

SYNTHESE VON VERZWEIGTEN ZUCKERN DURCH 1,4-ADDITION AN PYRANOSID-ENONE*

HANS PAULSEN UND WOLFGANG KOEBERNICK

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, D-2000 Hamburg 13,
Martin-Luther-King-Platz 6 (Deutschland)*

(Eingegangen am 28. Juli 1976; angenommen am 16. Oktober 1976)

ABSTRACT

Methyl (or ethyl) 2,3,6-trideoxy- α -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-uloses (6 or 7) may react with lithiocopperorganyles under 1,4-addition and introduction of a C-branching at C-2 of the 4-ulose. Similarly, 2-ethoxycarbonyl-2-lithio-1,3-dithiolane (14) reacts under 1,4-addition with 7 to give in high yield 15, which contains a highly functionalized side-chain at C-2. In a series of steps, the branched 2-C-glycoloyl-4-ulose 20 was obtained. All the 1,4-additions proceeded strictly stereoselectively and provided only the product in which the side-chain introduced at C-2 is in the "trans-" position to the anomeric glycosidic group. The addition is controlled by the anomeric group.

ZUSAMMENFASSUNG

Methyl- (oder Äthyl)-2,3,6-tridesoxy- α -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulosen (6 oder 7) können mit Lithium-Kupfer-Organylen unter 1,4-Addition und Einführung einer C-Kettenverzweigung am C-2 der 4-Ulose reagieren. Ebenfalls unter 1,4-Addition reagiert das 2-Carboäthoxy-2-lithio-1,3-dithiolan (14) mit dem Pyranosid-Enon 7 in hoher Ausbeute zu 15, das eine hochfunktionalisierte Seitenkette am C-2 enthält. Über eine Reihe von Stufen ist die 2-C-glycoloyl-verzweigte 4-Ulose 20 darstellbar. Alle 1,4-Additionen verlaufen streng stereoselektiv und liefern nur das Addukt, in dem die eingeführte Seitenkette am C-2 in „trans“-Stellung zur anomeren Glycosidgruppe steht. Die Addition wird durch die anomere Gruppe gelenkt.

EINLEITUNG

Verzweigte Zucker haben wegen ihres Vorkommens in einer Reihe wichtiger Antibiotika in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen². Die Darstellung von verzweigten Zuckern mit einer Hydroxylgruppe am Verzweigungspunkt erfolgt in der Regel durch Addition eines Nucleophils an die Ketogruppe einer blockierten

*XVI. Mitteilung der Serie „Verzweigte Zucker“. XV. Mitt. Siehe Zit. 1.

Ulose³. Auch verzweigte Zucker mit funktionalisierter Seitenkette sind auf diesem Wege zu erhalten^{4,5}. Die Gewinnung von verzweigten Zuckern, bei denen am Verzweigungspunkt kein zusätzlicher Substituent vorliegt, ist erheblich schwieriger. Bisher wurden hierfür die folgenden Methoden eingesetzt: Epoxidöffnung mit carbanionischen Nucleophilen⁶, Wittig-Reaktion mit Ulosen und Reduktion der erhaltenen verzweigten Olefinzucker⁷ und Photoaddition von Alkoholen an α,β -ungesättigte Ulosen⁸. Wir haben jetzt untersucht, ob es möglich ist, carbanionische Nucleophile in einer 1,4-Addition an Pyranosid-Enone zu addieren. In diesem Fall läge ein allgemein anwendbares Verfahren vor, um verzweigte Zucker des zweiten Typs direkt zu synthetisieren.

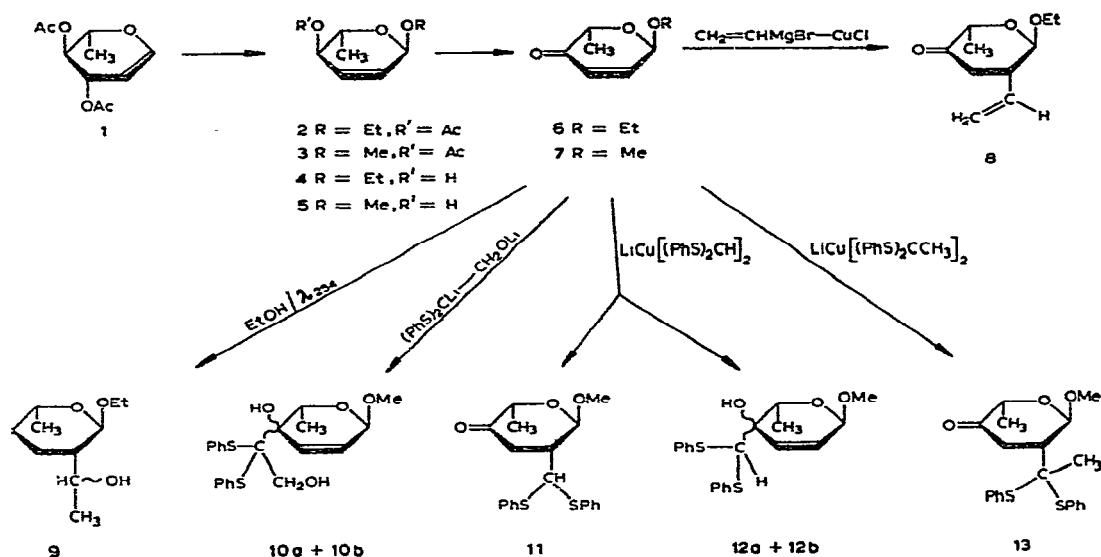
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als geeignetes Ausgangsprodukt für die Untersuchung der Additionsreaktion wurde das Pyranosid-Enon **6** bzw. **7** gewählt. Das Enon ist aus dem 3,4-Di-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2,6-didesoxy-*L*-arabino-hex-1-enitol (3,4-Di-*O*-acetylrrhamnal)⁹ (**1**) zugänglich. Nach der Ferrier-Methode¹⁰ reagiert **1** mit Äthanol bzw. Methanol bei Gegenwart von Bortrifluorid zu den Glycosiden **2** und **3**. Die N.m.r.-Daten für **2** und **3** ($J_{1,2}$ 3, $J_{1,4}$ 1,5, $J_{2,3}$ 10, $J_{4,5}$ 10 Hz) sind sehr ähnlich denen vom Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-tridesoxy- α -*L*-erythro-hex-2-enopyranosid¹¹, was zeigt, daß das isolierte Hauptprodukt ein α -*L*-Glycosid darstellt. Nach der Hydrolyse von **2** und **3** zu **4** bzw. **5** ist die Oxidation mit aktiviertem Mangandioxid¹² zu den beiden Enonen **6** bzw. **7** in besten Ausbeuten möglich.

Enone liefern mit Grignardreagenzien oder Lithiumalkylen in der Regel das 1,2-Additionsprodukt unter Addition des Alkylrestes am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe. In manchen Fällen wurden auch Gemische aus 1,2- und 1,4-Additionsprodukt erhalten. Die Reaktion kann aber, wie von Kharash und Tawney¹³ gefunden wurde, durch Zusatz von Kupfer(I)halogeniden weitgehend in eine 1,4-Addition umgelenkt werden. Es wurde daher **6** mit Vinylmagnesiumbromid bei Gegenwart von Kupfer(I)chlorid umgesetzt. In der Tat ließ sich hierbei das 1,4-Addukt **8** isolieren. Die Ausbeute an **8** ist jedoch wenig befriedigend. Auch dürfte eine Funktionalisierung der Vinylgruppe von **8** recht aufwendig sein. Setzt man **6** mit Vinylmagnesiumbromid bei Gegenwart von $[\text{CuJ}(\text{But}_3\text{P})_3]_4$ um, so wird auch **8** erhalten; die Abtrennung dieses Katalysators bei der Aufarbeitung bereitet jedoch Schwierigkeiten.

Es wurde mit **6** auch die Photoaddition nach Fraser-Reid *et al.*^{8,14} überprüft. In Äthanol bei Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator wird nach Bestrahlung das 1,4-Addukt **9** erhalten. Die Verbindung **9** stellt ein Gemisch von zwei Isomeren mit unterschiedlicher Stereochemie am chiralen Zentrum der Seitenkette dar.

Eine Methode, die die Einführung einer höher funktionalisierten Seitenkette unter 1,4-Addition versprach, war das Verfahren von Mukaiyama *et al.*¹⁵. Danach werden mit Lithium metallierte Diphenylmercaptale mit Kupfer(I)jodid zu Organocupraten umgesetzt, die dann unter 1,4-Addition mit Enonen reagieren sollen. Bei



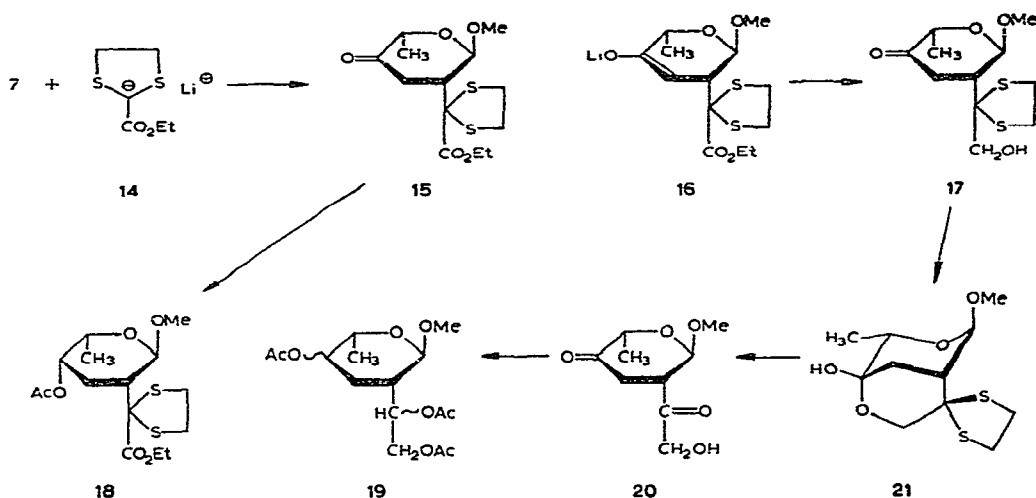
der Reaktion von 7 mit $\text{LiCu}[(\text{PhS})_2\text{CH}]_2$ wird ein Gemisch von drei Addukten im Verhältnis von 2:1:1 erhalten. Das kristallin nach Chromatographie isolierte Hauptprodukt ist ein 1,4-Addukt der Formel 11. Im N.m.r.-Spektrum von 11 fehlen die sonst beobachtbaren Olefinprotonen. Die Bestimmung der Stereochemie am C-2 wird im letzten Teil dieser Arbeit diskutiert. Die beiden anderen Produkte stellten ein Gemisch der beiden isomeren 1,2-Addukte 12a und 12b dar. Der Anteil an 1,4-Addukt läßt sich durch Variation des Anions weiter erhöhen. Mit dem Organocuprat $\text{LiCu}[(\text{PhS})_2\text{CCH}_3]_2$ bildet 7 nur das 1,4-Additionsprodukt 13. Die Reaktion verläuft jetzt also stereoselektiv. Das N.m.r.-Spektrum weist durch das Fehlen der Olefinprotonen eindeutig auf eine Form 13 hin. (Stereochemie s. hinten).

Es wurde weiterhin geprüft, ob sich auch Glycolaldehyd-dithiophenylacetale für die entsprechende Reaktion eignen, denn in diesem Fall wäre es möglich, als funktionalisierte Seitenkette den $-\text{COCH}_2\text{OH}$ -Rest einzuführen. Aus dem Dithiophenylacetal des Glycolaldehyds ließ sich mit zwei Mol Lithium das Dianion¹⁶ $(\text{PhS})_2\text{CLi}-\text{CH}_2\text{OLi}$ darstellen, das mit Kupfer(I)iodid versetzt und mit 7 umgesetzt wurde. Als Produkt wurde aber ein Gemisch der isomeren 1,2-Addukte (10a und 10b) erhalten. Ein 1,4-Additionsprodukt war bei dieser Reaktion nicht gebildet worden. Hier sind offenbar die Grenzen der Organocuprat-Methode erreicht.

Die weitaus besten Ergebnisse und eine wesentliche Erweiterung der 1,4-Additionsreaktionen konnte mit dem Schlessinger'schen Reagenz¹⁷ erzielt werden. Mit diesem Reagenz ist es möglich, Seitenketten einzuführen, bei denen beide C-Atome funktionelle Gruppen tragen. Das als Reagenz verwendete 2-Carboäthoxy-1,3-dithiolan besitzt gegenüber dem 1,3-Dithian und 1,3-Dithiolan den Vorteil, daß durch die benachbarte Carboxylat-Gruppe das Wasserstoffatom der Merkapto-Gruppe weiter acidifiziert wird, so daß eine Protonenabspaltung unter Metallierung noch leichter erfolgen kann. 2-Carboäthoxy-1,3-dithiolan kann bereits mit Lithium-

diisopropylamid metalliert werden zum Carbanion **14**. Das Carbanion **14** ist daher auch relativ stabil und weniger reaktionsfähig, so daß auswählend eine 1,4-Addition erfolgen kann.

Mit dem Anion **14** reagiert das Enon **7** ausschließlich unter 1,4-Addition und bildet in hoher Ausbeute die Verbindung **15**. Das N.m.r.-Spektrum weist eindeutig auf ein 1,4-Addukt hin. Die Stereochemie am Verzweigungspunkt muß später gesondert diskutiert werden.



Als weitere Reaktionsschritte waren geplant, die Estergruppierung der Seitenkette von **15** in eine CH₂OH-Gruppe zu überführen, ohne daß hierbei die Carbonylgruppe am C-4 mit reduziert wird. Das schwierige Problem wurde auf dem folgenden Weg gelöst. Bei der Umsetzung von **7** mit **14** entsteht primär das Lithiumenolat **16**, welches vor der Hydrolyse als solches in der Reaktionslösung vorliegt. Unterwirft man diese Reaktionslösung mit **16** direkt der weiteren Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, so wird die CO₂Et-Gruppe zur CH₂OH-Gruppe reduziert, während die Ketogruppe am C-4 als Lithiumenolat geschützt ist. Bei der Hydrolyse erfolgt Umlagerung des Enols zum Keton und man erhält dann das gewünschte Reduktionsprodukt **17**. Das gut kristallisierende Produkt **17** weist zutreffende analytische Daten und einen für das Molekulargewicht geforderten Molekülpeak (*e/m* 288; 2%) im Massenspektrum auf. Im I.r.-Spektrum fehlt jedoch die Carbonylbande. I.r.- und N.m.r.-Daten sind am besten vereinbar mit einer bicyclischen Halbacetalform **21**. In **21** liegt nun die einzige dargestellte verzweigte Verbindung vor, bei der die Konformation voll fixiert ist. Leider sind aber die N.m.r.-Daten von **21** hinsichtlich der Frage der Konfiguration am Verzweigungspunkt nicht eindeutig. Es wird für *J*_{1,2} eine kleine Kopplungskonstante (<0.5 Hz) gefunden; die Kopplungen von H-2 mit H-3 sind nicht ermittelbar. Durch eine einfache Modellbetrachtung läßt sich zeigen, daß auch eine Verbindung mit der umgekehrten Stereochemie am Ver-

zweigungspunkt als **21** einen weiteren cyclischen Halbacetalring bilden kann. Die Brückenbildung würde dann oberhalb des Pyranoseringes liegen, der dabei aus der 1C_4 -Form in die 4C_1 -Form übergehen müßte. Bei der isomeren Verbindung sind aber genau wie bei **21** nur kleine Kopplungskonstanten zu erwarten, da in beiden Verbindungen keine axial-axial-Kopplung vorkommt.

N.m.r.-spektroskopisch ist in **21** somit die Stellung der Verzweigungskette nicht zu bestimmen. Es wurde daher von **21** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt¹⁸. Diese ergab, daß das fragliche bicyclische Produkt die Struktur **21** besitzt. Damit war eindeutig festgelegt, daß die eingeführte Seitenkette „*trans*“ zur OMe-Gruppe an C-1 angeordnet ist. Offenbar wird die 1,4-Addition durch die vicinale OMe-Gruppe so dirigiert, daß selektiv nur das entsprechende „*trans*“-Produkt gebildet wird. Inzwischen konnte gezeigt werden, daß diese Dirigierung ein allgemein gültiges Reaktionsprinzip ist¹⁹. Nach Festlegung der Stereochemie am Verzweigungspunkt in **21** konnte auch durch Vergleich der N.m.r.-Daten die sterische Anordnung der am C-2 eingeführten Seitenkette bei allen anderen in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen abgeleitet werden.

In **21** läßt sich durch Bortrifluorid-Ätherat-Quecksilber(II)oxyd die Merkaptagruppe des Dithiolanringes spalten. Das erhaltene Diketon **20** liegt überraschenderweise nun nicht mehr in der **21** entsprechenden bicyclischen Form vor, sondern bevorzugt nahezu ausschließlich die offenkettige Form **20**. In Verbindung **20** liegt eine Struktur vor, die Asai²⁰ für das Methyl-Pillarosid dem Saccharidanteil des anticancerogenen Antibiotika Pillaromycin A angegeben hat. Die Daten von **20** stimmen aber nicht mit den von Asai²⁰ angegebenen Daten für das Naturprodukt überein. Die Formel der Pillarose ist in Übereinstimmung mit diesen Befunden inzwischen von Fraser-Reid und Mitarbeitern²¹ korrigiert worden.

Die Reduktion von **20** mit Natriumborhydrid lieferte stets ein Triol, das nach Acetylierung das Triacetat **19** ergab, bei dem die sterische Anordnung der OAc-Gruppen nicht voll geklärt wurde. Das Methyl-Pillarosid soll nach Asai²⁰ mit Natriumborhydrid nur einstufig zu einem cyclischen Ketal reduziert werden. Verbindung **20** zeigt somit auch eine andere Reaktionsweise.

Eine Gegenüberstellung der N.m.r.-Daten aller dargestellten verzweigten Zucker ist von Interesse, um sowohl Konformation wie Konfiguration der Verbindungen zu vergleichen. In Tab. I sind die ermittelten Kopplungskonstanten angegeben. Es wurde gleichfalls die unverzweigte Grundverbindung **22** mit aufgenommen, die durch partielle Hydrierung von **7** zugänglich ist. Es ist erkennbar,

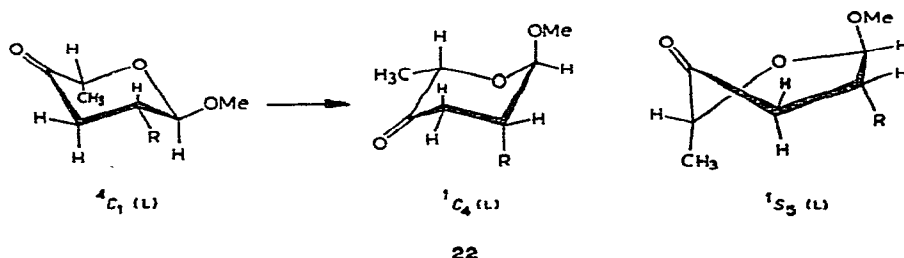




TABELLE I

KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) AUS DEN N.M.R.-SPEKTREN DER VERZWEIGTEN ZUCKER

Verbindung	Rest R	Lsgm.	$J_{1,2}$	$J_{2,3a}$	$J_{2,3e}$	$J_{3,3}$	$J_{5,6}$	Konform.
22 ^a	-H	C ₆ D ₆	4,5	8,0	5,9			
8	-CH=CH ₂	CCl ₄	4,2					
11	-CH(SPh) ₂	CCl ₄	4,2	10,4	4,7			¹ S ₅ (L)
13	-CCH ₃ (SPh) ₂	CDCl ₃	4,2	12,7	5,0			¹ S ₅ (L)
15		CDCl ₃	3,6	8,8	5,6			¹ S ₅ (L)
20	-COCH ₂ OH	CDCl ₃	5,1	10,5	5,0			¹ S ₅ (L)
18 ^b		CDCl ₃	6,7	12,8	4,2	12,9	6,6	⁴ C ₁ (L) ⇌ ¹ C ₄ (L)

^aZit. 22. ^bJ_{3e,4} 6,9, J_{3a,4} 9,2, J_{4,5} 4,7 Hz.

daß die Kopplung $J_{1,2}$ für alle Substanzen mittlere Werte um 4 Hz zeigt. Die Kopplung $J_{2,3a}$ ist für alle Verbindungen groß von 8 bis über 10 Hz. Hieraus sollte man auf eine Bevorzugung der ⁴C₁-Form schließen, denn diese hätte eine *axial-axial*-Beziehung zwischen H-2 und H-3a. Man müßte aber dann auch einen stärkeren Anstieg der $J_{1,2}$ -Kopplung erwarten, da in der ⁴C₁-Form auch H-1 und H-2 diaxial stehen. Dieser unsymmetrische Anstieg der Werte würde auch schwierig mit Mittelwertkopplungskonstanten eines Gleichgewichtes von ⁴C₁ ⇌ ¹C₄ erklärbar sein. Vermutlich liegt somit bevorzugt eine verformte Skew-Konformation ¹S₅ vor. Die Ketogruppe im Ring würde diese Verformung erleichtern. In der ¹S₅-Form steht die OMe-1-Gruppe günstig quasiaxial und weicht dem anomeren Effekt aus. Die großen Reste R und die Methyl-Gruppe wären ebenfalls in einer sterisch günstigen Position. Die Kopplungskonstanten sind mit dieser ¹S₅-Form gut vereinbar.

Bei der Reduktion von **15** mit Natriumborhydrid und Nachacetylierung erhält man **18**, das die *lyxo*-Konfiguration besitzt. In **18** ändern sich die Kopplungskonstanten (s. Tab. I) in dem Sinne, daß sie jetzt besser mit einem Gleichgewicht ⁴C₁ ⇌ ¹C₄ interpretierbar sind. Allerdings ist die ⁴C₁-Form erheblich bevorzugt. In dieser Form steht der große Rest der Seitenkette äquatorial. Dieser Rest ist also im wesentlichen konformationsbestimmend. Bei der Reduzierung von **15** mit Lithiumaluminiumhydrid wird auch die Estergruppe der Seitenkette reduziert. Man erhält dann ein Diol ebenfalls der *lyxo*-Konfiguration, dessen Diacetat in seiner Struktur **18** entspricht und das sich konformativ ähnlich wie **18** verhält.

Wichtig ist der Vergleich der Daten (s. Tab. I) von $J_{1,2}$, $J_{2,3a}$ und $J_{2,3e}$ der verzweigten Zucker **8**, **11**, **13**, **15** und **20**. Die Daten zeigen eine weitgehende Parallelität, die dafür spricht, daß bei allen Verbindungen die Konfiguration am Verzweigungspunkt C-2 gleich ist. Da für **15** und **20** die Stellung der Seitenkette durch die

Röntgenstrukturanalyse abgesichert ist, folgt die entsprechende Struktur auch für die anderen Verbindungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. I.r.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 137 Spektrophotometer bestimmt, Drehwerte mit einem Perkin-Elmer Polarimeter 141 (10 cm Küvette), N.m.r.-Spektren mit Varian T-60 und HA-100, Bruker WH-270 und Perkin-Elmer R 32 Apparaten. Die Zuordnung der Protonen erfolgte durch Spinentkopplung nach der „frequency sweep-Methode“ oder mit Hilfe der Indor-Technik. Me_4Si wurde als innerer Standard benutzt. Sämtliche Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel GF₂₅₄ oder Kieselgel MN verfolgt. Die Anfärbung der Chromatogramme erfolgte mit Naphtoresorcinol. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel nach Herrmann (0,15–0,30 mm) benutzt und für die Trennung auf präparativen Platten (20 × 20 cm) Kieselgel PF₂₅₄ (Merck, Darmstadt).

Äthyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy- α -L-erythro-hex-2-enopyranosid (2). — 3,4-Di-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2,6-didesoxy-L-arabino-hex-1-enitol (3,4-Di-*O*-acetyl-rhamnal)⁹ (1, 10 g, 0,047 mol) wird in einem Gemisch aus abs. Benzol (50 ml) und abs. Äthanol (4 ml) gelöst. Dazu tropft man unter Rühren und Eiskühlung BF_3 -Ätherat (2 ml). Man rührt weitere 15 min und gießt dann den Ansatz auf Eiswasser (200 ml), extrahiert zweimal mit CHCl_3 (200 ml), wäscht die CHCl_3 -Phase nacheinander mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und mit H_2O , trocknet (MgSO_4) und engt am Rotationsverdampfer ein. Der zurückbleibende Sirup wird destilliert (K.p._{0,04} 52°). Das so vorgereinigte Produkt wird auf Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Essigester–Hexan, 2:7, v/v). Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup (5,2 g, 55%), $[\alpha]_D^{20} -154^\circ$ (*c* 1,4, Methanol); N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 4,82 (d, $J_{1,2}$ 3 Hz, H-1), 3,80 (q, $J_{5,6}$ 6 Hz, H-5), 1,98 (s, OAc), 1,12 (d, H-6).

Anal. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$: C, 59,98; H, 8,05. Gef.: C, 59,97; H, 8,17.

Äthyl-2,3,6-trideoxy- α -L-erythro-hex-2-enopyranosid (4). — Verbindung 1 (6 g, 0,38 mol) wird in einem Gemisch von Methanol (150 ml), H_2O (120 ml) und Triäthylamin (30 ml) gelöst und bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 4 h war die Reaktion quantitativ. Man engt am Rotationsverdampfer bis zum Sirup ein und zieht zur vollständigen Entfernung der Lösungsmittel zweimal mit etwas Toluol an der Ölpumpe ab. Man erhält einen farblosen Sirup (4,6 g, 76,6%), $[\alpha]_D^{20} -132^\circ$ (*c* 1,3, Methanol); D.c.: Essigester–Hexan, 2:7, v/v.

Anal. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$: C, 60,14; H, 8,92. Gef.: C, 60,76; H, 8,96.

Äthyl-2,3,6-tridesoxy- α -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulose (6). — Verbindung 4 (4 g, 0,025 mol) wird in 2 l über P_2O_5 destilliertem CHCl_3 gelöst, dazu werden 40 g aktiviertes MnO_2 gegeben und der Ansatz wird 5 h kräftig bei Raumtemp. gerührt. Dann wird vom MnO_2 abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer (20° Badtemperatur) eingengt und anschließend destilliert. Man erhält einen farblosen Sirup (2,8 g, 71%), K.p.₁₂ 83°, $[\alpha]_D^{20} +10,5^\circ$ (*c* 1,2, CHCl_3); D.c.: Essigester–Hexan, 2:5,

TABELLE II

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN^a

Verbin- dung	1-H	2-H	3-H _a	3-H _c	4-H	5-H	6-H	7-H	8-H	OCH ₃	Lösungsm.
8	4,60 d		2,18–2,82 m			4,09 q	1,20 d	4,99 m	5,78 m 5,12 m		CCl ₄
11	4,49 d	2,53 m	2,61–2,80 m			4,12 q	1,32 d	5,11 s		3,39 s	CDCl ₃
13	5,26 d	2,28 m	2,95 q	2,78 q		4,10 q	1,34 d		1,22 s	3,41 s	CDCl ₃
15	4,77 d	3,01 m	2,77 q	2,04 q		4,15 q	1,35 d			3,41 s	CDCl ₃
18	4,63 d	2,60 m	1,23 m	2,37 m	4,05 m	4,15 m	1,17 d			3,33 s	CDCl ₃
20	4,90 d	3,13 m	2,72 q	2,43 q		4,15 q	1,28 d		4,30 d	3,42 s	CDCl ₃
21 ^b	5,11 s		2,43–2,73 m			4,23 q	1,54 d		4,11 d 5,16 d	3,38 s	C ₃ D ₃ N

^aδ (p.p.m.). ^bDie Kopplungskonstante $J_{1,2}$ für 21 ist <0,5 Hz.

v/v; N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 6,64 (q, $J_{2,3}$ 10 Hz, H-2), 5,87 (d, H-3), 5,0 (d, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,36 (q, $J_{5,6}$ 6,7 Hz, H-5), 1,21 (d, H-6).

Anal. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$: C, 61,52; H, 7,14. Gef.: C, 61,53; H, 7,21.

Methyl-2,3,6-tridesoxy- α -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulose (7). — Methyl-2,3,6-tridesoxy- α -L-glycero-hex-2-enopyranosid²³ (4 g, 0,028 mol) wird in CHCl_3 (2 l, über P_2O_5 dest.) gelöst. Dazu gibt man aktiviertes MnO_2 (55 g) und rührt 8 h bei Raumtemp., filtriert vom MnO_2 ab und engt bei 25° am Rotationsverdampfer ein. Der zurückbleibende Sirup, der bei -20° kristallisiert, wird zur Reinigung bei 70° Badtemperatur und unter Wasserstrahlvakuum sublimiert (2,5 g, 63%), Schmp. 40–45°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -18° (c 2,3, Methanol); D.c.: Essigester–Hexan, 2:5, v/v; N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 6,69 (q, $J_{2,3}$ 10,4 Hz, H-2), 5,95 (d, H-3), 4,94 (d, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 4,39 (q, $J_{5,6}$ 7 Hz, H-5), 3,43 (s, OMe), 1,31 (d, H-6).

Anal. Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 59,14; H, 7,09. Gef.: C, 58,91; H, 6,91.

Äthyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-vinyl- α -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (8). — A. Verbindung 6 (1 g, 6,4 mmol) und $[\text{CuJ}(\text{But}_3\text{P})_3]_4$ (130 mg) werden in abs. Tetrahydrofuran (THF) (20 ml) gelöst und auf -65° abgekühlt. Dann tropft man unter N_2 -Atmosphäre Vinylmagnesiumbromid (7 mmol in 12 ml abs. THF) unter Rühren langsam dazu und hält den Reaktionsansatz 3 h bei -40°. Dann gießt man den Ansatz auf ges. NH_4Cl -Lösung (100 ml), extrahiert zweimal mit je 150 ml CHCl_3 , wäscht mit H_2O , trocknet die CHCl_3 -Phase (MgSO_4) und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Das gewünschte Produkt, das einen größeren R_F -Wert als das Ausgangsprodukt hat, wird auf Kieselgel nach Herrmann säulenchromatographisch abgetrennt (Laufmittel: Essigester–Hexan 1:4, v/v). Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup (250 mg, 6,21%).

B. Verbindung 6 (500 mg, 3,2 mmol) und CuCl (30 mg) werden in abs. THF (10 ml) gelöst und auf -70° abgekühlt. Dann tropft man unter N_2 -Atmosphäre Vinylmagnesiumbromid (3,5 mmol in 10 ml THF) langsam unter Rühren innerhalb von 1 h dazu und rührt danach weitere 3 h bei -40°. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt wie oben. Nach säulenchromatographischer Trennung erhält man reines 8 (40 mg, 6,8%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -230° (c 0,75, CHCl_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 65,19; H, 8,75. Gef.: C, 64,72; H, 8,68.

Äthyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(1-hydroxyäthyl)- α -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (9). — Verbindung 6 (1 g, 6,4 mmol) und Benzophenon (185 mg, 1,02 mmol) werden in abs. Äthanol (500 ml) gelöst und bei Raumtemp. in einem photochemischen Reaktor aus Quarzglas mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254$ nm) belichtet. Während des Versuches wird ein schwacher N_2 -Strom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach 5 h ist alles Ausgangsmaterial umgesetzt. Das überschüssige Äthanol wird abgezogen und der zurückbleibende Sirup wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Essigester–Hexan, 3:2, v/v). Man erhält ein chromatographisch einheitliches Produkt (720 mg, 55,6%).

Anal. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C, 59,39; H, 8,91. Gef.: C, 58,80; H, 8,83.

Formaldehyd-diphenyldithioacetal. — Ein Gemisch aus Methylal (22 g, 0,29 mol) und Thiophenol (48,5 g; 0,44 mol) wird langsam unter Rühren in eine siedende

Lösung von 45 ml Eisessig, 100 ml CHCl_3 und 27 ml BF_3 -Ätherat getropft. Man kocht weitere 20 min unter Rückfluß, läßt abkühlen, wäscht dreimal mit 10%iger KOH, dann mit H_2O , trocknet (MgSO_4) und destilliert, K.p._{0,02} 143° (69 g, 68%).

Anal. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2$: C, 67,20; H, 5,21; S, 27,60. Gef.: C, 67,39; H, 5,26; S, 27,28.

Acetaldehyd-diphenyldithioacetal. — Acetaldehyd (25 g, 0,57 mmol) und Thiophenol (95 g, 1,04 mol) werden in CHCl_3 (300 ml) gelöst. Dann wird unter Rühren ein gleichmäßiger HCl-Gas-Strom durchgeleitet (40 min) und es bildet sich eine wäßrige Phase. Man wäscht die organische Phase dreimal mit 3M NaOH, dann mit H_2O , trocknet (MgSO_4) und destilliert, K.p._{0,05} 163° (59 g, 42%).

Anal. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$: C, 68,25; H, 5,73; S, 26,03. Gef.: C, 68,39; H, 5,86; S, 25,91.

Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-[1,1-bis(phenylthio)methyl]- α -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (11) und Methyl-2,3,6-tridesoxy-4-C-[1,1-bis(phenylthio)methyl]- α -L-threo-(erythro)-hex-2-enopyranosid (12a, 12b). — Formaldehyd-diphenyldithioacetal (3,25 g, 14 mmol) wird in abs. THF (30 ml) gelöst und bei -78° unter N_2 -Atmosphäre mit Butyllithium (14 mmol in 7,4 ml Hexan) versetzt. Man läßt 1 h bei -35° stehen, kühlt erneut auf -78° ab, gibt CuI (1,33 g, 7 mmol) dazu und rührt 1 h bei -78° . Dann tropft man langsam 7 (2 g, 14 mmol in 10 ml abs. THF) dazu und rührt 3 h bei -78° . Der Ansatz wird dann auf gesättigte NH_4Cl -Lösung (200 ml) gegossen, dreimal mit je 100 ml CHCl_3 extrahiert, mit H_2O (50 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und zum Sirup eingeengt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel: Essigester–Hexan 2:5, v/v). Das 1,4-Additionsprodukt (11), das einen größeren R_F -Wert als das Ausgangsprodukt hat, kann in reiner kristalliner Form gewonnen werden (1,2 g, 22%), Schmp. 63°, $[\alpha]_D^{20} -89^\circ$ (c 1,2, Methanol).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$: C, 64,12; H, 5,93; S, 17,13. Gef.: C, 63,61; H, 5,95; S, 16,93.

Die beiden isomeren 1,2-Additionsprodukte (12a, 12b) (1,4 g Isomerengemisch) werden durch präparative Schichtchromatographie getrennt (Ausb. 26%). Oberes Isomeres, $[\alpha]_D^{20} +5,5^\circ$ (c 1, Methanol); N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 7,48–7,22 (m, SC_6H_5), 5,91 (d, H-3), 5,71 (q, $J_{2,3}$ 10,2 Hz, H-2), 4,72 (d, $J_{1,2}$ 2,3 Hz, H-1), 4,10 (q, $J_{5,6}$ 6,8 Hz, H-5), 3,30 (s, OCH_3). Unteres Isomers, $[\alpha]_D^{20} -27^\circ$ (c 0,9, Methanol); N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 7,36–7,0 (m, SC_6H_5), 6,09 (d, H-3), 5,78 (q, $J_{2,3}$ 10,0 Hz, H-2), 4,71 (d, $J_{1,2}$ 2,7 Hz, H-1), 4,57 (q, $J_{5,6}$ 6,4 Hz, H-5), 3,32 (s, OCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$: C, 64,12; H, 5,93; S, 17,13. Gef.: C, 63,98; H, 6,17; S, 15,78.

Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-[1,1-bis(phenylthio)äthyl]- α -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (13). — Acetaldehyd-diphenyldithioacetal (870 mg, 3,5 mmol) werden in abs. THF (20 ml) gelöst und bei -78° unter N_2 -Atmosphäre mit Butyllithium (3,5 mmol in 1,67 ml Hexan) versetzt. Man läßt 1 h bei -35° stehen, kühlt auf -78° ab, setzt CuI (332 mg, 1,75 mmol) hinzu und rührt 1 h bei -78° . Dann tropft man 7 (500 mg, 3,5 mmol, in 10 ml abs. THF) langsam dazu und läßt 3 h bei -78° stehen. Der

Reaktionsansatz wird danach auf gesättigte NH_4Cl -Lösung (100 ml) gegossen, dreimal mit je 100 ml CHCl_3 extrahiert, mit H_2O (50 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und zum Sirup eingeeengt, der säulenchromatographisch getrennt wird (Eluationsmittel: Äther–Hexan, 2:5, v/v). Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup (620 mg, 45%). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -68^\circ$ (c 1,1, Methanol).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{S}_2$: C, 64,89; H, 6,23; S, 16,51. Gef.: C, 64,78; H, 6,32; S, 16,82.

Glyoxylsäureäthylester-diphenyldithioacetal. — Thiophenol (22 g, 0,2 mol) und Äthylidiäthoxyacetat (19,4 g, 0,11 mol) gelöst in CHCl_3 (20 ml) werden langsam unter Rühren zu einer siedenden Lösung von BF_3 -Ätherat (28,2 g in 60 ml CHCl_3) getropft. Die Lösung wird weitere 30 min am Rückfluß gekocht, abgekühlt und nacheinander mit H_2O , 20%-iger K_2CO_3 -Lösung und wieder mit H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und destilliert, K.p._{0,1} 169° (20,2 g, 66%).

Anal. Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 63,11; H, 5,30; S, 21,07. Gef.: C, 63,06; H, 5,27; S, 20,92.

Glycolaldehyd-diphenyldithioacetal. — Glyoxylsäureäthylester-diphenyldithioacetal (3,04 g, 0,02 mol) gelöst in abs. Äther (20 ml) wurde langsam unter Rühren zu einer Suspension von 0,5 g LiAlH_4 in abs. Äther (30 ml) getropft. Es wird 1 h am Rückfluß gekocht, man läßt den Reaktionsansatz abkühlen, hydrolysiert das überschüssige LiAlH_4 erst mit Essigester, dann, nach Abklingen der Reaktion, mit H_2O , verdünnt mit Äther (200 ml), filtriert vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab, wäscht die Ätherphase mit H_2O , trocknet (MgSO_4) und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Zurück bleibt ein farbloses Öl (2,2 g, 84%).

Anal. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{OS}_2$: C, 64,07; H, 5,38; S, 24,45. Gef.: C, 63,64; H, 5,48; S, 23,50.

Methyl-2,3,6-tridesoxy-4-C-[2-hydroxy-1,1-bis(phenylthio)äthyl]- α -L-threo-(erythro)-hex-2-enopyranosid (10a), (10b). — Glycolaldehyd-diphenyldithioacetal (500 mg, 1,9 mmol) wird in abs. THF (10 ml) gelöst und unter N_2 -Atmosphäre bei -78° mit Butyllithium (3,8 mmol in 2 ml Hexan) versetzt. Man läßt 1 h bei -40° stehen, kühlt auf -78° ab, gibt CuJ (530 mg, 2,8 mmol) hinzu und rührt 2 h bei -78° . Dann tropft man **7** (270 mg, 1,9 mmol) in 5 ml abs. THF dazu und läßt 3 h bei -78° stehen. Der Ansatz wird auf gesättigte NH_4Cl -Lösung (50 ml) gegossen, dreimal mit je 50 ml CHCl_3 extrahiert, mit H_2O (50 ml) gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und zum Sirup eingeeengt. Die beiden neu entstandenen Reaktionsprodukte lassen sich nach wiederholter präparativer schichtchromatographischer Trennung soweit gereinigt und getrennt erhalten, daß aus den N.m.r.-Spektren der beiden Verbindungen auf 1,2-Additionsprodukte geschlossen werden kann (D.c.: Äther–Hexan, 1:1, v/v): Obere Zone, N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 7,56–6,93 (m, SPh), 6,13 (d, H-3), 5,49 (q, $J_{2,3}$ 10 Hz, H-2), 4,73 (d, $J_{1,2}$ 2 Hz, H-1), 4,17 (q, $J_{5,6}$ 6,8 Hz, H-5), 3,28 (s, OCH_3), 1,63 (d, H-6). Untere Zone, N.m.r.-Daten (CCl_4): δ 7,69–7,13 (m, SPh), 6,16 (d, H-3), 5,74 (q, $J_{2,3}$ 10 Hz, H-2), 4,82 (d, $J_{1,2}$ 2,4 Hz, H-1), 4,64 (q, $J_{5,6}$ 6,8 Hz, H-5), 3,36 (s, OMe), 1,36 (d, H-6).

2-Äthoxycarbonyl-1,3-dithiolan. — Äthandithiol (12,4 g, 17 mol) und Äthylidi-

äthoxyacetat (33 g, 0,10 mol) werden langsam unter Rühren zu einer siedenden Lösung von BF_3 -Ätherat (48 g in 80 ml CHCl_3) getropft. Der Reaktionsansatz wird weitere 30 min am Rückfluß erhitzt, abgekühlt und nacheinander mit H_2O , 20 %-iger K_2CO_3 -Lösung und wieder mit H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und destilliert, K.p._{0,2} 76° (18 g, 58 %).

Methyl-2-C-[2-carboxyäthyl-1,1-(äthylendithio)äthyl]-2,3,6-tridesoxy- α -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (15). — Zu Diisopropylamin (0,91 ml, 6,6 mmol) wird unter N_2 -Atmosphäre bei 4° Butyllithium (6 mmol in 3 ml Hexan) gegeben. Man läßt 20 min stehen, verdünnt mit abs. THF (5 ml), kühlt auf -78° ab und gibt 2-Äthoxycarbonyl-1,3-dithiolan (1,07 g, 6 mmol in 4 ml abs. THF) dazu. Nach weiteren 20 min wird 7 (650 mg, 4,6 mmol in 10 ml abs. THF) langsam unter Rühren zugetropft und man läßt die Reaktionstemperatur innerhalb von 3 h auf -10° kommen. Danach gießt man den Reaktionsansatz auf H_2O (100 ml), extrahiert dreimal mit je 100 ml CHCl_3 , wäscht mit H_2O (50 ml), trocknet (MgSO_4) und engt zum Sirup ein. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluationsmittel: Äther-Hexan, 1:2, v/v) erhält man ein chromatographisch einheitliches 1,4-Additionsprodukt (1,1 g, 74 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -132^\circ$ (c 2,3, Methanol).

Anal. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$: C, 48,71; H, 6,29; S, 20,02. Gef.: C, 48,63; H, 6,32; S, 20,02.

Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-[2-hydroxy-1,1-(äthylendithio)äthyl]- α -L-threo-hexopyranosid-2',4-pyrano-4-ulose (21). — Diisopropylamin (2,34 ml, 17 mmol) wird unter N_2 -Atmosphäre bei 4° mit Butyllithium (15,4 mmol in 7,7 ml Hexan) versetzt und 20 min stehengelassen. Dann verdünnt man mit abs. THF (10 ml), kühlt auf -78° ab und tropft 2-Äthoxycarbonyl-1,3-dithiolan (2,7 g, 15,7 mmol in 5 ml abs. THF) dazu. Nach 20 min gibt man 7 (2 g, 14,1 mmol in 10 ml abs. THF) langsam unter Rühren dazu und läßt die Reaktionstemperatur innerhalb von 3 h auf -15° kommen. Danach kühlt man den Reaktionsansatz auf -40° ab und überführt ihn unter N_2 -Gegenstrom in eine auf -40° vorgekühlte Lösung von LiAlH_4 (400 mg in 10 ml abs. THF). Die Kühlung wird entfernt und man rührt 1 h bei Raumtemp. und eine weitere Stunde bei 45° , zerstört den Überschuß an LiAlH_4 mit Essigester und nach Abklingen der Reaktion mit wenig H_2O , verdünnt mit Äther (700 ml), filtriert vom $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab, wäscht mit H_2O (50 ml), trocknet (MgSO_4) und engt ein. Der zurückbleibende Sirup wird aus Äther-Hexan kristallisiert (2,1 g, 53 %), Schmp. 83° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +42,6^\circ$ (c 2,5, Methanol); D.c.: Essigester-Hexan, 2,5 (v/v).

Anal. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$: C, 47,44; H, 6,52; S, 23,04. Gef.: C, 47,61; H, 6,62; S, 22,90.

Methyl-2-C-[2-acetoxy-1,1-(äthylendithio)äthyl]-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy- α -L-lyxo-hexopyranosid. — Verbindung 15 (1,2 g, 3,8 mmol), gelöst in abs. THF (20 ml) wird bei -78° langsam unter Rühren zu einer Lösung von LiAlH_4 (280 mg) in abs. THF (40 ml) getropft. Nach 20 min wird die Kühlung entfernt und man rührt 2 h bei Raumtemp. Das überschüssige LiAlH_4 wird erst mit Essigester, dann mit etwas H_2O zerstört, darauf verdünnt man mit Äther (500 ml), filtriert von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab, wäscht mit H_2O , trocknet (MgSO_4) und engt ein. Der erhaltene Sirup wird zweimal mit je

10 ml abs. Pyridin an der Ölpumpe abgezogen, mit abs. Pyridin (30 ml) aufgenommen, mit Acetanhydrid (10 ml) versetzt und über Nacht stehengelassen. Der Acetylierungsansatz wird auf Eiswasser (300 ml) gegossen, dreimal mit je 100 ml CHCl_3 extrahiert, nacheinander mit ges. NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingeengt. Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup (810 mg, 58 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -30,2^\circ$ (c 4, Methanol); N.m.r.-Daten (C_6D_6): δ 5,0 (m, $J_{3a,4}$ 8,5 Hz, $J_{3e,4}$ 7 Hz, $J_{4,5}$ 4,6 Hz, H-4), 4,66 (d, $J_{1,2}$ 6 Hz, H-1), 3,91 (m, $J_{4,5}$ 4,6 Hz, $J_{5,6}$ 6,5 Hz, H-5), 1,10 (d, H-6), 3,14 (s, OCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$: C, 49,43; H, 6,64; S, 17,59. Gef.: C, 49,65; H, 6,79; S, 17,72.

Methyl-4-O-acetyl-2-C-[2-carboxyäthyl-1,1-(äthylendithio)äthyl]-2,3,6-tridesoxy- α -L-lyxo-hexopyranosid (18). — Verbindung 15 (200 mg, 0,63 mmol) wird in 70%-igem wäßrigen Methanol (10 ml) gelöst. Dazu werden unter Eiskühlung und Rühren NaBH_4 (50 mg), gelöst in 70%-igem wäßrigem Methanol (3 ml), getropft. Man rührt 3 h, gießt den Reaktionsansatz auf H_2O (100 ml), extrahiert viermal mit je 50 ml CHCl_3 , wäscht mit H_2O (30 ml), trocknet (MgSO_4) und engt ein. Der erhaltene Sirup wird dickschichtchromatographisch getrennt (Laufmittel: Äther- CHCl_3 -Hexan, 5:2:2, v/v). Das Hauptprodukt wird in abs. Pyridin (10 ml) aufgenommen, mit Acetanhydrid (3 ml) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird der Acetylierungsansatz auf Eiswasser (100 ml) gegossen, 30 min gerührt, dreimal mit je 50 ml CHCl_3 extrahiert, nacheinander mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und zum Sirup eingeengt. Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup (160 mg, 69 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -33^\circ$ (c 1,5, Methanol).

Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$: C, 49,43; H, 6,64; S, 17,59. Gef.: C, 49,21; H, 6,60; S, 16,83.

Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-glycoloyl- α -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (20). — Verbindung 21 (500 mg, 1,8 mmol) wird in 80%-igem Acetonitril (25 ml) gelöst, unter Eiskühlung mit HgO (1,2 g) und BF_3 -Ätherat (1 ml) versetzt und gerührt. Nach 1 h wird mit festem Na_2CO_3 neutralisiert, abfiltriert und eingeengt. Der Rückstand wird mit säurefreiem CHCl_3 aufgenommen und mit etwas H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und säulenchromatographisch gereinigt (Eluationsmittel: Äther-Hexan, 4:1, v/v). Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup (230 mg, 63 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -221^\circ$ (c 1,1, CHCl_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$: C, 53,46; H, 6,98. Gef.: C, 52,81; H, 6,73.

Reduktion von 20 mit NaBH_4 zu 19. — Verbindung 20 (320 mg, 1,6 mmol) wird in H_2O (10 ml) gelöst und es wird unter Eiskühlung portionsweise NaBH_4 -Lösung dazugegeben, bis keine Ausgangssubstanz mehr im D.c. zu erkennen ist. Dann wird mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, mit ~ 3 ml saurem Ionenaustauscher IR 120 (H^+) versetzt, 15 min gerührt, filtriert und das Filtrat mit basischem Ionenaustauscher neutralisiert. Dann wird abfiltriert und eingeengt. Der Rückstand wird mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert und das Gemisch der Acetate wird säulenchromatographisch getrennt (Eluationsmittel: Äther-Hexan, 1:2, v/v). Man erhält einen Sirup (32 mg, 6 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -112^\circ$ (c 1,5, CHCl_3).

Anal. Ber. für $C_{15}H_{28}O_8$: C, 54,70; H, 7,28. Gef.: C, 54,95; H, 7,24.

Aus dem N.m.r.-Spektrum des reduzierten Produktes konnte entnommen werden, daß ein Isomerengemisch vorlag.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Frau H. Nürnberger danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei den Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN, P. STADLER UND F. TÖDTER, *Chem. Ber.*, 110 (1977) im Druck.
- 2 H. GRISEBACH UND R. SCHMID, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 192–206.
- 3 H. PAULSEN, *Stärke*, 25 (1973) 389–396.
- 4 H. PAULSEN UND H. REDLICH, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2992–3012.
- 5 H. PAULSEN, B. SUMFLETH UND H. REDLICH, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1362–1368.
- 6 A. A. FEAST, W. G. OVEREND UND N. R. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7378–7387; T. D. INCH UND G. J. LEWIS, *Carbohydr. Res.*, 15 (1970) 1–10; M. SHARMA UND R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 757–766; A. M. SEPULCHRE, G. LUKACS, G. VASS UND S. D. GERO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 4000–4007.
- 7 A. ROSENTHAL UND M. SPRINZL, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4477–4481; A. ROSENTHAL UND K. SHUDO, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 4391–4395.
- 8 B. FRASER-REID, N. L. HOLDER UND B. YUNKER, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1286–1287.
- 9 B. ISELIN UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 27 (1944) 1146–1149.
- 10 R. J. FERRIER UND N. PRASAD, *J. Chem. Soc., C*, (1969) 570–575.
- 11 K. BOCK, J. K. CHRISTIANSEN UND C. PEDERSEN, *Carbohydr. Res.*, 20 (1971) 73–81.
- 12 H. B. HENBEST, E. R. H. JONES UND T. C. OWEN, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4909–4912.
- 13 M. S. KHARASH UND D. O. TAWNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2308–2315.
- 14 B. FRASER-REID, D. R. HICKS UND D. L. WALKER, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 297–300; D. L. WALKER, B. FRASER-REID UND J. K. SAUNDERS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 319–320.
- 15 T. MUKAIYAMA, K. NARASAKA UND M. FURUSATO, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8641–8642.
- 16 H. PAULSEN, K. RODEN, V. SINNWELL UND W. KOEBERNICK, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 477.
- 17 J. L. HERRMANN, J. E. RICHMAN UND R. H. SCHLESSINGER, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2599–2602, 2603–2606, 3267–3270, 3271–3274, 3275–3278.
- 18 K. H. KLASKA, O. JARCHOW, W. KOEBERNICK UND H. PAULSEN, *Carbohydr. Res.*, 56 (1977) 67–73.
- 19 H. PAULSEN UND W. KOEBERNICK, *Chem. Ber.*, 110 (1977) im Druck.
- 20 M. ASAI, *Chem. Pharm. Bull.*, 18 (1970) 1699–1705, 1706–1712, 1713–1719, 1720–1723, 1724–1730.
- 21 J. O. PEZZANITE, J. CLARDY, P.-Y. LAU, G. WOOD, D. L. WALKER UND B. FRASER-REID, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1975) 6250–6251; D. L. WALKER UND B. FRASER-REID, *ibid.*, 67 (1975) 6251–6253.
- 22 H. PAULSEN, K. RODEN, V. SINNWELL UND W. KOEBERNICK, *Chem. Ber.*, 110 (1977) im Druck.
- 23 J. S. BRIMACOMBE, L. W. DONER UND A. J. ROLLINS, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1972) 2977–2979.