



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 656 133 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 H 15/18
A 01 N 35/02
A 01 N 43/90

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4425/83

㉔ Anmeldungsdatum: 12.08.1983

㉓ Priorität(en): 18.08.1982 US 409236

㉒ Patent erteilt: 13.06.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.06.1986

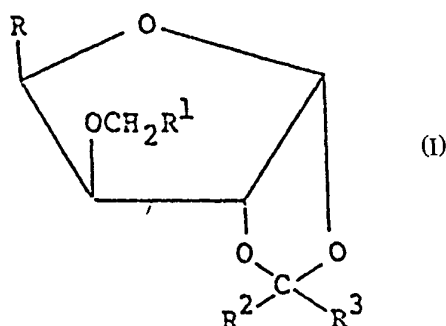
㉗ Inhaber:
Chevron Research Company, San Francisco/CA
(US)

㉘ Erfinder:
Loh, William, Petaluma/CA (US)

㉙ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Herbizid wirksame Derivate von 5-Desoxy-3-0-arylmethyl- oder substituierten Arylmethyl-1,2,0-alkyl-idene-alpha-D-xylofuranosen.**

⑤⑦ 5-Desoxy-3-0-arylmethyl- oder substituierten Arylmethyl-1,2,0-alkyl-idene-alpha-D-xylofuranosen der Formel



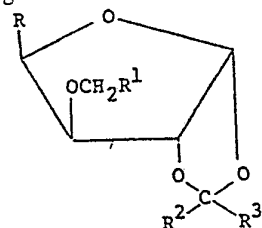
Bei dem Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Vegetation sowie beim Verfahren zur Veränderung des Wachstumsprofils von Pflanzen werden die Pflanzen mit einer herbizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I behandelt.

worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind.

Die genannten Verbindungen sind herbizid aktiv und sie sind als Wirkstoffkomponente in herbiziden Mitteln sowie in das Wachstum von Pflanzen regulierenden Mitteln enthalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der Formel



worin R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist, R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind, und ferner mit der Massgabe, dass, wenn R Methyl, Butyl, Vinyl, 2-Allyl oder But-1-enyl ist und R² und R³ jeweils Methyl sind, dann R¹ nicht Phenyl ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Aryl oder monosubstituiertes Aryl ist, das einen einzigen Substituenten aufweist, ausgewählt aus der Gruppe Niederalkyl, Niederalkoxy und Halogen.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Phenyl oder monosubstituiertes Phenyl ist, das einen einzigen Substituenten in 2-Stellung trägt.

4. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R Niederalkyl ist.

5. Verbindung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R Ethyl oder Propyl ist und R¹ Phenyl, 2-Chlorphenyl oder 2-Fluorphenyl oder 2-Methylphenyl bedeutet.

6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ jeweils Methyl bedeuten.

7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Niederalkyl ist.

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R Methyl oder Propyl ist.

9. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist.

10. Verbindung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ jeweils Methyl sind und R¹ Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl oder 2-Methylphenyl ist.

11. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² und R³ jeweils Methyl bedeuten.

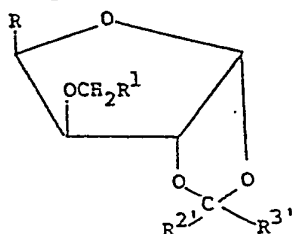
12. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R Ethyl ist und R¹ Phenyl bedeutet.

13. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R Ethyl ist und R¹ 2-Chlorphenyl bedeutet.

14. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R Ethyl ist und R¹ 2-Fluorphenyl bedeutet.

15. Verbindung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R Ethyl ist und R¹ 2-Methylphenyl bedeutet.

16. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



enthält, worin

R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist,

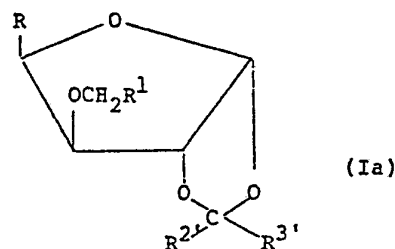
R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind.

17. Herbizides Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass R Ethyl, Propyl oder Vinyl ist, R¹ Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl oder 2-Methylphenyl bedeutet und R² und R³ jeweils Methyl sind.

18. Herbizides Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Menge der Verbindung der Formel Ia oder Mischungen davon enthält, die wirksam ist, wenn sie auf das Wachstumsmedium von Gräsern angewendet wird, um die Keimung oder das frühe Wachstum der Gräser zu verhindern oder zu vermindern.

19. Herbizides Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es 5–95 Gew.-% einer Verbindung der Formel Ia enthält.

20. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschter Vegetation, dadurch gekennzeichnet, dass man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel Ia auf das Blattwerk und/oder Wachstumsmedium der Vegetation anwendet, wobei die Verbindung Ia die folgende Formel aufweist



worin

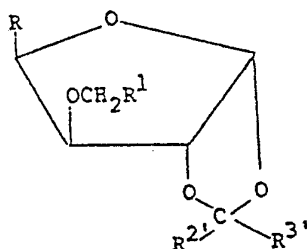
R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist,

R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Vegetation Gras ist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass man eine solche Menge der Verbindung der Formel Ia oder Mischungen davon anwendet, die wirksam ist, wenn sie auf das Wachstumsmedium von Gräsern angewendet wird, um die Keimung oder das frühe Wachstum von Gräsern zu verhindern oder zu vermeiden.

23. Mittel zur Regulierung des Wachstums von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass es einen verträglichen Träger und eine Menge einer Verbindung der Formel Ia enthält, die wirksam ist, das Wachstum von Pflanzen zu regulieren, wobei die Verbindung Ia die folgende Formel aufweist



(Ia)

worin

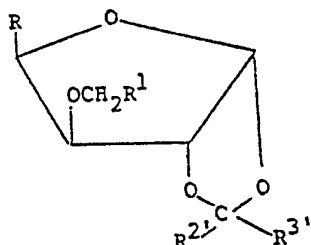
R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist,

R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R

Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind.

24. Mittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel Ia R Ethyl, Propyl oder Vinyl ist, R¹ Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl oder 2-Methylphenyl bedeutet und R² und R³ jeweils Methyl sind.

25. Verfahren zur vorteilhaften Veränderung des Wachstumsprofils von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Samen oder das Blattwerk solcher Pflanzen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel Ia in Berührung bringt, die das Wachstum der Pflanzen reguliert, wobei die Verbindung Ia die folgende Formel aufweist



(Ia)

worin

R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist,

R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R

Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind.

Die Erfindung bezieht sich auf Derivate von herbizid wirksamen Derivaten von 5-Desoxy-3-0-arylmethyl- oder substituierten Arylmethyl-1,2,0-alkyl-idene-a-D-xylofuranosen, die eine herbizide Aktivität aufweisen. Ebenfalls bezieht sich die Erfindung auf herbizide Mittel sowie auf Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums, die mindestens eine der genannten Verbindungen als Wirkstoffkomponente enthalten. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Vegetation sowie auf ein Verfahren zur vorteilhaften Veränderung des Wachstumsprofils von Pflanzen.

Die laboratoriumsmässige Herstellung von 3-0-Benzyl-5-desoxy-1,2,0-isopropyliden-a-D-xylofuranose für die Durchführung akademischer Zuckerstudien ist in Tetrahedron Letters Nr. 26, Seiten 2447–2448 (1979) beschrieben. Die Herstellung von 3-0-Benzyl-5-desoxy-1,2,0-isopropyliden-5-C-propyl-a-D-xylofuranose als Zwischenprodukt für die mehrstufige Synthese des Antibiotikums (–)-Canadensolide ist in Tetrahedron Letters Nr. 35, Seiten 3233–3236 (1978) und J. Chem. Soc. Jap., Chem. Ind. Chem. 1981(5), 769–775 Chem. Abstracts, Band 83, Ausgabe 932 (1981), Abstract Nr. 317647 beschrieben. Die laboratoriumsmässige Herstellung von 3-0-Benzyl-5-desoxy-5-C-methylen-1,2,0-isopropyliden-a-D-xylofuranose in bezug auf gewisse akademische Untersuchungen ist in zahlreichen Publikationen, einschliesslich Synthesis 636 (1980); Tetrahedron Letters 4841 (1979); Carbohydrate Research 48, 143 (1976) Tetrahedron Letters 2623 (1975); Helv. Chim. Acta 1303 (1973); J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 38 (1973); Carbohyd. Research 26, 230 (1973); Carbohyd. Research 22, 227 (1972); Carbohyd. Research, 215 (1970); J. Amer. Chem. Soc. 78, 2846 (1956); Carbohyd. Res. 7, 161 (1968); Methods in Carbohyd. Chem. Band VI 297 (1972) beschrieben.

Die laboratoriumsmässige Herstellung von 3-0-Benzyl-5-desoxy-5-C-ethylmethylen-1,2,0-isopropyliden-a-D-xylofuranose ist in Tetrahedron Letters 3233 (1978) beschrieben und die laboratoriumsmässige Herstellung von 3-0-Benzyl-5,6-didesoxy-1,2,0-isopropyliden-5-C-methylen-a-D-xylo-hexofuranose ist in Helvetica Chimica Acta 58, 1501 (1975) beschrieben.

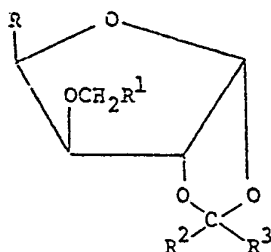
Die Herstellung im Laboratorium von 3-0-Benzyl-6,7-didesoxy-1,2,0-isopropyliden-a-D-xylo-heptofuranos-5-ulose und/oder 3-0-Benzyl-6-desoxy-1,2,0-isopropyliden-a-D-xylo-hexofuranos-5-ulose für akademische Studien ist in Carbohydrate Research 31 (1973), Seiten 387–396; Carbohydrate Research 29 (1973), Seiten 311–323; Bulletin of the Chemical Society of Japan 51 (12) (1978), Seiten 3595–3598; Journal of Organic Chemistry 44 (1979), Seiten 4294–4299 und Journal of Organic Chemistry 46 (1981), Seiten 1296–1309; Helv. Chim. Acta 56, 1802 (1973); Carbohydrate Research 26, 441 (1973); Chem. Ber. 102, 820 (1969) und J. Org. Chem. 27, 2107 (1962) beschrieben.

In den US-Patenten Nr. 4116669, Nr. 4146384 und Nr. 4330320 sowie im deutschen Patent DS 2860975 ist ein breiter Bereich von Tetrahydrofuran-derivaten offenbart und man schreibt diesen Derivaten eine herbizide Aktivität zu. In den US-Patenten Nr. 3919252, 4004911 und 4207088 sind Dioxalanderivate sowie Dioxanderivate offenbart und man nimmt an, dass diese Derivate eine herbizide Aktivität gegenüber Gras haben. Das Natriumsalz von 2,3,4,6-Bis-0-(1-methylethyliden)-0-(L-xylo-2-hexulofuranosonsäure) wird als spezielles Mittel für Azaleen verkauft und es dient auch als «Verzierungsmittel» sowie als wachstumshemmendes Mittel für Stauden, Sträucher, Hecken und Bodenbedecker. Dieses Mittel ist im US-Patent Nr. 4007206 offenbart.

Die Anwendung von 5-C-Alkyl-3-0-benzyl-1,2,0-isopropyliden-a-D-xylo-pentodialdofuranose als herbizide Mittel und als Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums wurde von B. McCaskey in der parallelen Anmeldung Serie Nr. 387590, eingereicht am 11. Juni 1982, beschrieben.

Die vorliegende Erfindung stellt Verbindungen zur Verfügung, die eine herbizide Aktivität aufweisen und auch einen Einfluss auf die Regulierung des Pflanzenwachstums haben. Ebenfalls werden Verfahren und Mittel zur Verhinderung bzw. Verzögerung unerwünschter Vegetation und zur Bekämpfung des Wachstums von Pflanzen zur Verfügung gestellt. Einige der aktiven Verbindungen bestehen nur aus Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff und sie sind daher vom Standpunkt des Umweltschutzes aus sehr wünschenswert, da sie sich zu unschädlichen Kohlenstoff-, Sauerstoff-Teilen und Wasser zersetzen. Des weiteren wurde gefunden, dass in Verbindungen mit einem Tetrahydrofuran-yl-Kern die biologische Aktivität nur sehr schwer vor-

ausgesagt werden kann. So z. B. selbst wenn die Verbindungen und Mittel gemäss der vorliegenden Erfindung eine sehr gute herbizide Aktivität aufweisen, insbesondere eine herbizide Vorauflauf-Aktivität bei Gras und eine Aktivität zur Regulierung des Pflanzenwachstums besitzen, weist eine Anzahl nah verwandter Analoge und sogar die 3-Epimeren der vorliegenden Verbindungen keine derartige Aktivität auf. Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen die Formel auf

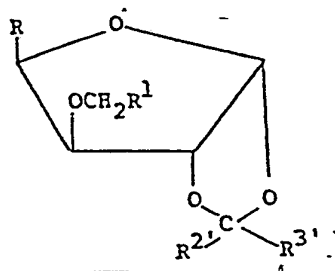


worin

R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist, R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind, und ferner mit der Massgabe, dass, wenn R Methyl, Butyl, Vinyl, 2-Allyl oder But-1-enyl ist und R² und R³ jeweils Methyl sind, dann R¹ nicht Phenyl ist.

Durch die weiter oben angeführten Disclaimer werden bereits bekannte Verbindungen ausgeschlossen.

Das herbizide Mittel sowie auch das Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums sind dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirkstoffkomponente eine herbizid wirksame Verbindung der Formel



worin

R Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Alkenyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist, R¹ 2-Trifluormethylphenyl, Aryl mit 6–10 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Aryl mit 1–4 Substituenten ist, wobei die Substituenten unabhängig voneinander aus der Gruppe Niederalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy mit 1–4 Kohlenstoffatomen und Halogen ausgewählt sind, mit der Massgabe, dass, wenn R¹ substituiertes Aryl mit mehr als 2 Halogensubstituenten oder 2,3- oder 2,4-Dihalogenphenyl bedeutet, dann R Alkyl ist, und R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl sind, enthalten.

Die genannten Mittel können die üblichen Trägermaterialien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I und Ia sind (D)-optisch aktiv und durch die Formeln werden die verschiedensten Isomeren umfasst. Es ist beabsichtigt, dass die Formeln I und Ia die entsprechenden reinen Isomeren und auch Mischungen davon darstellen sollen, welche die entsprechenden Orientierungen in

1-, 2-, 3- und 4-Stellungen, wie in den Formeln I und Ia gezeigt, haben, und derartige entsprechende Isomeren und Mischungen werden ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfasst.

Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Verhinderung bzw. Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums, insbesondere Gräser, zur Verfügung, wobei man das Wachstumsmedium und/oder die Blätter einer derartigen Pflanzenvegetation mit einer herbizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel Ia behandelt.

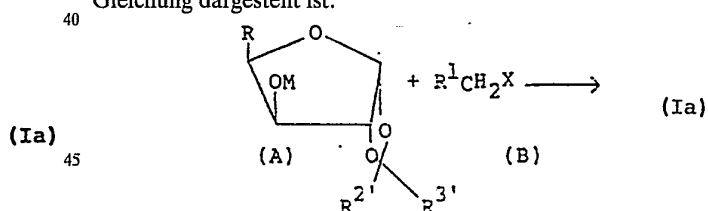
Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums, wobei das Mittel ein Trägermaterial und eine wirksame Menge einer zur Regulierung des Pflanzenwachstums aktiven Verbindung der Formel Ia enthält.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Wachstumsmedium und/oder die Blätter eines derartigen Pflanzenwachstums mit einer das Pflanzenwachstum regulierenden wirksamen Menge einer Verbindung der Formel Ia behandelt.

Verbindungen der Formel Ia, worin R Alkyl bedeutet, können z. B. aus Verbindungen, in welchen R Alkenyl ist, hergestellt werden. Diese Zwischenverbindungen mit einem Alkenylrest sind ebenfalls neue Verbindungen.

In den nachfolgenden Beispielen 4, 7 und 10–16 sind typische erfindungsgemässe Verbindungen der Formel I beschrieben. In Bezugnahme auf die Substituenten sind bevorzugte Verbindungen solche, worin R Alkyl bedeutet, insbesondere Ethyl oder Propyl. Der bevorzugte R¹-Substituent ist Aryl und monosubstituiertes Aryl, das als einzigen Substituenten einen Niederalkyl-, Niederalkoxy- oder Halogenrest aufweist. Noch mehr bevorzugt ist, wenn R¹ Phenyl oder 2-substituiertes Phenyl bedeutet, insbesondere Phenyl, 2-Methylphenyl oder 2-Halogenphenyl, vor allem 2-Fluorphenyl und 2-Chlorphenyl. Vorzugsweise sind R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere bedeuten R² und R³ jeweils Methyl.

Die Verbindungen der Formel Ia können nach dem Verfahren hergestellt werden, welches schematisch durch die folgende Gleichung dargestellt ist:



worin R, R¹, R² und R³ weiter oben definiert sind, X Chlor oder Brom bedeutet und M ein Alkalimetallkation, vorzugsweise Natrium, ist.

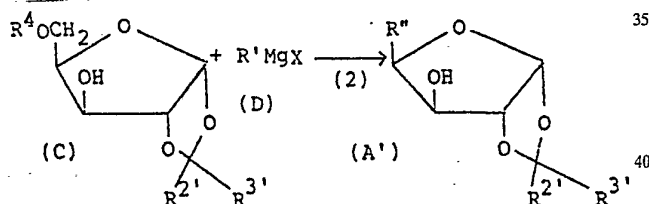
Dieses Verfahren kann durchgeführt werden, indem man eine Verbindung (A) mit einer Verbindung (B), welche den entsprechenden R¹-Substituenten aufweist, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, und in Gegenwart eines entsprechenden Katalysators in Berührung bringt. Dieses Verfahren wird typischerweise bei Temperaturen in dem Bereich von etwa 100–140°C, vorzugsweise einem Bereich von etwa 25–75°C, während etwa 1–48 Stunden, vorzugsweise etwa 3–12 Stunden, durchgeführt. Vorzugsweise werden etwa 1,0 bis 1,25 Mole und insbesondere etwa 1,0 bis 1,1 Mole der Verbindung der Formel (B) pro Mol der Verbindung (A) eingesetzt.

Geeignete inerte organische Lösungsmittel können z. B. Tetrahydrofuran, Ethylether, Xylol, Toluol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und ähnliche umfassen sowie auch verträgliche Mischungen davon. Geeignete Katalysatoren, die man verwenden kann, umfassen z. B. Tetraäthylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumbromid, Benzyltriethylammoniumchlorid oder ähnliche. Typischerweise wird ein Verhältnis des Katalysators

zur Ausgangsverbindung der Formel (A) von etwa 0,01 bis 0,1 Mol Katalysator pro Mol von (A) verwendet. Im allgemeinen werden die besten Resultate unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, Tetrabutylammoniumjodid als Katalysator erhalten und insbesondere wird die Reaktion bei etwa 25–65° C etwa 3–12 Stunden lang durchgeführt. Die Verbindung der Formel Ia kann aus der Mischung der Reaktionsprodukte nach einem beliebigen geeigneten Verfahren abgetrennt werden, z. B. durch Chromatographie. So z. B. ist die Abtrennung der Verbindung der Formel Ia, worin R Methyl ist, R¹ Phenyl bedeutet und R² und R³ jeweils Methyl sind, in Tetrahedron Letters Nr. 26, Seiten 2447–2448 (1979) beschrieben.

Ebenfalls, wegen störender Reaktionen, werden Verbindungen der Formel Ia, worin beide R² oder R³ Wasserstoff sind, am besten aus Verbindungen der Formel Ia, worin die entsprechenden Reste R² und R³ Alkyl bedeuten, hergestellt, wie nachfolgend beschrieben werden soll.

Die Verbindung (A) kann bequem hergestellt werden, indem man eine entsprechende Verbindung, die in 3-Stellung die Hydroxygruppe aufweist (M ist Wasserstoff), mit einer Alkalimetallbase umsetzt, wie z. B. Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und ähnliche. Typischerweise kann diese Reaktion bei Temperaturen von etwa 0–140° C, vorzugsweise bei etwa 0–65° C, etwa 0,5 bis 12 Stunden lang, vorzugsweise 0,5 bis 1 Stunde lang, unter Verwendung von 1,0 bis 1,1 Mol einer Alkalimetallbase pro Mol der Hydroxyverbindung der Formel A ausgeführt werden. Bequemerweise kann man die gleichen inerten organischen Lösungsmittel, die weiter oben beschrieben sind, einsetzen, um eine in situ Herstellung der Verbindung der Formel Ia, wie weiter oben beschrieben ist, zu erleichtern. Die entsprechende 3-Hydroxyverbindung, worin R Alkyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen bedeutet, kann nach dem folgenden schematischen Reaktionsschema erhalten werden:



worin R' Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen ist, R'' Alkyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R⁴O eine leicht ersetzbare Gruppe ist, X Chlor, Brom oder Jod bedeutet und R² und R³ weiter oben definiert sind.

Die erste Stufe dieses Verfahrens kann durchgeführt werden, indem man die Verbindung (C) mit einem Grignard-Reagenz (D), welches die entsprechende Gruppe R' aufweist, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel (z. B. Ethylether), und in Gegenwart eines geeigneten Katalysators in Berührung bringt. Diese Stufe wird typischerweise bei Temperaturen durchgeführt, die in einem Bereich von etwa –78 bis 65° C, vorzugsweise bei 25–65° C liegen, etwa 1–24 Stunden lang durchgeführt. Die Umsetzung kann bequemerweise unter Verwendung von etwa 2–20 Mol, vorzugsweise etwa 5–8 Mol, der Verbindung D pro Mol der Verbindung C ausgeführt werden.

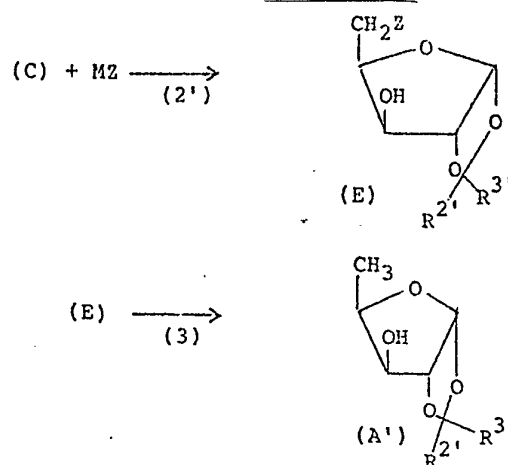
Geeignete inerte organische Lösungsmittel, die verwendet werden können, umfassen z. B. Ethylether und Tetrahydrofuran und ähnliche sowie verträgliche Mischungen davon. Geeignete Katalysatoren, die man verwenden kann, umfassen z. B. Dilitiumtetrachlorcuprat (Li₂CuCl₄), Eisen-III-chlorid und ähnliche sowie verträgliche Mischungen davon. Typischerweise wird ein Verhältnis des Katalysators von etwa 0,001 bis 0,01 Mol des Katalysators pro Mol der Verbindung C verwendet.

Wie weiter oben schon erwähnt, ist R⁴O eine Gruppe, die leicht durch den R'-Teil des Grignard-Reagenzes ersetzt werden kann. R⁴ kann z. B. eine Gruppe der folgenden Formel sein



worin R⁵ Phenyl, p-Methylphenyl, oder Niederalkyl ist. Sehr gute Resultate können typischerweise erhalten werden, wenn R⁴ Tosyl oder Mesyl ist. Die Verbindungen der Formel C sind allgemein bekannte Verbindungen und sie können nach bekannten Verfahren oder nach offensichtlichen Modifikationen bekannter Verfahren hergestellt werden. So z. B. sind die Verbindungen der Formel C, worin R⁴ Tosyl oder Wasserstoff ist und R² und R³ jeweils Methyl bedeuten, in Methods in Carbohydrate Chem. Band II 249 (1963) beschrieben. Analoge Verbindungen, die eine verschiedene R⁴-Abgangsgruppe aufweisen, können erhalten werden, indem man eine Verbindung, die in 3-Stellung eine Hydroxygruppe aufweist, mit einem Halogenid-derivat der Abgangsgruppe umsetzt. Der 1,2-Isopropyliden-substituent in dem Ausgangsmaterial kann eingeführt werden, indem man das entsprechende bekannte 1,2,3,5-Tetrahydroxy-Analogon mit Dimethylketon umsetzt, wobei das entsprechende 1,2:3,5-di-0-Isopropyliden-Analogon, siehe J. Amer. Chem. Soc., 77, 5900 (1955), entsteht. Die 3,5-0-Alkylidengruppe kann selektiv durch milde saure Hydrolyse abgespalten werden, ohne dass die 1,2-0-Alkylidengruppe abgespalten wird, siehe auch J. Amer. Chem. Soc., 77, 5900 (1955). 1,2-0-Isopropyliden-a-D-xylofuranose ist ebenfalls im Handel erhältlich. Abänderungen bei den Substituenten R² und R³ kann man erhalten, indem man das Dimethylketon durch ein entsprechendes Keton oder Aldehyd ersetzt, wie z. B. Diethylketon, Acetaldehyd, Formaldehyd, Methylethylketon usw.

Die Verbindungen der Formel A', worin R Methyl bedeutet, können durch ein Verfahren erhalten werden, das schematisch durch die nachfolgenden Gleichungen dargestellt ist:



worin M, R² und R³ weiter oben definiert sind und Z Jod oder Brom bedeutet.

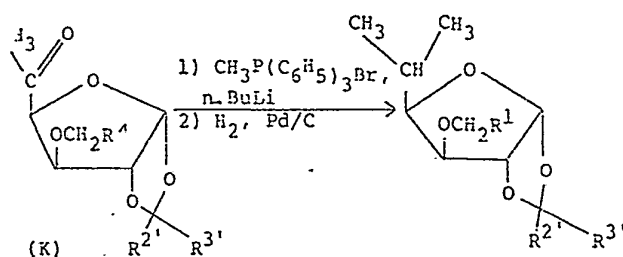
Stufe 2' kann durchgeführt werden, indem man die Verbindung C mit einem Alkalimetallbromid oder -jodid (wie z. B. Natriumjodid), vorzugsweise in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, in Berührung bringt. Dieses Verfahren wird typischerweise bei Temperaturen in einem Bereich von etwa 50–100° C, vorzugsweise bei etwa 80–90° C, während etwa 5–48 Stunden durchgeführt. Normalerweise setzt man etwa 1,0 bis 5,0, vorzugsweise etwa 1,5–2,0 Mol Alkalihalogenid pro Mol der Verbindung der Formel C ein. Geeignete inerte organische Lösungsmittel können z. B. 2-Butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon und ähnliche sein. Bequemerweise wird die Umsetzung bei der Rückflusstemperatur des Lösungsmittels durchgeführt. Die Synthese von 5-Desoxy-5-Jod-1,2-0-isopropyliden-a-D-xylofuranose, worin Z Jod ist und R² und R³ jeweils Methyl bedeuten, ist ebenfalls in J. Med. Chem. 22, 28 (1979) beschrieben.

Stufe 3 wird bevorzugt durchgeführt, indem man eine Verbindung E mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Hydrierungskatalysators, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel und vorzugsweise in Gegenwart einer geeigneten Base, die als Säureakzeptor dienen kann, in Berührung bringt. Diese Reaktion wird typischerweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 0–50°C, vorzugsweise bei 15–30°C, während etwa 1–5 Stunden durchgeführt. Typischerweise wird in etwa 1–10 Mol Wasserstoff (H₂) pro Mol der Verbindung E verwendet. Geeignete organische inerte Lösungsmittel, die verwendet werden können, umfassen z. B. niedere Alkanole (z. B. Methanol und Ethanol), Ethylacetat und ähnliche sowie verträgliche Mischungen davon.

Da bei diesem Verfahren Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff als Nebenprodukte entstehen, wird es bevorzugt, die Reaktion in Gegenwart einer Base, die als Säureakzeptor dient, durchzuführen, um sie mit den Halogenwasserstoffen, die als Nebenprodukt entstehen, umzusetzen. Geeignete derartige Basen, die verwendet werden können, umfassen z. B. Triethylamin, Pyridin und ähnliche sowie verträgliche Mischungen davon.

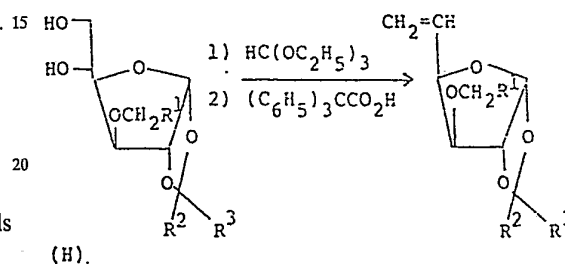
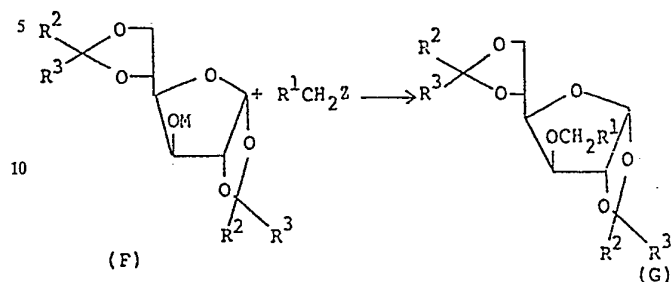
Stufe 3 kann auch durchgeführt werden, indem man LiAlH₄ als Reduktionsmittel einsetzt. Die Synthese von 5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-a-D-xylofuranose ist ebenfalls in J. Chem. Soc. 2140 (1953) beschrieben.

Die Verbindungen der Formel Ia, worin R Isopropyl bedeutet, können nach dem Verfahren hergestellt werden, das schematisch nachfolgend beschrieben ist:



Die erste Stufe dieses Verfahrens kann durchgeführt werden, indem man die Verbindung der Formel K mit Triphenylmethylphosphoniumbromid und n-Butyllithium, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, in Berührung bringt. Typischerweise wird diese Stufe bei Temperaturen durchgeführt, die in einem Bereich von etwa 0–70°C, vorzugsweise in einem Bereich von 20–30°C liegen, unter Verwendung von etwa 0,8–3 Mol Triphenylmethylphosphoniumbromid und etwa 0,5–3 Mol Butyllithium pro Mol der Verbindung K. Geeignete organische Lösungsmittel, die verwendet werden können, umfassen z. B. Tetrahydrofuran, Benzol, Hexan, Dimethylsulfoxid, Dimethoxyethan und ähnliche. Das Alkenprodukt der Reaktion kann man, falls gewünscht, abtrennen oder man kann zur entsprechenden Alkylverbindung hydrieren. Die zweite Stufe wird gewöhnlich auf solche Weise durchgeführt, dass man das Alkenreaktionsprodukt mit Wasserstoff in Gegenwart eines geeigneten Hydrierungskatalysators, wie z. B. Palladium-auf-Kohle in einem inerten organischen Lösungsmittel in Berührung bringt. Typischerweise wird die Hydrierung bei Temperaturen durchgeführt, die in dem Bereich von etwa 15–50°C liegen, unter Verwendung von etwa 0,9–3 Mol Wasserstoff pro Mol der Zwischenverbindung. Gewöhnlicherweise wird die Reaktion durchgeführt, indem man auf einfache Weise das Alkenprodukt mit Wasserstoff solange in Berührung bringt, bis kein weiterer Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Das gleiche inerte organische Lösungsmittel, das für die erste Stufe verwendet wurde, kann ebenfalls für die Hydrierung verwendet werden, und die Hydrierung kann bequemerweise in situ ausgeführt werden.

Die Verbindung der Formel Ia, worin R Vinyl ist, kann nach dem Verfahren hergestellt werden, das durch die nachfolgenden Reaktionen schematisch dargestellt ist:



worin R¹, R², R³, M und Z weiter oben definiert sind.

Die erste Stufe dieses Verfahrens kann auf die gleiche Weise durchgeführt werden, wie es weiter oben in bezug auf die Reaktion der Verbindung der Formel A in die Verbindung der Formel Ia beschrieben ist.

Das Ausgangsmaterial der Formel F kann aus dem bekannten 1,2,3,5,6-Pentahydroxysubstrat durch Umsetzung mit dem entsprechenden Keton, wie es bereits weiter oben beschrieben wurde, hergestellt werden.

In der nächsten Stufe wird die 5,6-O-Alkylidenylgruppe gewöhnlich selektiv gespalten. Das kann bequemerweise durch milde saure Hydrolyse erreicht werden, z. B. dadurch, indem man die Verbindung G mit wässriger Essigsäure bei Temperaturen in Berührung bringt, die im Bereich von etwa 25–100°C liegen; vorzugsweise bei etwa 40–60°C während etwa 1–48

Stunden. Bequemerweise wird die Hydrolyse in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt, wie z. B. wässrige Essigsäure, wässrige Trifluoressigsäure, wässrige Chlorwasserstoffsäure und ähnliche sowie verträgliche Mischungen davon. Die Herstellung von Verbindungen der Formeln F, G und H, worin R¹ Phenyl ist und R² und R³ jeweils Methyl bedeuten, ist ebenfalls in Methods in Carbohydrate Chem. Band VI 286 und 297 (1972) beschrieben.

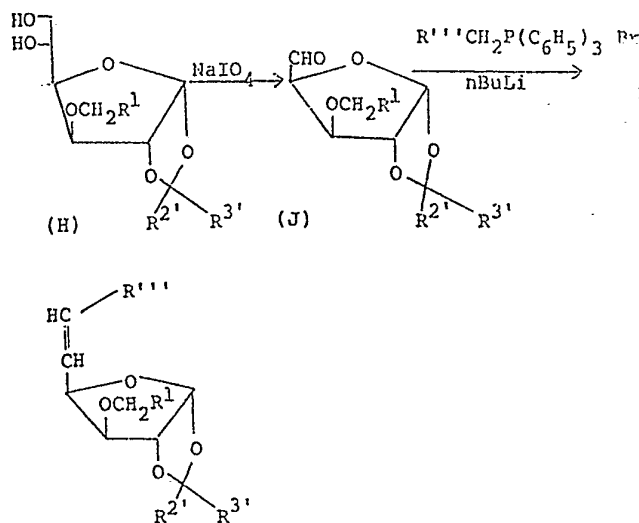
Die letzte Stufe, nämlich die Umwandlung der 5,6-Dihydroxygruppe in das Olefin kann bequemerweise in zwei Phasen durchgeführt werden. Man kann die erste Phase durchführen, indem man die Verbindung der Formel H mit einem Trialkylorthoformiat (z. B. Triethylorthoformiat) unter protischen Bedingungen in Berührung bringt, wobei das entsprechende 5,6-O-Alkoxyalkylen-Derivat der Verbindung der Formel H entsteht.

Diese Phase wird üblicherweise bei Temperaturen in dem Bereich von etwa 100°C bis zum Siedepunkt des Trialkylorthoformiates durchgeführt, vorzugsweise bei 120–146°C, gewöhnlich etwa 3–12 Stunden lang. Vorzugsweise gibt man eine geringe Menge einer schwachen Säure (z. B. Essigsäure) zu der Reaktionsmischung, damit protische Bedingungen aufrechterhalten sind.

Die nächste Phase dieser Stufe kann durchgeführt werden, indem man das Produkt der ersten Phase in Gegenwart einer Säure erhitzt. Diese Phase wird typischerweise bei Temperaturen in einem Bereich von etwa 160–180°C, etwa 3–6 Stunden lang, durchgeführt. Geeignete Säuren, die man verwenden kann, umfassen z. B. Triphenylessigsäure, Benzoesäure, p-Chlorbenzoesäure und ähnliche. Das Beispiel, worin R¹ Phenyl ist und R²

und R³ jeweils Methyl bedeuten, ist in Methods in Carbohydrate Chem. Band VI 297 (1972) beschrieben.

Die Verbindungen der Formel Ia, worin R Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist und sich die Doppelbindung in 1'-Stellung befindet, können nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden:



worin R''' mit 1–2 Kohlenstoffatomen ist und R¹, R² und R³ die weiter oben angegebene Bedeutung haben.

Die erste Stufe dieses Verfahrens kann durchgeführt werden, indem man die Verbindung der Formel (H) mit einem Alkalimetallmetaperjodat (z. B. Natriummetaperjodat) oder Bleitetraacetat in Berührung bringt, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel. Typisch für dieses Verfahren ist die Tatsache, dass die Temperaturen in einem Bereich von etwa 0–70°C, vorzugsweise 0–30°C, liegen, unter Verwendung von etwa 1,0–1,25 Mol des Alkalimetallmetaperjodats pro Mol der Verbindung der Formel (H). Geeignete Lösungsmittel, die man verwenden kann, umfassen Tetrahydrofuran, Methanol, Benzol, Toluol, Wasser und ähnliche.

Die zweite Stufe kann durchgeführt werden, indem man die Verbindung der Formel J mit Triphenylethyl- oder Triphenylpropylphosphoniumbromid und n-Butyllithium in Berührung bringt, vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel. Typischerweise wird dieses Verfahren bei Temperaturen in dem Bereich von etwa 0–70°C durchgeführt, vorzugsweise bei 20–30°C, unter Verwendung von etwa 0,8–3 Mol des Bromids und etwa 0,5–3 Mol Butyllithium pro Mol der Verbindung der Formel (J). Geeignete inerte organische Lösungsmittel, die man verwenden kann, umfassen z. B. Tetrahydrofuran, Benzol, Hexan, Dimethylsulfoxid, Dimethoxyethan und ähnliche.

Die Herstellung von einer Verbindung, worin R''' Ethyl bedeutet, R¹ Phenyl ist und R² und R³ jeweils Methyl bedeuten, ist auch in Tetrahedron Letters Nr. 35, Seiten 3233–3236 (1978) beschrieben.

Die Verbindungen der Formel (Ia), worin R Alkenyl ist, und sich die Doppelbindung in 2'-Stellung befindet, können hergestellt werden, indem man eine entsprechende Verbindung der Formel Ia, aber worin R Formylmethyl [Helv. Chim. Acta 63, 1644 (1980)] ist, mit Triphenylmethyl- oder Triphenylethylphosphoniumbromid und Butyllithium in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z. B. Tetrahydrofuran, in Berührung bringt. Diese Reaktion kann auf die gleiche Weise durchgeführt werden, wie es für die zweite Stufe weiter oben beschrieben ist.

Die Verbindung der Formel (Ia), worin R Alkenyl ist, und worin sich die Doppelbindung in der 3'-Stellung befindet, können hergestellt werden, indem man eine entsprechende Verbindung der Formel Ia, aber worin R p-Toluolsulfonyloxymethyl ist, mit dem Grignard-Reagenz von Allylbromid oder -chlorid, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Ethylether

oder Tetrahydrofuran, in Berührung bringt, und gewöhnlich in Gegenwart eines geeigneten Katalysators arbeitet, und zwar auf die gleiche Weise, wie es für die weiter oben beschriebene Grignard-Reaktion angegeben ist.

Die Verbindung der Formel Ia, worin R Alkyl mit 2–4 Kohlenstoffatomen ist, können ebenfalls durch Hydrierung der entsprechenden Verbindung, worin R Alkenyl ist, hergestellt werden, z. B. über die Hydrierung in Gegenwart eines geeigneten Hydrierungskatalysators, wie z. B. Palladium-auf-Kohle.

Die Verbindungen der Formel (Ia), worin ein oder beide Substituenten R² und/oder R³ Wasserstoff bedeuten, können aus den entsprechenden Verbindungen der Formel Ia hergestellt werden, worin R² und R³ jeweils beide Alkyl sind. Das kann bequemerweise durchgeführt werden, indem man die R², R³-Alkylverbindung der Formel I mit einem Aldehyd, das die gewünschten R², R³-Substituenten aufweist, in Berührung bringt. So z. B. kann man eine Verbindung der Formel Ia, worin R² und R³ jeweils Wasserstoff bedeuten, herstellen, indem man Paraformaldehyd und Essigsäure einsetzt, gefolgt von dem Kontakt mit einer geringen Menge einer starken Säure, wie z. B. konzentrierte Schwefelsäure, wobei man die Verbindung der Formel Ia erhält, worin einer der Reste R² oder R³ Wasserstoff ist und der andere Methyl bedeutet, indem man die 1,2-O-Alkylidengruppe durch Säurehydrolyse abspaltet und dann das gesplattene Produkt mit Acetaldehyd in Berührung bringt. Typischerweise kann man die erste Stufe dieser Umsetzung, worin die 1,2-O-Alkylidengruppe durch Säure abgespalten wird, bequemerweise durch milde Säure-Hydrolyse durchführen, z. B. dadurch, indem man die Verbindung mit wässriger Trifluoressigsäure in Berührung bringt, vorzugsweise bei Zimmertemperatur (etwa 20–25°C) für etwa 0,5–5 Stunden lang. Üblicherweise wird die Hydrolyse in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt, wie z. B. wässrige Essigsäure, wässrige Trifluoressigsäure, wässrige Chlorwasserstoffsäure und ähnliche sowie verträgliche Mischungen davon. Die zweite Stufe dieser Reaktion wird typischerweise bei Temperaturen durchgeführt, die in einem Bereich von etwa 25°C bis zum Siedepunkt des Aldehyds liegen, wobei man etwa 1–24 Stunden lang arbeitet, unter Verwendung von etwa 1–10 Mol des Aldehyds pro Mol der Verbindung der Formel Ia, in Gegenwart einer katalytischen Menge einer Säure, wie z. B. konzentrierte Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, und ein Dehydrierungsmittel verwendet, wie z. B. wasserfreies Kupfersulfat oder Molekularsiebe.

Abänderungen in bezug auf die Alkylsubstituenten R² und R³ können ebenfalls in Verbindungen der Formel Ia erzielt werden, indem man die 1,2-O-Alkylidengruppe durch saure Hydrolyse abspaltet und dann das gesplattene Produkt mit dem entsprechenden Keton, welches die gewünschten R² und R³ Substituenten aufweist, in Gegenwart eines Dehydrierungsmittels, wie es weiter oben in bezug auf die Zwischenverbindung beschrieben wurde, in Berührung bringt.

Wenn es nicht anders erwähnt ist, so wird in den weiter oben beschriebenen Verfahren ganz allgemein bevorzugt, die entsprechenden Produkte vor Durchführung der nächsten Stufe in der Reaktionssequenz abzutrennen. Diese Produkte können aus ihren entsprechenden Reaktionsproduktmischungen durch eine beliebige geeignete Trenn- und Reinigungsmethode abgetrennt werden, wie z. B. Umkristallisation und Chromatographie. Geeignete Trenn- und Reinigungsverfahren sind in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben. Ebenfalls ist es im allgemeinen bevorzugt, das entsprechende Isomer-Ausgangsmaterial, das die gleiche Orientierung wie die Verbindung der Formel Ia hat, einzusetzen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, isomere Mischungen der Ausgangsmaterialien ebenfalls zu verwenden. In diesem Fall wird das Produkt eine Mischung aus der Verbindung der Formel Ia und ihren Isomeren sein. Die Verbindung der Formel Ia kann dann aus der isomeren Mischung abgetrennt werden oder man kann diese Mischung auch direkt anwenden.

Im allgemeinen kann man die weiter oben beschriebenen Reaktionen in der flüssigen Phase durchführen, da in der Regel Druck nicht besonders wichtig ist, ausser, dass Druck einen Einfluss auf die Temperaturen (Siedepunkt) hat, falls die Reaktionen bei der Rückflusstemperatur durchgeführt werden. Aus diesem Grund werden diese Reaktionen im allgemeinen bei Drücken ausgeführt, die 39 900–399 000 Pa betragen und bequemerweise werden die genannten Reaktionen bei etwa atmosphärischem Druck oder Umgebungsdruck durchgeführt. Für den Fall der weiter oben beschriebenen Hydrierung kann die Hydrierung typischerweise durchgeführt werden, indem man Wasserstoff in Blasenform durch das Substrat leitet, welches in einem Lösungsmittel aufgelöst ist, oder man gibt die Lösung des Substrates unter Wasserstoff. Auf diese Weise wird die Hydrierung typischerweise bei einem milden Druck durchgeführt, gewöhnlich bei etwa 106 400–399 000 Pa.

Es sollte festgestellt werden, dass, wo typische oder bevorzugte Reaktionsbedingungen (wie z. B. Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten, Molverhältnisse der Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel usw.) angewandt wurden, man ebenfalls andere Verfahrensbedingungen verwenden kann, obgleich im allgemeinen nur geringe Ausbeuten erzielt werden und die wirtschaftlichen Bedingungen eher schlecht sind. Die optimalen Reaktionsbedingungen (wie z. B. Temperatur, Reaktionszeit, molare Verhältnisse, Lösungsmittel usw.) können variiert werden, abhängig von den eingesetzten Ausgangsverbindungen oder den organischen Lösungsmitteln, aber es besteht die Möglichkeit, sie durch Routineverfahren festzulegen.

Falls man Mischungen optisch aktiver Isomeren erhält, so können die entsprechenden optisch aktiven Isomeren durch übliche Auflösungsverfahren erhalten werden, z. B. durch Umwandlung der isomeren Mischung in ein Säurederivat und die Umsetzung mit einer optisch aktiven Base wird eine Mischung der optisch aktiven Salze der gewünschten Verbindung ergeben, die man durch übliche Verfahren in die entsprechenden Plus- und Minus-optisch aktiven Salze auflösen kann, wie z. B. Kristallisation.

Falls nicht anders ausdrücklich angegeben, haben die nachfolgenden Definitionen die folgenden Bedeutungen:

Der Ausdruck «Niederalkyl» bezieht sich sowohl auf geradkettige als auch auf verzweigte Alkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen, einschliesslich primären, sekundären und tertiären Alkylgruppen. Typische niedere Alkylreste umfassen z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl.

Die Definition «Niederalkenyl» bezieht sich auf Alkenylgruppen mit 2–4 Kohlenstoffatomen einschliesslich der folgenden Beispiele: Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylvinyl, 1-Butenyl, 2-Methylprop-1-enyl und ähnliche.

Die Definition «Halogen» bezieht sich auf Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die Definition «Aryl» bezieht sich auf Arylgruppen mit 6–10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Indenyl und ähnliche.

Die Definition «substituiertes Aryl» bezieht sich auf Arylgruppen, die 1–4 Substituenten aufweisen, die unabhängig voneinander sind und aus der folgenden Gruppe ausgewählt sind: Niederalkyl, Niederalkoxy und Halogen. Typische substituierte Arylreste sind z. B. 2-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxyphenyl und ähnliche.

Die Definition «Zimmertemperatur» oder «Umgebungstemperatur» bezieht sich auf einen Bereich von etwa 20–25°C.

Die Verbindungen der Formel Ia weisen sowohl eine herbizide Vorauf- als auch Nachauf- Aktivität auf und sie zeichnen sich insbesondere durch eine gute herbizide Vorauf- Aktivität in bezug auf Gras aus. Ausserdem besteht die Möglichkeit, die Dosierungsmenge der aktiven Verbindungen zu reduzieren, die aktiven Verbindungen können ohne Vorsichtsmassnahmen als

selektive Vorauf- Herbizide für Gras verwendet werden, um das Wachstum von Gräsern bei Ernten mit breiten Blättern, wie z. B. Sojabohnen, zu verhindern oder zu reduzieren. Die bevorzugten herbiziden Verbindungen der Formel I sind diejenigen, worin R Ethyl oder Propyl ist und insbesondere sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin R Ethyl bedeutet.

Im allgemeinen können die herbiziden Verbindungen für eine Nachauf- Anwendung direkt auf die Blätter oder andere Teile der Pflanze verwendet werden. Für Vorauf- Anwendungen werden die herbiziden Verbindungen in der Regel auf das Wachstumsmedium oder auf das voraussichtliche Wachstumsmedium der Pflanze verwendet. Die optimale Menge der herbiziden Verbindung oder des herbiziden Mittels wird von den besonderen Pflanzensorten abhängen sowie auch von dem Ausmass des Pflanzenwachstums und dem speziellen Teil der Pflanze, mit welchem die herbizide Verbindung bzw. das herbizide Mittel in Kontakt gebracht werden soll. Die optimale Dosierung wird ebenfalls von der allgemeinen Lage, der Umgebung, der Anwendung (z. B. geschützte Lagen, wie Treibhäuser, im Gegensatz zu ausgesetzten Lagen, wie Feldern), dem Typ und dem Grad der gewünschten Bekämpfung abhängen. Im allgemeinen verwendet man, sowohl für die Vorauf- als auch für die Nachauf- Bekämpfung, etwa 0,2–60 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,5–10 kg/ha der vorliegenden aktiven Verbindungen.

Obgleich theoretisch die Möglichkeit besteht, die Verbindungen unverdünnt einzusetzen, werden die genannten Verbindungen praktisch in Mitteln oder Formulierungen verwendet, die eine wirksame Menge mindestens einer aktiven Verbindung, zusammen mit einem annehmbaren Trägermaterial, enthalten. Ein annehmbarer Träger (ein landwirtschaftlich annehmbarer Träger) ist ein solcher, welcher keine wesentliche negative Einwirkung auf die gewünschten biologischen Wirkungen hat, die durch die aktiven Verbindungen hervorgerufen werden, die einzige Aufgabe des Trägers beruht auf der Verdünnung der aktiven Verbindungen. Typischerweise enthalten die Zusammensetzungen etwa 0,05–95 Gew.-% der Verbindung der Formel Ia oder von Mischungen dieser Verbindungen. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, Konzentrate mit höheren Konzentrationen herzustellen, wobei diese Konzentrate dafür bestimmt sind, vor ihrer Anwendung verdünnt zu werden. Die Trägermaterialien können fest oder flüssig sein, sie können aber auch Aerosole darstellen. Die Formulierungen können in Form von Granulaten, Pulvern, Stäuben, Lösungen, Emulsionen, Aufschlämmungen, Aerosolen und in ähnlichen Formen vorliegen.

Geeignete feste Trägermaterialien, die man verwenden kann, umfassen z. B. natürliche Lehme (wie z. B. Kaolin, Attapulgit, Montmorillonit usw.), Talke, Pyrophyllit, Diatomeenerde, Kieselerde, künstliche feine Kieselerde, Calciumaluminosilicat, Tricalciumphosphat und ähnliche. Es besteht die Möglichkeit, ebenfalls organische Materialien als Trägermaterialien einzusetzen, wie z. B. Mehl aus Walnusschalen, Hülsen von Baumwollsaamen, Weizenmehl, Holzmehl, Mehl aus Holzrinden und ähnlicher Materialien. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel, die man verwenden kann, umfassen z. B. Wasser, organische Lösungsmittel (wie z. B. Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Dimethylsulfoxid, Kerosin, Dieselöl, Heizöl, Petroleumnaphtha, usw.) sowie ähnliche Stoffe. Geeignete Aerosolträger, die verwendet werden können, umfassen in der Regel übliche Aerosolträger, wie z. B. halogenierte Alkane usw.

Die Mittel können ebenfalls verschiedene Beschleuniger und oberflächenaktive Mittel enthalten, welche die Geschwindigkeit des Transportes der aktiven Verbindung in das Gewebe der Pflanzen beschleunigen, wie z. B. organische Lösungsmittel, Benetzungsmittel und Öle und für den Fall von Mitteln, die für die Verwendung als Voraufmittel bestimmt sind, Mittel, welche die Auslaugungsfähigkeit der Verbindung herabsetzen.

Die erfindungsgemässen Mittel können ausserdem verschiedene verträgliche Zusatzstoffe, Stabilisatoren, Konditionie-

runzungsmittel, Insektizide, Fungizide und, falls gewünscht, andere, herbizid aktive Verbindungen enthalten.

Die Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung weisen ebenfalls eine Aktivität zur Regulierung des Pflanzenwachstums auf und insbesondere sind sie dazu geeignet, das Wachsen der Wurzeln herabzusetzen, das Wiederwachsen des Blattwerkes zu inhibieren und die Ernte zu beschleunigen. Diese genannten Aktivitäten sind zur Erzielung von Spitzenernten wünschenswert. Die Verhinderung des abermaligen Wachstums von Blättern ist vor allem bei der Ernte von Baumwolle erwünscht. Bei der Ernte von Baumwolle werden häufig Entblätterungsmittel und Trocknungsmittel eingesetzt, um die Blätter der Baumwollpflanze zu entfernen, wobei die Baumwolle selbst leichter erreicht werden kann. In derartigen Fällen sind Wiederwachstumshemmer nützlich, um das Wiederwachsen von Blättern zu verhindern, bevor die Ernte beendet ist. Eine Erhöhung der Ernte wird erzielt, indem man Zweige, die Blüten, bzw. Samen tragen, bei solchen Ernten, wie z. B. Sojabohnen, vor der Ernte abknipst.

Die vorliegenden Verbindungen der Formel Ia können in reiner Form angewendet werden, aber pragmatisch, wie in dem Fall bei einer herbiziden Anwendung, werden sie in Kombination mit einem Trägermaterial verwendet. Man kann die gleichen Arten von Trägern, wie sie in bezug auf die herbiziden Mittel verwendet werden, einsetzen. Abhängig von der gewünschten Anwendung können die Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums ebenfalls andere verträgliche Bestandteile, wie z. B. Trocknungsmittel, Entblätterungsmittel, oberflächenaktive Mittel, weitere Hilfsstoffe, Fungizide, Insektizide und selektive Herbizide, enthalten oder diese Mittel können zusammen mit diesen genannten zusätzlichen Bestandteilen verwendet werden. Typischerweise wird das Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums eine Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 90 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel Ia enthalten, abhängig davon, ob das Mittel direkt angewendet wird oder ob man es zuerst verdünnen soll.

In den nachfolgenden Beispielen und Präparaten wird die Erfindung näher erläutert. Wenn nicht anders bemerkt, werden alle Temperaturen und Temperaturbereiche in Grad Celsius definiert und der Ausdruck «Umgebungs-» oder «Zimmertemperatur» bezieht sich auf etwa 20–25°C. Die Definition «Prozent» oder «%» bezieht sich auf Gewichtsprozent und der Ausdruck «Mol» bezieht sich auf Gramm-Mol. Der Ausdruck «Äquivalent» bezieht sich auf die Menge des verwendeten Reagenzes in Mol, in bezug auf die Mole des vorher oder nachher in dem gleichen Beispiel verwendeten Reagenzes. Wo angegeben, wurden die protonenmagnetischen Resonanzspektren (PMR oder NMR) bei 60 MHz bestimmt. Die Signale werden als Singletts (s), breite Singletts (bs), Doubletts (d), doppelte Doubletts (dd), Triplettts (t), doppelte Triplettts (dt), Quartetts (q) und Multiplettts (m) bezeichnet; und cps bezieht sich auf die Cyclen pro Sekunde. Es wurden ebenfalls nötige Beispiele wiederholt, um zusätzliche Ausgangsmaterialien für weitere Beispiele zur Verfügung zu stellen.

Präparat 1

1,2,0-Isopropyliden-a-D-xylofuranose

In diesem Präparat gab man 5 ml 96 Gew.-%ige konzentrierte Schwefelsäure, 100 g wasserfreies Kupfersulfat und 50 g D-Xylose nacheinander zu einem Liter Aceton. Die erhaltene Mischung wurde dann heftig 25 h lang bei Zimmertemperatur unter wasserfreien Bedingungen gerührt. Dann filtrierte man die Lösung und es wurde mit Aceton gewaschen. 16 ml von wässrigem 15 N Ammoniumhydroxid wurden anschliessend zu dem Filtrat gegeben, um es basisch zu machen. Das Filtrat wurde dann filtriert, um die Feststoffe zu entfernen und unter reduziertem Druck eingedampft. Das weiter oben beschriebene Verfahren wurde wiederholt und man erhielt eine vereinigte Ausbeute von

123 g des rohen Produktes, das dann bei einer Temperatur von 114–118°C bei einem Quecksilberdruck von 3 mm destilliert wurde. Man erhielt dabei 102 g 1,2:3,5-Di-0-isopropyliden-a-D-xylofuranose. Die Verbindung lag als dicker, leicht gelber Sirup vor. Man bestätigte dieses Produkt durch NMR-Analyse.

In einem Rundkolben, welcher mit einem mechanischen Rührer versehen war, erwärmte man 100 g des weiter oben genannten Produktes so lange, bis es geschmolzen war und kühlte es dann auf Zimmertemperatur ab und gab 550 ml wässriger 0,2 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure hinzu. Die erhaltene Mischung wurde dann 25 min lang bei Zimmertemperatur gerührt und anschliessend filtriert. Dann neutralisierte man das Filtrat auf einen pH-Wert von 7–8 durch kontrollierte Zugabe von Natriumbicarbonat. Man dampfte zur Trockne unter reduziertem Druck ein, wobei man eine gelbe Aufschlammung erhielt. Diese Aufschlammung wurde in 500 ml Chloroform aufgelöst und dann filtriert. Man trocknete das Filtrat über wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampfte ein, wobei man einen gelben Sirup erhielt. Die Untersuchung des Sirups durch Dünnschichtchromatographie zeigte, dass die Umsetzung nur etwa 50%ig war. Dementsprechend wurde der Sirup in wässriger 2,0 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst und man wiederholte das Verfahren, wobei man 61,9 g des Titelproduktes erhielt.

Auf ähnliche Weise, indem man das gleiche Verfahren anwendete und das entsprechende Aldehyd oder Keton anstelle von Aceton einsetzte, erhielt man die folgenden Verbindungen:

1,2,0-Ethyliden-a-D-xylofuranose,
1,2,0-(1-Methylpropyliden)-a-D-xylofuranose,
1,2,0-(1-Propylpentyliden)-a-D-xylofuranose und
1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-a-D-xylofuranose.

Präparat 2

1,2,0-Isopropyliden-5-0-tosyl-a-D-xylofuranose

In diesem Präparat gab man eine Lösung, die 68 g p-Toluolsulfonfylchlorid gelöst in 124 ml Methylenchlorid enthält, langsam tropfenweise zu einer wässrigen Lösung, die 61,9 g 1,2,0-Isopropyliden-a-D-xylofuranose in 310 ml Pyridin enthielt, bei einer Temperatur von 0°C. Die Mischung wurde dann eine Stunde lang bei 0°C gerührt und dann liess man sie über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Anschliessend wurde die Lösung dreimal mit 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit kalter, verdünnter, wässriger Schwefelsäure gewaschen, um das Pyridin zu entfernen und dann wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis die Lösung neutral war. Der Extrakt wurde anschliessend über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne im Vakuum eingedampft, wobei man 110 g eines festen Produktes erhielt. Das feste Produkt wurde anschliessend zweimal aus Ethylacetat umkristallisiert und man erhielt die Titelverbindung, die einen Schmelzpunkt von 134–136,5°C hatte.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung der Produkte von Präparat 1 als Ausgangsmaterialien arbeitete, konnten die folgenden Verbindungen erhalten werden:

1,2,0-Ethyliden-5-0-toxyl-a-D-xylofuranose,
1,2,0-(1-Methylpropyliden)-5-0-tosyl-a-D-xylofuranose,
1,2,0-(1-Propylpentyliden)-5-0-tosyl-a-D-xylofuranose und
1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-5-0-tosyl-a-D-xylofuranose.

Präparat 3

1,2,0-Isopropyliden-5-desoxy-5-C-Ethyl-a-D-xylofuranose

In diesem Präparat gab man 0,1 Millimol Dilithiumtetrachlorocuprat (Li_2CuCl_4) in 1 ml Tetrahydrofuran zu 0,14 Mol Ethylmagnesiumbromid in 100 ml Ethylether und kühlte dann auf eine Temperatur von -78°C ab. 6,9 g (0,02 Mol) 1,2,0-Isopropyliden-

5-0-tosyl-a-D-xylofuranose, gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, wurden anschliessend hinzugefügt. Dann rührte man die erhaltene Mischung 2 h lang bei Zimmertemperatur und dann überhitzte man über Nacht (etwa 12 h lang) bei Rückflusstemperatur. Die Mischung wurde dann in verdünnte, wässrige Schwefelsäure und eine Eismischung gegeben und anschliessend extrahierte man dreimal mit 50 ml Ethylether. Die Etherextrakte wurden dann vereinigt und zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, anschliessend über Magnesiumsulfat getrocknet und schliesslich im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde dann aus einer Mischung aus Ethylether und Hexan kristallisiert, wobei man 3,4 g der Titelverbindung erhielt, die einen Schmelzpunkt von 58–60°C hatte.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Produkte von Präparat 2 als Ausgangsprodukte arbeitete, konnte man die folgenden Verbindungen erhalten:

1,2-0-Ethyliden-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren, aber unter Verwendung von Methylmagnesiumbromid anstelle von Ethylmagnesiumbromid arbeitete, konnte man die folgenden Verbindungen erhalten:

1,2-0-Isopropyliden-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung von Propylmagnesiumbromid und Isopropylmagnesiumbromid anstelle von Ethylmagnesiumbromid konnte man die entsprechenden 5-C-Propyl- und 5-C-Isopropylhomologen der weiter oben genannten Verbindungen erhalten.

Beispiel 1

1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel gab man 1,15 g (0,024 Mol) von 50 Gew.-%igem Natriumhydrid langsam zu einer Lösung, die 4,0 g 1,2-0-Isopropyliden-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose in 20 ml Tetrahydrofuran enthielt. Man arbeitete in einer Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur. Nach 15 min gab man 0,3 g Tetrabutylammoniumjodid und 4,1 g (0,024 Mol) Benzylbromid hinzu und die Reaktionsmischung wurde dann über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Anschliessend konzentrierte man die Reaktionsmischung durch Verdampfen im Vakuum und dann gab man 100 ml Wasser und 100 ml Methylenchlorid hinzu. Die erhaltene organische Schicht wurde anschliessend abgetrennt und zweimal mit 100 ml Portionen Wasser gewaschen und schliesslich über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und durch Vakuumverdampfung konzentriert. Die erhaltene konzentrierte Flüssigkeit wurde dann in 100 ml Acetonitril aufgelöst und anschliessend zweimal mit 20 ml Hexan gewaschen, um das

Mineralöl zu entfernen. Die Flüssigkeit wurde dann im Vakuum verdampft, und man erhielt eine Flüssigkeit, die anschliessend bei einer Temperatur von 152–155°C und einem Quecksilberdruck von 1 mm destilliert wurde und wobei man 3,4 g der Titelverbindung erhielt.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung der entsprechenden Produkte von Präparat 3 als Ausgangsmaterialien, konnte man die folgenden Verbindungen erhalten:

1,2-0-Ethyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(Propylpentyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, aber unter Verwendung von 2-Chlorbenzylbromid anstelle von Benzylbromid in dem gleichen Verfahren kann man die folgenden entsprechenden Verbindungen erhalten:

1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose.
1,2-0-Isopropylpropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,

1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose und
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, unter Verwendung des gleichen Verfahrens aber durch Anwendung von 2-Fluorbenzylbromid, 2-Trifluormethylbenzylbromid, 2,6-Dimethylbenzylbromid, 2-Methoxybenzylbromid und 2-Naphthamethylbromid kann man die folgenden entsprechenden Verbindungen erhalten:

1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,

1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-trifluormethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Isopropyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-Ethyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2,0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,

1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2',6'-dimethylbenzyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-methoxybenzyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose und
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-ethyl-a-D-xylofuranose.
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,

1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-propyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose und
 1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-naphthamethyl)-5-desoxy-5-C-isopropyl-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber Benzylbromid durch 2-Methylbenzylbromid, 3-Methylbenzylbromid, 2,6-Dichlorbenzylbromid, 2,3,4,6-Tetrafluorbenzylbromid, 2-Brom-4-methylbenzylbromid, 2,3-Dimethyl-4-methoxybenzylbromid, 2,4-Dimethylbenzylbromid, 2,5-Dimethylbenzylbromid, 2,4-Dibutylbenzylbromid, 3,4-Diethoxybenzylbromid, 2-Chlor-4-jodbenzylbromid, 2-Methyl-5-methoxybenzylbromid und 6-Methyl-2-naphthamethylbromid ersetzte, erhielt man die entsprechenden 2-Methylbenzyl-, 3-Methylbenzyl-, 2,6-Dichlorbenzyl-, 2,3,4,6-Tetrafluorbenzyl-, 2-Brom-4-methylbenzyl-, 2,3-Dimethyl-4-methoxybenzyl-, 2,4-Dimethylbenzyl-, 2,5-Dimethylbenzyl-, 2,4-Dibutylbenzyl-, 3,4-Diethoxybenzyl-, 2-Chlor-4-jodbenzyl-, 2-Methyl-5-ethoxybenzyl- und 6-Ethyl-2-naphthamethyl-Analogen von jeder der weiter oben genannten Verbindungen.

Beispiel 2

1,2-0-Isopropyliden-5-desoxy-5-jod-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel gab man 25 g (170 Millimol) Natriumjodid zu einer Lösung, die 34 g 1,2-0-Isopropyliden-5-0-tosyl-a-D-xylofuranose enthielt, gelöst in 250 ml Methylethylketon und erhitzte unter Rühren 24 h lang am Rückfluss. Dann liess man die Reaktionsmischung abkühlen und schliesslich wurde filtriert. Das Filtrat wurde dann eingedampft, wobei man ein Ölkonzentrat erhielt, welches anschliessend in 150 ml Chloroform gelöst und schliesslich mit 100 ml einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung und dann noch dreimal mit 150 ml Wasser gewaschen wurde. Man trocknete die Chlorformschicht über wasserfreiem Magnesiumsulfat und dampfte dann im Vakuum ein, wobei man die Titelverbindung erhielt, die aus Äther-Hexan umkristallisiert wurde. Diese Verbindung hatte einen Schmelzpunkt von 102–105°C.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung der Produkte, welche in Präparat 2 hergestellt wurden, konnte man die entsprechenden nachfolgenden Verbindungen herstellen:

1,2-0-Ethyliden-5-desoxy-5-jod-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Methylpropyliden)-5-desoxy-5-jod-a-D-xylofuranose,
 1,2-0-(1-Propylpentyliden)-5-desoxy-5-jod-a-D-xylofuranose und

1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-5-desoxy-5-jod-a-D-xylofuranose.

Beispiel 3

1,2-0-Isopropyliden-5-desoxy-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel hydrierte man eine Reaktionsmischung, die 2,0 g (10 Millimol) 1,2-0-Isopropyliden-5-desoxy-5-jod-a-D-xylofuranose, 1,5 g (15 Millimol) Triethylamin und 0,1 g Platinoxid in 30 ml Methanol enthielt, bei Zimmertemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 70 hPa. Die Hydrierung wurde so lange fortgesetzt, bis keine weitere Absorption von Wasserstoff wieder beobachtet werden konnte (ungefähr eine Stunde). Die Reaktionsmischung wurde dann durch Diatomeenerde filtriert. Das erhaltene Filtrat wurde eingedampft, wobei man die Titelverbindung erhielt, die als weisslicher Feststoff vorlag. Dieser Feststoff wurde dann aus einer Mischung, die Ethylether und Hexan enthielt, umkristallisiert.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung der Produkte von Beispiel 2 als Ausgangsmaterialien, erhielt man die folgenden Verbindungen:

1,2-0-Ethyliden-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-5-desoxy-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-5-desoxy-a-D-xylofuranose.

Beispiel 4

1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel gab man 1,15 g (0,024 Mol) Natriumhydrid, das in Form einer 50 Gew.-%igen Mischung mit Mineralöl vorlag, langsam unter einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung bei Zimmertemperatur, welche 3,5 g 1,2-0-Isopropyliden-5-desoxy-a-D-xylofuranose in 20 ml Tetrahydrofuran enthielt. Nach 15 min wurden 0,3 g Tetrabutylammoniumjodid und 4,1 g (0,024 Mol) Benzylbromid hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Dann konzentrierte man die Reaktionsmischung durch Eindampfen bei reduziertem Druck. 100 ml Wasser und 100 ml Methylenchlorid wurden anschliessend zu dem Konzentrat hinzugefügt. Die organische Schicht wurde dann abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen und unter Verwendung von wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Verdampfen wurde konzentriert und man erhielt eine gelbe Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde dann in 100 ml Acetonitril aufgelöst und zweimal mit 15 ml Hexan gewaschen, um das Mineralöl zu entfernen. Die Acetonitrilschicht wurde abgetrennt und eingedampft, wobei man eine Flüssigkeit erhielt, die anschliessend bei einem Druck von ca. 77 Pa bei 132–135°C getrocknet wurde. Man erhielt auf diese Weise 3,6 g der Titelverbindung, welche als farblose Flüssigkeit vorlag.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber die entsprechenden Produkte von Beispiel 3 als Ausgangsmaterialien verwendete, konnte man die entsprechenden folgenden Verbindungen herstellen:

1,2-0-Ethyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-benzyl-5-desoxy-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber 2-Chlorbenzylbromid anstelle von Benzylbromid einsetzte, konnte man die folgenden Verbindungen erhalten:

1,2-0-Methylen-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitet, aber 2-Fluorbenzylbromid anstelle von Benzylbromid verwendet, kann man die folgenden Verbindungen entsprechend erhalten:

1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Methylen-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-Ethyliden-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Methylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Propylpentyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1,2-Dimethylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-5-desoxy-a-D-xylofuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber Benzylbromid durch 2-Methylbenzylbromid, 3-Methylbenzylbromid, 2,6-Dichlorbenzylbromid, 2,3,4,6-Tetrafluorbenzylbromid, 2-Brom-4-methylbenzylbromid, 2,3-Dimethyl-4-methoxybenzylbromid, 2,4-Dimethylbenzylbromid, 2,5-Dimethylbenzylbromid, 2,4-Dibutylbenzylbromid, 3,4-Diethoxybenzylbromid, 2-Chlor-4-jodbenzylbromid und 2-Methyl-5-methoxybenzylbromid sowie 6-Methyl-2-naphthamethylbromid ersetzte, erhielt man die entsprechenden 2-Methylbenzyl-, 3-Methylbenzyl-, 2,6-Dichlorbenzyl-, 2,3,4,6-Tetrafluorbenzyl-, 2-Brom-4-methylbenzyl-, 2,3-Dimethyl-4-methoxybenzyl-, 2,4-Dimethylbenzyl-, 2,5-Dimethylbenzyl-, 2,4-Dibutylbenzyl-, 3,4-Diethoxybenzyl-, 2-Chlor-4-jodbenzyl-, 2-Methyl-5-ethoxybenzyl- und 6-Ethyl-2-naphthamethyl-Analogen jeder der weiter oben genannten Verbindungen.

Beispiel 5

1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-a-D-glucufuranose

In diesem Beispiel gab man 125 g pulverisierte D-Glucose zu einer gerührten Lösung von 120 ml konzentrierter 06 Gew.-%iger Schwefelsäure in 3 l Aceton, und die erhaltene Mischung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur heftig gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 10°C abgekühlt, und man leitete gasförmiges Ammoniakgas in Blasenform durch die Mischung, wobei die Temperatur niedriger als 25°C gehalten wurde. Feststoffe wurden abfiltriert, und man konzentrierte das Filtrat unter reduziertem Druck. Der Rückstand wurde mit einem Liter Wasser behandelt und dreimal mit 300 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridextrakte wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert, wobei man einen weissen kristallinen Rest von roher 1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-a-D-glucufuranose erhielt.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung des entsprechenden Ketons anstelle von Aceton, konnte man die entsprechenden folgenden Verbindungen erhalten:

1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-a-D-glucufuranose und
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-a-D-glucufuranose.

Beispiel 6

1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose

In diesem Beispiel gab man 4,9 g (0,1 Mol) Natriumhydrid, das in Form einer 50 Gew.-%igen Mischung mit Mineralöl vorlag, langsam unter Stickstoffatmosphäre zu einer gekühlten Lösung, die 26 g 1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-a-D-glucufuranose in 75 ml Tetrahydrofuran enthielt. 2 g Benzyltriethylammoniumchlorid wurden dann zu dieser Mischung hinzugefügt und anschliessend gab man 16,1 g (0,1 Mol) 2-Chlorbenzylchlorid hinzu. Die Reaktionsmischung wurde dann über Nacht (etwa 12 h lang) bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch Eindampfen unter reduziertem Druck konzentriert, wobei man eine viskose Mischung erhielt, die man dann in 200 ml Petroleumether löste und dreimal mit 100 ml Wasser wusch, anschliessend über wasserfreiem Magnesiumsulfat trocknete und unter Vakuum eindampfte. Der erhaltene flüssige Rückstand wurde dann unter Vakuum destilliert, um das nicht umgesetzte 2-Chlorbenzylchlorid zu entfernen, wobei man die Titelverbindung in Form einer Flüssigkeit erhielt.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung anderer Produkte von Beispiel 5 als Ausgangsmaterialien, konnte man die folgenden Verbindungen entsprechend herstellen:

1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose und
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber indem man Benzylchlorid, 2-Fluorbenzylchlorid, 3-Hexylbenzylchlorid, 3-Brombenzylchlorid, 4-Methoxybenzylchlorid, 2-Fluor-4-methylbenzylchlorid und 2,3,4,5-Tetramethylbenzylchlorid verwendete, konnte man die folgenden Verbindungen entsprechend herstellen:

1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-benzyl-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-benzyl-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-benzyl-a-D-glucufuranose und
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-benzyl-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-(2'-fluorbenzyl)-a-D-glucufuranose;
1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-a-D-glucufuranose und
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(2'-fluorbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-(3'-hexylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(3'-hexylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(3'-hexylbenzyl)-a-D-glucufuranose und
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(3'-hexylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-(2'-brombenzyl)-a-D-glucufuranose,

1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(2'-brombenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(2'-brombenzyl)-a-D-glucufuranose und
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(2'-brombenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-(4'-methoxybenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(4'-methoxybenzyl)-a-D-glucufuranose
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(4'-methoxybenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(4'-methoxybenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(isopropyliden)-3-0-(2'-fluor-4'-methylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(2'-fluor-4'-methylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(2'-fluor-4'-methylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(2'-fluor-4'-methylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-(2'3'4'5'-tetramethylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-methylpropyliden)-3-0-(2'3'4'5'-tetramethylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-ethylpropyliden)-3-0-(2'3'4'5'-tetramethylbenzyl)-a-D-glucufuranose,
1,2:5,6-Di-0-(1-propylbutyliden)-3-0-(2'3'4'5'-tetramethylbenzyl)-a-D-glucufuranose.

Beispiel 7

1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose
In diesem Beispiel wurden 167,9 g 1,2:5,6-Di-0-isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose in einer Mischung aus 495 ml Essigsäure und 275 ml Wasser bei einer Temperatur von 40–45°C etwa 12 h lang gerührt. Der Verlauf der Umsetzung wurde durch Dünnschichtchromatographie beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde anschliessend auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Essigsäure wurde vorsichtig durch langsame Zugabe einer wässrigen gesättigten Kaliumcarbonatlösung neutralisiert. Dann extrahierte man dreimal mit 500 ml Methylchlorid. Die Extrakte wurden vereinigt und anschliessend zweimal mit Wasser und dann mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die gewaschenen Extrakte wurden dann über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter reduziertem Druck eingedampft, wobei man die Titelverbindung als Sirup erhielt, der eine strohfarbene Farbe aufwies.
Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, wurden die 5,6-Isopropyliden-Teile aus den Produkten von Beispiel 6 auf selektive Weise hydrolysiert.

Beispiel 8

1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose
In diesem Beispiel gab man 36 g (0,24 Mol) Triethylorthoformiat und 2 ml Eisessig zu 37,6 g (0,109 Mol) 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-a-D-glucufuranose. Die erhaltene Mischung wurde 6 h lang am Rückfluss erhitzt. Dann wurde überschüssiges Triethylorthoformiat durch Verdampfen bei einem Druck von 0,5 mm Quecksilber entfernt. Der erhaltene Rest wurde anschliessend dreimal mit 100 ml Toluol vermischt, gefolgt vom Eindampfen jeder Mischung, um alle Spuren des Lösungsmittels zu entfernen. Auf diese Weise erhielt man 45,3 g 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5,6-0-(ethoxymethylen)-a-D-glucufuranose, die als gelber Sirup vorlag.

45 g dieses Produktes wurde dann mit 0,5 g Triphenylessigsäure vermischt und man erhitzte auf eine Temperatur von 170°C (67 Pa) 6 h lang, um das Ethanol-Nebenprodukt von der Reaktion zu entfernen. Der entstandene Sirup wurde dann mit 300 ml Ethylether verdünnt und schliesslich durch die Zugabe von Natriumbicarbonat neutralisiert. Die Mischung wurde heftig gerührt und filtriert. Das erhaltene Filtrat wurde zweimal mit wässrigem Natriumbicarbonat gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und dann eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde bei einer Temperatur von 175–178°C bei einem Druck von ca. 160 Pa destilliert, wobei man die Titelverbindung erhielt, die als gelber Sirup vorlag.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, unter Verwendung der entsprechenden Produkte von Beispiel 7 als Ausgangsmaterialien, konnte man die folgenden Verbindungen auf entsprechende Weise herstellen:

1,2-0-(Methylpropylyden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose,
1,2-0-(1-Ethylpropylyden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose und
1,2-0-(1-Propylbutylyden)-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose.

Beispiel 9

1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methylmethylen-a-D-xylofuranose (R ist $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$)

Die Titelverbindung kann hergestellt werden, indem man nach dem folgenden Verfahren arbeitet:

3,7 g (0,01 Mol) Triphenylethylphosphoniumbromid werden in Portionen zu einer Lösung von 0,01 Mol n-Butyllithium in 100 ml Tetrahydrofuran unter Rühren in eine Stickstoffatmosphäre gegeben. Nachdem man 4 h lang bei Zimmertemperatur gerührt hatte, gab man 2,8 g (0,01 Mol) 3-0-Benzyl-1,2-0-isopropyliden-a-D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose [Carbohydrate Research 14, 159–171 (1970)], gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran tropfenweise hinzu und rührte über Nacht. Die Lösungsmittel wurden verdampft und der Rückstand wurde mit Hexan-Ethylether behandelt, um die Feststoffe auszufällen. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat unter reduziertem Druck konzentriert und man reinigte durch Kolonnenchromatographie unter Verwendung von Tetrahydrofuran-Hexan (1:4, Volumen) als Eluiermittel, wobei man die Titelverbindung erhielt.

Beispiel 9a

1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-vinylmethyl-a-D-xylofuranose (R ist $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)

Die Titelverbindung kann hergestellt werden, indem man nach dem folgenden Verfahren arbeitet: Behandlung von 3,6 g (0,01 Mol) von Triphenylmethylphosphoniumbromid mit 2,9 g (0,01 Mol) 3-0-Benzyl-5-desoxy-1,2-0-isopropyliden-a-D-xylo-hexodialdo-1,4-furanose [Helv. Chim. Acta 63, 1644 (1980)] auf ähnliche Weise, wie es in Beispiel 9 beschrieben ist, wobei die Titelverbindung entsteht.

Beispiel 9b

1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-dimethyl-a-D-xylofuranose (R ist Isopropyl)

Die Titelverbindung kann nach dem folgenden Verfahren erhalten werden: 3,6 g (0,01 Mol) Triphenylmethylphosphoniumbromid werden mit 3,0 g (0,01 Mol) 3-0-Benzyl-6-desoxy-1,2-0-isopropyliden-a-D-xylo-hexofuranose-5-ulose [Carbohydrate Research, 31, 387–396 (1973)] auf die gleiche Weise umgesetzt, wie es in Beispiel 9 beschrieben ist. Man hydriert bei einem Wasserstoffdruck von 140 hPa unter Verwendung von 0,5 g 5 Gew.-%igem Palladium-auf-Kohle-Katalysator, wie es in Beispiel 12 beschrieben ist, um die Titelverbindung herzustellen.

Beispiel 10

1,2-0-Methyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel wird eine Mischung, die 5,5 g (0,02 Mol) 1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose und 10 g Paraformaldehyd in 35 ml Eisessig enthält, 15 min lang auf eine Temperatur von 70–80°C erhitzt. Dann werden 2,75 g konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und die Mischung wird anschliessend bei einer Temperatur von 70–80°C noch zusätzlich zwei Stunden lang gerührt. Die Mischung wird abgekühlt und dann fügt man Wasser hinzu. Anschliessend wird die Mischung mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, mit festem Natriumbicarbonat gelöscht und dann solange mit Wasser gewaschen, bis sie neutral sind. Die neutralisierte Mischung wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und dann bei einem Druck von 133 Pa bei einer Temperatur von 150–184°C destilliert. Anschliessend wird der Rückstand an Silicagel chromatographiert und mit Mischungen von Tetrahydrofuran-Hexan (1:4, Volumen) eluiert. Das gesamte Verfahren wurde zweimal wiederholt, wobei man 4,2 g der Titelverbindung erhielt, die als farblose Flüssigkeit vorlag.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber das 1,2-0-Isopropylidenprodukt der Beispiele 1, 4 und 8 als Ausgangsmaterialien verwendete, stellte man die entsprechenden 1,2-0-Methyliden-Homologen dieser Produkte her.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber Acetaldehyd anstelle von Paraformaldehyd verwendete, wurden die entsprechenden 1,2-0-Ethyliden-Homologen jeder der 1,2-0-Methyliden-Produkte auf entsprechende Weise hergestellt.

Beispiel 11

1,2-0-(1-Ethylpropylyden)-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel wurde eine Mischung, enthaltend 5,6 g (0,02 Mol) 1,2-0-Isopropyliden-3-0-benzyl-5-desoxy-5-C-methyl-a-D-xylofuranose in 40 ml einer Mischung aus Trifluoressigsäure und Wasser, die 9 Volumenteile Trifluoressigsäure pro Teil Wasser enthielt, eine Stunde lang bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurden die Lösungsmittel durch Drehverdampfung bei einer Temperatur von 50–55°C entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit 30 ml Pentanon, 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 5 g wasserfreiem Kupfersulfat vermischt. Diese Mischung wurde über Nacht (etwa 12–15 h lang) bei Zimmertemperatur gerührt. Bei der Untersuchung mit Dünnschichtchromatographie zeigte es sich, dass die Umsetzung vollständig war. Man gab dann pulverisiertes, wasserfreies Natriumcarbonat hinzu und rührte, gefolgt von der Zugabe von 200 ml Ethylether und anschliessend von gesättigtem, wässrigem Natriumbicarbonat. Die Ethyletherschicht wurde abgetrennt, so lange mit Wasser gewaschen, bis sie neutral war und dann über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und durch Vakuumverdampfung konzentriert. Das Konzentrat wurde an einer Kolonne chromatographiert und man eluierte mit einer Mischung aus Tetrahydrofuran-Hexan (1:6, Volumen), wobei man 3,2 g der Titelverbindung erhielt, die als farblose Flüssigkeit vorlag.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, und die 1,2-0-Isopropyliden- oder andere 1,2-0-Alkyliden-Produkte der Beispiele 1, 4 und 8 als Ausgangsmaterialien einsetzte, erhielt man die entsprechenden 1,2-0-(1-Ethylpropylyden)-Homologen jeder dieser Verbindungen auf entsprechende Weise.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, aber unter Verwendung anderer Aldehyde oder

Ketone anstelle von Pentanon, erhielt man die entsprechenden 1,2-0-Alkyli- oder 1,2-0-(1-substituierte-Alkyli)-Homologen.

Beispiel 12

1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose

In diesem Beispiel wurden 6 g 1,2-0-Isopropyliden-3-0-(2'-chlorbenzyl)-5-desoxy-5-C-methylen-a-D-xylofuranose in 150 ml Ethanol aufgelöst und dann fügte man 1,5 g eines 5 Gew.-%igen Palladium-auf-Kohle-Katalysators hinzu. Diese Mischung wurde dann bei einem Wasserstoffdruck von 140 hPa 20 min lang hydriert. Anschliessend wurde die Mischung durch Diatomeenerde filtriert und dann eingedampft, wobei man einen Feststoff erhielt. Dieser Feststoff wurde anschliessend in 100 ml Methylenchlorid gelöst, dann mit Wasser gewaschen und über wasser-

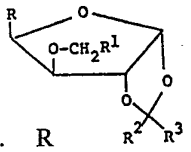
freiem Magnesiumsulfat getrocknet und schliesslich im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde anschliessend aus einer Mischung aus Ethanol und Wasser umkristallisiert, wobei man 3,6 g der Titelverbindung erhielt, die als weisses Pulver vorlag und einen Schmelzpunkt von 68–69°C hatte.

Auf ähnliche Weise, indem man nach dem gleichen Verfahren arbeitete, wurden Portionen der Produkte der Beispiele 8, 9 und 10 zu den entsprechenden gesättigten Alkylverbindungen hydriert.

Beispiel 13

Unter Verwendung entsprechender Verfahren, die in den obigen Beispielen beschrieben sind, und unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsmaterialien, konnte man die Verbindungen herstellen, die in der nachfolgenden Tabelle A zusammengestellt sind.

Tabelle A

Nr.	R		R ¹	R ²	R ³	Elementaranalyse					
						Kohlenstoff		Wasserstoff		Stickstoff	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	-CH ₃		Ø*	-CH ₃	-CH ₃	68,16	68,14	7,63	7,90	0	0,09
2	-CH ₂ CH ₃		Ø	-CH ₃	-CH ₃	69,04	67,90	7,97	7,90	0	0,34
3	-CH ₂ CH ₃		2-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	61,44	63,11	6,77	7,12	0	0,09
4	-CH ₂ CH ₃		2-F-Ø	-CH ₃	-CH ₃	64,85	63,75	7,14	7,27	—	—
5	-CH ₂ CH ₃		2-CH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	69,84	71,33	8,27	9,06	—	—
6	-CH ₂ CH ₃		2-Cl-6-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	55,34	56,34	5,81	6,15	0	0,01
7	-CH ₂ CH ₂ CH ₃		Ø	-CH ₃	-CH ₃	69,84	69,90	8,27	8,70	0	0,04
8	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃		Ø	-CH ₃	-CH ₃	70,56	71,05	8,55	8,30	0	0,57
9	-CH=CH ₂		Ø	-CH ₃	-CH ₃	69,54	68,90	7,29	7,71	0	0,22
10	-CH=CH ₂		2-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	61,84	64,19	6,16	6,48	0	0,08
11	-CH=CH ₂		2-F-Ø	-CH ₃	-CH ₃	65,29	68,58	6,51	7,11	—	—
12	-CH=CH ₂		2-CH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	70,32	73,65	6,60	8,03	—	—
13	-CH=CH ₂		2-Cl-6-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	55,67	56,36	5,26	5,52	0	0,06
14	-CH ₂ CH ₃		Ø	H	H	67,18	67,65	7,25	7,60	0	0,02
15	-CH ₂ CH ₃		Ø	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	70,56	71,60	8,55	8,98	0	0,42
16	-CH=CH ₂		Ø	H	H	67,73	67,38	6,50	6,82	0	0,01
17	-CH=CH ₂		Ø	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	71,03	70,96	7,95	7,84	0	0,03
18	-CH=CH ₂		4-F-Ø	-CH ₃	-CH ₃	65,29	65,45	6,51	6,67	—	—
19	-CH ₂ CH ₃		4-F-Ø	-CH ₃	-CH ₃	64,85	65,65	7,14	7,42	—	—
20	-CH=CH ₂		3-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	61,43	62,15	6,77	6,91	—	—
21	-CH=CH ₂		4-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	61,83	62,25	6,16	6,36	—	—
22	-CH ₂ CH ₃		4-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	61,43	62,51	6,77	7,09	—	—
23C*	-CH=CH ₂		2,4-Cl ₂ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	55,66	56,14	5,25	5,43	—	—
24	-CH ₂ CH ₃		2,4-Cl ₂ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	55,34	56,09	5,81	6,10	—	—
25C	-CH=CH ₂		3,4-Cl ₂ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	55,66	56,57	5,25	6,22	—	5
26	-CH ₂ CH ₃		3,4-Cl ₂ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	55,34	55,46	5,81	6,60	—	—
27	-CH=CH ₂		3-CH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	70,32	69,62	7,64	8,72	—	—
28	-CH ₂ CH ₃		3-CH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	69,84	69,04	8,27	8,38	—	—
29	-CH=CH ₂		4-CH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	70,32	72,37	7,64	8,06	—	—
30	-CH ₂ CH ₃		4-CH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	69,84	69,62	8,27	8,48	0	0,68
31C*	-CH=CH ₂		3-CF ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	59,30	59,64	5,56	5,80	—	—
32C	-CH ₂ CH ₃		3-CF ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	58,95	60,12	6,11	6,59	0	0,64
33	-CH=CH ₂		2-OCH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	66,65	67,19	7,24	7,63	—	—
34	-CH ₂ CH ₃		2-OCH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	66,21	66,25	7,84	8,15	—	—
35	-CH=CH ₂		4-OCH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	66,65	67,53	7,24	7,84	—	—
36	-CH ₂ CH ₃		4-OCH ₃ -Ø	-CH ₃	-CH ₃	66,21	66,74	7,84	8,24	—	—
37	-CH ₃		2-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	60,30	60,36	6,41	6,61	0	0,05
38	-CH ₂ CH ₂ CH ₃		2-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	62,48	61,56	7,09	7,33	0	0,02
39	-CH ₂ CH ₃		1-Naphthyl	-CH ₃	-CH ₃	73,14	74,45	7,37	7,40	—	—
40	-CH ₂ CH ₃		3-Cl-Ø	-CH ₃	-CH ₃	61,43	62,15	6,77	6,91	—	—

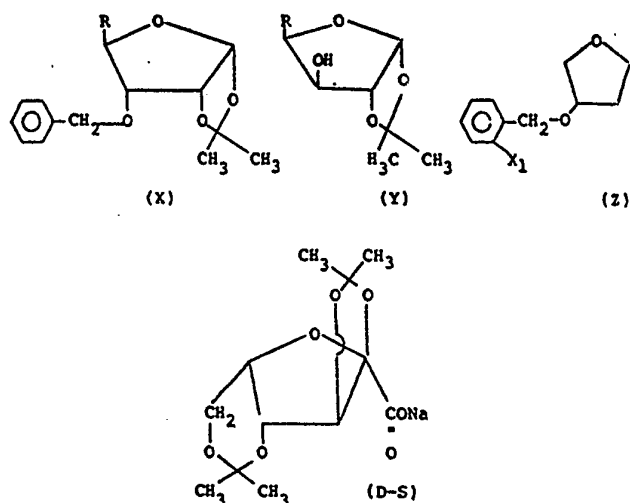
Ø = Phenyl

* Verbindungen mit einer «C-Nummer» sind Vergleichsverbindungen

Eine Anzahl von Tetrahydrofuranverbindungen, einschliesslich der C-3-Epimeren von Verbindungen 2 und 9 gemäss der

vorliegenden Erfindung wurden hergestellt, um Vergleichsversuche durch logische Aktivitätsstufen auszuführen.

Tabelle B
Vergleichsverbindungen



Elementaranalyse

Formel Nr.	R	X ₁	C Ber.	Gef.	H Ber.	Gef.	N Ber.	Gef.
X-1	-CH ₂ CH ₃	—	69,04	70,68	7,97	8,02	0	0,01
X-2	-CH=CH ₂	—	69,54	72,64	7,29	7,70	0	0,23
Y-1	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	—	59,39	59,79	8,97	9,32	0	0,01
Y-2	-(CH ₂) ₃ CH ₃	—	61,09	63,18	9,32	9,52	0	0,19
Z-1	—	H	74,13	74,52	7,92	8,18	0	0
Z-2	—	Cl	62,12	60,86	6,16	5,84	0	0,28
D-S	—	—	—	—	—	—	—	—

Beispiel 14

In diesem Beispiel wurden die Verbindungen der Tabelle A sowie die in der Tabelle B zusammengestellten Vergleichsverbindungen auf ihre Vorauf- und Nachauf-Aktivität gegenüber einer Reihe von Gräsern und breitblättrigen Pflanzen, einschliesslich von Körnerernten und Ernten breitblättriger Pflanzen, untersucht. Die untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen A und B identifiziert.

Herbizider Vorauf-Test

Die herbizide Vorauf-Aktivität wurde auf die folgende Weise bestimmt:

Testlösungen der entsprechenden Verbindungen wurden folgendermassen hergestellt:

355,5 mg der Testverbindung wurden in 15 ml Aceton aufgelöst. Zu dieser Lösung gab man 2 ml Aceton, die 110 mg eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels enthielten. 12 ml dieser Grundlösung wurden dann zu 47,7 ml Wasser gegeben, welches das gleiche nichtionische oberflächenaktive Mittel mit einer Konzentration von 625 mg/l enthielt.

Samen der Testvegetation wurden in einen Topf mit Erde gepflanzt, und man sprühte die Testlösung einheitlich auf die Oberfläche der Erde, mit einer Dosierung von 27,5 Mikrogramm/cm². Der Topf wurde bewässert und in ein Treibhaus gegeben. Der Topf wurde zwischendurch begossen, und man beobachtete während einer Zeitperiode von 3 Wochen das Sichtbarwerden der Sämlinge, den Gesundheitszustand der sicht-

bar gewordenen Sämlinge usw. Am Ende dieser Zeitperiode wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindungen abgeschätzt, basierend auf physiologischen Beobachtungen. Man verwendete eine Skala, die von 0–100 reichte. Null bedeutete keine Phytotoxizität, 100 bedeutete ein vollständiges Abtöten. Die Resultate dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt.

Herbizider Nachauf-Test

Die Testverbindungen wurden auf die gleiche Weise formuliert, wie es weiter oben für den Vorauf-Test beschrieben ist. Diese Formulierung wurde einheitlich auf zwei ähnliche Töpfe gesprüht, die Pflanzen enthielten, welche etwa 5,1–7,6 cm hoch waren (ausser wilder Hafer, Soyabohnen und Paspalum dilatatum, die ca. 7,6–10,2 cm hoch waren) (ungefähr 15–25 Pflanzen pro Topf), wobei man Dosierungen von 27,5 Mikrogramm/cm² verwendete. Nachdem die Pflanzen trocken waren, wurden sie in ein Treibhaus gegeben und anschliessend zwischendurch, so oft es nötig war, begossen. Die Pflanzen wurden periodisch auf ihre phytotoxischen Wirkungen sowie auf ihre physiologischen und morphologischen Reaktionen bei der Behandlung beobachtet. Nach 3 Wochen bewertete man die herbizide Wirksamkeit der Befindung auf Basis dieser Beobachtungen. Man verwendete eine Skala, die von 0–100 reichte. Null bedeutete keine Phytotoxizität und 100 bedeutete ein komplettes Abtöten. Die Resultate dieser Tests sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle I

Herbizide Voraufbau-Aktivität

Verbindung Nr.	breitblättrige Pflanzen				Gräser			
	% Phytotoxizität				% Phytotoxizität			
	Chenopodium album	Senf	Amaranthus retroflexus	Soja- bohnen	Digitaria sanguinalis	Paspalum dilatatum	Wilder Hafer	Reis
1	0	0	15	0	98	100	80	100
2	65	25	68	50	100	100	96	100
3	65	58	45	60	100	100	85	98
4	65	15	60	35	100	100	90	99
5	83	38	34	55	100	100	75	100
6	65	50	45	28	100	100	45	58
7	0	0	0	0	100	100	93	100
8	20	0	0	10	93	100	25	0
9	55	25	60	0	100	100	70	88
10	55	18	0	0	99	99	35	40
11	60	13	40	35	100	100	15	60
12	67	0	25	0	100	99	0	23
13	55	35	15	23	75	80	20	25
14	25	0	15	35	100	100	0	90
15	10	0	30	10	100	100	0	93
16	0	0	0	0	95	100	0	20
17	10	0	10	0	100	100	0	25
18	40	15	45	0	80	80	0	58
19	60	60	60	25	100	100	90	99
20*	—	—	—	—	—	—	—	—
21	0	0	43	35	88	58	0	0
22	65	20	60	0	100	100	63	60
23	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	92	75	0	0
25	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	20	55	0	0
27	0	0	0	0	55	65	0	0
28	60	15	0	0	99	100	35	60
29	0	0	0	0	60	75	0	0
30	50	30	55	35	100	100	30	70
31	0	0	0	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0	0	0	0
33	63	35	65	0	15	100	63	15
34	70	18	65	0	75	30	65	40
35	50	30	60	0	50	0	65	0
36	50	40	53	10	94	43	63	50
37	0	0	40	0	100	100	55	60
38	65	0	0	0	100	100	65	63
39	52	0	0	20	80	80	0	0
40	55	0	30	20	99	100	35	30
X-1	0	0	0	0	0	0	0	0
X-2	0	0	0	0	0	0	0	0
Y-1	0	0	0	0	0	0	0	0
Y-2	0	0	0	0	0	0	0	0
Z-1	10	0	15	10	98	99	60	100
Z-2	10	10	10	0	100	98	60	97
D-S	0	83	55	45	43	40	0	65

* nicht untersucht

Tabelle II
Herbizide Nachauflauf-Aktivität

Verbindung Nr.	breitblättrige Pflanzen				Gräser			
	% Phytotoxizität				% Phytotoxizität			
	Chenopodium album	Senf	Amaranthus retroflexus	Soja- bohnen	Digitaria sanguinalis	Paspalum dilatatum	Wilder Hafer	Reis
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	45	80	60	10
3	70	65	60	68	40	65	0	0
4	50	15	0	55	50	80	60	35
5	55	40	25	60	20	45	0	0
6	60	45	38	60	30	65	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0
10	15	0	0	55	0	0	0	0
11	15	0	0	15	0	0	0	0
12	20	0	0	45	0	0	0	0
13	35	0	0	10	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	18	0	0	0	0
19	0	0	0	0	22	75	50	0
20*	—	—	—	—	—	—	—	—
21	0	0	0	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	20	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	23	0	0	0	0
29	0	0	0	20	0	0	0	0
30	0	0	0	45	0	45	0	0
31	0	0	0	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	25	0	0	0	0
34	0	15	35	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0	0	0
38	60	15	20	63	0	0	0	0
39	40	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	18	0	0	0	0
X-1	0	0	0	0	0	0	0	0
X-2	0	0	0	0	0	0	0	0
Y-1	0	0	0	0	0	0	0	0
Y-2	0	0	0	0	0	0	0	0
Z-1	0	0	0	0	0	0	0	0
Z-2	0	0	0	0	0	0	0	0
D-S	55	70	45	50	55	60	10	55

* nicht untersucht

Wie aus den Tabellen I und II ersehen werden kann, weisen die Mittel gemäss der vorliegenden Erfindung bei den untersuchten Dosierungen eine sehr gute herbizide Voraufbau-Aktivität gegen Gräser auf, und in einigen Fällen zeigen sie auch eine herbizide Voraufbau-Aktivität gegen breitblättrige Pflanzen sowie eine gewisse Nachauflauf-Aktivität. Die Vergleichsverbindungen X-1 und X-2 (die C-3-Epimeren von den Verbindungen

Nrn. 2 und 9) waren inaktiv, ebenso auch wie die Verbindung Y-1 (das 3-Hydroxy-Analogon der Verbindung 7) und die Verbindung Y-2. Die Verbindung D-S zeigte eine schlechte Voraufbau-Aktivität gegenüber Gräsern. Die Vergleichsverbindungen Z-1 und Z-2 wiesen ebenfalls eine Voraufbau-Aktivität gegen Gräser auf.

Beispiel 15

In diesem Beispiel wurde die Voraufbau-Aktivität bei reduzierten Dosierungen für gewisse Verbindungen der Tabelle A und die Vergleichsverbindungen Z-1 und Z-2 bestimmt. Dieser

Test wurde auf die gleiche Weise ausgeführt, wie der in Beispiel 14 beschriebene Test, mit der Ausnahme, dass die Testformulierungen weiter verdünnt wurden, um die in der nachfolgenden Tabelle III angegebenen Dosierungen zu ergeben.

5

Tabelle III
Herbizide Nachaufbau-Aktivität
Test mit niedriger Dosierung

Verbindung Nr.	Dosierung γ/cm^{2*}	breitblättrige Pflanzen				Gräser			
		% Phytotoxizität				% Phytotoxizität			
		Chenopo- dium album	Senf	Amaranthus retroflexus	Soja- bohne	Digitaria sanguinalis	Paspalum dilatatum	Wilder Hafer	Reis
2	11	57	10	20	3	99	100	98	100
2	4,4	33	7	0	0	96	100	93	97
2	1,8	27	0	0	0	67	99	65	98
2	0,7	0	0	0	0	20	87	10	43
9	11	43	0	0	0	77	100	53	33
9	4,4	25	0	0	0	10	75	13	7
9	1,8	13	0	0	0	0	10	0	0
9	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
Z-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Z-1	4,4	0	0	0	0	0	20	47	0
Z-1	1,8	0	0	0	0	0	0	10	0
Z-1	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
3	11	52	27	23	10	100	100	77	98
3	4,4	42	0	0	8	96	99	55	75
3	1,8	20	0	0	3	82	99	20	33
3	0,7	20	0	0	0	57	99	0	10
10	11	43	0	0	7	62	99	0	0
10	4,4	33	0	0	0	7	75	0	0
10	1,8	0	0	0	0	0	60	0	0
10	0,7	0	0	0	0	0	40	0	0
Z-2	11	—	—	—	—	—	—	—	—
Z-2	4,4	0	0	0	0	0	53	0	0
Z-2	1,8	0	0	0	0	0	0	0	0
Z-2	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
4	11	63	0	60	2	100	100	95	100
4	4,4	58	0	43	0	98	100	80	100
4	1,8	45	0	20	0	73	98	30	62
4	0,7	5	0	18	0	33	73	3	8
5	11	57	3	27	0	97	100	42	100
5	4,4	50	0	23	0	87	98	23	77
5	1,8	40	0	13	0	62	87	3	22
5	0,7	35	0	3	0	7	68	0	0
1	11	43	0	50	0	47	82	0	52
1	4,4	33	0	22	0	0	47	0	23
1	1,8	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0
8	11	0	0	0	0	0	0	0	0
8	4,4	0	0	0	0	0	0	0	0
8	1,8	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0

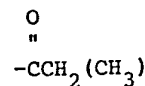
* γ/cm^2 = Mikrogramm pro cm^2

Wie aus den in Tabelle III dargestellten Resultaten ersehen werden kann, weisen die Verbindungen der Tabelle A, welche mit niedrigen Dosierungen untersucht worden sind, im allgemeinen eine ausgezeichnete Voraufbau-Aktivität auf, und sie sind in bezug auf die Aktivität, die von den Vergleichsverbindungen Z-1 und Z-2 gezeigt wurde, sehr überlegen.

Beispiel 16

In diesem Beispiel wurde die Voraufbau-Aktivität mit reduzierten Dosierungen gegenüber einer erweiterten Reihe von Unkräutern von der erfindungsgemässen Verbindung 2 der weiter oben angegebenen Tabelle A bestimmt sowie auch von 3-0-Benzyl-6,7-didesoxy-1,2-0-isopropyliden- α -D-xylo-heptofura-

nos-5-ulose (Verbindung der Formel X-3, worin R die folgende Bedeutung hat



wobei diese Verbindung als Herbizid in der Anmeldung Serie Nr. 387590, eingereicht von B. McCaskey am 11. Juni 1982, beschrieben wurde.

Dieser Test wurde auf die gleiche Weise wie der in Beispiel 14 beschriebene Test durchgeführt, aber mit der Ausnahme, dass die Verdünnung der Testverbindung erhöht wurde und dass man eine grössere Anzahl von Pflanzensorten untersuchte. Die erhaltenen Resultate dieses Tests sind in den nachfolgenden Tabellen IV-VI zusammengestellt.

Tabelle IV
Herbizide Voraufbau-Aktivität
Tests mit niedrigen Dosierungen

Verbindung Nr.	Dosierung γ/cm^2 *	Gräser								
		% Phytotoxizität								
		Digitaria sanguinalis	Paspalum dilatatum	Wilder Hafer	Bromus tectorum	Sorghum halepense	Raigras	Panicum virgatum	Gelber Fuchschwanz	Cyperus esculentus
2	11	99	100	98	—	—	—	—	—	—
2	4,4	96	100	93	100	72	100	99	100	62
2	1,8	67	99	65	95	48	91	93	90	33
2	0,7	20	87	10	47	15	55	37	67	0
X-3	11	100	100	97	—	—	—	—	—	—
X-3	4,4	100	100	88	100	72	100	100	100	95
X-3	1,8	88	99	85	63	7	93	99	97	53
X-3	0,7	70	98	53	38	0	65	43	70	27

* γ/cm^2 = Mikrogramm pro cm^2

Tabelle V
Herbizide Voraufbau-Aktivität
Tests mit niedrigen Dosierungen

Verbindung Nr.	Dosierung γ/cm^2 *	breitblättrige Ernten						
		% Phytotoxizität						
		Sojabohnen	Alfalfa-Gras	Baumwolle	Erdnüsse	Erbsen	Zuckerrüben	Tomaten
2	11	3	—	—	—	—	—	—
2	4,4	0	2	0	0	83	57	53
2	1,8	0	3	0	0	60	32	35
2	0,7	0	0	0	0	28	15	3
X-3	11	43	—	—	—	—	—	—
X-3	4,4	7	23	23	15	72	75	75
X-3	1,8	0	5	2	0	48	35	48
X-3	0,7	0	0	0	0	32	20	37

* γ/cm^2 = Mikrogramm pro cm^2

Tabelle VI
Herbizide Voraufbau-Aktivität
Tests mit niedrigen Dosierungen

Verbindung Nr.	Dosierung γ/cm^2	breitblättrige Unkräuter				Gras-Ernten			
		%Phytotoxizität				% Phytotoxizität			
		Chenopo- dium album	Senf	Amaran- thus retro- flexus	Reis	Mais	Hafer	Sorghum	Weizen Reis
2	11	57	10	20	100	—	—	—	—
2	4,4	33	7	0	97	89	99	100	98
2	1,8	27	0	0	98	67	90	53	97
2	0,7	0	0	0	43	43	73	10	17
X-3	11	62	47	33	100	—	—	—	—
X-3	4,4	50	12	23	90	97	99	100	100
X-3	1,8	37	3	0	63	70	84	70	92
X-3	0,7	27	0	0	13	35	72	33	63

* γ/cm^2 = Mikrogramm pro cm^2

Wie aus den Tabellen IV–VI ersehen werden kann, weisen beide Verbindungen eine ausserordentliche herbizide Voraufbau-Aktivität gegenüber Gräsern bei reduzierten Dosierungen

²⁵ auf. Zusätzlich geht hervor, dass sich die Verbindung 2 mit ausgezeichneter Sicherheit für Sojabohnen-, Alfalfa-, Baumwoll- und Erdnuss-Ernten verwenden lässt