

## $\alpha$ -Verknüpfte Di- und Trisaccharide der D-Ribofuranose<sup>1)</sup>

Richard R. Schmidt\* und Peter Hermentin<sup>1)</sup>

Fachbereich Chemie, Universität Konstanz,  
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 18. November 1978

Aus dem 1 $\beta$ -Halogen-ribofuranuronsäureester **1** und Mono- und Disacchariden mit primären bzw. sekundären freien Hydroxygruppen werden unter Koenigs-Knorr-Bedingungen hochstereoselektiv  $\alpha$ -verknüpfte Di- und Trisaccharide (**2a–9a**) synthetisiert. Mit **1** als Baustein werden in zwei Schritten (Knüpfung der glycosidischen Bindung, spezifische Reduktion der Estergruppe)  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  5)-verknüpfte Oligosaccharide bequem und in hoher Ausbeute erhalten, bei welchen die 2,3-*O*-Isopropylidenschutzgruppe leichter abgespalten wird als bei  $\beta$ -Verknüpfung. Durch Hydrogenolyse und Hydrolyse werden die Schutzgruppen von **2a–9a** teilweise oder ganz entfernt und u. a. die ungeschützten Di- und Trisaccharide **3f**, **5f** und **8f** hergestellt. Die Anomerenkonfiguration von *O*-Glycosiden der Ribo- und Lyxofuranose und Derivaten kann aus der chemischen Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Isopropylidengruppen bequem bestimmt werden.

### $\alpha$ -Connected Di- and Trisaccharides of D-Ribofuranose<sup>1)</sup>

1 $\beta$ -Halogeno-ribofuranuronic acid ester **1** and mono- and disaccharides with primary respectively secondary free hydroxylic groups highly stereoselectively yield  $\alpha$ -connected di- and trisaccharides (**2a–9a**) under Koenigs-Knorr conditions. **1** is a synthon to effect conveniently and in high yield the synthesis of  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  5) connected oligosaccharides in two steps (formation of the glycosidic bond, specific reduction of the ester group). The 2,3-*O*-isopropylidene protective group is hydrolyzed more readily with  $\alpha$ -glycosides than with  $\beta$ -glycosides. The protective groups of **2a–9a** are partly removed by hydrogenolysis and hydrolysis; thereby the unprotected di- and trisaccharides **3f**, **5f**, and **8f** are obtained. The anomeric configuration of *O*-glycosides of ribo- and lyxofuranose and derivatives is easily determined from the <sup>1</sup>H-NMR chemical shift of the isopropylidene groups.

Bei der Synthese komplexer Oligosaccharide war bis vor kurzem vor allem die hochstereoselektive  $\alpha$ -*cis*-Verknüpfung ein Problem<sup>2,3)</sup>. Während bei Pyranosen in den letzten Jahren gute Methoden zur  $\alpha$ -Verknüpfung entwickelt werden konnten<sup>4–9)</sup>, welche zur Zeit intensiv genutzt werden<sup>10–13)</sup>, steht bei Furanosen eine ähnliche Entwicklung noch aus<sup>14)</sup>.

### A) Synthese von Di- und Trisacchariden

Das kürzlich von uns entwickelte Verfahren zur hochstereoselektiven  $\alpha$ -Glycosidierung von D-Ribofuranose<sup>15)</sup> wurde nun auf die Synthese  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  5)-verknüpfter Di- und Trisaccharide der Ribose erfolgreich angewandt. Als Ausgangskomponente wurde das 1 $\beta$ -Chlor-1-desoxy-D-ribofuranuronsäure-Derivat **1** eingesetzt, welches aufgrund der großen Stabilität leicht zu handhaben ist. **1** kann ohne chromatographische Reinigung



(ganz geringer Anteil an  $\alpha$ -Halogenose<sup>1)</sup>) aus der entsprechenden 1-Hydroxyverbindung erhalten werden<sup>16)</sup>.

Die Halogenose **1** genügt der Forderung, wonach für eine wirksame  $\alpha$ -Glycosidierung die Nachbargruppenbeteiligung einer Schutzgruppe auf der  $\alpha$ -Seite an C-2 ausgeschlossen werden muß<sup>14, 17)</sup>. Vorteilhaft müßte hingegen eine zur Nachbargruppenbeteiligung befähigte Gruppe auf der  $\beta$ -Seite der Halogenose sein<sup>15, 18)</sup>. Die zunächst vermutete  $\alpha$ -dirigierende Nachbargruppenbeteiligung der  $\beta$ -gebundenen Methoxycarbonylgruppe im Verlaufe der Glycosidierungsreaktion<sup>15)</sup> konnte zumindest bei der  $\beta$ -Halogenose **1** nicht nachgewiesen werden<sup>1)</sup>. Die reaktionsmechanistische Untersuchung der auf **1** angewandten Koenigs-Knorr-Methode (unlöslicher Silberkatalysator: Silberoxid; relativ unpolares Lösungsmittel: Chloroform) weist mehr auf einen konzentrierten push-pull-Mechanismus<sup>13)</sup> als Erklärung für die hohe Stereoselektivität hin<sup>1, 19)</sup>. Dabei wird unter Beteiligung des Katalysators aus der thermodynamisch stabileren  $\beta$ -Halogenfuranose das thermodynamisch instabilere invertierte  $\alpha$ -Glycofuranosid gebildet<sup>1, 3, 20)</sup>.

Aus **1** und verschiedenen Monosacchariden mit freien primären und sekundären Hydroxygruppen wurden die  $\alpha$ -verknüpften Disaccharide **2a**, **3a**, **6a** und **7a** neben wenig  $\beta$ -verknüpften Disacchariden **2b**, **3b**, **6b** und **7b** (Verhältnis  $\approx 10:1$ ) in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten; s. Tab. 3. Mit 2,3-*O*-Isopropyliden-D-ribofuranuronsäure-methylester als Alkoholkomponente wurden analog die (1  $\rightarrow$  1)-verknüpften Disaccharide **8a**, **8b** und **9a** hergestellt. Das Anomerenverhältnis bezogen auf die eingesetzte Halogenose war mit  $\approx 6-7:1$  (**8a** + **9a**:**8b**, s. Tab. 3) nur unwesentlich schlechter. Als Hauptprodukt wurde erwartungsgemäß das  $\alpha$ - $\beta$ -verknüpfte Disaccharid **8a** erhalten. Ein vergleichbares Ergebnis wurde auch erzielt, wenn **1** mit Silberoxid in siedendem Chloroform behandelt wurde.

Bei der Synthese  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  5)-verknüpfter Trisaccharide (**4a** und **5a**) erwies sich der eingeschlagene Weg als besonders vorteilhaft. Die Estergruppe erfüllt neben der Stabilisierung der glycosidischen Bindung<sup>21)</sup> (s. dazu die Stabilität von **1**) eine Schutzfunktion für das C-5-Atom<sup>22)</sup>. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurden aus **2a** und **3a** die 5'-ungeschützten Disaccharide **2c** und **3c** praktisch quantitativ erhalten und mit **1** in hoher Ausbeute in die  $\alpha,\alpha$ -Trisaccharide **4a** und **5a** übergeführt (s. Tab. 3). Als Nebenprodukte (Verhältnis  $\approx 9:1$ ) wurden die  $\beta,\alpha$ -Trisaccharide **4b** und **5b** erhalten. Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion setzte ebenso wie bei **2a** und **3a** aus der Estergruppe die endständige Hydroxymethylgruppe frei und lieferte aus **4a** – **8a** die Verbindungen **4c** – **8c** in ausgezeichneten Ausbeuten (s. Tab. 3).

Damit reduziert sich diese Methode zur Synthese  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$   $\omega$ )-verknüpfter Oligosaccharide auf folgende Reaktionsschritte:

Synthese der Halogen-riburonsäureester-Derivate<sup>23)</sup>.

Alkoholyse liefert überwiegend  $\alpha$ -Saccharide.

Reduktion der Estergruppe führt zur Freisetzung der endständigen Hydroxymethylgruppe.

Die Wiederholung der beiden zuletzt genannten Reaktionsschritte bewirkt eine bequeme Kettenverlängerung.

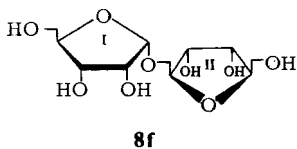
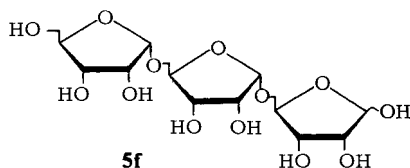
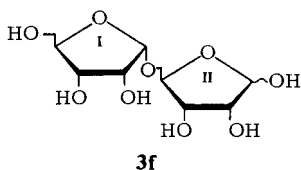
Abspaltung der restlichen Schutzgruppen.

## B) Abspaltung der Schutzgruppen

Die noch erforderliche Abspaltung der restlichen Schutzgruppen verlief bei den 1-*O*-Benzylgruppen (**3c** und **5c**) und bei der Benzylidengruppe (**7c**) in säurefreiem Essigester unproblematisch. Mit Wasserstoff/Palladium-Schwarz wurden praktisch quantitativ die Verbindungen **3d**, **5d** und **7d** erhalten.

Nicht ganz befriedigend hinsichtlich der chemischen Ausbeute verlief die Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppen; teilweise wurde Spaltung der glycosidischen Bindungen beobachtet. Dieser Nachteil wird durch die bequeme Ermittlung der Konfiguration der glycosidischen Bindungen mit Hilfe der Isopropylidengruppen zunächst partiell aufgewogen (s. Abschn. C)<sup>24)</sup>.

Die besten Ergebnisse bei der Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppen wurden mit protonenbeladenem Ionenaustauscher erhalten. Dabei wurde beobachtet, daß die 2,3-*O*-Isopropylidenschutzgruppen der Ribose bei  $\alpha$ -glycosidischer Verknüpfung deutlich schneller abgespalten werden als bei  $\beta$ -glycosidischer Verknüpfung: **2c** lieferte rasch **2e** (weitere Hydrolyse führte jedoch vorwiegend zur Spaltung der (1  $\rightarrow$  5)-glycosidischen Bindung). Dieser Effekt, der auf die zur Protonierung günstige räumliche Nähe von vier Ethersauerstoffatomen<sup>25)</sup> zurückgeführt wird, wurde in geringerem Maße auch bei 1-Hydroxyverbindungen beobachtet. Ursache sollte entsprechend der Anteil an  $\alpha$ -Hydroxyverbindung sein. Aufgrund dieses Effektes konnten aus **3d** und **5d** die ungeschützten Di- und Trisaccharide **3f** (neben wenig **3e**) und **5f** erhalten werden. Die bekannte unterschiedliche hydrolytische Labilität der Isopropylidengruppen bei der 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose<sup>26)</sup> lieferte entsprechend aus **6c** überwiegend das Disaccharid **6e**. Aus **8c** wurde ebenso mit differenzierter Abspaltungsgeschwindigkeit der Isopropylidengruppen das ungeschützte (1  $\rightarrow$  1)-Disaccharid **8f** gewonnen.



## C) Spektroskopische Daten, Struktursicherung

Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Saccharidverknüpfung bei **2a**–**9a** und **2b**–**8b** konnte bequem aus der chemischen Verschiebung der Isopropylidengruppen abgeleitet werden. Es wurde beobachtet (s. Tab. 1 und 2), daß die *exo*- ( $\text{CH}_3^A$ ) und vor allem die *endo*-Methyl-Protonen ( $\text{CH}_3^B$ ) bei  $\alpha$ -Verknüpfung eine deutliche Tieffeldverschiebung im Vergleich zur  $\beta$ -Verknüpfung erfahren. Dieser bei den Monosacchariden **10a**, **b**<sup>1, 27)</sup> und **11a**, **b**<sup>1, 15, 19)</sup> zuerst beobachtete Effekt ist kaum beeinflußt von der Carboxylgruppe am C-4-Atom,

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten<sup>a)</sup>

	$\text{H}_1^a$	$\text{H}_2^b$	$\text{H}_3^c$	$\text{H}_4^d$	$\text{H}_5^e$	$1\text{-H}_1$	$1\text{-H}_2$	$1\text{-H}_{\text{im}}$	$\text{H}^c$	$\text{H}^p$	$J_{1,2}^f$	$J_{1,2}^{f'}$
<b>2a</b>	1.38	1.58	1.31	1.47	—	5.17 <sup>e)</sup>	4.93	—	3.80	3.32	—	0
<b>3a</b>	1.35	1.58	1.29	1.46	—	5.13	5.13	—	3.73	7.27 <sup>e)</sup>	—	0
<b>4a</b>	1.37	1.57	1.37	1.57	1.30	5.20 <sup>e)</sup>	5.0 (mc)	4.95 ( $J = 0$ )	3.80	3.33	4	b)
<b>5a</b>	1.36	1.58	1.36	1.55	1.30	5.16	5.01	5.16 ( $J = 0$ )	3.78	7.33 <sup>e)</sup>	b)	b)
<b>6a<sup>b)</sup></b>	1.33	1.51	1.31	1.51	1.36 u.	5.38 <sup>e)</sup>	5.86 <sup>e)</sup>	—	3.81	—	4.03	3.49
<b>7a<sup>c)</sup></b>	1.37	1.57	1.31	1.48	—	5.20 <sup>e)</sup>	6.00 <sup>e)</sup>	—	3.74	7.34 <sup>e)</sup>	4.0	b)
<b>8a</b>	1.36	1.53	1.36	1.49	—	b)	5.43	—	3.81	3.81	b)	0
<b>9a</b>	1.37	1.62	1.37	1.62	—	5.58 <sup>e)</sup>	5.58 <sup>e)</sup>	—	3.82	3.82	4	4
<b>2b</b>	1.32	1.48	1.32	1.48	—	5.13	4.93	—	3.74	3.31	0	0
<b>3b</b>	1.31	1.47	1.31	1.47	—	5.17	5.17	—	3.70	7.35 <sup>e)</sup>	0	0
<b>4b</b>	1.33	1.47	1.33	1.55	1.33	5.15	b)	4.93 ( $J = 0$ )	3.77	3.30	0	b)
<b>5b</b>	1.30	1.47	1.35	1.58	1.30	5.13	b)	5.14 ( $J = 0$ )	3.71	7.32 <sup>e)</sup>	0	b)
<b>6b</b>	1.34	1.50	1.34	1.50	1.34 u.	5.38 <sup>e)</sup>	5.90 <sup>e)</sup>	—	3.81	—	0	4.0
<b>7b<sup>b)</sup></b>	1.34	1.49	1.34	1.53	—	5.20 <sup>e)</sup>	6.00 <sup>e)</sup>	—	3.74	7.34 <sup>e)</sup>	4.0	4.0
<b>8b</b>	1.32	1.48	1.32	1.48	—	5.63	5.63	—	3.80	3.80	0	0
<b>2c</b>	1.36	1.59	1.31	1.47	—	5.12	5.05	—	2.93	3.32	b)	0
<b>3c</b>	1.35	1.29	1.47	—	—	4.99	5.16	—	2.10 <sup>i)</sup>	7.32 <sup>e)</sup>	b)	0
<b>4c</b>	1.35	1.56	1.35	1.56	1.29	5.03 (mc)	5.03 (mc)	4.93 ( $J = 0$ )	2.10	3.32	b)	b)
<b>5c</b>	1.37	1.60	1.37	1.55	1.30	5.01 (mc)	5.01 (mc)	5.16 ( $J = 0$ )	2.42 <sup>h)</sup>	7.34 <sup>e)</sup>	b)	b)
<b>6c</b>	1.35	1.51	1.35	1.51	1.35 u.	5.26	5.90 <sup>e)</sup>	—	2.45 <sup>i)</sup>	—	b)	4.0
<b>7c</b>	1.37	1.58	1.33	1.51	—	5.10	6.03 <sup>e)</sup>	—	2.17 <sup>h)</sup>	7.43 <sup>e)</sup>	b)	4.0
<b>8c<sup>b)</sup></b>	1.37	1.53	1.33	1.47	—	5.33	5.32	—	—	—	b)	0
<b>3d</b>	1.37	1.58	1.33	1.48	—	5.1 (mc)	5.31	—	—	—	b)	0
<b>5d</b>	1.37	1.57	1.37	1.57	1.37	5.1 (mc)	5.1 (mc)	5.34	—	—	b)	b)
<b>7d</b>	1.37	1.57	1.48	—	—	5.16	5.98 <sup>e)</sup>	—	—	—	b)	4

Tab. 1 (Fortsetzung)

$H_i^A$	$H_i^B$	$H_i^A$	$H_{ii}^B$	$H_{ii}^A$	$H_{ii}^B$	$1-H_i$	$1-H_{ii}$	$1-H_{iii}$	$H^C$	$H^D$	$J_{1,2}^I$	$J_{1,2}^{II}$
<b>2e</b>	—	1.33	1.48	—	—	5.03	4.98	—	—	3.37	<sup>b)</sup>	0
<b>3e<sup>k)</sup></b>	—	1.34	1.48	—	—	5.12	5.42	—	—	—	4	0
<b>6e<sup>k, l)</sup></b>	—	1.30	1.45	—	—	5.20 <sup>e)</sup>	5.90 <sup>e)</sup>	—	—	—	4.03	3.81
<b>3f<sup>k)</sup></b>	—	—	—	—	—	5.08 <sup>e)</sup>	5.19	—	—	—	3.5–4	0
<b>8f<sup>m)</sup></b>	—	—	—	—	—	5.31 <sup>e)</sup>	5.22	—	—	—	4	0

<sup>a)</sup> In  $CDCl_3$ ;  $\delta$ -Skala, innerer Standard Tetramethylsilan;  $H^A, H^B$  (s, 3 H); Kopplungskonstanten in Hz.

<sup>b)</sup> Aus dem Spektrum nicht eindeutig zu ermitteln. — <sup>c)</sup> (mc, 5 H).

<sup>d)</sup> FT-90-MHz-Spektrum, Zuordnung von  $H_{ii}^A$  durch Vergleich mit dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranosid.

<sup>e)</sup> (d, 1 H). — <sup>f)</sup>  $H^E$ ; 6.00 (s, 1 H). — <sup>g)</sup> (s, 1 H).

<sup>h)</sup> Zuordnung von  $H_i^B$  und  $H_{ii}^B$  durch Vergleich mit dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von 3,5-*O*-Benzyliden-1,2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosid.

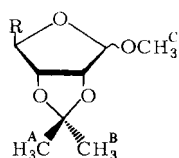
<sup>i)</sup> (t, 1 H). — <sup>k)</sup> In  $CD_3OD$ . — <sup>l)</sup> FT-90-MHz-Spektrum. — <sup>m)</sup> In  $D_2O$ .

Tab. 2.  $^1H$ -NMR-Daten der Methylprotonen der Verbindungen **10a**, **b** — **13a**, **b**<sup>a)</sup>

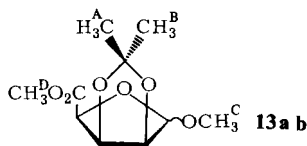
	$H^A$	$H^B$	$H^C$	$H^D$
<b>10a</b>	1.38	1.58	3.60	3.84
<b>11a</b>	1.37	1.57	3.57	2.99; 3.15
<b>12a</b>	1.36	1.58	3.49	1.30 <sup>b)</sup>
<b>13b</b>	1.35	1.52	3.68	3.84
<b>10b</b>	1.33	1.48	3.41	3.78
<b>11b</b>	1.35	1.50	3.30	2.96; 3.19
<b>12b</b>	1.32	1.48	3.35	1.29 <sup>b)</sup>
<b>13a</b>	1.32	1.44	3.40	3.85

<sup>a)</sup> In  $CDCl_3$ ;  $\delta$ -Skala, innerer Standard Tetramethylsilan. — <sup>b)</sup> (d, 3 H).

wie durch Vergleich mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 5'-Desoxyribose-Derivate **12a, b** gezeigt wird<sup>1, 19)</sup>. Außerdem wird bei den Lyxuronsäure-Derivaten **13a, b**<sup>1, 28)</sup> umgekehrt derselbe Effekt beobachtet. Der Vergleich der Daten von Tab. 2 mit den entsprechenden Daten von **2a–9a** bzw. **2b–8b** in Tab. 1 zeigt die Zuverlässigkeit dieser Methode, zumindest dann, wenn beide Anomeren vorhanden sind. In allen Beispielen ist außerdem die Differenz der chemischen Verschiebung der Isopropyliden-Methylprotonen bei  $\alpha$ -Verknüpfung größer als bei  $\beta$ -Verknüpfung.



**10a, b:**  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3^{\text{D}}$   
**11a, b:**  $\text{R} = \text{CON}(\text{CH}_3^{\text{D}})_2$   
**12a, b:**  $\text{R} = \text{CH}_3^{\text{D}}$   
**a:**  $\alpha$ -Konfiguration  
**b:**  $\beta$ -Konfiguration



Die Tieffeldverschiebung der Methylprotonen bei  $\alpha$ -verknüpften Glycosiden und Sacchariden wird auf die Anisotropie des Sauerstoffatoms an C-1 zurückgeführt. Dieses Kriterium zur Konfigurationszuordnung von 2,3-O-isopropylidenierten O-Glycofuranosiden ist nach den bisherigen Untersuchungen zuverlässiger als die *Imbachschen* Regeln<sup>29)</sup> für die Konfigurationszuordnung von 2,3-O-isopropylidenierten Nucleosiden (N-Glycofuranosiden), welche auf einer unterschiedlichen Verschiebungsdifferenz der Methylsignale durch den Einfluß der heterocyclischen Basen beruhen. Die große Variationsbreite bei den heterocyclischen Basen führt zu Abweichungen von diesen Regeln<sup>30, 31)</sup>.

Auch die Methylprotonen von Methyl-ribofuranosiden und -lyxofuranosiden erfahren in Abhängigkeit von ihrer Lage zur 2,3-O-Isopropylidenschutzgruppe eine deutliche Beeinflussung der chemischen Verschiebung (s. Tab. 2), welche zur Konfigurationsaufklärung herangezogen werden könnte. Bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -verknüpften Sacchariden **2a–5a**, **7a** und **2b–5b**, **7b** ist dieses Kriterium jedoch nicht anwendbar, da entsprechend die chemischen Verschiebungen der C-5-Methylenprotonen erforderlich sind. Diese sind jedoch nicht bequem aus den NMR-Spektren zu ermitteln.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tab. 1) folgt, daß durch die Reduktion und die Hydrogenolyse die Konfiguration der Saccharidverknüpfung bei **2c–8c** und **3d, 5d, 7d** nicht beeinflusst wird. Ebenso wird durch die Spektren gestützt, daß bei der Hydrolyse von **2c** und **3d** bevorzugt die am  $\alpha$ -verknüpften Ribosering I befindliche 2,3-O-Isopropylidengruppe unter Bildung von **2e** und **3e** abgespalten wird. Analog wird die Bildung von **6e** aus **6c** bestätigt. Bei diesen hydrolytischen Schutzgruppenabsaltungen wurden Isomerisierungen an den Saccharidbindungen weder chromatographisch noch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß die unter analogen Hydrolysebedingungen gewonnenen, chromatographisch einheitlichen Di- und Trisaccharide **3f, 5f** und **8f**  $\alpha$ -verknüpft sind. Die in Tab. 1 aufgeführten Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  für **3f** und **8f** stützen diese Annahme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Metallblock. — <sup>1</sup>H-NMR-Daten: Bruker HX 90 und Varian T 60. — Säulenchromatographie: Kieselgel (Fa. Mackerey & Nagel, Korngröße 0.05–2 mm) oder „Lobar-Fertigsäulen“ (Fa. Merck, Größe B und C mit Li Chroprep Si 60, Korngröße 63–125 µm). — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel-Fertigfolien (Fa. Mackerey & Nagel, Polygram Sil G/uv<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.25 mm).

1β-Chlor-1-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranuronsäure-methylester (**1**) wurde aus 2,3-O-Isopropyliden-β-D-ribofuranuronsäure-methylester mit Thionylchlorid erhalten<sup>16)</sup>.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Saccharide 2a–9a, 2b–8b:* 1.2 mmol Alkoholkomponente ROH wurden mit 9.25 mg Silberoxid und 1.26 g Calciumsulfat-Drierite (bei 210 °C 30 h i. Hochvak. getrocknet) in 5 ml absol. Chloroform 10 min gerührt und dann mit 1 mmol Halogenose **1** in 5 ml absol. Chloroform versetzt. Es wurde 5 d bei Raumtemp. im Dunkeln gerührt, anschließend abfiltriert, der Rückstand viermal mit je 4 ml Chloroform nachgewaschen, das Filtrat eingengt und das Reaktionsgemisch mit Lobarfertigsäulen getrennt. Als Laufmittel wurde Toluol/Aceton = 9:1 (**2a, b; 3a, b; 5a, b**), = 85:15 (**4a, b**), = 93:7 (**6a, b; 7a, b**), = 91.5:8.5 (**8a, 8b, 9a**) eingesetzt; Analytische Daten s. Tab. 3.

*Vorschrift zur Darstellung der Disaccharide 8a, 8b und 9a mit Silberoxid:* 500 mg (2.11 mmol) **1** und 1.95 g (8.44 mmol) Silberoxid (50 h i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet) wurden in 15 ml absol. Chloroform 20 h bei 75–80 °C im Dunkeln gerührt. Es wurde abfiltriert, der Rückstand viermal mit je 5 ml Chloroform gewaschen, das Filtrat eingengt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol:Aceton = 91.5:8.5) getrennt. Ausb. 535 mg (61%) **8a**, 95 mg (11%) **8b** und 190 mg (22%) **9a**; analytische Daten s. Tab. 3.

*Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Estergruppen — Herstellung der Verbindungen 2c–8c:* Zu 1 mmol Lithiumaluminiumhydrid in 2 ml absol. Ether wurde 1 mmol **2a–7a** bzw. 0.5 mmol **8a** in absol. Ether (**2a, 4a, 5a** = 5 ml; **3a, 6a** = 10 ml; **7a** = 80 ml, **8a** = 20 ml) bei Raumtemp. innerhalb von 20 min getropft. Nach 4 h wurde auf 0 °C gekühlt und langsam mit 2 ml Eiswasser versetzt. Nach 10 min wurde der Niederschlag durch Zutropfen von 0.5 ml 10proz. Schwefelsäure gelöst, überschüssige Schwefelsäure nach 5 min mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, dann fünfmal (bei **8c** achtmal) mit 15 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Mit Ausnahme von **6c** wurde analysenreines Produkt erhalten. Im Falle von **6c** wurde ein Beiprodukt mit  $R_F = 0.24$  (DC: Kieselgel, Toluol:Aceton = 7:3) säulenchromatographisch (Kieselgel, Toluol:Aceton = 7:3) abgetrennt. Analytische Daten s. Tab. 3.

*Hydrogenolytische Abspaltung der Benzyl- bzw. Benzylidenschutzgruppen — Herstellung der Verbindungen 3d, 5d und 7d:* Zur Hydrierung von **3c, 5c** und **7c** wurden 800 mg Palladium-Schwarz in 10 ml Essigester (destilliert über Phosphorpentoxid; bei **7c** wurde außerdem mit 10 ml 5proz. Natriumcarbonatlösung geschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert) mit Wasserstoff gesättigt, 1 mmol **3c, 5c** bzw. **7c** in 18 ml Essigester zugesetzt und bei Raumtemp. hydriert. Nach beendeter Reaktion (DC-Test) wurde der Katalysator abfiltriert und mit 70 ml Essigester gewaschen.

Bei **3d** und **5d** wurde mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und anschließend die Natriumhydrogencarbonatlösung zweimal mit je 30 ml Essigester gewaschen. Außerdem wurde bei **5d** noch mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt, um eine geringe Verunreinigung mit  $R_F = 0.02$  (DC, Kieselgel, Toluol:Aceton = 7:3) zu entfernen.

Bei **7d** wurde die Esterphase mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Essigester nachgewaschen. Die vereinigten Essigesterphasen



Tab. 3. Analytische Daten der hergestellten Di- und Trisaccharide

Hergestellte Di- und Trisaccharide	Ausb. <sup>a)</sup> [%]	Schmp. <sup>b)</sup> [°C]	$\alpha_{D}^{20}$ [Grad]	C [g/100 ml]	R <sub>F</sub> Lauf- mittel <sup>c)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
Methyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D- ribofuranosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 5)- 2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid ( <b>2a</b> u. <b>2b</b> )	<b>2a:</b> 87 <b>2b:</b> 9	57 83–84	–21.4 –53.3	2.183 <sup>d)</sup> 0.394 <sup>d)</sup>	0.50 B : A = 17 : 3 0.67 B : A = 17 : 3	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub> (404.4)	Ber. 53.46 6.98 Gef. 53.27 6.89 Gef. 53.62 7.09
Benzyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D- ribofuranosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 5)- 2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid ( <b>3a</b> u. <b>3b</b> )	<b>3a:</b> 83 <b>3b:</b> 8	93 56–58	–36.2 –120.3	2.150 <sup>d)</sup> 0.206 <sup>d)</sup>	0.46 B : A = 9 : 1 0.66 B : A = 9 : 1	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>10</sub> (480.5)	Ber. 59.99 6.71 Gef. 60.04 6.61 Gef. 59.93 6.61
Methyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D- ribofuranosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 5)- O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)- 2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid ( <b>4a</b> u. <b>4b</b> )	<b>4a:</b> 77 <b>4b:</b> 8	Öl Öl	+9.2	1.489 <sup>d)</sup>	0.38 B : A = 17 : 3 0.43 B : A = 17 : 3	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> O <sub>14</sub> (576.6)	Ber. 54.16 6.99 Gef. 54.33 7.28
Benzyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D- ribofuranosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 5)- O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)- 2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid ( <b>5a</b> u. <b>5b</b> )	<b>5a:</b> 76.5 <b>5b:</b> 8.5	Öl Öl	–13.1	2.341 <sup>d)</sup>	0.29 B : A = 9 : 1 0.40 B : A = 9 : 1	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> O <sub>14</sub> (652.7)	Ber. 58.89 6.80 Gef. 59.10 6.85
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-ribo- furanosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,2,5,6-di- O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose ( <b>6a</b> u. <b>6b</b> )	<b>6a:</b> 63.5 <b>6b:</b> 6	Öl Öl	+13.2 –55.3	1.525 <sup>d)</sup> 1.237 <sup>d)</sup>	0.33 T : A = 9 : 1 0.41 T : A = 9 : 1	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> O <sub>11</sub> (460.5)	Ber. 54.77 7.00 Gef. 54.80 6.99 Gef. 54.73 7.14
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-ribo- furanosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 6)-3,5- O-benzyliden-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D- glucofuranose ( <b>7a</b> u. <b>7b</b> )	<b>7a:</b> 75.5 <b>7b:</b> 8	14.1 50–53	+31.5 –27.4	1.819 <sup>d)</sup> 0.285 <sup>d)</sup>	0.28 T : A = 9 : 1 0.52 T : A = 9 : 1	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>11</sub> (508.5)	Ber. 59.05 6.34 Gef. 59.25 6.28 Gef. 58.89 6.42
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ - und - $\beta$ -D- ribofuranosyluronsäure-methylester)-(1 $\rightarrow$ 1)- 2,3-O-isopropyliden- $\beta$ - und - $\alpha$ -D-ribo- furanosiduronsäure-methylester ( <b>8a</b> , <b>8b</b> u. <b>9a</b> )	<b>8a:</b> 66 <b>8b:</b> 12.5 <b>9a:</b> 22	64–66 128–129 <sup>e)</sup>	–67.2 –134.5 +41.6	1.592 <sup>d)</sup> 0.770 <sup>d)</sup> 0.901 <sup>d)</sup>	0.33 T : A = 9 : 1 0.49 T : A = 9 : 1 0.18 T : A = 9 : 1	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>11</sub> (418.4)	Ber. 51.67 6.26 Gef. 51.76 6.26 Gef. 51.51 6.20 Gef. 51.59 6.17

Tab. 3 (Fortsetzung)

Hergestellte Di- und Trisaccharide	Ausb. <sup>a)</sup> [%]	Schmp. <sup>b)</sup> [°C]	$\alpha_{446}^{20}$ [Grad]	C [g/100 ml]	R <sub>F</sub> Lauf- mittel <sup>c)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
Methyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid (2c)	95	Öl	-7.3	1.528 <sup>d)</sup>	0.41 T : A = 7 : 3	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub> (376.4)	Ber. 54.25 7.50 Gef. 54.22 7.40
Benzyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid (3c)	95	100	-32.5	1.925 <sup>d)</sup>	0.55 B : A = 7 : 3	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub> (452.5)	Ber. 61.05 7.13 Gef. 61.14 7.14
Methyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid (4c)	94	106	+20.8	0.255 <sup>d)</sup>	0.38 T : A = 7 : 3	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> O <sub>13</sub> (548.6)	Ber. 54.73 7.35 Gef. 54.72 7.37
Benzyl-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid (5c)	96.5	e)	-4.0	1.931 <sup>d)</sup>	0.46 B : A = 7 : 3	C <sub>31</sub> H <sub>44</sub> O <sub>13</sub> (624.7)	Ber. 59.61 7.10 Gef. 59.40 7.10
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (6c)	88	106-107	+41.6	2.044 <sup>d)</sup>	0.49 T : A = 7 : 3	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>10</sub> (432.5)	Ber. 55.55 7.46 Gef. 55.58 7.38
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)-3,5-O-benzyliden-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (7c)	100	140-141	+40.8	1.643 <sup>d)</sup>	0.42 T : A = 7 : 3	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>10</sub> (480.5)	Ber. 59.98 6.71 Gef. 59.93 6.52
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 1)-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid (8c)	93	Öl	-22.7	2.329 <sup>d)</sup>	0.24 T : A = 7 : 3	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> (362.4)	Ber. 53.03 7.23 Gef. 52.86 7.23

Tab. 3 (Fortsetzung)

Hergestellte Di- und Trisaccharide	Ausb. <sup>a)</sup> [%]	Schmp. <sup>b)</sup> [°C]	$\alpha_{D}^{20}$ [Grad]	C [g/100 ml]	R <sub>F</sub> Lauf- mittel <sup>c)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)- (1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranose (3d)	100	Öl	+ 18.8	0.791 <sup>d)</sup>	0.30 B : A = 7 : 3	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> (362.4)	Ber. 53.03 7.23 Gef. 53.33 7.33
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)- (1 $\rightarrow$ 5)-O-(2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)- (1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden-D-ribofuranose (5d)	82	111 – 112	+ 29.5	0.770 <sup>d)</sup>	0.20 T : A = 7 : 3	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>13</sub> (534.6)	Ber. 53.93 7.17 Gef. 54.01 7.29
O-(2,3-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-ribofuranosyl)- (1 $\rightarrow$ 6)-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (7d)	98	121 – 123	+ 39.4	1.031 <sup>d)</sup>	0.26 T : A = 1 : 1	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub> (392.4)	Ber. 52.04 7.19 Gef. 52.18 7.26
Methyl-O-( $\alpha$ -D-ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O- isopropyliden- $\beta$ -D-ribofuranosid (2e)	50	Öl	+ 11.4	1.198 <sup>d)</sup>	0.75 B : A : M = 2 : 2 : 1 0.66 C : M = 3 : 1	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub> (336.4)	Ber. 49.99 7.19 Gef. 50.08 7.21
O-( $\alpha$ -D-Ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-2,3-O-isopropyliden- D-ribose (3e) <sup>f)</sup>	60	Öl	+ 64.8 <sup>k)</sup>	1.164 <sup>g)</sup>	0.22 C : M = 3 : 1	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> (282.3)	Ber. 42.55 6.43 Gef. 42.58 6.57
O-( $\alpha$ -D-Ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-O-( $\alpha$ -D-ribo- furanosyl)-(1 $\rightarrow$ 5)-D-ribose (5f)	41	e)	+ 122.6 <sup>k)</sup>	1.343 <sup>g)</sup>	0.14 C : M = 3 : 1	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>13</sub> (414.4)	Ber. 43.48 6.32 Gef. 43.72 6.38
O-( $\alpha$ -D-Ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,2-O- isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (6e)	40	Öl	+ 68.1	1.931 <sup>g)</sup>	0.45 C : M = 3 : 1	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub> (352.4)	Ber. 47.72 6.87 Gef. 47.74 6.92
O-( $\alpha$ -D-Ribofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-ribofuranosid (8f)	36	180 – 182 <sup>h)</sup>	+ 56.4	0.934 <sup>h)</sup>	0.23 C : M = 3 : 1	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> (282.3)	Ber. 42.55 6.43 Gef. 42.64 6.38

<sup>a)</sup> Isolierte Ausbeuten. – <sup>b)</sup> Umkristallisation aus Petrolether (40 – 60°C).<sup>c)</sup> Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel A = Aceton, B = Benzol, C = Chloroform, M = Methanol, T = Toluol.<sup>d)</sup> In Chloroform (g/100 ml). – <sup>e)</sup> Hygroskopisches Festprodukt. – <sup>f)</sup> Substanz nicht weiter charakterisiert. – <sup>g)</sup> In Methanol (g/100 ml).<sup>h)</sup> Umkristallisation aus Isopropylalkohol. – <sup>i)</sup> In Wasser (g/100 ml). – <sup>k)</sup> Mutarotation wurde innerhalb 1 h nicht beobachtet.

wurden über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und eingeengt. Die erhaltenen Produkte waren analysenrein. Analytische Daten s. Tab. 3.

*Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppen — Herstellung der Verbindungen 2e, 3e, 3f, 5f, 6e und 8f:* Je 1 mmol **2c**, **3d**, **5d**, **6c** bzw. **8c** wurde in 12 ml Aceton gelöst und pro Isopropylidengruppe ca. 3 g Amberlite IR 120 in der  $H^+$ -Form (neutral gewaschen) feucht zugesetzt, weitere 12 ml Wasser zugesetzt und 6 h (**2c**), 28 h (**3d**), 20 h (**5d**) bzw. 24 h (**6c**, **8c**) bei Raumtemp. schwach gerührt. Es wurde abfiltriert, fünfmal mit je 3 ml Aceton und je 3 ml Wasser pro Gramm Amberlite nachgewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und 14 h i. Hochvak. getrocknet.

Isoliert wurden die Reaktionsprodukte wie folgt (analytische Daten s. Tab. 3):

**2e:** Das Reaktionsgemisch aus **2c** wurde chromatographisch (Kieselgel, Benzol:Aceton:Methanol = 2:2:1) aufgetrennt. Im Elutionsmittel gelöstes Kieselgel wurde durch dreitägiges Aufbewahren des chromatographisch erhaltenen Produktes in 3 ml Chloroform ausgefällt und abfiltriert. Ausb. 170 mg analysenreines **2e**.

**3e und 3f:** Das Reaktionsgemisch aus **3d** wurde chromatographisch (Kieselgel, Chloroform:Methanol = 3:1) getrennt. Zur Isolierung von **3f** wurde das Rohprodukt aus **3d** in siedendem Ethanol gelöst und heiß filtriert. **3f** schied sich beim Abkühlen auf Raumtemp. als zähes Öl ab; die Ethanolphase wurde abgetrennt und das Öl 24 h i. Hochvak. von Lösungsmittels Spuren befreit.

**5f:** Das Reaktionsgemisch aus **5d** wurde aus absol. Isopropylalkohol umkristallisiert, zur Filtration wurde die heiße Lösung durch ein dichtes Wattefilter gepreßt.

**6e:** Das Reaktionsgemisch aus **6c** wurde chromatographisch (Kieselgel, Chloroform:Methanol = 3:1) aufgetrennt. Im Elutionsmittel gelöstes Kieselgel wurde durch dreitägiges Schütteln des chromatographisch erhaltenen **6e** in 12 ml absol. Essigester ausgefällt, die Lösung durch ein dichtes Wattefilter gepreßt und das Lösungsmittel zum Schluß i. Hochvak. abgezogen.

**8f:** Das Reaktionsgemisch aus **8c** lieferte **8f** wie für **5f** beschrieben.

## Literatur

- <sup>1)</sup> P. Hermentin, Dissertation Univ. Stuttgart, in Vorbereitung.
- <sup>2)</sup> J. C. Jacquinot und P. Sinay, J. Org. Chem. **42**, 720 (1977).
- <sup>3)</sup> Übersichtsartikel: G. Wulff und G. Röhlke, Angew. Chem. **86**, 173 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 157 (1974); C. Schuerch, Acc. Chem. Res. **6**, 184 (1973), und dort zit. Lit.
- <sup>4a)</sup> R. U. Lemieux, Y. Ito, K. James und T. L. Nagabushan, Canad. J. Chem. **51**, 7 (1973). —  
<sup>4b)</sup> R. U. Lemieux, K. B. Hendriks, R. V. Stick und K. James, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4056 (1975); P. A. Gent und R. Gigg, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 1446.
- <sup>5)</sup> J. R. Pouigny und P. Sinay, Tetrahedron Lett. **1976**, 4073.
- <sup>6)</sup> H. Paulsen und W. Stenzel, Angew. Chem. **87**, 547 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 558 (1975).
- <sup>7)</sup> B. Helferich, W. M. Müller und S. Karbach, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1514.
- <sup>8)</sup> K. Igarashi, J. Irisawa und T. Houma, Carbohydr. Res. **39**, 341 (1975).
- <sup>9)</sup> R. R. Schmidt und R. Angerbauer, Angew. Chem. **89**, 822 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 783 (1977); R. Angerbauer, Dissertation Univ. Konstanz, in Vorbereitung.
- <sup>10)</sup> R. U. Lemieux und H. Driguez, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4063, 4069 (1975).
- <sup>11)</sup> H. Paulsen und W. Stenzel, Chem. Ber. **111**, 2334, 2348 (1978); H. Paulsen, C. Kolar und W. Stenzel, ebenda **111**, 2358, 2370 (1978).
- <sup>12)</sup> S. David, A. Lubineau und J. M. Vatière, J. C. S. Chem. Commun. **1978**, 535.
- <sup>13)</sup> J. R. Pouigny, J. C. Jacquinot, M. Nassr, D. Duchet, M. L. Milat und P. Sinay, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6762 (1977).
- <sup>14)</sup> P. A. J. Gornin, Canad. J. Chem. **40**, 275 (1962).
- <sup>15)</sup> R. R. Schmidt und P. Hermentin, Angew. Chem. **89**, 58 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 48 (1977).
- <sup>16)</sup> R. R. Schmidt, K.-H. Jung und P. Hermentin, Chem. Ber. **111**, 3311 (1978).
- <sup>17)</sup> G. M. Teuer, R. S. Wright und H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc. **79**, 441 (1957); G. R. Barker, I. C. Gillam, P. A. Lord, T. Douglas und J. W. Spoors, J. Chem. Soc. **1960**, 3885; R. Barker und H. G. Fletcher jr., J. Org. Chem. **26**, 4605 (1961).

- <sup>18)</sup> R. R. Schmidt und P. Hermentin, The 8th International Symposium on Carbohydrate Chemistry, August 1976, Kyoto, Japan.
- <sup>19)</sup> R. R. Schmidt und P. Hermentin, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>20)</sup> H. Ohrui und S. Emoto, J. Org. Chem. **42**, 1951 (1977).
- <sup>21)</sup> R. R. Schmidt, U. Schloz und D. Schwille, Chem. Ber. **101**, 590 (1968).
- <sup>22)</sup> R. R. Schmidt, R. Machat und U. Schloz, Chem. Ber. **106**, 1256 (1973), und dort zit. Lit.
- <sup>23)</sup> Übertragung dieses Prinzips auf Halogen-glucuronsäureester: E. Rücker, Untersuchungen zur Dissertation, Univ. Konstanz; R. R. Schmidt und E. Rücker, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>24)</sup> Die Synthese einer zu **1** analogen Verbindung mit besser abspaltbaren Schutzgruppen wurde durchgeführt: R. R. Schmidt und K. H. Jung, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>25)</sup> Die bevorzugten Konformationen sind E<sub>O</sub> und <sup>1</sup>T<sub>O</sub>; s. Lit.<sup>1)</sup> und <sup>16)</sup>.
- <sup>26)</sup> F. Fischer und R. Schiene, J. Prakt. Chem. **22**, 39 (1963).
- <sup>27)</sup> Herstellung von **10a**: R. R. Schmidt, D. Heermann und K. H. Jung, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1856.
- <sup>28)</sup> P. Hermentin und R. R. Schmidt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>29)</sup> I. L. Imbach, Ann. N. Y. Acad. Sci. **255**, 177 (1975); B. Rayner, C. Tapiero und I. L. Imbach, Carbohydr. Res. **47**, 195 (1976).
- <sup>30)</sup> M. J. Robins und M. MacCoss, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4654 (1977).
- <sup>31)</sup> P. Fischer, G. Löscher und R. R. Schmidt, Tetrahedron Lett. **1978**, 1505; G. Löscher, Dissertation Univ. Stuttgart, 1978.

[435/78]