden.

EINLEITUNG

Glycosylcyanide stellen eine wichtige Klasse von C-Glycosyl Verbindungen dar, die einer Vielfalt weiterer Umsetzungen zugänglich sind¹. Lange Zeit beschränkte sich das Interesse vorwiegend auf Furanosylcyanide (2,5-Anhydroaldonitrile) mit β -verknüpften Cyanofunktionen, da diese Verbindungen zur Synthese von C-Nucleosiden natürlicher Herkunft geeignet sind. Die entsprechenden pyranoiden Analoga (2,6-Anhydro-hexono- und -heptonitrile) wurden erst seit Beginn der siebziger Jahre intensiver untersucht.

Die genannten cyclischen Aldonitrile werden bisher überwiegend durch Cyanidierungsreaktionen am anomeren Zentrum von entsprechend substituierten Furanosen und Pyranosen erhalten. Besonders durchgesetzt hat sich die Methode von Helferich *et al.*² (siehe auch Zit. 3–5), bei der ein Glycosylhalogenid mit Quecksilbercyanid entweder in der Schmelze oder in einem geeigneten Lösungsmittel wie Acetonitril oder auch Nitromethan behandelt wird. Zum anderen konnten dann in jüngerer Zeit de las Heras und Fernandes-Resa⁶ sowie Utimoto und Horiie⁷ zeigen, daß Trimethylsilylcyanid in Gegenwart einer Lewisäure zur Cyanidierung von 1-*O*-acylsubstituierten furanoiden oder pyranoiden Kohlenhydraten am anomeren Zentrum geeignet ist.

Beide Methoden haben jedoch gewichtige Nachteile. Die verwendeten Reagenzien sind nicht nur sehr toxisch, sondern es fallen auch cyanidhaltige Schwermetallabfälle an, die geordnet beseitigt werden müssen, was hohe Kosten verursacht. Daneben zeigen beide Methoden bei nachbargruppenaktiven Substituenten vicinal zum anomeren Zentrum eine hohe 1,2-*trans*-Stereoselektivität. Damit wird durch die Konfiguration an C-2 festgelegt, welches epimere Cyanid zugänglich ist. Das alternative Epimere fällt dabei jedoch meist zusätzlich in präparativ uninteressanten Mengen als Verunreinigung an. Werden dagegen Substituenten verwendet, die keinen solchen Einfluß ausüben, so wird unselektiv ein Gemisch der anomeren Glycosylcyanide erhalten. Bei der Quecksilbercyanid-Methode entstehen darüberhinaus noch die 1,2-*O*-(1-Cyanoalkylyden)-Produkte, wobei letztere häufig das Hauptprodukt stellen. Somit ist in den meisten Fällen eine chromatographische Trennung erforderlich. Aus diesen Gründen sind alternative Synthesemethoden von Interesse. Wir fanden, daß die Reduktion von 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditolen hier neue Wege eröffnet, obwohl auch dieses Verfahren nicht universell ist.



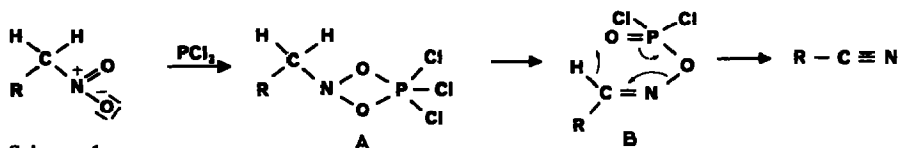
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
1	CH ₂ NO ₂	H	H	OAc	OAc	H	H	OAc	CH ₂ OAc
2	CH ₂ NO ₂	H	OAc	H	OAc	H	H	OAc	CH ₂ OAc
3	CH ₂ NO ₂	H	H	OAc	OAc	H	OAc	H	CH ₂ OAc
4	CH ₂ NO ₂	H	H	OAc	OAc	H	H	OAc	H
5	CH ₂ NO ₂	H	OAc	H	OAc	H	H	OAc	H
6	CH ₂ NO ₂	H	H	OAc	OAc	H	OAc	H	H
7	CH ₂ NO ₂	H	H	OAc	H	OAc	H	OAc	H
8	H	CH ₂ NO ₂	H	OAc	H	OAc	H	OAc	H
9	CN	H	H	OAc	OAc	H	H	OAc	CH ₂ OAc
10	CN	H	OAc	H	OAc	H	H	OAc	CH ₂ OAc
11	CN	H	H	OAc	OAc	H	OAc	H	CH ₂ OAc
12	CN	H	OAc	H	OAc	H	OAc	H	CH ₂ OAc
13	H	CN	OAc	H	H	OAc	H	OAc	CH ₂ OAc
14	H	CN	OAc	H	H	OAc	OAc	H	CH ₂ OAc
15	H	CN	H	OAc	OAc	H	H	OAc	CH ₂ OAc
16	H	CN	OAc	H	OAc	H	H	OAc	CH ₂ OAc
17	H	CN	H	OAc	OAc	H	OAc	H	CH ₂ OAc
18	CN	H	H	OAc	OAc	H	H	OAc	H
19	CN	H	OAc	H	OAc	H	H	OAc	H
20	CN	H	H	OAc	OAc	H	OAc	H	H
21	CN	H	H	OAc	H	OAc	H	OAc	H
22	H	CN	H	OAc	H	OAc	H	OAc	H

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Synthesen. — Durch Nitromethankondensation und anschließende Cyclisierung sind in einfacher Weise und in häufig sehr guter Ausbeute 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditole zugänglich⁸⁻¹³. In der Regel wird lediglich eines der möglichen Epimeren gebildet, und nur in seltenen Fällen wurden zusätzlich furanoide 2,5-Anhydride beobachtet^{11,12,14}. Wir haben diese Reaktion umfassend untersucht und berichten über diese Ergebnisse an anderer Stelle¹³. So sind aus den Aldohexosen D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose die acetylierten Nitroalditole 1, 2 und 3 direkt in zwei Schritten erhältlich. Die Pentosen D-Xylose, D-Lyxose und L-Arabinose liefern entsprechend die Verbindungen 4, 5 und 6. Lediglich D-Ribose gibt¹³ auf diese Weise ein Isomerengemisch von 7 und 8. Derartige acylierte Anhydronitroalditole sind hervorragende Edukte, um sie nach der von Wehrli und Schaer¹⁵ für aliphatische und aromatische Nitroverbindungen beschriebenen Methode mit Phosphortrichlorid zu den Nitrilen zu reduzieren. Die Umsetzung

erfolgt mit 1.1 mol Phosphortrichlorid in Pyridin bei Raumtemperatur. So erhält man aus **1** das β -D-Glucopyranosylcyanid⁵ **9**, aus **2** das β -D-Mannopyranosylcyanid⁵ **10** und aus **3** das β -D-Galactopyranosylcyanid⁵ **11**. Die sich von den Pentosen ableitenden Nitroverbindungen **4**, **5**, **6** sowie **7** und **8** liefern entsprechend das β -D-Xylopyranosylcyanid³ **18**, das β -D-Lyxocyanid **19**, das α -L-Arabinocyanid³ **20**, sowie das β -D-Ribocyanid⁶ **21** und das α -D-Ribocyanid **22**. Die Ausbeuten liegen zwischen 65 und 80%, wobei die meisten Produkte direkt kristallisieren. Nebenprodukte werden nicht beobachtet.

Obwohl keine Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus vorliegen, werden einige plausible Reaktionsschritte diskutiert¹⁵. Der Angriff von P(III) am Sauerstoffatom der Nitrogruppe kann zu einem cyclischen Zwischenprodukt **A** führen, wobei das Stickstoffatom formal auf die Nitrosostufe reduziert wird. Die Abspaltung von Hydrogenchlorid ergibt einen Oximphosphatester **B**, der nachfolgend sofort weiter Phosphorsäure-dichlorid zum Nitril eliminiert (Schema 1).



Schema 1.

Die Reaktionsprodukte zeichnen sich durch das Fehlen der Nitro-Bande bei $1540\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ im i.r.-Spektrum aus. Erwartungsgemäß wird aber auch keine Nitril-Bande beobachtet¹⁶. Sehr leicht können die Reaktionsprodukte als Cyanide jedoch aufgrund ihrer ^{13}C -n.m.r.-Spektren erkannt werden, soweit nicht ein Vergleich mit bereits publizierten anderen physikalischen Daten beschriebener Verbindungen zu einer eindeutigen Produktidentifizierung führt. Man findet ein Signal bei $\delta \sim 116$, das eindeutig dem Cyanokohlenstoffatom in den Glycopyranosylcyaniden zuzuordnen ist (vergl. Tabelle I). Die Konfiguration an C-2 ergibt sich allerdings aus diesen Spektren nicht in einfacher Weise. Hier können die ^1H -n.m.r.-Spektren (vergl. Tabelle II) helfen, die nicht nur die Aufklärung der Stereochemie an diesem Chiralitätszentrum erlauben, sondern darüberhinaus wertvolle Aussagen über Vorzugskonformationen in Lösung liefern (s.u.). In allen von uns untersuchten Fällen bleibt die Konfiguration an C-2, die in der Ausgangsnitroverbindung vorlag, bei der Reduktion zum Cyanid erhalten.

Die direkte Umwandlung von 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditolen in die entsprechenden Glycopyranosylcyanide muß somit als interessante Ergänzung der bereits bekannten Cyanidierungsmethoden von Kohlenhydraten angesehen werden. Es treten nicht nur keine Nebenprodukte auf, so daß auf chromatographische Trennung verzichtet werden kann, sondern es ist auch möglich bei Vorliegen geeigneter Edukte sogar 1,2-*cis*-Cyanide, wie z.B. **10**, **19** und **22**, in hoher Ausbeute zu erhalten, was die anderen bisher bekannten Verfahren ausschließen. Zu Vergleichszwecken wurden im Zusammenhang mit dieser Arbeit nach der Tri-

TABELLE I

¹³C-N.M.R.-SIGNALS* (δ) DARGESTELLTER 2,6-ANHYDROALDONITRILE 9-11, 13, 14, 18-22

Verbindung	CN	C-2 bis C-6	C-7	C=O	CH ₃	Anmerkung
9	115.9	77.0; 73.3; 69.8; 68.4; 66.4	62.4	170.8; 170.3; 169.6; 169.6	20.4(3); 20.3	vergl. Zit. 5
10	115.5	77.2; 71.1; 68.9; 67.2; 65.9	62.8	170.8(2); 170.2(2)	20.5(2); 20.4(2)	vergl. Zit. 5
11	116.2	76.1; 71.4; 68.2; 67.1; 66.9	62.3	170.7(2); 170.2; 169.7	20.4	vergl. Zit. 5
13	115.6	70.6; 69.4; 66.7; 65.2; 64.4	62.7	170.7; 169.9; 169.8; 169.6	20.5	
14	116.0	70.5; 66.7; 66.1; 65.6; 64.9	62.9	170.8; 170.3; 169.8; 169.1	20.7; 20.6(3)	
18	116.1	71.2; 69.3; 68.8; 65.5(2)		170.1(2); 169.6	20.5(2); 20.3	vergl. Zit. 18
19	116.1	68.0; 67.6; 66.7; 65.2; 65.1		170.2(2); 170.1	20.6(2); 20.3	
20	116.3	70.3; 68.2; 67.7(2); 66.8		170.5(2); 170.2	20.7; 20.6(2)	D-Enantiomer Zit. 18
21	116.5	68.5; 67.3; 66.4; 64.8; 64.7		170.0; 169.6(2)	20.4	vergl. Zit. 6
22	116.4	67.4; 66.6; 66.3; 64.3; 63.3		170.2(2); 169.8	20.5; 20.3(2)	

*Me₄Si interner Standard; alle Messungen bei 20.1 MHz für (CD₃)₂Acetonlösungen.

TABELLE II

1H-N.M.R.-SIGNALS (δ) VON 2,6-ANHYDRO-ALDONONITRILEN*

Verbindung	Lösungs- mittel	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-6'	H-7	H-7'	OAc	Zit.
9	CDCl ₃	4.33(d) <i>J</i> _{2,3} 10.1	5.32(t) <i>J</i> _{3,4} 9.3	5.18(t) <i>J</i> _{4,5} 9.3	5.11(t) <i>J</i> _{5,6} 9.6	3.72(ddd) <i>J</i> _{6,7} 4.8; <i>J</i> _{6,7} 2.3		4.24(dd) <i>J</i> _{7,7'} 12.8	4.15(dd)	2.03; 2.04; 2.11(6H)	5
	C ₆ D ₆	3.49(d) <i>J</i> _{2,3} 9.7	5.4-4.9(m)		<i>J</i> _{5,6} 10.5	3.00(m) <i>J</i> _{6,7} 5.0; <i>J</i> _{6,7} 2.4		4.14(dd) <i>J</i> _{7,7'} 12.0	3.88(dd)	1.64(9H); 1.70	
10	CDCl ₃	4.59(d) <i>J</i> _{2,3} 1.4	5.62(dd) <i>J</i> _{3,4} 3.4	5.05(dd) <i>J</i> _{4,5} 10.0	5.26(t) <i>J</i> _{5,6} 9.9	3.70(ddd) <i>J</i> _{6,7} 5.7; <i>J</i> _{6,7} 2.4		4.26(dd) <i>J</i> _{7,7'} 12.6	4.17(dd)	2.00; 2.06 2.12; 2.26	5
	C ₆ D ₆	3.35(d) <i>J</i> _{2,3} 1.4	5.44(dd) <i>J</i> _{3,4} 3.4	4.89(dd) <i>J</i> _{4,5} 10.2	5.46(t) <i>J</i> _{5,6} 9.9	3.09(ddd) <i>J</i> _{6,7} 4.8; <i>J</i> _{6,7} 2.5		4.25(dd) <i>J</i> _{7,7'} 12.5	3.96(dd)	1.64; 1.65; 1.69; 1.70	
11	CDCl ₃	4.30(d) <i>J</i> _{2,3} 10.1	5.54(t) <i>J</i> _{3,4} 10.2	5.01(dd) <i>J</i> _{4,5} 3.3	5.44(dd) <i>J</i> _{5,6} 1.1	3.95(dt) <i>J</i> _{6,7} 6.4; <i>J</i> _{6,7} 6.4		4.1(m)		2.01; 2.07 2.13; 2.20	5
	C ₆ D ₆	3.99(d) <i>J</i> _{2,3} 10.2	5.66(t) <i>J</i> _{3,4} 10.2	5.01(dd) <i>J</i> _{4,5} 3.3	5.41(dd) <i>J</i> _{5,6} 1.2	3.63(dt) <i>J</i> _{6,7} 6.8; <i>J</i> _{6,7} 6.8		4.0(m)		1.68(6H); 1.73; 1.74	
12	CDCl ₃	4.66(d) <i>J</i> _{2,3} 1.6	5.49(bs) <i>J</i> _{3,4} 3.7	5.12(t) <i>J</i> _{4,5} 3.7	5.32(d) <i>J</i> _{5,6} 1.6	3.97(bt) <i>J</i> _{6,7} 6.2; <i>J</i> _{6,7} 6.2		4.2(m)		2.01; 2.08; 2.16; 2.23	17
13	CDCl ₃	4.81(dd) <i>J</i> _{2,3} 1.4; <i>J</i> _{2,4} 0.8	5.00(dd) <i>J</i> _{3,4} 3.7	5.31(dt) <i>J</i> _{4,5} 3.0	5.11(dd) <i>J</i> _{5,6} 9.2	4.1-4.5(mb)		4.1-4.5(m)		1.99; 2.04; 2.13; 2.15	
	C ₆ D ₆	4.36(bs) <i>J</i> _{2,3} 1.5	4.99(dd) <i>J</i> _{3,4} 3.7	5.59(dt) <i>J</i> _{4,5} 3.1	5.36(dd) <i>J</i> _{5,6} 9.7	3.9-4.5(m)		3.9-4.5(m)		1.40; 1.65(6H); 1.83	

14	CDCl_3	4.90(m)	5.05(m)	4.9(m) $J_{5,6}$ 1.4	4.75(ddd) $J_{6,7}$ 7.0; $J_{6,7}$ 5.0 4.45(ddd) $J_{6,7}$ 6.8; $J_{6,7}$ 5.6	4.1–4.3(m)	2.11; 2.16(6H); 2.21
	C_6D_6	4.40(db) $J_{2,3}$ 1.8; $J_{2,4}$ 1	4.9(m) $J_{3,4}$ 3.4 $J_{4,5}$ 3.4	4.9(m) $J_{5,6}$ 2.0	4.0–4.2(m) $J_{7,7'}$ 13.0		1.40; 1.55; 1.59; 1.64
15	CDCl_3	5.14(d) $J_{2,3}$ 6.2	5.03(ddd) $J_{3,4}$ 9.8 $J_{4,5}$ 9.6	5.09(t) $J_{5,6}$ 9.8	4.11(ddd) $J_{6,7}$ 4.3; $J_{6,7}$ 2.2	4.32(ddd) $J_{7,7'}$ 12.7	2.05; 2.06; 2.10; 2.14
16	CDCl_3	4.91(d) $J_{2,3}$ 2.0	5.43(ddd) $J_{3,4}$ 3.0 $J_{4,5}$ 9.5	5.31(t) $J_{5,6}$ 9.4	4.09(ddd) $J_{6,7}$ 2.3; $J_{6,7}$ 5.3	4.32(ddd) $J_{7,7'}$ 12.6	2.03; 2.08; 2.12; 2.20
17	CDCl_3	5.19(d) $J_{2,3}$ 5.6	5.25(ddd) $J_{3,4}$ 10.6 $J_{4,5}$ 2.9	5.53(ddd) $J_{5,6}$ 1.1	4.31(dt) $J_{6,7}$ 6.3; $J_{6,7}$ 6.3	4.13(m)	2.02; 2.07; 2.15
18	CDCl_3	4.50(d)	5.0–5.2(m)	4.92(m) $J_{5,6}$ 4.0; $J_{5,6}$ 7.0	4.24(ddd) $J_{6,6'}$ 12.5		2.10; 2.15
	C_6D_6	3.66(d) $J_{2,3}$ 8.0	5.0–5.2(m)	4.75(m) $J_{5,6}$ 4.4; $J_{5,6}$ 8.0	3.74(ddd) $J_{6,6'}$ 12.1		1.57; 1.61; 1.68
19	CDCl_3	4.83(d)	5.2–5.4(m)	5.01(m) $J_{5,6}$ 2.2; $J_{5,6}$ 3.3	4.25(ddd) $J_{6,6'}$ 13.2		2.16; 2.21(6H)
	C_6D_6	3.92(d) $J_{2,3}$ 4.8	5.2–5.4(m) $J_{4,5}$ 5.2	4.88(m) $J_{5,6}$ 2.8; $J_{5,6}$ 4.4	3.90(ddd) $J_{6,6'}$ 13.0		1.54; 1.65; 1.84
20	CDCl_3	4.49(d) $J_{2,3}$ 5.9	5.1–5.4(m)	$J_{5,6}$ 5.8; $J_{5,6}$ 3.6	4.11(ddd) $J_{6,6'}$ 12.5		2.15
	C_6D_6	3.65(d) $J_{2,3}$ 7.2	5.46(t) $J_{3,4}$ 7.2 $J_{4,5}$ 3.2	5.10(ddd) $J_{5,6}$ 4.7; $J_{5,6}$ 2.6	3.58(ddd) $J_{6,6'}$ 12.6		1.56(6H); 1.72

vergl. 18

TABELLE II (Fortsetzung)

Verbindung	Lösungs- mittel	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-6'	H-7	H-7'	OAc	Zit.
21	CDCl ₃	4.56(d) <i>J</i> _{2,3} 8.8	5.13(dd) <i>J</i> _{3,4} 2.9	5.62(bt) <i>J</i> _{4,5} 2.9	5.07(ddd) <i>J</i> _{5,6} 4.9; <i>J</i> _{5,6'} 9.0	3.99(dd) <i>J</i> _{6,6'} 11.5	3.56(dd)			2.04; 2.10 2.15	6
		4.03(d) <i>J</i> _{2,3} 9.0	5.03(dd) <i>J</i> _{3,4} 2.8	5.65(dt) <i>J</i> _{4,5} 2.9; <i>J</i> _{4,6} 0.6	4.73(ddd) <i>J</i> _{5,6} 5.0; <i>J</i> _{5,6'} 9.3	3.56(ddd) <i>J</i> _{6,6'} 11.5	3.19(dd)			1.53; 1.58; 1.65	
22	CDCl ₃	4.86(d) <i>J</i> _{2,3} 5.9	5.08(dd) <i>J</i> _{3,4} 2.8	5.61(bt) <i>J</i> _{4,5} 2.8	5.02(ddd) <i>J</i> _{5,6} 9.0; <i>J</i> _{5,6'} 6.0	4.04(dd) <i>J</i> _{6,6'} 11.5	3.85(dd)			2.11; 2.15; 2.24	
		4.22(d) <i>J</i> _{2,3} 5.9	5.73(dd) <i>J</i> _{3,4} 2.8	5.30(bt) <i>J</i> _{4,5} 2.8; <i>J</i> _{4,6} 0.8	4.78(ddd) <i>J</i> _{5,6} 9.6; <i>J</i> _{5,6'} 5.0	3.88(dd) <i>J</i> _{6,6'} 11.4	3.46(ddd)			1.63; 1.68; 1.95	

*Me₄Si als innerer Standard und Kopplungskonstanten *J* in Hz.

methylsilylcyanidmethode⁶ die bisher nicht beschriebenen α -D-Cyanide **13** und **14** der D-Altro- und der D-Idopyranose dargestellt.

Konformation von Glycopyranosylcyaniden. — Die bekannten und in der vorliegenden Arbeit erstmals beschriebenen 2,6-Anhydroaldonitrile ermöglichen eine umfassende Untersuchung der in Lösung eingenommenen Vorzugskonformationen anhand der ^1H -n.m.r.-Daten (vergl. Tabelle II). Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage, ob die Cyanogruppe als Pseudohalogenid evtl. einen Anomeren Effekt¹⁹ zeigt. Da in derartigen Fällen häufig ein starker Lösungsmiteleinfluß beobachtet werden kann, wurden die Spektren sowohl in (^2H)-Chloroform- als auch ($^2\text{H}_6$)-Benzollösungen aufgenommen.

2,6-Anhydroheptonitrile. Die Hydroxymethylgruppe bevorzugt in den Hexopyranosen aus sterischen Gründen meist die equatoriale Position, so daß diese meist in der $^4\text{C}_1(\text{D})$ -Konformation vorliegen²⁰. Gleiche Verhältnisse sind auch bei den untersuchten β -D-Glycopyranosylcyaniden gegeben. Hier finden sich sowohl die Cyano- als auch die Hydroxymethylgruppe in equatorialer Position, wenn die Verbindung eine $^5\text{C}_2(\text{D})$ -Konformation einnimmt. Im *gluco*-Isomer **9** bedeutet dies eine all-equatoriale Anordnung der Substituenten. Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen zeigen entsprechend Werte um 10 Hz. Im *galacto*-Isomer **11** werden ebenfalls Kopplungskonstanten gefunden, die mit der $^5\text{C}_2(\text{D})$ -Konformation übereinstimmen ($J_{2,3} = J_{3,4}$ 10 Hz; $J_{5,6}$ 1.2 Hz). Das gleiche gilt auch für das β -D-*manno*-Cyanid **10** ($J_{2,3}$ 1.4 Hz; $J_{4,5} = J_{5,6}$ 10 Hz). Probleme bereitet lediglich die β -D-*talo*-Verbindung **12**, deren ^1H -n.m.r.-Spektrum in der Literatur beschrieben wurde¹⁷. Wie der Tabelle II zu entnehmen ist, zeigen β -D-Hexopyranosylcyanide eine chemische Verschiebung für das anomere Proton, die im Bereich von δ 4.3–4.6 (CDCl_3) liegt. Für **12** wurde aber δ 5.32 angegeben. Auch die entsprechende Kopplungskonstante $J_{2,3}$ 3.7 Hz erscheint mit der vorliegenden Konfiguration unvereinbar. Im β -D-*manno*-Isomer **10**, das an C-2 und C-3 die gleiche Konfiguration besitzt, wird nur eine Kopplungskonstante $J_{2,3}$ 1.4 Hz beobachtet. Diese Überlegungen führten dazu, daß die Interpretation des Spektrums korrigiert werden muß. Die in Tabelle II enthaltene Neuordnung der Meßdaten¹⁷ erklärt zwanglos auch für **12** eine $^5\text{C}_2(\text{D})$ -Konformation. Die möglicherweise im berichteten Signal δ 5.49 (bs) enthaltene Fernkopplung $J_{3,5}$ wäre hiermit gleichermaßen sehr gut vereinbar.

In den sich von D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose ableitenden α -Cyaniden⁵ **15**, **16** und **17** werden Kopplungskonstanten gefunden, die ebenfalls mit einer equatorialen Anordnung der Acetoxymethylgruppe, und in diesen Fällen, axialen des Cyanosubstituenten vereinbar sind. Auch diese Verbindungen liegen also in der $^5\text{C}_2(\text{D})$ -Konformation vor. Auffallend ist allerdings die große Kopplungskonstante $J_{2,3}$ von 6.2 bzw. 5.6 Hz in den Cyaniden **15** und **17** mit *e,a*-Anordnung der Substituenten in 2,3-Stellung, die aber bei Berücksichtigung elektronischer Effekte verständlich sein sollte²¹. Das *altro*-Isomer **13** zeigt Kopplungskonstanten von $J_{5,6}$ 9.7, $J_{2,3}$ 1.4 und $J_{2,4}$ 0.8 Hz, ebenfalls in Einklang mit vorgenannter Konformation. Auch die für **14** gemessenen Spektrenparameter stehen in

guter Übereinstimmung mit α -D-*ido*-Derivativen, die aufgrund von O-1-Substituenten mit starkem Anomeren Effekt ausschließlich in der ${}^4C_1(D)$ -Konformation auftreten²². Somit liegt auch **14** hauptsächlich in der analogen ${}^5C_2(D)$ -Konformation vor. Die Untersuchungen aus der Idose-Reihe²², wo bei Substituenten mit schwachem Anomeren Effekt ein Gleichgewicht der alternativen Sesselkonformationen ${}^1C_4(D)$ und ${}^4C_1(D)$ gefunden wird, wobei ${}^1C_4(D)$ sogar häufig überwiegt, lassen insbesondere aufgrund der für **14** gemessenen Daten einen ausgeprägten Anomeren Effekt¹⁹ der Cyanogruppe vermuten. Alternativ muß jedoch auch eine Stabilisierung der ${}^5C_2(D)$ -Konformation in **14** über günstige Wechselwirkungen zwischen der axialen Cyanogruppe und einer axialen Acetylgruppe in 3-Stellung diskutiert werden (s.u.).

2,6-Anhydrohexononitrile. Diesen Verbindungen fehlt der konformationsstabilisierende Einfluß der Acetoxymethylgruppe. Somit ist hier eine höhere konformative Flexibilität zu erwarten und der Einfluß der Cyanogruppe auf die Konformation sollte stärker zutage treten als bei den vorstehend behandelten Heptononitrilen. Alle bekannten Verbindungen dieser Klasse wurden in die Untersuchungen einbezogen.

Das konformative Gleichgewicht wurde aus den Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ in üblicher Weise berechnet²³. Es wurde lediglich ein Gleichgewicht der alternativen Sesselkonformationen ${}^2C_5(D)$ und ${}^5C_2(D)$ zugrunde gelegt. Andere Konformere wurden bei diesen Überlegungen nicht berücksichtigt. Die idealen Kopplungskonstanten wurden aus den 2,6-Anhydroheptononitrilen **9–17** abgeleitet. Dabei wurden folgende Werte ausgewählt: $J_{e,e}$ 1.4 Hz (aus **13**); $J_{a,a}$ 10 Hz (aus **9** und **11**); $J_{e,a}$ 6.2 Hz (aus **15**) und $J_{a,e}$ 1.4 Hz (aus **10**). Die Ergebnisse dieser Berechnungen finden sich in Tabelle III. Alle weiteren auftretenden Kopplungskonstanten können zwanglos ebenfalls mit diesen Konformationsgleichgewichten erklärt werden. Nur im Falle des α -L-Arabinopyranosylcyanides **20** findet sich eine signifikante Abhängigkeit des Konformerengleichgewichtes von den verwendeten

TABELLE III

KONFORMERENGLEICHGEWICHTE DER 2,6-ANHYDROHEXONONITRILE

Verbindung (Konfigurationsbezeichnungen beziehen sich auf Glycosylcyanidnomenklatur)	Konformer (%)		Lösungsmittel
	${}^5C_2(D)$	${}^2C_5(D)$	
β -D-xylo (18)	77	23	C_6D_6
β -D-lyxo (19)	29	71	C_6D_6
β -D-ribo (21)	89	11	C_6D_6
α -D-ribo (22)	94	6	C_6D_6
α -D-arabino ¹⁸	43	57	$CDCl_3$
	${}^2C_5(L)$	${}^5C_2(L)$	
α -L-arabino (20)	48	52	$CDCl_3$
α -L-arabino (20)	33	67	C_6D_6

Lösungsmitteln. Alle anderen Beispiele zeigen annähernd die gleichen Kopplungskonstanten und damit die gleichen Konformeren gleichgewichte in (^2H)Chloroform und ($^2\text{H}_6$)Benzol. Für das Benzoylanalogon des β -D-Ribocyanids **21** wurde jedoch ebenfalls eine gewisse Lösungsmittelabhängigkeit der Konformerengleichgewichte berichtet²⁴.

Auch hier fällt es schwer, Aussagen über einen möglichen Anomeren Effekt¹⁹ der Cyanogruppe zu machen, bzw. dessen Größe abzuschätzen. Auffällig ist aber, daß Konformationen mit einer 1,3-diaxialen Wechselwirkung zwischen einer Acetoxygruppe und einer Cyanogruppe scheinbar bevorzugt werden. So liegen **22** (" α -D-ribo") und **19** (" β -D-lyxo"), wie auch schon die Derivative **13** und **14**, überwiegend in derjenigen Konformation vor, die diese 1,3-diaxiale Wechselwirkungen erlaubt. Noch deutlicher tritt der mögliche stabilisierende Einfluß einer 1,3-diaxialen Wechselwirkung zwischen OAc und CN im Vergleich der β -D-xylo- und β -D-ribo-Derivative **18** und **21** zutage. Verbindung **21** kann in keiner Konformation 1,3-diaxiale Wechselwirkungen zwischen OAc und CN ausbilden. Dagegen ist **18** in der $^2\text{C}_5(\text{D})$ -Konformation dazu befähigt. Die $^5\text{C}_2(\text{D})$ -Konformation von **18** führt demgegenüber zu einer all-equatorialen Anordnung der großen Substituenten, und sollte somit die energetisch weitest günstige Anordnung darstellen. Dennoch findet man ein Konformerenverhältnis $^5\text{C}_2(\text{D})$ zu $^2\text{C}_5(\text{D})$ von 4:1 in **18**. Dieses Ergebnis könnte durch einen starken Anomeren Effekt in der Größenordnung der Acetoxygruppe erklärt werden, der die all-axiale $^2\text{C}_5(\text{D})$ -Konformation stabilisiert, wie dies bei 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-xylopyranose^{21,24} ($^4\text{C}_1: ^1\text{C}_4 = 7:3$) beobachtet wird. Hat die Cyanogruppe tatsächlich jedoch einen Anomeren Effekt, der in der Größenordnung dessen der Acetoxygruppe liegt, so sollte man im β -D-ribo-Derivat **21** eine ähnliche Konformerenverteilung wie bei 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-ribo-pyranose ($^4\text{C}_1: ^1\text{C}_4 = 2:3$) erwarten²⁵. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man findet stattdessen ein Verhältnis von 9:1 zugunsten der $^5\text{C}_2(\text{D})$ -Konformation. Dies bedeutet aber, daß die Cyanogruppe keinen Anomeren Effekt besitzt, dessen Größe dem der Acetoxygruppe auch nur annähernd gleichkommt. Stattdessen scheinen mögliche *syn*-diaxiale Anordnungen von anomerer Cyanogruppe und Acetoxysubstituent in 3-Stellung gleichgewichtsbestimmend zu sein.

Über die Art einer Stabilisierung, die eine Konformation mit 1,3-diaxialen Wechselwirkung zwischen einer Acetoxy- und Cyanogruppe eventuell erfahren kann, kann nur spekuliert werden. Vielleicht spielen elektronische Effekte eine Rolle und es bildet sich ein Charge-Transfer-Komplex zwischen dem Nitril und der Acetoxygruppe aus. Hinweise dazu liefert ebenfalls das ^1H -n.m.r.-Spektrum dieser Verbindungen. Eine Übertragung von Elektronendichte der Carbonylgruppe auf die Nitrilgruppe müßte zu einer relativen Positivierung des Carbonylkohlenstoffatoms führen. Dieser Effekt könnte an einer geringen Tieffeldverschiebung der Acetatmethylgruppe im ^1H -n.m.r.-Spektrum beobachtet werden. Die Ausbildung eines Acetoxoniumions führt z.B. zu einer Tieffeldverschiebung des Methylsignals um ~ 1 p.p.m. Bei **22** und **19** findet man die Tieffeldverschiebung eines Acetyl-

signales um ~ 0.2 p.p.m. auf δ 1.95 bzw. 1.84 für eine Lösung in ($^2\text{H}_6$)Benzol. Ein ähnlicher Effekt tritt bei **13** auf. Nur im *D-ido*-Derivat **14** ist dies nicht zu beobachten. Diese geringe Tieffeldverschiebung könnte tatsächlich durch einen Charge-Transfer-Komplex zwischen einer Carbonyloxygruppe und einer Cyano-Gruppe verursacht werden. Derartige Effekte wurden auch bereits früher in anderen Fällen diskutiert²⁵.

Berechnet man die sterischen Effekte in den alternativen Sesselkonformationen unter Zugrundelegung eines üblicherweise benutzten Parametersatzes²³ und führt lediglich einen neuen Energieterm für eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen CN und H von 1.3 kJ/mol ein, errechnet sich eine Stabilisierungsenergie in der Größenordnung von 4 kJ/mol. Sie ist bei Abschätzung der Konformerengleichgewichte von **18**, **19**, **20** und **22** zu berücksichtigen, nicht jedoch bei **21**. Natürlich ist das vorhandene Datenmaterial zu dürftig, um eine solche Hypothese belegen zu können, doch scheint es sinnvoll, diesem Effekt weitere Untersuchungen zu widmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert. Drehwerte wurden in einer 10 cm-Küvette mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter Modell 241 MC bestimmt und n.m.r.-Spektren mit einem Bruker WP 80 Spectrometer. Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel (Merck) verfolgt. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) (A). — Vollständig acetyliertes 2,6-Anhydro-1-desoxy-1-nitroalditol (1 mmol) wird in abs. Pyridin (3 mL) gelöst, im Eisbad gekühlt und in der Kälte mit PCl_3 (1.1 mmol) versetzt und dann 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf eisgekühlte m HCl (20 mL) gegossen, 20 min gerührt und dreimal (je 10 mL) mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase (MgSO_4) und Einengen erhält man das reine Glycosylcyanid.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) (B). — Die Vorschrift von de las Heras und Fernandes-Resa⁶ zur Cyanidierung von Kohlenhydraten mit Trimethylsilylcyanid²⁶ (Me_3SiCN) wurde unter folgenden Modifikationen übernommen: (a) Es wurde unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. (b) Nach 24 h Rühren wurde weiteres Me_3SiCN und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ zugesetzt und weitere 16–18 h gerührt. Aufarbeitung erfolgte wie beschrieben⁶.

3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-gulo-heptononitril (9). — (a). Umsetzung von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-glucopyranose (1 g, 2.56 mmol; Sigma Katalog-Nr. G-5125) gemäß AAV (B) führt zu Cyanid **9** (0.40 g, 45%). (b). Umsetzung von 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- β -D-glucopyranose (1 g, 2.56 mmol; Sigma Katalog-Nr. G-5175) gemäß AAV (B) führt zu Cyanid **9** (0.36 g, 40%). (c) 3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-glycero-D-gulo-heptitol²⁷

(0.39 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu Cyanid 9 (0.26 g, 73%), Schmp. 113–114°, $[\alpha]_D^{20} +9.4^\circ$ (c 0.9, Chloroform); Lit.⁵ Schmp. 114–115°, $[\alpha]_D^{20} +10.7^\circ$ (c 3.3, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{19}NO_9$ (357.3): C, 50.42; H, 5.36; N, 3.92. Gef.: C, 50.52; H, 5.39; N, 3.79.

3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-galacto-heptononitril (10). — 3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-glycero-D-galacto-heptitol²⁸ (0.39 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu Cyanid 10 (0.23 g, 64%), Schmp. 141–142°, $[\alpha]_D^{20} -20.4^\circ$ (c 0.8, Chloroform); Lit.⁵ Schmp. 143–144°, $[\alpha]_D^{20} -20.9^\circ$ (c 3.8, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{19}NO_9$ (357.3): C, 50.42; H, 5.36; N, 3.92. Gef.: C, 50.35; H, 5.34; N, 3.89.

3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-L-manno-heptononitril (11). — 3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-glycero-L-manno-heptitol¹¹ (0.39 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu Cyanid 11 (0.28 g, 78%), Schmp. 167–168°, $[\alpha]_D^{20} +32.1^\circ$ (c 1.4, Chloroform); Lit.⁵ Schmp. 167–168°, $[\alpha]_D^{20} +32.1^\circ$ (c 0.6, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{19}NO_9$ (357.3): C, 50.42; H, 5.36; N, 3.92. Gef.: C, 50.48; H, 5.27; N, 3.83.

3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-D-manno-heptononitril (13). — 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-altropyranose²⁹ (1 g, 2.56 mmol) wird gemäß AAV (B) umgesetzt und ergibt Cyanid 13 (0.55 g, 62%), Schmp. 46–47°, $[\alpha]_D^{20} +43.1^\circ$ (c 5.8, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{19}NO_9$ (357.3): C, 50.42; H, 5.36; N, 3.92. Gef.: C, 50.35; H, 5.40; N, 3.85.

3,4,5,7-Tetra-O-acetyl-2,6-anhydro-D-glycero-L-gulo-heptononitril (14). — 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- α -D-idopyranose³⁰ (1 g, 2.56 mmol) wird gemäß AAV (B) umgesetzt und ergibt Cyanid 14 (73%), Schmp. 119–120°, $[\alpha]_D^{20} +34.6^\circ$ (c 2.5, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{19}NO_9$ (357.3): C, 50.42; H, 5.36; N, 3.92. Gef.: C, 50.44; H, 5.39; N, 3.87.

3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-D-gulononitril (18). — 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-gulitol¹³ (0.32 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu Cyanid 18 (0.22 g, 72%), Schmp. 132–133°, $[\alpha]_D^{20} -57.9^\circ$ (c 0.8, Chloroform); Lit.³ Schmp. 133°, $[\alpha]_D^{20} -57.9^\circ$ (c 2.4, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{12}H_{15}NO_7$ (285.3): C, 50.52; H, 5.30; N, 4.91. Gef.: C, 50.49; H, 5.31; N, 4.83.

3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-D-galactononitril (19). — 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-galactitol¹³ (0.32 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu sirupösem Cyanid 19 (0.214 g, 75%), $[\alpha]_D^{20} -125.2^\circ$ (c 0.8, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{12}H_{15}NO_7$ (285.3): C, 50.52; H, 5.30; N, 4.91. Gef.: C, 50.57; H, 5.33; N, 4.84.

3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-L-mannononitril (20). — 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-L-mannitol^{9,13} (0.32 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu Cyanid **20** (0.197 g, 69%), Schmp. 131°, $[\alpha]_D^{20} +6.5^\circ$ (c 0.8, Chloroform); Lit.⁶ (D-Enantiomer) Schmp. 137°, $[\alpha]_D^{20} -5^\circ$ (Chloroform).

Anal. Ber. für C₁₂H₁₅NO₇ (285.3): C, 50.52; H, 5.30; N, 4.91. Gef.: C, 50.48; H, 5.27; N, 4.93.

3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-D-allononitril (21). — 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-allitol¹³ (0.32 g, 1 mmol) wird gemäß AAV (A) umgesetzt und führt zu sirupösem Cyanid **18** (0.205 g, 72%), $[\alpha]_D^{20} -26.8^\circ$ (c 0.5, Chloroform); Lit.⁶ $[\alpha]_D^{20} -18.0^\circ$ (c 1, Chloroform).

Anal. Ber. für C₁₂H₁₅NO₇ (285.3): C, 50.52; H, 5.30; N, 4.91. Gef.: C, 50.55; H, 5.25; N, 4.79.

3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-D-altrononitril (22). — 3,4,5-Tri-O-acetyl-2,6-anhydro-1-desoxy-1-nitro-D-altritol¹³ (0.32 g, 1 mmol) werden gemäß AAV (A) umgesetzt und führen zu Cyanid **22** (0.211 g, 74%), Schmp. 72–73°, $[\alpha]_D^{20} +93.8^\circ$ (c 0.5, Chloroform).

Anal. Ber. für C₁₂H₁₅NO₇ (285.3): C, 50.52; H, 5.30; N, 4.91. Gef.: C, 50.53; H, 5.33; N, 4.87.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken Frau M. Rundshagen und Herrn D. Neemeyer für analytische Arbeiten.

LITERATUR

- 1 S. HANESSIAN UND A. G. PERNET, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 33 (1976) 111–188; G. D. DAVES UND C. C. CHENG, *Prog. Med. Chem.*, 13 (1976) 304–349; S. R. JAMES, *J. Carbohydr. Nucleosides, Nucleotides*, 6 (1979) 417–465; J. G. BUCHANAN, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, 44 (1983) 243–299.
- 2 B. HELFERICH UND K. F. WEDEMEYER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 563 (1949) 139–146; B. HELFERICH UND K. L. BETTIN, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1159–1160.
- 3 B. HELFERICH UND W. OST, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2612–2615.
- 4 E. F. FUCHS UND J. LEHMANN, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2254–2260.
- 5 R. W. MYERS UND Y. C. LEE, *Carbohydr. Res.*, 132 (1984) 61–82.
- 6 F. G. DE LAS HERAS UND P. FERNANDES-RESA, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1982) 903–907.
- 7 K. UTIMOTO UND T. HORIIE, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 237–238.
- 8 J. C. SOWDEN UND H. O. L. FISCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 1713–1715.
- 9 J. C. SOWDEN UND M. L. OFTEDAHL, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1974–1977.
- 10 J. C. SOWDEN, C. H. BOWERS UND K. O. LLOYD, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 130–132.
- 11 L. HOUGH UND S. H. SHUTE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4633–4637.
- 12 L. PETRUS, S. BYSTRICKY, T. STICZAK UND V. BILIK, *Chem. Zvesti*, 36 (1982) 103–110.
- 13 A. FÖRTSCH, H. KOGELEBERG UND P. KÖLL, *Carbohydr. Res.*, 164 (1987) 391–402.
- 14 T. SAKAKIBARA, T. TAKAMOTO, T. MATSUZAKI, H. OMI, U. W. MAUNG UND R. SUDOH, *Carbohydr. Res.*, 95 (1981) 291–298; T. TAKAMOTO, H. OMI, T. MATSUZAKI UND R. SUDOH, *ibid.*, 60 (1978) 97–103.
- 15 P. A. WEHRLI UND B. SCHAEER, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 3956–3958.
- 16 A. T. TU, W. K. LIDDLE, Y. C. LEE UND R. W. MYERS, *Carbohydr. Res.*, 117 (1983) 291–297.
- 17 G. GRYNKIEWICZ UND J. N. BEMILLER, *Carbohydr. Res.*, 112 (1983) 324–327; *ibid.*, 124 (1983) c30.

- 18 L. SOMSAK, G. BATTA UND I. FARKAS, *Carbohydr. Res.*, 124 (1983) 43–51.
- 19 J. T. EDWARD, *Chem. Ind. (London)*, (1955) 1102–1104; R. U. LEMIEUX, *Pure Appl. Chem.*, 25 (1971) 527–548.
- 20 S. J. ANGYAL, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 172–182; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 157–168.
- 21 D. H. WILLIAMS UND N. S. BHACCA, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2742–2743.
- 22 H. PAULSEN UND M. FRIEDMANN, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 705–717.
- 23 J. F. STODDART, *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 24 B. COXON, *Tetrahedron*, 22 (1966) 2281–2302.
- 25 P. L. DURETTE UND D. HORTON, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 26 (1971) 49–125.
- 26 W. KANTLEHNER, E. HANG UND W. W. MERGEN, *Synthesis*, (1980) 460–461.
- 27 J. C. SOWDEN UND H. O. L. FISCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1963–1965.
- 28 J. C. SOWDEN, C. H. BOWERS, L. HOUGH UND S. H. SHUTE, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1827–1828.
- 29 K. BOCK UND M. SOMMER, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 34 (1980) 389.
- 30 H. PAULSEN, W. P. TRAUTWEIN, F. G. ESPINOSA UND K. HEYNS, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2822–2836.