

Umsetzungen von 1,2-O-Isopropylidenzuckern mit n-Butyllithium zu acyclischen Olefinen

Günther Rodemeyer und Almuth Klemer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

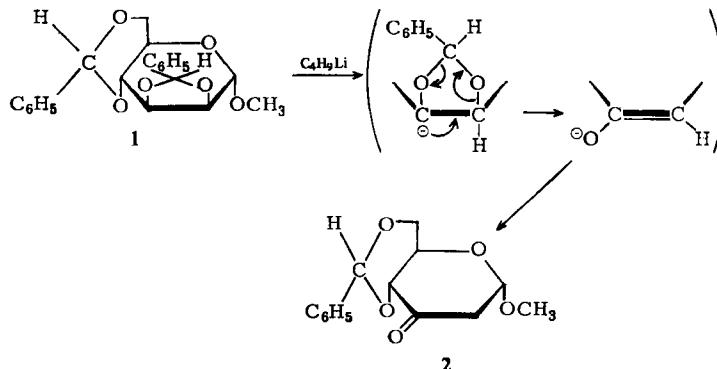
Eingegangen am 4. September 1975

Die Reaktion von 4 verschiedenen 1,2-*O*-Isopropylidenzucker-Derivaten **3–6** mit n-Butyllithium führt zu bisher unbekannten, acyclischen Olefinen **7a–12a**, deren Konstitution an Hand spektroskopischer und chemischer Methoden aufgeklärt wird. Die verschiedenen Reaktionswege werden diskutiert.

Reactions of 1,2-*O*-Isopropylidene Sugars with n-Butyllithium to Acyclic Olefins

The reaction of four different 1,2-*O*-isopropylidene sugar derivatives 3-6 with *n*-butyllithium yields the hitherto unknown acyclic olefins 7a-12a the structures of which are characterized by spectroscopic and chemical methods. The different reaction-pathways are discussed.

Kürzlich^{1,2)} beschrieben wir die Synthese der Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose (2), welche in einem Schritt aus Methyl-2,3 : 4,6-di-*O*-benzyliden- α -D-mannosid (1) und n-Butyllithium auf dem angegebenen Weg entsteht. Wider Erwarten erfolgt dabei der Angriff der Base nicht an dem Benzylidenproton, sondern an dem weit schwächer aciden Ringproton des Kohlenhydratgerüstes. Diese Eliminierungsreaktion setzt einen 5-gliedrigen



* Anmerkung bei der Korrektur (22.3.1976): D. Horton und W. Weckerle, Carbohydr. Res. 44, 227 (1975), berichteten inzwischen u. a. über eine Modifizierung unserer Synthese. Hierzu ist zu bemerken, daß unsere Ausbeute an reinstem, umkristallisiertem **2** insgesamt 69% und nicht, wie jene Autoren angeben, 54% beträgt. Zudem bezieht sich Horts Ausbeute in Höhe von 91% auf das zunächst isolierte Rohprodukt, welches für die weitere Umsetzung eingesetzt wird.

¹⁾ A. Klemer und G. Rodemeyer, Chem. Ber. 107, 2612 (1975).

1,3-Dioxolanring voraus. Demgemäß sollte der Einsatz von Isopropylidenzuckern, die im Gegensatz zu Benzyliden-Derivaten bevorzugt die erforderliche Ringweite besitzen, eine beträchtliche Erweiterung der Anwendungsbreite dieser Reaktion bringen.

Wir berichten im folgenden über das Verhalten von vier verschiedenen 1,2-*O*-Isopropylidenzucker-Derivaten gegenüber *n*-Butyllithium: 1,2-*O*-Isopropyliden-3,5-di-*O*-methyl- α -D-xylofuranose (3), 1,2-*O*-Isopropyliden-3,5,6-tri-*O*-methyl- α -D-glucofuranose (4), 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- β -D-arabinose (5) und 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-methyl- α -D-galactopyranose (6). Die Auswahl der Verbindungen 3–6 bietet auf Grund der unterschiedlichen Art und Anordnung der Substituenten und der verschiedenen Ringgröße der zu Grunde liegenden Monosaccharide einen Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen dieser Reaktion und über die recht komplexen Reaktionsabläufe.

Ergebnisse

Die Umsetzung der furanoiden Derivate 3 und 4 erfolgte in Tetrahydrofuran bei -25°C , die der pyranoiden Verbindungen 5 und 6 in Benzol bei 0 bis 20°C . Die Reaktionszeiten variierten von 6–24 h.

Da noch längere Reaktionszeiten wegen der dann verstärkt auftretenden Neben- und Abbauprodukte zu sehr komplexen und schwierig aufzutrennenden Reaktionsgemischen führten, wurden die Reaktionen spätestens nach dieser Zeit abgebrochen, auch wenn sie noch nicht vollständig abgelaufen waren.

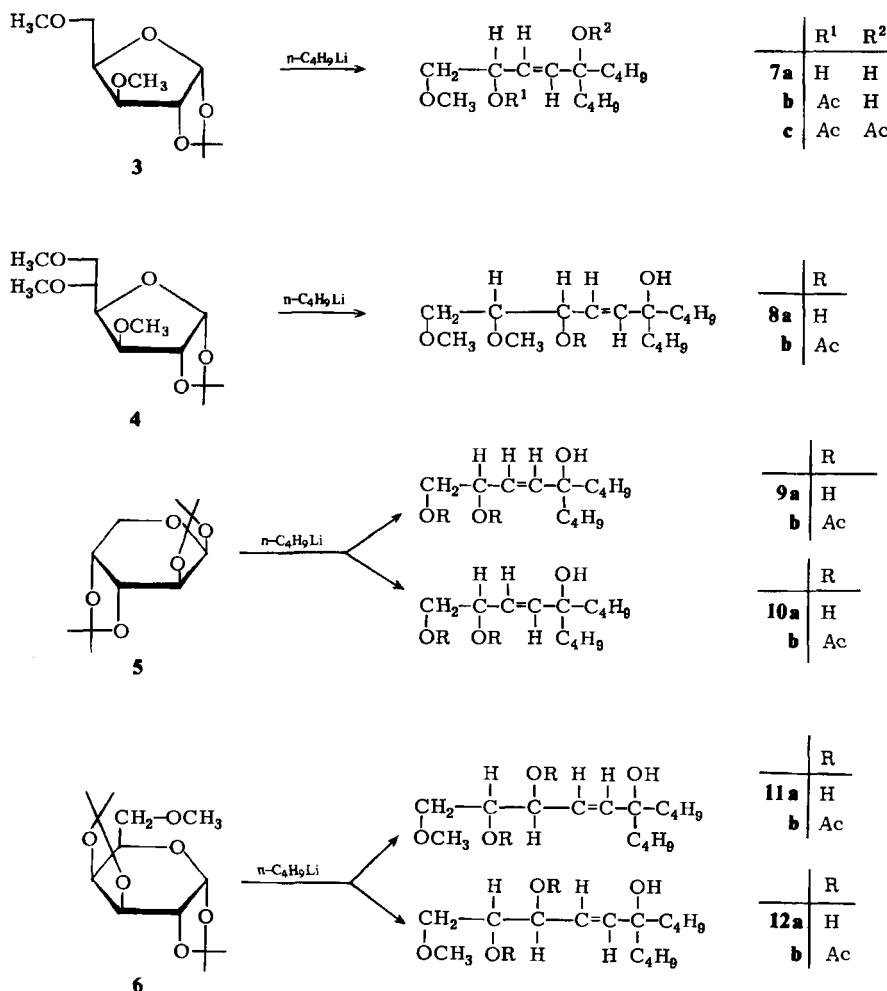
Auf Grund der Reaktion von abgespaltenem Aceton mit überschüssigem *n*-Butyllithium entsteht bei allen Umsetzungen 2-Methyl-2-hexanol, analog zum 1-Phenyl-1-pentanol aus dem Benzyliden-mannosid 1¹⁾.

Folgeprodukte des Kohlenhydrat-Teils der Verbindungen 3–6 sind bisher unbekannte acyclische Olefine, die sich im Chromatogramm durch niedrige R_F -Werte in unpolaren Eluenten und durch intensiv violette Flecke beim Besprühen mit konz. Schwefelsäure zu erkennen geben. Alle ließen sich durch Säulenchromatographie isolieren: 7a aus 3, 8a aus 4, 9a und dessen *trans*-Isomeres 10a aus 5^{*)} sowie 11a und dessen *trans*-Isomeres 12a aus 6.

Die Olefine 7a–12a zeigen optische Aktivität. Sie sind farblos bis schwach gelb, sirupös und zersetzen sich bei längerem Stehenlassen unter Gelbfärbung. Deshalb wurden sie zur Charakterisierung und Konstitutionsaufklärung in die stabileren Acetate 7b bis 12b übergeführt. Unter den angewandten Bedingungen wurde nur bei 7a eine nennenswerte Veresterung auch der tertiären Hydroxylfunktion zum Diacetat 7c beobachtet; bei allen anderen Verbindungen unterblieb die Veresterung dieser Funktion entweder ganz, oder sie konnte durch geeignete Reaktionsbedingungen nahezu vollständig unterbunden werden.

Die Konstitutionsermittlung der Olefine stützt sich hauptsächlich auf die $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten. Daneben wurden auch chemische Methoden wie Hydrierung, Deuterierung und Ozonisierungsanalyse zur Charakterisierung herangezogen.

^{*)} Aus 5 entsteht außerdem ein bisher unbekanntes Nebenprodukt und 1,2-*O*-Isopropyliden-4-deoxy- β -D-*threo*-pent-4-enopyranose. Über die Synthese dieses seltenen Typs ungesättigter Zucker wird gesondert berichtet.



¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Bis auf das in sehr geringer Menge anfallende Acetat **10b** wurden alle Verbindungen eingehend untersucht, wobei eine weitgehende Zuordnung der einzelnen Signale möglich war. Alle Spektren zeichnen sich durch starke Absorption im Bereich von $\tau = 8.2$ bis 9.2 ppm aus, die durch die 2 n-Butylgruppen hervorgerufen wird. Auffällig sind die im allgemeinen recht komplexen Signale der beiden olefinischen Protonen zwischen $\tau = 4$ und 5 ppm. Deutliche Unterschiede ergeben sich zwischen den *cis*- und *trans*-konfigurierten Olefinen, in bezug auf die Kopplungskonstanten ($J_{cis} = 12.0 - 12.3$ Hz, $J_{trans} = 15.0 - 15.8$ Hz), und auch hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der zur Doppelbindung benachbarten Protonen und der Hydroxylfunktionen. Abb. 1 demonstriert diese Unterschiede an Hand der Spektren der *cis/trans*-isomeren Verbindungen **11b** und **12b**.

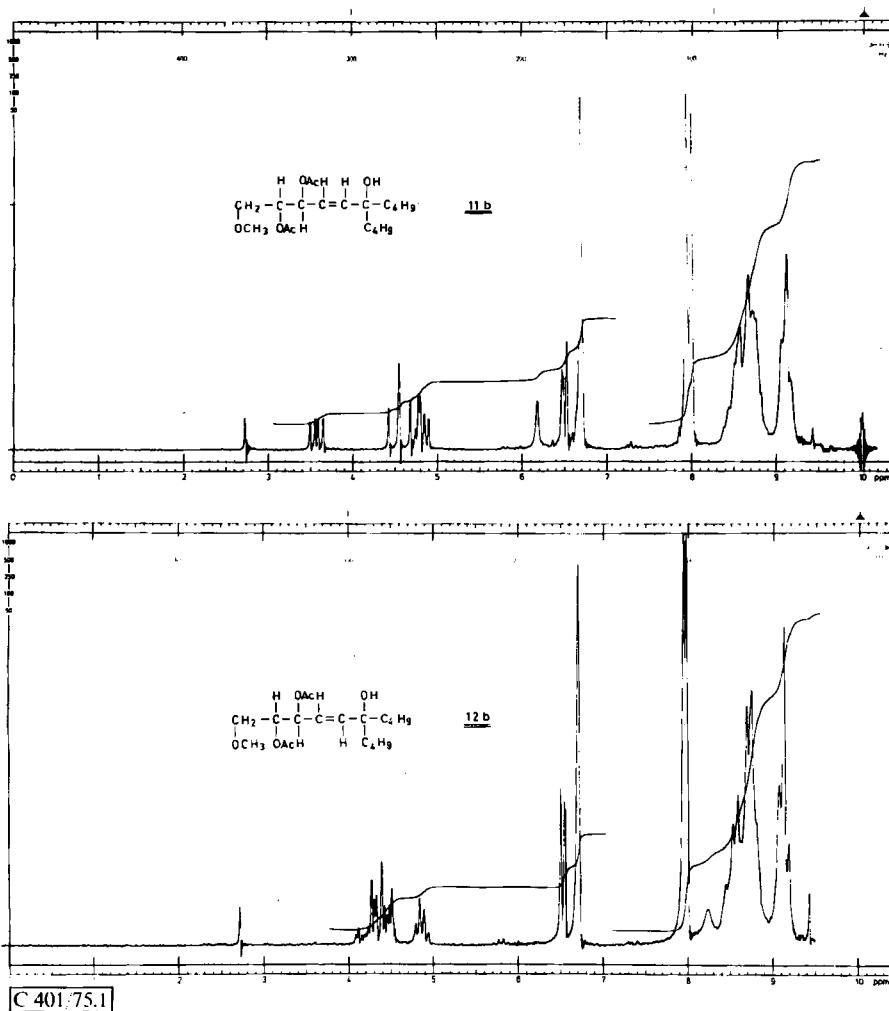


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **11b** und **12b** in CDCl_3

Während im Spektrum des acetylierten *trans*-Olefins **12b** das zur Doppelbindung α -ständige 3-H bei $\tau = 4.5$ ppm und das 6-OH bei $\tau = 8.2$ ppm liegen, findet man die entsprechenden Signale im Spektrum der *cis*-Verbindung **11b** bei $\tau = 3.6$ bzw. 6.2 ppm. Die extreme paramagnetische Verschiebung von 3-H in **11b** läßt sich durch Betrachtungen am Molekülmodell erklären. Sie zeigen, daß das Molekül wegen der *cis*-Konfiguration der Doppelbindung und der sperrigen Reste an den α -ständigen C-Atomen in der Rotation um die C-3/C-4-Achse gehindert wird und daher sehr wahrscheinlich in einer fixierten Konformation vorliegt, in der das 3-H durch die nahestehende tertiäre Hydroxylgruppe stark beeinflußt wird. Die gleiche Verschiebung zu tiefem Feld findet man daher auch bei den Hydroxylgruppen der nicht acetylierten *cis*-Olefine **9a** und **11a** ($\tau = 5-6$ ppm).

im Gegensatz zu $\tau = 7-8$ ppm bei **7a**, **8a**, **10a** und **12a**). Für die fixierte Konformation in **11b** spricht zudem, daß die beiden 1-H bei $\tau = 6.4$ ppm im Unterschied zu denen von **12b** magnetisch nicht äquivalent sind und als komplexes AB-System erscheinen. Gleiche Verhältnisse werden auch im ^1H -NMR-Spektrum von **9b** gefunden.

Ein deutlicher Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Olefinen besteht auch in der Lage der olefinischen Protonen. Während von **9b** und **11b** eine Analyse 1. Ordnung möglich ist, zeigen die olefinischen Protonen in allen *trans*-Olefinen nur sehr geringe Unterschiede in ihren chemischen Verschiebungen. Daraus resultieren komplexe Multipletts vom AB-Typ, die in einigen Fällen noch durch andere Protonensignale teilweise verdeckt werden. Trotzdem ist es in den meisten Spektren möglich – unter Anwendung von Doppelresonanzexperimenten und Simulation der Signale mit Hilfe des LAOCN-3 Programms²⁾ –, die olefinischen Kopplungskonstanten zu bestimmen.

Die Lage der charakteristischen Signale in den anderen, hier nicht näher diskutierten Verbindungen, kann zusammen mit den jeweils gefundenen olefinischen Kopplungskonstanten der Tab. 1 entnommen werden.

Massenspektrometrie

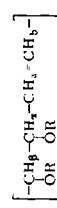
Die strukturelle Verwandtschaft zwischen den verschiedenen Olefinen führt zu analogen Fragmentierungsmustern und erlaubt – obwohl keine spezifisch markierten Verbindungen untersucht wurden – die Aufstellung der folgenden Zerfallswege. Alle Verbindungen lassen sich auf den Grundtyp mit den Resten R^1 , R^2 und R^3 zurückführen. Dabei ist die Art der Reste ohne wesentliche Bedeutung für das allgemeine Fragmentierungsmuster. Die an einigen Stellen dennoch auftretenden Unterschiede, z. B. das Ausbleiben gewisser Zerfallswege oder das Auftreten anderer Bruchstücke, stehen jedoch in einer eindeutigen Beziehung zu der Art der jeweiligen Substituenten.

Keine der untersuchten Verbindungen zeigt einen Molekülpeak, der häufig sehr schwache höchste Peak entspricht in den meisten Spektren der Abspaltung eines OH -Radikals aus der tertiären Hydroxylfunktion. Dieser Peak fehlt ganz bei den Decenderivaten **8b**, **11b** und **12b**.

	R^1	R^2	R^3
$\text{R}^3\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OR}^2}{\underset{\text{OR}^1}{\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}}}-\text{C}_4\text{H}_9$	7a	H	CH ₃
	7b	Ac	CH ₃
	8b	Ac	CH ₃
	9b	Ac	Ac
	11b	Ac	Ac
	12b	Ac	Ac

Für alle Verbindungen ist der Zerfallsweg A besonders typisch. Er beginnt mit der Abspaltung eines Butylrestes aus dem Molekülion und führt zu dem Fragment A1. Dann werden über die Stufen A2a und A2b die Reste R^1OH und R^2OH abgespalten. Im einzelnen handelt es sich dabei je nach Rest um die Eliminierung von Wasser, Methanol

²⁾ A. A. Bothner-By und S. M. Castellano in D. F. Detar, Computer Programs for Chemistry, Bd. I, S. 10ff., Benjamin Inc., New York 1968.

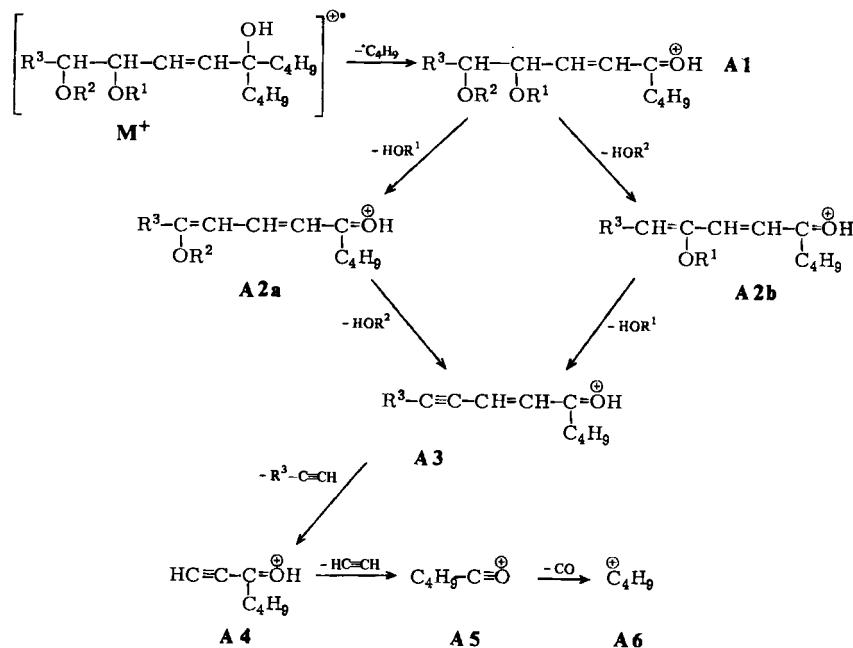
Tab. 1. Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der acyclischen Olefine 7 a – 12 b, τ -Werte, gemessen in CDCl_3

	H_β	H_α	H_α	H_β	<i>tert</i> -OH	J_{def} (Hz)
7 a	6.7	5.6	4.3	4.3	8.0	15.0
7 b	6.5	4.5	4.3	4.3	8.1	15.0
8 a	6.4 – 6.7	5.6	4.3	4.3	8.1	15.0
8 b	ca. 6.5	4.4	4.2	4.2	verdeckt	–
9 a	6.4	ca. 5.5	4.5	4.5	ca. 5.5	–
9 b	5.8	3.6	4.8	4.5	6.4	12.0
10 a	6.2	5.8	4.4	4.4	ca. 7.6	15.5
11 a	ca. 5.5	ca. 5.5	4.5	4.5	ca. 5.5	–
11 b	4.8	3.6	4.8	4.5	6.2	12.3
12 a	6.6	5.9	4.3	4.3	ca. 6.6	15.4
12 b	4.9	4.5	4.4	4.3	8.2	15.8

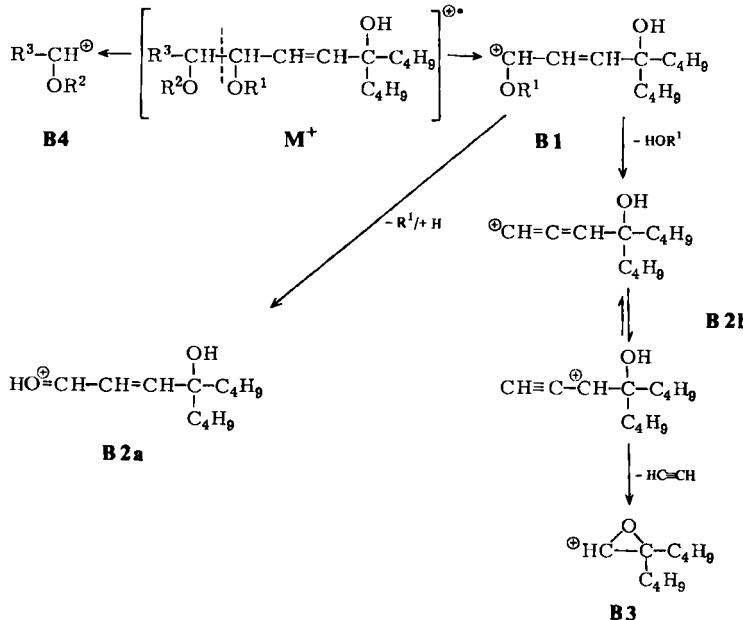
Tab. 2. Die wichtigsten Massenzahlen der acyclischen Olefine 7 a – 12 b

Verbindung (Mol.-Masse)	M – OH	A1	A2a	A2b	A3	Fragment				B3	B4	versch. s. Text
						A4	A5	A6	B1			
7 a (244)	227	187	169	155	137	111	85	57	199	181	155	45
7 b (286)	269	229	169	197	137	111	85	57	199	181	155	45
8 b (330)	273	213	181	181	111	85	57	199	199	181	155	89
9 b (314)	297	257	197	197	137	111	85	57	241	199	181	155
11 b (358)	301	241	241	181	111	85	57	241	199	181	155	117
12 b (358)	301	241	241	181	111	85	57	241	199	181	155	117

Zerfalls weg A



Zerfalls weg B



oder Essigsäure. Das dabei entstehende Fragment **A3** ist immer sehr intensiv und in einigen Fällen sogar der Basispeak des Spektrums. Diese hohe Intensität erklärt sich aus der relativen Stabilität dieses Fragments, bewirkt durch die durchgehende Konjugation. Daher sind auch die Folgezerfälle nicht mehr sehr stark ausgeprägt. Sie führen durch zweimalige Abspaltung eines Acetylenrestes zu den Fragmenten **A4** ($m/e = 111$) und **A5** ($m/e = 85$) und daraus durch CO-Abspaltung zu **A6** ($m/e = 57$). Die relativ hohe Intensität der Fragmente **A5** und **A6** erklärt sich daraus, daß diese auch noch auf anderen Wegen entstehen können.

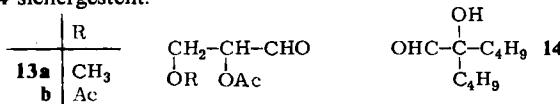
Der Zerfalls weg B beginnt mit einer im Vergleich zum Weg A weniger begünstigten α -Spaltung neben einer Acetylgruppe (zwischen C-1 und C-2 bei **7b** und **9b** bzw. C-2 und C-3 bei **8b**, **11b** und **12b**). Daher sind die Intensitäten der **B**-Fragmente meist geringer als die der **A**-Fragmente. Bei **7a** treten beide α -Spaltungen neben Hydroxylgruppen ein, und daher treten die Fragmente der **A**- und **B**-Reihe nur bei **7a** relativ gleich stark in Erscheinung.

Das Fragment **B1** kann auf verschiedene Art weiterzerfallen: **B2a** tritt nur bei den Derivaten mit $R^1 = \text{Acetyl}$ auf und entspricht der Abspaltung von Keten (**B1** – 42). Das Fehlen des entsprechenden Peaks ($m/e = 157$) im Spektrum von **7a** ist ein Beweis für die Stellung der OH-Funktion neben der Doppelbindung. Die zweite Möglichkeit besteht in der Eliminierung von $R^1\text{OH}$ und führt zu **B2b**. Dieses Fragment zerfällt weiter unter Bildung von **B3** ($m/e = 155$), für das eine Epoxidstruktur wahrscheinlich ist. Die wichtigsten Fragmente und deren Massenzahlen bei den einzelnen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

In einigen Spektren treten noch zusätzliche Peaks auf, die keinen so allgemeingültigen Charakter haben und sich daher in kein Schema einordnen lassen. Die schwachen Peaks bei $m/e = 125$ lassen sich durch Abspaltung von Buten aus dem Fragment **B2b** erklären. Bei den Decenderivaten **8a**, **11a** und **12a** ist eine zusätzliche Methanol-Eliminierung aus dem Fragment **A2a** möglich. Sie führt bei **11a** und **12a** zu einem Fragment mit $m/e = 209$, das entsprechende Fragment bei **8a** hat $m/e = 181$. Die im Spektrum von **7a** auftretenden Fragmente bei $m/e = 209$ und 210 resultieren aus einer Abspaltung von H_2O bzw. eines OH-Radikals aus dem $\text{M} - \text{OH}$ -Bruchstück. Mit Hilfe der beschriebenen Zerfallswege lassen sich alle größeren Peaks in den Massenspektren der untersuchten Verbindungen deuten.

Chemische Methoden

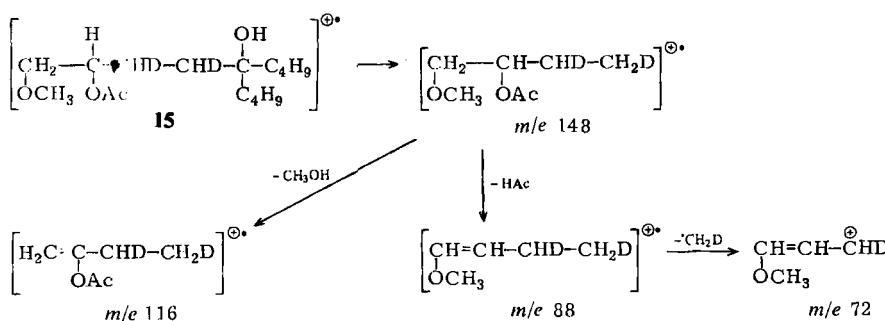
Stellvertretend für alle Olefine wurde mit den Acetaten **7b** und **9b** eine Ozonisierungsanalyse mit sauerstofffreiem Ozon³⁾ durchgeführt. Die reduktive Spaltung der erhaltenen Sekundärozonide ergab bei **7b** ein Gemisch der beiden Aldehyde 2-O-Acetyl-3-O-methyl-D-glycerinaldehyd (**13a**) und 2-n-Butyl-2-hydroxy-hexanal (**14**), während bei **9b** die Aldehyde 2,3-Di-O-acetyl-D-glycerinaldehyd (**13b**) und wiederum **14** gebildet wurden. Das jeweils erhaltene Aldehydgemisch wurde gaschromatographisch untersucht. Die Identität des bisher unbekannten Aldehyds **14** wurde in beiden Fällen durch gaschromatographischen Vergleich mit einer aus 5-Nonanon auf unabhängigem Wege entwickelten Synthese von **14** sichergestellt.



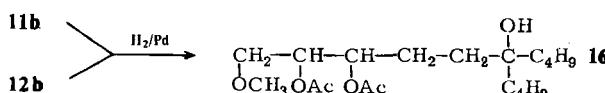
³⁾ G. Hesse und E. Bayer, Z. Naturforsch., Teil B 19, 875 (1964).

Hierzu wurde 5-Nonanon nach Seebach⁴⁾ in gaschromatographisch einheitliches 5-(1,3-Dithian-2-yl)nonan-5-ol übergeführt. Bei dessen Spaltung mit Quecksilber(II)-oxid/Quecksilber(II)-chlorid in 85 proz. wäßrigem Methanol entstand zunächst ein 1/1-Gemisch aus dem Aldehyd **14** und seinem Methylhalbacetal, welches durch Hydrolyse mit dem Ionenaustauscher IR-120 (H^+ -Form) einheitlich in **14** übergeführt wurde.

Als weiterer Beweis für die Stellung der Doppelbindung dienten die bei der katalytischen Deuterierung von **7b** erhaltenen Resultate. Im Massenspektrum des Reaktionsproduktes, (+)-2S,3R,4S-[3-D₁,4-D₁]-2-Acetoxy-5-n-butyl-1-methoxy-5-nonanol (**15**), treten eine Reihe partiell deuterierter Fragmente auf, deren Einordnung in das Zerfallschema eine Lokalisierung der Doppelbindung erlaubt. Wichtig ist dabei das Fragment mit $m/e = 148$, das durch Spaltung der C-4/C-5-Bindung mit gleichzeitiger Protonenübertragung zum C-4 entsteht und dann durch Abspaltung von Methanol bzw. Essigsäure sowie anschließenden Verlust eines CH₂D-Radikals die Bruchstücke mit $m/e = 116$, 88 und 72 liefert.



Zusätzlich ließ sich durch einfache katalytische Hydrierung sichern, daß **11b** und **12b** lediglich *cis/trans*-Isomere sind. Beide Verbindungen ergeben das gleiche Reaktionsprodukt, nämlich 2*R*,3*R*-2,3-Diacetoxy-6-n-butyl-1-methoxy-6-decanol (**16**). Der Alkohol **16** wurde nicht näher untersucht, die Übereinstimmung zwischen den beiden Reaktionsprodukten wurde gaschromatographisch bestätigt.

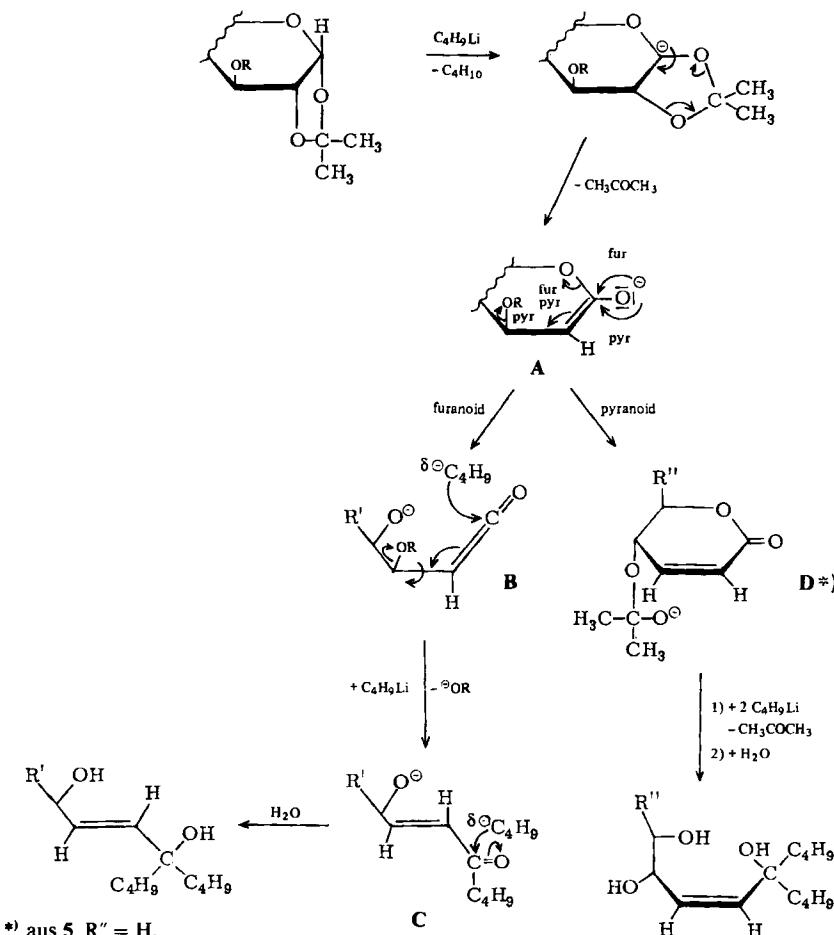


Diskussion

Vergleicht man die Strukturen der Olefine **7a**–**12a** mit denen der entsprechenden Ausgangsverbindungen **3**–**6**, so erkennt man, daß sie durch Abspaltung des 1,2-Isopropylidenrestes, Eliminierung des Substituenten an C-3 und Aufnahme von zwei weiteren Butylgruppen an C-1 des Kohlenhydratgerüstes entstehen. In allen Fällen wird die Reaktion mit einer Deprotonierung an C-2 beginnen, die dann zur Abspaltung des Isopropylidenrestes nach dem gleichen Schema wie beim Benzylidenmannosid **1**¹⁾, hier zu dem Enolat-Ion A führt. Im Unterschied zu der Eliminierung an **1** ist es jedoch in diesen Fällen nicht möglich, die Reaktion auf der Stufe dieses Enolat-Ions A festzuhalten.

⁴⁾ D. Seebach, Synthesis 1969, 17.

Es müßten dann nach der Hydrolyse 2-Desoxyaldonsäuren auftreten. Diese aber konnten wir auch beim Arbeiten mit *n*-Butyllithium im Unterschuß in keinem Falle nachweisen. Statt dessen lagert sich das Enolat-Ion **A** unter Verschiebung der negativen Ladung um. Hier nun ergibt sich ein wesentlicher Unterschied im Reaktionsverlauf zwischen den furanoiden Derivaten **3** und **4**, die zu *trans*-Olefinen weiterreagieren, und den pyranoiden Verbindungen **5** und **6**, aus denen überwiegend *cis*-konfigurierte Olefine entstehen.



* aus **5**, $\text{R}'' = \text{H}$.

Ein *trans*-Olefin kann sich aus **A** nur nach Öffnung des Kohlenhydratringes bilden, ein *cis*-Olefin muß dagegen bei noch intaktem Zuckerring entstehen. Auf dieser Basis ist der folgende Mechanismus wahrscheinlich:

Im Falle der *furanoiden* Systeme lagert sich das Enolat-Anion **A** unter Spaltung der Bindung zwischen Ringsauerstoff und C-1 und Ausbildung einer Ketengruppe zu **B** um. Angriff des *n*-Butyllithiums führt unter Rotation der C-2/C-3-Achse und *trans*-Eliminierung eines Methylat-Anions von C-3 zum α,β -ungesättigten Keton **C**. Ein weiterer

Angriff von n-Butyllithium auf C liefert das *trans*-Olefin **7a** bzw. **8a**. Im Falle des *pyranoiden* Ringes findet vorherrschend noch in der cyclischen Form A Wanderung der Doppelbindung und Eliminierung des Substituenten an C-3 zum α,β -ungesättigten δ -Lacton **D** statt. Zweimalige Reaktion der Lactongruppierung mit n-Butyllithium führt unter Ringöffnung auch hier zur Ausbildung der tertiären Hydroxylgruppe. Außerdem spaltet das Halbketal-Anion an C-4, das bei **5** und **6** durch die Öffnung des zweiten Isopropylidengringes entsteht, ein weiteres Molekül Aceton ab, wodurch schließlich die Endprodukte **9a** und **11a** erhalten werden.

Die bei den Reaktionen der pyranoiden Verbindungen **5** und **6** in geringer Menge gebildeten *trans*-Olefine **10a** und **12a** entstehen vermutlich nach dem für die furanoiden Derivate **3** und **4** postulierten Mechanismus. Eine Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Olefinen ist jedenfalls auszuschließen, da beide Typen unter den angewandten Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung zeigen.

Das Produktverhältnis *cis/trans*-Olefin weist darauf hin, daß der Ablauf bei pyranoiden Ringen über **D** wesentlich günstiger ist als über **B**.

Aus den furanoiden Ausgangsstoffen könnten *cis*-Olefine nur über ein stark gespanntes α,β -ungesättigtes γ -Lacton entstehen. Offensichtlich aus diesem Grunde weicht die Reaktion vollständig über das acyclische Keten **B** aus.

Wie die diskutierten Mechanismen zeigen, ändert sich die Konfiguration an C-4 bei den Pentosederivaten bzw. C-4 und C-5 bei den Hexosederivaten während der Reaktion nicht. Die Einordnung der chiralen C-Atome der Olefine in die *R*- oder *S*-Reihe erfolgt daher jeweils unter Berücksichtigung der bekannten Konfigurationen der eingesetzten Kohlenhydratderivate.

Wir danken dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Thermopan-Heiztischmikroskop der Firma C. Reichert, Wien (unkorrigiert). – Optische Drehungen: Polarimeter PE 141 in 10-cm-Küvetten der Natrium-D-Linie, 20°C. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz) und Varian HA 100 (100 MHz), 5-mm-Röhrchen 35°C, Tetramethylsilan jeweils innerer Standard, Angabe in τ -Werten. – Massenspektren: SM-1 und CH-7 Varian MAT, Elektronenstoß (70 eV). – Gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer F7, Integrator D24, Säulentypen OV 17 und SE 52, Meßmethode Flammenionisationsdetektor (FID); Trägergas Stickstoff. – Dünnschichtchromatographie (DC): Polygram-Fertigfolien 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄ der Firma Macherey u. Nagel. In wenigen Fällen wurde auch auf selbst beschichteten Glasplatten chromatographiert. Anfärbung: Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 120°C. – Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck AG, Darmstadt, benutzt.

Laufmittel A: Essigester/Petroläther 3/1

Laufmittel B: Benzol/Methanol 6/1

Laufmittel C: Benzol/Methanol 10/1

Das Einengen von Lösungen erfolgte im Vakuum-Rotationsverdampfer bei Temperaturen bis 50°C. Alle Lösungsmittel für die Reaktionen mit n-Butyllithium wurden nach bekannten Verfahren wasserfrei gemacht.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 3, 4, 5 und 6 mit n-Butyllithium

Das Kohlenhydratderivat wird in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst (ca. 20 ml pro mmol Kohlenhydratderivat) und unter Durchleiten eines stetigen Stromes nachgereinigten, trockenen Stickstoffs auf die gewünschte Reaktionstemp. gebracht. Bei Temperaturen unter 0°C wird in einem doppelwandigen Kolben, durch den in einem Kryostaten gekühltes Methanol geleitet wird, umgesetzt. Nach Einstellung der gewählten Reaktionstemp. wird mit einer Spritze oder einer Kolbenpipette, durch die vorher Stickstoff gespült wird, die erforderliche Menge der 2 N n-Butyllithium-Lösung zugegeben. Während der gesamten Reaktionszeit wird die Reaktionslösung magnetisch gerührt. Proben für die Dünnschicht- oder Gaschromatographie werden jeweils mit einer Spritze entnommen.

Nach Beendigung der Umsetzung wird mit Wasser hydrolysiert. Dann wird mit Äther auf das doppelte Vol. aufgefüllt und dreimal mit der gleichen Menge Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und wie im folgenden beschrieben weiterverarbeitet.

Die wäßr. Phase wird dünnschichtchromatographisch untersucht. Enthält sie noch Reaktionsprodukte, so wird sie i. Vak. eingeengt, in Aceton aufgenommen, von anorganischen Salzen abfiltriert und wieder eingedampft. Das so erhaltene Produktgemisch wird dann weiterverarbeitet.

(+)-S-(E)-5-n-Butyl-1-methoxy-3-nonen-2,5-diol (7a): Ansatz: 3.5 g (16 mmol) 3⁵⁾ und 50 mmol n-Butyllithium. Reaktionsbedingungen: 24 h in THF bei -25°C. Der nach der Aufarbeitung anfallende gelbe Sirup wird auf einer Säule (4.5 x 100 cm) an 450 g Kieselgel mit Laufmittel B chromatographiert: Frakt. 1: 640 mg 3 (18%); Frakt. 2: 880 mg 2-Methyl-2-hexanol; Frakt. 3: 740 mg 7a (23%).*

7a wird im Kugelrohr destilliert. Sdp. 120°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +5.7^\circ$ ($c = 0.25$ in CHCl_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (244.4) Ber. C 68.81 H 11.55 Gef. C 69.09 H 11.39

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.3$ (m, 3-H, 4-H), 5.6 (m, 2-H), 6.4 – 6.8 (m, 1-H, 1-OCH₃), 7.3 (s, 2-OH), 8.1 (s, 5-OH), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H). – MS (70 eV): $m/e = 227$ (3 %, M – OH), 209 (!), 199 (26), 187 (34), 181 (25), 169 (55), 155 (54), 85 (100), 57 (74).

(+)-S-(E)-2-Acetoxy-5-n-butyl-1-methoxy-3-nonen-5-ol (7b) und (+)-S-(E)-2,5-Diacetoxy-5-n-butyl-1-methoxy-3-nonen (7c): 520 mg (2.13 mmol) 7a werden in 3 ml absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 1 ml Acetanhydrid versetzt. Man lässt auf Raumtemp. kommen und 20 h stehen. Danach wird das Reaktionsgemisch in 20 ml Eiswasser gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres je zweimal mit 20 ml 3 N HCl, 20 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und 20 ml Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der erhaltene Sirup (490 mg) wird an 80 g Kieselgel mit Laufmittel C getrennt (Säule 3 x 40 cm): Frakt. 1: 140 mg 7c (20%); Frakt. 2: 280 mg 7b (46%).

Zu 7b: Sdp. 110°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +41.8^\circ$ ($c = 0.7$ in CHCl_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (286.4) Ber. C 67.09 H 10.56 Gef. C 67.22 H 10.40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.3$ (m, 3-H, 4-H), 4.5 (m, 2-H), 6.5 (m, 1-H), 6.7 (s, 1-OCH₃), 8.0 (s, Acetyl-H), 8.1 (s, 5-OH), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H). – MS (70 eV): $m/e = 269$ (0.06 %, M – OH), 229 (3), 199 (3), 181 (10), 169 (100), 137 (11), 85 (35), 57 (10), 45 (14).

Zu 7c: Sdp. 110°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +31.0^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (328.4) Ber. C 65.82 H 9.82 Gef. C 66.21 H 9.79

*¹ In allen Fällen, in denen ein Teil des eingesetzten Ausgangsproduktes zurückgewonnen wurde, bezieht sich die Ausbeute an Olefin auf umgesetztes Ausgangsprodukt.

⁵⁾ R. A. Laidlaw, J. Chem. Soc. 1952, 2941.

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.2 - 4.7$ (m, 2-H, 3-H, 4-H), 6.5 (d, 1-H), 6.6 (s, 1-OCH₃), 7.95 und 8.01 (2s, Acetyl-H), 8.3 – 9.2 (m, Butyl-H). – MS (70 eV): $m/e = 283$ (9 %, M – CH₂OCH₃), 268 (2), 241 (1), 224 (10), 181 (100), 125 (19), 111 (19), 101 (35), 85 (19), 45 (24), 43 (35).

(+)-2*R*,3*S*-(*E*)-6-*n*-Butyl-1,2-dimethoxy-4-decen-3,6-diol (**8a**): Ansatz: 393 mg (15 mmol) **4**⁶⁾ und 50 mmol *n*-Butyllithium. Reaktionsbedingungen: 24 h in THF bei –25°C. Der nach der Aufarbeitung anfallende gelbrote Sirup wird auf einer Säule (4.5 × 100 cm) an 450 g Kieselgel mit Laufmittel C getrennt: Frakt. 1: 1.17 g **4** (30 %); Frakt. 2: 860 mg 2-Methyl-2-hexanol; Frakt. 3: 620 mg **8a** (21 %).

8a wird einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Sdp. 140°C/0.15 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +11.5^\circ$ ($c = 0.85$ in CHCl₃).

C₁₆H₃₂O₄ (288.3) Ber. C 64.35 H 10.72 Gef. C 64.27 H 11.01

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.3$ (m, 5-H, 4-H), 5.6 (m, 3-H), 6.4 – 6.7 (m, 1-H, 2-H, 1-OCH₃), 7.0 (s, 3-OH), 8.1 (s, 6-OH), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H).

(+)-2*R*,3*S*-(*E*)-3-Acetoxy-6-*n*-butyl-1,2-dimethoxy-4-decen-6-ol (**8b**): 440 mg **8a** (1.5 mmol) werden bei 10°C mit 6 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid wie beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reaktionszeit beträgt 10 h. Unter diesen Bedingungen ist **8b** das einzige Reaktionsprodukt. Das Monoacetat wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 380 mg (76 %), Sdp. 120°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +34.7^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl₃).

C₁₈H₃₄O₅ (330.4) Ber. C 65.42 H 10.37 Gef. C 65.11 H 10.23

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.2$ (m, 4-H, 5-H), 4.4 (m, 3-H), 6.5 (s, m, 1-H, 2-H, 2-OCH₃), 6.6 (s, 1-OCH₃), 7.9 (s, Acetyl-H), 8.3 – 9.2 (m, Butyl-H, 6-OH). – MS (70 eV): $m/e = 273$ (5 %, M – Butyl), 224 (16), 181 (90), 97 (40), 89 (100), 85 (31), 57 (34).

(-)-*S*-(*Z*)-5-*n*-Butyl-3-nonen-1,2,5-triol (**9a**) und (-)-*S*-(*E*)-5-*n*-Butyl-3-nonen-1,2,5-triol (**10a**): Ansatz: 345 mg (15 mmol) **5**⁷⁾ + 50 mmol *n*-Butyllithium. Reaktionsbedingungen: 8 h in Benzol bei 20°C. Nach der Hydrolyse und der Extraktion befindet sich ein Teil der Reaktionsprodukte sowohl in der organischen als auch in der wässr. Phase. Es wird daher entsprechend der beschriebenen Vorschrift auch die Wasserphase mit aufgearbeitet. Beide erhaltenen Produktgemische werden durch Chromatographie in Laufmittel A getrennt; organische Phase: Säule (4.5 × 100 cm, 450 g Kieselgel), wässr. Phase: Säule (3 × 40 cm, 100 g Kieselgel).

Die organische Phase ergibt 5 Fraktionen, die Chromatographie der wässr. Phase liefert 2 Fraktionen, die den Fraktionen 2 und 4 der organischen Phase entsprechen. Das Nebenprodukt 2-Methyl-2-hexanol wird nicht getrennt isoliert. Insgesamt erhält man die folgende Produktverteilung: Frakt. 1: 1.50 g **5** (44 %); Frakt. 2: 410 mg 1,2-*O*-Isopropyliden-4-desoxy- β -D-threo-pent-4-enopyranose; Frakt. 3: 325 mg unbekannte Verbindung; Frakt. 4: 325 mg **9a** (16 %); Frakt. 5: 45 mg **10a** (2.2 %).

Zu **9a**: Sdp. 140°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ$ ($c = 2.1$ in CHCl₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.5$ (m, 3-H, 4-H), 5.0 – 5.8 (m, 2-H, 1-OH, 2-OH, 5-OH), 6.4 (m, 1-H), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H).

(-)-*S*-(*Z*)-1,2-Diacetoxy-5-*n*-butyl-3-nonen-5-ol (**9b**): 440 mg (1.9 mmol) **9a** werden in 6 ml Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid acetyliert und aufgearbeitet. Reaktionszeit 20 h bei 20°C. Ausb. 460 mg (77 %) farbloser Sirup, Sdp. 120°C/0.1 Torr. $[\alpha]_D^{20} = -0.4 \pm 0.2^\circ$ ($c = 0.95$ in CHCl₃).

C₁₇H₃₀O₅ (314.4) Ber. C 64.94 H 9.62 Gef. C 64.91 H 9.54

⁶⁾ C. C. Anderson, W. Charlton und W. N. Haworth, J. Chem. Soc. 1929, 1329.

⁷⁾ J. K. N. Jones, P. W. Kent und M. Stacey, J. Chem. Soc. 1947, 1341.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.6 (m, 2-H), 4.5 (d, 4-H), 4.8 (dd, 3-H), 5.8 (m, 1-H), 6.4 (s, 5-OH), 8.0 (s, Acetyl-H), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H). – MS (70 eV): m/e = 297 (0.2 %, M – OH), 257 (4), 197 (6), 181 (6), 155 (12), 137 (100), 85 (14), 57 (17).

10a zeigt die gleichen Eigenschaften wie **9a**; es fällt als schwach gelber Sirup an und wird im Kugelrohr destilliert (teilweise Zers.). Sdp. 140°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.4 (m, 3-H, 4-H), 5.8 (m, 2-H), 6.2 (d, 1-H), 7.4 – 7.8 (m, 1-OH, 2-OH, 5-OH), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H).

(–)-*S*-(*E*)-1,2-Diacetoxyl-5-n-butyl-3-nonen-5-ol (**10b**): 33 mg (0.14 mmol) **10a** werden in 1 ml Pyridin mit 0.3 ml Acetanhydrid wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemp. fallen 21 mg (52 %) **10b** an. Weitere Untersuchungen werden nicht vorgenommen.

(+)-2*R*,3*R*-(*Z*)-6-n-Butyl-1-methoxy-4-decen-2,3,6-triol (**11a**) und (+)-2*R*,3*R*-(*E*)-6-n-Butyl-1-methoxy-4-decen-2,3,6-triol (**12a**): Ansatz: 2.74 g (10 mmol) **6**⁸⁾ + 50 mmol n-Butyllithium. Reaktionsbedingungen: 6 h in Benzol bei 0°C. Nach der Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch durch Chromatographie an 450 g Kieselgel (Säule 4.5 × 100 cm) mit Laufmittel A getrennt: Frakt. 1: 890 mg 2-Methyl-2-hexanol; Frakt. 2: 410 mg unbekannte Verbindung; Frakt. 3: 390 mg **11a** (15 %) (schwach gelber Sirup); Frakt. 4: 85 mg **12a** (3.1 %) (schwach gelber Sirup).

Zu **11a**: Sdp. 140°C/0.08 Torr. $[\alpha]_D^{20} = +8.6^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.5 (m, 4-H, 5-H), 5.1 – 6.0 (m, 2-H, 3-H, 2-OH, 3-OH, 6-OH), 6.1 – 6.6 (m, s, 1-H, 1-OCH₃), 8.3 – 9.2 (m, Butyl-H).

(+)-2*R*,3*R*-(*Z*)-2,3-Diacetoxyl-6-n-butyl-1-methoxy-4-decen-6-ol (**11b**): 780 mg (2.8 mmol) **11a** werden in 9 ml Pyridin mit 3 ml Acetanhydrid 16 h bei Raumtemp. acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation liefert **11b** als schwach gelben Sirup. Ausb. 750 mg (74 %). Sdp. 130°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +23.2^\circ$ ($c = 1.5$ in CHCl₃).

C₁₉H₃₄O₆ (358.5) Ber. C 63.66 H 9.56 Gef. C 63.48 H 9.61

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.6 (dd, 3-H), 4.5 (d, 5-H), 4.8 (dd, m, 2-H, 4-H), 6.2 (s, 6-OH), 6.4 (m, 1-H), 6.6 (s, 1-OCH₃), 7.9 (s, Acetyl-H), 8.0 (s, Acetyl-H). – MS (70 eV): m/e = 301 (8 %, M – Butyl), 241 (7), 199 (6), 181 (100), 167 (13), 141 (10), 97 (13), 85 (26), 57 (21), 43 (55).

Zu **12a**: $[\alpha]_D^{20} = +18.7^\circ$ ($c = 0.4$ in CHCl₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.3 (m, 4-H, 5-H), 5.9 (m, 3-H), 6.5 – 6.7 (m, s, 1-OCH₃, 1-H, 2-H, 2-OH, 3-OH, 6-OH), 8.4 – 9.2 (m, Butyl-H).

(+)-2*R*,3*R*-(*E*)-2,3-Diacetoxyl-6-n-butyl-1-methoxy-4-decen-6-ol (**12b**): 150 mg (0.55 mmol) **12a** werden in 3 ml absol. Pyridin mit 1 ml Acetanhydrid 6 h bei Raumtemp. acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung und einer Kugelrohrdestillation wird **12b** als schwach gelber Sirup erhalten. Ausb. 95 mg (48 %). Sdp. 130°C/0.1 Torr. $[\alpha]_D^{20} = +24.8^\circ$ ($c = 0.3$ in CHCl₃).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.3 – 4.5 (m, 3-H, 4-H, 5-H), 4.9 (q, 2-H), 6.5 (d, 1-H), 6.7 (s, 1-OCH₃), 8.0 (s, Acetyl-H), 8.2 (s, 6-OH), 8.3 – 9.3 (m, Butyl-H). – MS (70 eV): m/e = 301 (5 %, M – Butyl), 241 (8), 199 (9), 181 (100), 167 (18), 137 (12), 97 (14), 85 (23), 57 (20), 43 (55).

Ozonisierungsanalyse von 7b: 30 mg (0.1 mmol) **7b** in 30 ml Essigester werden bei 0°C mit sauerstofffreiem Ozon umgesetzt. Eine hinter das Reaktionsgefäß geschaltete Waschflasche mit Kaliumjodid-Lösung zeigt die Beendigung der Ozonaufnahme an. Die Reaktionszeit beträgt nur wenige Sekunden. Anschließend wird die Reaktionslösung i. Vak. eingeengt. Der das Sekundärozonid enthaltende Rückstand wird in 10 ml Methanol aufgenommen. Diese Lösung tropft man in eine Suspension von 3 g Zinkstaub in 50 ml Wasser, in dem außerdem auch noch einige Körnchen Silbernitrat gelöst sind.

⁸⁾ K. Freudenberg und R. M. Hixon, Ber. Deut. Chem. Ges. **56**, 2119 (1923).

Bedingungen der GC-Analyse: Stationäre Phase 2.5 proz. SE 52 (2m); Säulentemp. 90°C; Trägergas 35.5 ml Stickstoff/min; Meßmethode Flammenionisationsdetektor (FID); Injektion 200°C; FID-Temp. 220°C.

Das Ozonisierungsgemisch enthält 2-O-Acetyl-3-O-methyl-D-glycerinaldehyd (**13a**), Retentionszeit 7.0 min, und 2-n-Butyl-2-hydroxyhexanal (**14**), Retentionszeit 16.8 min. Die Identifizierung von **14** erfolgt durch Zumischen des auf anderem Wege synthetisierten Aldehyds **14**.

*Ozonisierungsanalyse von **9b**:* 200 mg (0.64 mmol) **9b** in 50 ml wasserfreiem Essigester werden in der gleichen Weise ozonisiert und aufgearbeitet. Reaktionszeit 30 min. Das erhaltene Aldehydgemisch wird in Äther gelöst und gaschromatographisch untersucht. Bedingungen: Stationäre Phase 2.5 proz. SE 52 (2m); Säulentemp. progr. 90–170°C, 5°C/min; Trägergas 35 ml Stickstoff/min; Meßmethode Flammenionisationsdetektor (FID); Injektion 230°C; FID-Temp. 250°C.

Das Ozonisierungsgemisch enthält 2,3-Di-O-acetyl-D-glycerinaldehyd (**13b**), Retentionszeit 6.5 min, und **14**, Retentionszeit 10.5 min. Die Identifizierung von **14** erfolgt auch hier durch Zumischen einer authentischen Probe.

2-n-Butyl-2-hydroxy-hexanal (**14**)

1. 5-(1,3-Dithian-2-yl)nonan-5-ol: 1.2 g (10 mmol) 1,3-Dithian werden in 50 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und unter Stickstoff auf –25°C gekühlt. Zu der magnetisch gerührten Lösung gibt man mit einer Spritze durch ein Septum 10 mmol n-Butyllithium und beläßt das Reaktionsgemisch 2 h bei –25°C. Danach wird auf –78°C abgekühlt und mit einer Spritze werden wiederum durch das Septum 1.42 g (10 mmol) 5-Nonanon zugegeben. Anschließend läßt man langsam auf 0°C kommen und das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlschrank stehen. Danach hydrolysiert man mit 50 ml Wasser und schüttelt dreimal mit je 50 ml Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformphasen werden zweimal mit je 100 ml 10 proz. Kaliumhydroxidlösung und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der verbleibende schwach gelbe Sirup wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 2.22 g (85%) farbloser Sirup. Sdp. 160°C/0.2 Torr (Badtemp.). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.7 (s, 2-H), 7.0 (q, 4-H, 6-H), 7.9 (m, 5-H, 5-OH), 8.1–9.2 (m, Butyl-H).

2. 2-n-Butyl-2-hydroxy-hexanal (**14**): Zu 2.22 g (8.5 mmol) des Dithians in 75 ml 85 proz. Methanol werden 2.7 g Quecksilber(II)-oxid und 6.8 g Quecksilber(II)-chlorid gegeben, das Reaktionsgemisch sodann unter starkem Rühren 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt man 100 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit je 100 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformphasen werden einmal mit 100 ml Wasser, zweimal mit 100 ml 2 N NH₄Cl-Lösung und noch einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Dann wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der so erhaltene Sirup wird zur Hydrolyse des zum Teil entstandenen Methylhalbacetals mit 5 ml Amberlite IR 120 (H⁺-Form) in 100 ml Wasser 5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird vom Austauscher abfiltriert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. **14** fällt als schwach gelber Sirup an. Ausb. 950 mg (65%). Ein Teil wird im Kugelrohr destilliert. Man isoliert **14** als farblosen Sirup, der sich jedoch innerhalb weniger Tage wieder gelb färbt. Sdp. 110°C/0.06 Torr. n_D^{22} = 1.4493.

C₁₀H₂₀O₂ (172.2) Ber. C 69.79 H 11.63 Gef. C 69.72 H 11.39

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 0.6 (s, Aldehyd-H), 6.9 (s, 2-OH), 8.2–9.3 (m, Butyl-H). GC-Bedingungen wie bei der Ozonisierungsanalyse von **9b**. Retentionszeit 10.5 min.

14 gibt mit Phenylhydrazin ein aus Petroläther in goldgelben Plättchen kristallisierendes Phenylhydrazen. Schmp. 105°C.

(+)-2S,3R,4S-[3-D₁,4-D₁]-2-Acetoxy-5-n-butyl-1-methoxy-5-nonanol (**15**): Zur Lösung von 160 mg (0.56 mmol) **7b** in 25 ml wasserfreiem Essigester gibt man 100 mg 10 proz. Pd/C-Kataly-

sator und läßt aus einem Vorratsgefäß Deuterium auf die magnetisch gerührte Lösung einwirken. Nach 25 min ist die Deuteriumaufnahme mit 14 ml (0.62 mmol) beendet. Nun wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Ausb. 115 mg (71%) **15** als farbloser Sirup, Sdp. 120°C/0.1 Torr (Badtemp.). $[\alpha]_D^{20} = +7.4^\circ$ ($c = 0.85$ in CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.0$ (m, 2-H), 6.5 (d, 1-H), 6.6 (s, 1-OCH₃), 8.0 (s, Acetyl-H), 8.4–9.3 (m, 3-H, 4-H, Butyl-H). — MS (70 eV): $m/e = 272$ (0.2 %, M – H₂O), 233 (0.9), 212 (2), 201 (2), 185 (5), 173 (96), 148 (26), 143 (35), 88 (20), 85 (44), 72 (100).

2R,3R-2,3-Diacetoxy-6-n-butyl-1-methoxy-6-decanol (16): 110 mg (0.31 mmol) **11b** in 25 ml wasserfreiem Essigester werden mit 50 mg 10proz. Pd/C-Katalysator unter Normaldruck hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (9.8 ml) ist nach 90 min beendet. Es wird vom Katalysator abfiltriert und i. Vak. eingeeengt. Ausb. 60 mg (55%) **16** als farbloser Sirup.

In der gleichen Weise werden auch 95 mg **12b** (0.27 mmol) hydriert und aufgearbeitet. Die Wasserstoffaufnahme beträgt 6.2 ml (0.30 mmol) in 90 min. Ausb. 60 mg (63%) **16** als farbloser Sirup.

Für die GC-Untersuchung werden beide Produkte in Äther gelöst: Stationäre Phase 2.5 proz. OV 17 (2m); Säulentemp. 190°C; Trägergas 35 ml Stickstoff/min; Meßmethode Flammenionisationsdetektor (FID); Injektion 200°C; FID-Temp. 230°C.

Retentionszeit von **16** in beiden Fällen 13.25 min; die Identität beider Verbindungen wird mit Hilfe der mixed-injection-Technik sichergestellt.

[401/75]