

MINORU NAKAJIMA, NORIO KURIHARA und TAKEHIKO OGINO

Zur Chemie des Benzolglykols, X¹⁾

Synthese der Monomethyläther und Monoäthyläther der Inosite

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Kyoto

(Eingegangen am 28. August 1962)

Ausgehend von 5 stereoisomeren Konduriten (A, B, C, E und F), werden über deren Epoxyde mit Natriumborhydrid und Alkoholen 5 stereoisomere Monomethyl- und 5 stereoisomere Monoäthyläther der Inosite gewonnen.

Für Mono-*O*-methyl-inosite sind theoretisch 20 Diastereomere möglich. 7 davon sind aus Naturstoffen isoliert und ihre Synthese ist nach verschiedenen Methoden versucht worden²⁾.

S. J. ANGYAL und P. T. GILHAM³⁾ erhielten 5-*O*-Methyl-*rac*-inosit ((\pm)-Pinit) (I) aus dem Epoxyd des natürlichen Kondurits mit Natriummethylat. Sie synthetisierten in gleicher Weise (+)-1-*O*-Methyl-*allo*- und 5-*O*-Methyl-*myo*-inosit (Sequooyit) (III) aus (+)-1,2-Anhydro-*neo*-inosit (durch Epoxydumlagerung). L. ANDERSON und A. M. LANDEL⁴⁾ erhielten (\pm)-1-*O*-Methyl-*myo*-inosit ((\pm)-Bornesit) durch Methylierung des 1,3,4,5,6-Penta-*O*-acetyl-*myo*-inosit mit Methyljodid und Silberoxyd (von Acetylumlagerung begleitet). Methylierung des *myo*-Inosits mit Dimethylsulfat/Alkali⁵⁾ ergab ein Gemisch, aus dem (\pm)-1-*O*-Methyl-, 2-*O*-Methyl- und 5-*O*-Methyl-*myo*-inosit isoliert wurden. Außerdem wurden Methylinosite gewonnen durch Reduktion der Methylinososen⁶⁾, bereitet aus den natürlichen Methylinositen, oder aus Tosylmethylinositen⁷⁾, dargestellt über Anhydromethylinosit.

Ausgehend von den Konduriten, erhielten wir über die Epoxyde durch deren Erhitzen mit Natriumborhydrid in Methanol Methyläther der Inosite.

So gewannen wir aus jedem Epoxyd leicht einen (oder zwei) Monomethylinosite, insgesamt 5 Isomere. Zwei davon wurden mit authentischen Präparaten identifiziert, die Struktur der übrigen durch Ätherspaltung mit Jodwasserstoffsäure zum Inosit bestimmt, eine Reaktion, bei der die Konfiguration erhalten bleibt^{4,7)}.

Zunächst hatten wir die Epoxyde mit Natriummethylat umzusetzen versucht, wobei sich die Produkte (mit Ausnahme der aus Kondurit-A-epoxyd entstandenen) nur sehr mühevoll isolieren ließen und die Ausbeute gering war. Als synthetische Methode zur Darstellung der unten beschriebenen Methylinosite scheint die Reaktion mit Natriumborhydrid in Methanol bevorzugt zu sein.

1) IX. Mitteil.: M. NAKAJIMA, A. HASEGAWA und N. KURIHARA, Chem. Ber. **95**, 2708 [1962].

2) S. J. ANGYAL und L. ANDERSON, Advances Carbohydrate Chem. **14**, 135 [1959].

3) J. chem. Soc. [London] **1957**, 3691.

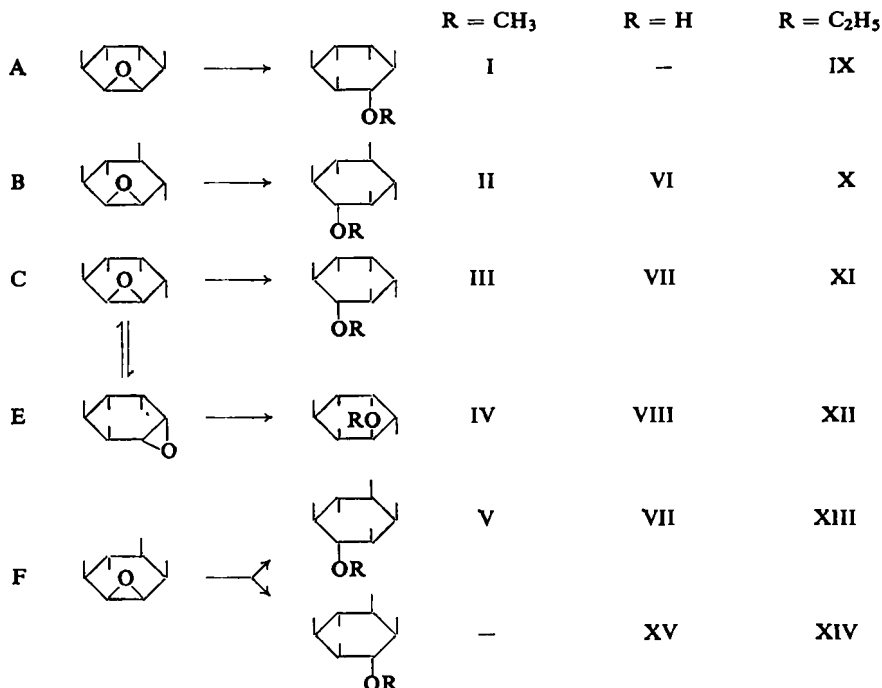
4) J. Amer. chem. Soc. **76**, 6130 [1954].

5) E. G. GRIFFIN und J. M. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **37**, 1552 [1915]; S. J. ANGYAL, P. T. GILHAM und C. G. MACDONALD, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1417.

6) G. G. POST und L. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **84**, 471, 478 [1962]; L. ANDERSON, E. S. DELUCA, A. BIEDER und G. G. POST, ebenda **79**, 1171 [1957].

7) S. J. ANGYAL und N. K. MATHESON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4343 [1955].

Die Umsetzung verlief wie folgt. Man setzte der Lösung eines Epoxyds in Methanol pulverisiertes Natriumborhydrid zu und erhitze die Lösung nach beendetem Schäumen. Anscheinend ist das Schäumen durch Wasserstoffentwicklung aus Natriumborhydrid und Methanol verursacht⁸⁾. Das dabei entstandene Natriumbortetramethoxyd dürfte wahrscheinlich mit dem Epoxyd reagieren. Nach der Umsetzung isolierten wir das Produkt als Pentaacetat. Die Reinigung gelang ziemlich leicht, weil färbende Verunreinigungen, die das Produkt der Reaktion mit Natriummethylat oft begleiteten, nur in geringem Maß vorhanden sind.



(Bei den Racematen ist nur je eine Konfiguration wiedergegeben.)

Aus Kondurit-A-epoxyd wurde 5-*O*-Methyl-*rac*-inosit ((±)-Pinit) (I) als Pentaacetat (Schmp. 120°) gewonnen und durch Mischprobe sowie IR-Spektren mit einem authentischen Präparat identifiziert, erhalten nach der ANGYALSchen Methode³⁾.

Kondurit-B-epoxyd reagierte leichter als alle übrigen Epoxyde, denn schon bei Raumtemperatur trat Reaktion ein. Beim Erhitzen wurde *O*-Methyl-*scyllo*-inosit (II) in 71-proz. Ausbeute gewonnen. Entmethylierung gab *scyllo*-Inositol (VI), wodurch die Struktur bestimmt wird. Darüber hinaus ist *O*-Methyl-*scyllo*-inosit eine bekannte Substanz⁹⁾, mit der das Produkt nach Schmelzpunkt und Schmelzpunkt des Pentaacetats übereinstimmte. In diesem Fall war das zu erwartende andere Isomere, 2-*O*-Methyl-*rac*-inosit, nicht isolierbar.

⁸⁾ H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, H. R. HOEKSTRA und L. R. RAPP, J. Amer. chem. Soc. 75, 199 [1953].

⁹⁾ L. ANDERSON, R. TAKEDA, S. J. ANGYAL und D. J. MCHUGH, Arch. Biochem. Biophysics 78, 518 [1958].

Die Öffnung von Kondurit-C-epoxyd (1.2-Anhydro-*neo*-inosit) erfordert drastischere Reaktionsbedingungen als die von Kondurit-B-epoxyd. Nach mehrstdg. Erhitzen entstand 5-*O*-Methyl-*myo*-inosit (III) (Sequoyit), während das zu erwartende andere Isomere (*allo*-Form) nicht isoliert werden konnte.

Aus Kondurit-E-epoxyd wurde ein unbekanntes Isomeres mit Schmp. 204–205° (Pentaacetat-Schmp. 188°) isoliert, das 1-*O*-Methyl-*neo*-inosit (IV) sein muß, da es bei der Entmethylierung und nachfolgenden Acetylierung Hexaacetyl-*neo*-inosit (entspr. VIII) gab. Bei einem einzigen Ansatz entstand aus diesem Epoxyd (\pm)-Pinit (I).

Kondurit-F-epoxyd ist weniger reaktiv als alle anderen erwähnten Epoxyde; es reagierte bei 20stdg. Erhitzen unter Atmosphärendruck nicht. Im Bombenrohr bei höherer Temperatur gab das Epoxyd in geringer Ausbeute 4-*O*-Methyl-*myo*-inosit ((\pm)-Ononit) (V) als Pentaacetat. Es schmolz bei 134–135°, höher als beschrieben (132°)³⁾. Die Entmethylierung lieferte in guter Ausbeute *myo*-Inosit (VII), woraus die Struktur eindeutig folgt.

In den oben geschilderten Reaktionen traten die neue Hydroxylgruppe und die Methoxylgruppe bevorzugt in die äquatoriale Lage ein; d. h., die Reaktionen folgten (wenigstens scheinbar) nicht der Regel von FÜRST-PLATTNER, im Gegensatz zu den bisher von uns ausgeführten und veröffentlichten^{1, 10, 11, 12)} Umsetzungen (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Prozentuale Ausbeuten an Inositderivaten mit axialen bzw. äquatorialen funktionellen Gruppen, gebildet durch verschiedenartige Öffnung von Kondurit-epoxyden

| Ausb. (%) (Reaktion) | Epoxydspaltung | Kondurit-epoxyd | | |
|--------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----|------|
| | | B | C | F |
| Inosit | axial | 44 | 54 | 99*) |
| (Hydrolyse) ¹⁰⁾ | äquatorial | 3 | 3 | 0 |
| Bromdesoxyinosit ¹¹⁾ | axial | 78 | 48 | 61 |
| (Reaktion mit HBr) | äquatorial | 0 | 7 | 0 |
| Inosamin ¹²⁾ | axial | 67 | 30 | 52 |
| (Ammonolyse) | äquatorial | 7 | 10 | 1 |
| Monomethylinosit | axial | 0 | 0 | 0 |
| (Reaktion mit NaBH ₄ in CH ₃ OH) | äquatorial | 71 | 48 | 16 |

*) Vgl. Beschreibung der Versuche, S. 626.

Bei Epoxydspaltungen tritt das Reagenz normalerweise am leichtesten von der axialen Seite ein. Im vorliegenden Fall wird sich also vermutlich auch das $[B(OCH_3)_4]^-$ Ion axial nähern, dann aber ein OCH_3^- an das Nachbar-C-Atom abgeben, das dieses äquatorial bindet. Der genaue Mechanismus bedarf jedoch noch der Aufklärung.

Statt Methanol kann man in gleichartigen Reaktionen auch Äthanol als Lösungsmittel verwenden, wobei dann unter ziemlich forcierten Reaktionsbedingungen *O*-Äthyl-inosite entstehen.

10) M. NAKAJIMA, I. TOMIDA, N. KURIHARA und S. TAKEI, Chem. Ber. **92**, 173 [1959].

11) M. NAKAJIMA und N. KURIHARA, Chem. Ber. **94**, 515 [1961].

12) M. NAKAJIMA, N. KURIHARA und A. HASEGAWA, Chem. Ber. **95**, 141 [1962].

Aus Kondurit-A-epoxyd gewann man so durch Hydrolyse des destillativ gereinigten, öligen Pentaacetats 5-*O*-Äthyl-*rac*-inosit (Schmp. 161°) (IX), eine neue Substanz, deren Struktur aus dem Reaktionsverlauf und aus dem Entäthylierungsprodukt (*rac*-Inosit) gesichert sein dürfte.

Kondurit-B-epoxyd ergab *O*-Äthyl-*scyllo*-inosit (X) (Schmp. 227—228°, Schmp. des Pentaacetats 220°), das sich mit HJ zu *scyllo*-Inosit (VI) entäthylieren ließ.

Aus Kondurit-C-epoxyd (1.2-Anhydro-*neo*-inosit) entstand erwartungsgemäß 5-*O*-Äthyl-*myo*-inosit (XI), isoliert als Pentaacetat (Roh-Schmp. 167—168°; vgl. das eine Produkt aus Kondurit-E-epoxyd) und identifiziert durch Entäthylierung. Daneben wurde ein Pentaacetyl-*O*-äthyl-inosit (Schmp. 234—236°) erhalten, der bei Entäthylierung und Acetylierung Hexaacetyl-*neo*-inosit (entspr. VIII) lieferte und somit ein Pentaacetyl-*O*-äthyl-*neo*-inosit sein muß. Teilweise Epoxydumlagerung aus 1.2-Anhydro-*neo*-inosit zu 1.2-Anhydro-*allo*-inosit (Kondurit-E-epoxyd)^{3,10} und folgende Epoxydspaltung kann seine Bildung erklären. Danach wäre das Produkt Pentaacetyl-1-*O*-äthyl-*neo*-inosit (entspr. XII).

In gleicher Weise ergab Kondurit-E-epoxyd zwei Produkte; eines davon ist erwartungsgemäß Pentaacetyl-1-*O*-äthyl-*neo*-inosit (entspr. XII) (Schmp. 216—217°, also etwas weniger rein als das Produkt aus Kondurit-C-epoxyd; s. oben). Das andere Produkt ist Pentaacetyl-5-*O*-äthyl-*myo*-inosit (Schmp. 177—177.5°) (entspr. XI), ableitbar von dem durch Epoxydumlagerung gebildeten 1.2-Anhydro-*neo*-inosit (Kondurit-C-epoxyd).

Aus Kondurit-F-epoxyd erhielt man Pentaacetyl-4-*O*-äthyl-*myo*-inosit (Schmp. 132°) (entspr. XIII) und Pentaacetyl-3-*O*-äthyl-*muco*-inosit (Schmp. 95—96°) (entspr. XIV), identifiziert durch Überführung in die entsprechenden Inosite (VII und XV). In diesem Fall entstand XIII, d. h. das Diäquatorialsplittingsprodukt, in überwiegender Menge, aber auch das Diaxialsplittingsprodukt XIV wurde, wenn auch in geringerer Menge, isoliert.

Dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER ASAHI-ZEITUNGS-GESELLSCHAFT danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Herrn Prof. Dr. MITSUI sei für die Ausführung der Elementaranalysen gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmp. sind unkorrigiert.)

Pentaacetyl-5-O-methyl-rac-inosit (entspr. I) aus Kondurit-A-epoxyd

a) Mit Natriumborhydrid in Methanol: 200 mg Kondurit-A-epoxyd (Schmp. 110—112°) wurden in 15 ccm Methanol gelöst und, nach Hinzufügen von 130 mg NaBH₄ und Abklingen des Schäumens, 3.5 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fügte man ein wenig Eisessig hinzu und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand gab bei 1 stdg. Erhitzen mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid auf 100° einen gelben zähen Sirup, der beim Umlösen aus Äthanol 320 mg (63% d. Th.) Pentaacetyl-5-*O*-methyl-*rac*-inosit (entspr. I) in Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 119—120° lieferte.

C₁₇H₂₄O₁₁ (404.4) Ber. C 50.49 H 5.98 Gef. C 50.75 H 6.10

b) Mit Natriummethylat³⁾: Man versetzte rohes Kondurit-A-epoxyd, erhalten aus 140 mg Kondurit-A, mit einer Lösung von 150 mg Natrium in 10 ccm absol. Methanol und erhitzte die Lösung 7 Stdn. unter Rückfluß. Nach 1.5stdg. Durchleiten von Kohlendioxyd wurde der

Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit 1.5 g Pyridin und 1.5 g *Acetanhydrid* 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Bei üblicher Aufarbeitung erhielt man 170 mg zähes Öl, das bei Zusatz von Methanol 100 mg (25.8% d. Th.) *Pentaacetyl-5-O-methyl-rac-inositol* (entspr. I) lieferte. Blättchen (aus Wasser), Schmp. 121–122°.

Gef. C 50.34 H 6.25

Pentaacetyl-O-methyl-scylo-inositol (entspr. II) aus *Kondurit-B-epoxyd*: Aus 1.00 g *Kondurit-B-epoxyd* (Schmp. 157–158°), 45 ccm absol. *Methanol* und 360 mg *Natriumborhydrid* erhielt man, wie oben beschrieben, einen zähen Sirup, der mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert wurde. 1.77 g (71% d. Th.) *Pentaacetyl-O-methyl-scylo-inositol* (entspr. II) schieden sich beim Umlösen aus Äthanol ab. Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 190–191°.

C₁₇H₂₄O₁₁ (404.4) Ber. C 50.49 H 5.98 Gef. C 50.43 H 6.09

O-Methyl-scylo-inositol (II): 1.00 g des *Pentaacetats* wurde mit 40 ccm Äthanol und 30 ccm 2*n* HCl 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Reagenzes blieben farblose Kristalle, die aus Äthanol 480 mg (quantitativ) *O-Methyl-scylo-inositol* (II) vom Zers.-P. 243° lieferten.

C₇H₁₄O₆ (194.2) Ber. C 43.29 H 7.27 OCH₃ 15.98 Gef. C 43.17 H 7.33 OCH₃ 16.00

Entmethylierung von II: 100 mg II wurden mit 2 ccm 57-proz. *Jodwasserstoffsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen und Waschen mit CCl₄ blieb ein Rückstand, der mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert und mit heißem Äthanol gewaschen wurde. Man gewann 180 mg (81% d. Th.) *Hexaacetyl-scylo-inositol* (entspr. VI), der nach dem Sublimieren i. Vak. bei 280–290° farblose Nadeln vom Schmp. 288° bildete und im IR-Spektrum mit einem authent. Präparat (Schmp. 301°) übereinstimmte.

C₁₈H₂₄O₁₂ (432.4) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.82 H 5.75

Pentaacetyl-5-O-methyl-myo-inositol (entspr. III) aus *Kondurit-C-epoxyd* (1,2-Anhydro-neo-inositol): Aus 500 mg *Kondurit-C-epoxyd*, 50 ccm absol. *Methanol* und 500 mg *Natriumborhydrid* erhielt man nach 22stdg. Rückflußkochen einen Rückstand, der mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert wurde. Zum erhaltenen Sirup fügte man ein wenig Wasser hinzu und ließ erkalten. Die dabei ausgeschiedene harzige Substanz bildete aus Äthanol 600 mg (48.2% d. Th.) Tafeln vom Schmp. 191–191.5°. Das IR-Spektrum stimmte mit dem des aus natürlichem Sequoyit gewonnenen *Pentaacetats* (entspr. III) überein.

C₁₇H₂₄O₁₁ (404.4) Ber. C 50.49 H 5.98 Gef. C 50.51 H 6.04

5-O-Methyl-myo-inositol (III): 400 mg des *Pentaacetats* von III wurden mit HCl, wie oben beschrieben, hydrolysiert. Der erhaltene Sirup ergab aus Äthanol 190 mg (quantitativ) *5-O-Methyl-myo-inositol* vom Zers.-P. 234°, nach dem IR-Spektrum identisch mit natürlichem Sequoyit.

C₇H₁₄O₆ (194.2) Ber. C 43.29 H 7.27 Gef. C 43.33 H 7.25

Entmethylierung von III: 100 mg III wurden mit 57-proz. *Jodwasserstoffsäure* entmethyliert und anschließend acetyliert. Beim Waschen des Rückstands mit Äthanol/Wasser schieden sich 190 mg (85.4% d. Th.) *Hexaacetyl-myo-inositol* (entspr. VII) mit Schmp. 209–210° ab, durch IR-Spektrum und Mischprobe identifiziert mit einem authent. Präparat.

Pentaacetyl-1-O-methyl-neo-inositol (entspr. IV) aus *Kondurit-E-epoxyd*: Aus 1.00 g *Kondurit-E-epoxyd*, 180 ccm absol. *Methanol* und 500 mg *Natriumborhydrid* erhielt man nach 12stdg. Rückflußkochen eine Lösung, die man nach erneutem Zusetzen von 500 mg *Natriumborhydrid* weitere 15 Stdn. erhitzte. Nach Behandeln des erhaltenen Rückstands mit Pyridin/*Acetanhydrid*, wie oben beschrieben, schieden sich beim Waschen mit Wasser 2.12 g Kristalle ab. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol erbrachte 1.16 g (46% d. Th.) *Pentaacetyl-1-O-methyl-neo-inositol* (entspr. IV) vom Schmp. 187–188°.

C₁₇H₂₄O₁₁ (404.4) Ber. C 50.49 H 5.98 Gef. C 50.44 H 6.13

Bei einem Ansatz (200 mg Epoxyd, 19stdg. Rückflußkochen) verdampfte zwischendurch das Lösungsmittel zur Trockne und dieser Zustand dauerte eine Weile an. In diesem Fall entstanden außer 30 mg (6% d. Th.) *Pentaacetat von IV* noch 146 mg (29.2% d. Th.) Prismen vom Schmp. 118–119° und 180 mg Tafeln vom Schmp. 140–141°. Die Prismen stimmten im IR-Spektrum mit dem *Pentaacetat von I* aus Kondurit-A-epoxyd überein. Die Tafeln, deren Struktur noch nicht geklärt ist, zeigten folgende analytische Werte: C 52.49 H 6.24 (ber. für $C_{17}H_{24}O_{10}$ C 52.57 H 6.23).

Dieser Reaktionsverlauf wurde jedoch nur einmal beobachtet.

1-O-Methyl-neo-inosit (IV): Aus 1.00 g *Pentaacetat von IV* wurden mit 30 ccm Äthanol und 30 ccm 2n HCl 480 mg (quantitativ) *1-O-Methyl-neo-inosit* vom Schmp. 204–205° (aus Äthanol) erhalten.

$C_7H_{14}O_6$ (194.2) Ber. C 43.29 H 7.27 Gef. C 43.18 H 7.51

Entmethylierung von IV: 200 mg *IV* wurden mit 57-proz. Jodwasserstoffsäure entmethyliert und sodann acetyliert. Nach Waschen mit wenig Wasser schmolzen die Kristalle (210 mg, 45% d. Th.) bei 249–250°. Aus Äthanol schieden sich Stäbchen vom Schmp. 252–253° ab, durch Mischprobe und IR-Spektren identifiziert mit einem authent. Präparat von *VIII-Hexaacetat*.

Pentaacetyl-4-O-methyl-myo-inosit (entspr. V) aus Kondurit-F-epoxyd: Aus 300 mg *Kondurit-F-epoxyd*, 500 ccm absol. Methanol und 300 mg Natriumborhydrid erhielt man nach 2stdg. Erhitzen im Bombenrohr unter Stickstoff (ca. 13 at/140°) einen Rückstand, der vom Lösungsmittel befreit und acetyliert wurde. Die erhaltenen 150 mg Pulver ergaben aus Äthanol 120 mg (16% d. Th.) *Pentaacetyl-4-O-methyl-myo-inosit* (entspr. V) vom Schmp. 134–135°.

$C_{17}H_{24}O_{11}$ (404.4) Ber. C 50.49 H 5.98 Gef. C 50.39 H 5.99

Entmethylierung von V: 60 mg *Pentaacetat von V* wurden mit 1.5 ccm 57-proz. Jodwasserstoffsäure entmethyliert. Acetylieren des Rückstands gab 60 mg (93.5% d. Th.) *Hexaacetyl-myo-inosit* (entspr. VII) vom Schmp. 210–212°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz das Produkt bei 211–212° und stimmte im IR-Spektrum mit einem authent. Präparat überein.

5-O-Äthyl-rac-inosit (IX) aus Kondurit-A-epoxyd: Das aus 515 mg *Kondurit-A* synthetisierte rohe *Kondurit-A-epoxyd* wurde, in 50 ccm Äthanol gelöst, mit 400 mg Natriumborhydrid versetzt. Nach 6stdg. Rückflußkochen, Ansäuern mit Eisessig und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand acetyliert. Das erhaltene Öl ging bei 210°/10 Torr über: 910 mg *Pentaacetyl-5-O-äthyl-rac-inosit* (66.5% d. Th.). Die Hydrolyse mit HCl ergab 390 mg Sirup, der beim Umlösen aus Äthanol 97 mg (21.3% d. Th., bez. auf das *Pentaacetat*) *5-O-Äthyl-rac-inosit* vom Schmp. 160–161° erbrachte. Beim Umkristallisieren aus wäßr. Äthanol blieb der Schmp. unverändert. Auch nach Trocknen bei 100° hielt IX Hydratwasser fest.

$C_8H_{16}O_6 \cdot \frac{1}{4}H_2O$ (212.7) Ber. C 45.12 H 7.82 Gef. C 45.07 H 7.85

Entäthylierung von IX: Aus 27 mg Äthyläther (Schmp. 158°) wurden mit 57-proz. Jodwasserstoffsäure und Pyridin/*Acetanhydrid* 28 mg *Hexaacetyl-rac-inosit* in Kristallen vom Schmp. 103–105° erhalten (Mischprobe).

Pentaacetyl-O-äthyl-scyllo-inosit (entspr. X) aus Kondurit-B-epoxyd: Aus 500 mg *Kondurit-B-epoxyd*, 35 ccm absol. Äthanol und 180 mg Natriumborhydrid erhielt man nach eintägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur, 3stdg. Rückflußkochen und Ansäuern mit Eisessig einen Rückstand, der mit Pyridin/*Acetanhydrid* 1 Stde. erhitzt wurde. Nach Abfiltrieren des Unlöslichen wurde das Filtrat eingedampft. Umkristallisieren der erhaltenen Kristalle aus

Äthanol ergab 480 mg (37% d. Th.) *Pentaacetyl-O-äthyl-scylo-inosit* (entspr. X). Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 220°.

$C_{18}H_{26}O_{11}$ (418.4) Ber. C 51.67 H 6.24 Gef. C 51.48 H 6.54

O-Äthyl-scylo-inosit (X): 200 mg *Pentaacetat* von X wurden mit 8 ccm Äthanol und 6 ccm 2n HCl 1 Stde. auf 100° erhitzt. Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Waschen des Rückstands erbrachte 70 mg (70% d. Th.) *O-Äthyl-scylo-inosit* (X), Zers.-P. 227—228°.

$C_8H_{16}O_6$ (208.2) Ber. C 46.15 H 7.75 Gef. C 46.06 H 7.75

Entäthylierung von X: 40 mg X wurden mit 2 ccm 57-proz. *Jodwasserstoffsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen und Waschen des Rückstands mit CCl_4 verblieb ein Rückstand, der nach Trocknen mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert wurde. Aus Wasser kamen 70 mg (85% d. Th.) *Hexaacetyl-scylo-inosit* (entspr. VI) mit Schmp. 289—290°. Nach Vak.-Sublimation bei 280° schmolz die Verbindung bei 290.5—291° (Nadeln) und wurde mit einem authent. Präparat an Hand der IR-Spektren identifiziert.

Pentaacetyl-5-O-äthyl-myo-inosit (entspr. XI) und *Pentaacetyl-1-O-äthyl-neo-inosit* (entspr. XII) aus *Kondurit-C-epoxyd* (1,2-Anhydro-neo-inosit): Aus 270 mg *Kondurit-C-epoxyd*, 20 ccm absol. Äthanol und 270 mg *Natriumborhydrid* erhielt man nach 4stdg. Rückflußkochen und Verdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, der mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert wurde: 260 mg (37.4% d. Th.) rohe Kristalle (*Pentaacetat* von XI und XII) vom Schmp. 210°. Aus Methanol/Äthanol kamen 80 mg (11.5% d. Th.) *Pentaacetyl-1-O-äthyl-neo-inosit** (entspr. XII) vom Schmp. 234—236° und 40 mg (5.8% d. Th.) *Pentaacetyl-5-O-äthyl-myo-inosit*** (entspr. XI) vom Schmp. 167—168° (roh; vgl. das eine Produkt aus *Kondurit-E-epoxyd*).

$C_{18}H_{26}O_{11}$ (418.4) Ber. C 51.67 H 6.24 Gef. *C 51.55 H 6.02
Gef. **C 51.90 H 6.35

Entäthylierung und *Acetylierung* jedes der vorstehenden Produkte ergab in guter Ausbeute *Hexaacetyl-neo-inosit* (entspr. VIII) bzw. *Hexaacetyl-myo-inosit* (entspr. VII), identifiziert mit authent. Präparaten durch die IR-Spektren.

Pentaacetyl-1-O-äthyl-neo-inosit (entspr. XII) und *Pentaacetyl-5-O-äthyl-myo-inosit* (entspr. XI) aus *Kondurit-E-epoxyd*: 520 mg *Kondurit-E-epoxyd* in 160 ccm absol. Äthanol wurden mit 250 mg *Natriumborhydrid* 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz weiterer 250 mg *Natriumborhydrid* erhitze man 5 Stdn. unter Rückfluß und verdampfte dann das Lösungsmittel. Acetylieren und Umkristallisieren aus 50-proz. wäßr. Äthanol ergab 610 mg (45.5% d. Th.) Kristallgemisch. Aus Methanol waren 90 mg (6.7% d. Th.) *Pentaacetyl-1-O-äthyl-neo-inosit** (entspr. XII) in Nadeln vom Schmp. 216—217° (roh; vgl. das eine Produkt aus *Kondurit-C-epoxyd*) und 90 mg (6.7% d. Th.) *Pentaacetyl-5-O-äthyl-myo-inosit*** (entspr. XI) in Stäbchen vom Schmp. 177—177.5° erhältlich.

$C_{18}H_{26}O_{11}$ (418.4) Ber. C 51.67 H 6.24 Gef. *C 51.47 H 6.29
Gef. **C 51.82 H 6.41

Entäthylierung jedes der vorstehenden Produkte mit 57-proz. *Jodwasserstoffsäure* und *Acetylierung* ergab 51.3% *Hexaacetyl-neo-inosit* (entspr. VIII) mit Schmp. 250° und 51.3% *Hexaacetyl-myo-inosit* (entspr. VII) mit Schmp. 210—211°, jeweils identifiziert mit authent. Präparaten (IR-Spektren).

Pentaacetyl-4-O-äthyl-myo-inosit (entspr. XIII) und *Pentaacetyl-3-O-äthyl-muco-inosit* (entspr. XIV) aus *Kondurit-F-epoxyd*: 400 mg *Kondurit-F-epoxyd* in 50 ccm absol. Äthanol wurden mit 400 mg *Natriumborhydrid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend 2 weitere Stdn. bei 160° im Bombenrohr unter Stickstoff (ca. 12 at). Abdampfen des Lösungsmittels

und Acetylieren des Rückstands führte zu einer harzigen Substanz, die mit wenig Wasser 2 Tage im Eisschrank stehenblieb. Das Gemisch (760 mg vom Schmp. 86–100°) ließ sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol in 125 mg (12.1 % d. Th.) *Pentaacetyl-3-O-äthyl-muco-inosit** (entspr. XIV) mit Schmp. 95–96° und 200 mg (19.4 % d. Th.) *Pentaacetyl-4-O-äthyl-myo-inosit*** (entspr. XIII) mit Schmp. 132° auftrennen.

$C_{18}H_{26}O_{11}$ (418.4) Ber. C 51.67 H 6.24 Gef. *C 51.43 H 6.20
Gef. **C 51.47 H 6.12

Jedes der Produkte wurde mit 57-proz. Jodwasserstoffsäure entäthyliert und ergab nach Acetylieren *Hexaacetyl-muco-inosit* (entspr. XV) (76.5 % d. Th.) bzw. *Hexaacetyl-myo-inosit* (entspr. VII) (39 % d. Th.).

Hexaacetyl-muco-inosit aus Kondurit-F-epoxyd: 165 mg Epoxyd wurden in 20 ccm 0.5*n* H_2SO_4 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten mit *n* NaOH neutralisiert. Nach dem Abdampfen des Wassers i. Vak. lieferte der Rückstand, mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* acetyliert, 420 mg (99 % d. Th.) Kristalle, die weitgehend aus *Hexaacetyl-muco-inosit* bestanden. Aus Äthanol kamen 330 mg reiner *Hexaacetyl-muco-inosit* vom Schmp. 177–178° und 50 mg rohe Kristalle, in denen ein wenig *Hexaacetyl-myo-inosit* enthalten sein dürfte (IR-Spektrum).