

UNTERSUCHUNGEN ZUR MODIFIKATION DER CELLOBIOSE
UND SYNTHESE VON METHYL-2,6-DIDESOXY-4-*O*-
(6-DESOXY- β -D-GLUCOPYRANOSYL)- α -D-*arabino*-HEXOPYRANOSID
(METHYL-4-*O*- β -D-CHINOVOSYL- α -D-OLIVOSID)*

JOACHIM THIEM

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

(Eingegangen am 14. Februar 1978; angenommen am 28. April 1978)

ABSTRACT

Starting with cellobiosides, several different procedures were employed to prepare 6,6'-dichloro-6,6'-dideoxy, 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxy, and 6,6'-dideoxy-6,6'-diiodo derivatives. Reduction with lithium aluminum hydride or nickel boride afforded peracetyl derivatives of methyl, phenyl, and benzyl 6-deoxy-4-*O*-(6-deoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranoside. Following acetolysis or hydrogenolysis, the glycosyl halide and the corresponding glycal **40** were prepared. Iodomethoxylation of **40** and subsequent reduction gave the title compound. Alternatively, the halo-methoxylation products of cellobial hexaacetate gave, by various procedures, the 2,6,6'-trideoxy-2,6,6'-trihalo derivatives, which, in turn, could be reduced to the title compound. The structures of the derivatives prepared were unequivocally assigned by n.m.r. spectroscopy. The various reaction sequences were compared with respect to the number of steps and the yields obtained.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von Cellobiosiden wurden nach unterschiedlichen Verfahren 6,6'-Dichlor-6,6'-didesoxy-, 6,6'-Dibrom-6,6'-didesoxy- oder 6,6'-Didesoxy-6,6'-diiod-Derivate hergestellt. Durch Reduktion mit Lithiumalanat oder mit Nickelborid wurden peracetylierte Methyl-, Phenyl- und Benzyl-6-desoxy-4-*O*-(6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranoside gewonnen. Deren Acetolysen oder Hydrogenolyse sowie nachfolgende Umsetzungen zum Glycosylhalogenid und dem Glycal **40** gab nach anschließender Iodmethoxylierung mit erneuter Reduktion die Titelverbindung. Alternativ führten Wege vom Cellobialhexaacetat über die Halogenmethoxylierungsprodukte nach verschiedenen Verfahren zu 2,6,6'-Tridesoxy-2,6,6'-trihaloge-Derivaten, deren Reduktion ebenfalls die Titelverbindung gab. Die Produkte lassen sich N.m.r.-spektroskopisch eindeutig zuordnen. Die unterschied-

*Herrn Professor Dr. Kurt Heyns zum 70. Geburtstag gewidmet.

lichen Reaktionssequenzen werden hinsichtlich Anzahl der Reaktionsstufen und deren Ausbeute untereinander verglichen.

EINLEITUNG

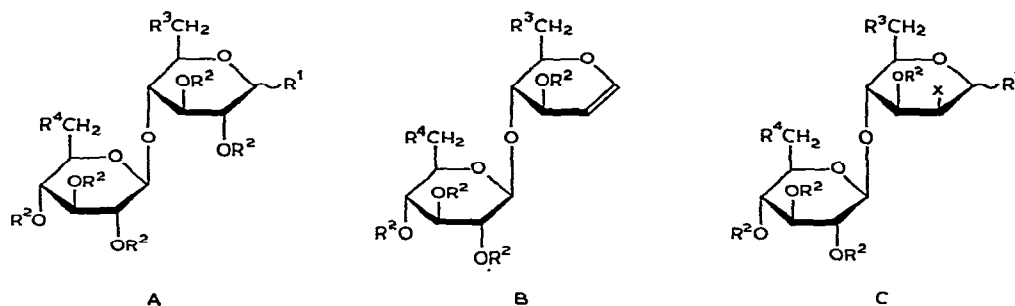
Als Ergänzung und auch Alternative zu den nach wie vor schwierigen Synthesen bestimmter Disaccharidderivate aus gezielt bereiteten Monosacchariden bietet sich die Veränderung von Disacchariden unter Erhalt der interglycosidischen Bindung an. Eine Reihe von Beispielen für die Anwendung dieses Synthesepinzips liegen für die Trehalose¹ und die Sucrose^{2,3} vor, während an den ebenfalls einfach zugänglichen Disacchariden wie Maltose^{4,5}, Lactose^{6,7} und Cellobiose⁷ erst wenige Arbeiten bekannt sind. Wir interessieren uns für die Umwandlung der Cellobiose in Disaccharidderivate mit mehreren Desoxyfunktionen. Derartige Bausteine finden sich in zahlreichen physiologisch interessanten Naturstoffen, und hier soll über Versuche berichtet werden, derartige Verbindungen auf einfachem Wege zugänglich zu machen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Umwandlung der Cellobiose in die Titelverbindung haben wir neben- einander mehrere verschiedene Reaktionssequenzen untersucht, wobei zentrale Zwischenstufen durchlaufen wurden. Als diese dienten in allen Fällen unterschiedlich mit Halogen substituierte Derivate, deren anschließende Reduktion zu den gewünschten Oligodesoxyderivaten führte.

Günstig schien zunächst die direkte Umwandlung der Cellobiose (**1**) nach der Methode von Evans und Parrish⁸ mit Methansulfonsäurechlorid in *N,N*-Dimethylformamid zum peracetylierten 6,6'-Dichlordidesoxyderivat⁹ (**7**). Dieses wird in hohen Ausbeuten (95 %) als α,β -Anomerenmischung mit überwiegendem α -Anomerenanteil [Schmp. 230–233°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 35,5^\circ$ (vgl. Zit. 9)] gewonnen. Die Umsetzung von **7** mit Bromwasserstoff-Eisessig führte zum α -Bromid⁹ **13**, das mit Zink in Eisessig glatt das Glycal **20** liefert. Dessen Iodmethoxylierung zu **27** bzw. Brommethoxylierung zu **28** ergibt zwanglos in vergleichbar hohen Ausbeuten die kristallinen 2,6,6'-Tridesoxy-2,6,6'-trihalogen-Derivate, deren N.m.r.-Daten (**27**: $J_{1,2}$ 1,6, $J_{2,3}$ 4,4 Hz; vgl. Tab. I) nur mit einer α -D-*manno*-Konfiguration im reduzierenden Ring vereinbar sind. Beide Verbindungen konnten in der üblichen Weise mit Lithiumalanat zu der gewünschten Titelverbindung **32** reduziert werden, jedoch sind die Ausbeuten (22 und 26 %) außerordentlich unbefriedigend.

Um die milde Reduktion von Brom- oder Iodderivaten mit Nickelborid¹⁰ anwenden zu können, haben wir einen anderen Weg untersucht. Dabei wurde Octaacetylcellobiose (**2**) mit Phenol zum Phenyl-2,3,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-acetyl- α -D-cellobiosid¹¹ (**8**) glycosidiert und zu Verbindung¹² **14** dcacetyliert. Die Anwendung der direkten Einführung von Brom an primäre Hydroxylfunktionen mit Triphenylphosphin und *N*-Bromsuccinimid in *N,N*-Dimethylformamid¹³, die bereits an α,α' -Trehalose erfolgreich erprobt worden ist¹⁴, ergab mit **14** nach anschließender



Verbindung	Typ	R^1	R^2	R^3	R^4	X
1	A	OH	H	OH	OH	
2	A	OAc	Ac	OAc	OAc	
3	A	α -Br	Ac	OAc	OAc	
4	A	β -OMe	Ac	OAc	OAc	
5	A	β -OMe	H	OH	OH	
6	A	β -OMe	Ac	Br	Br	
7	A	OAc	Ac	Cl	Cl	
8	A	α -OPh	Ac	OAc	OAc	
9	A	β -OBzl	Ac	OAc	OAc	
10	B		Ac	OAc	OAc	
11	A	β -OMe	Ac	OTs	OTs	
12	A	β -OMe	Ac	Cl	Cl	
13	A	α -Br	Ac	Cl	Cl	
14	A	α -OPh	H	OH	OH	
15	A	β -OBzl	H	OH	OH	
16	C	α -OMe	Ac	OAc	OAc	Br
17	C	α -OMe	Ac	OAc	OAc	I
18	A	β -OMe	Ac	OTs	OTs	
19	A	β -OMe	Ac	Cl	Cl	
20	B		Ac	Cl	Cl	
21	A	α -OPh	H	Br	Br	
22	A	β -OBzl	H	Br	Br	
23	C	α -OMe	H	Br	Br	Br
24	C	α -OMe	H	OH	OH	I
25	A	β -OMe	Ac	I	I	
26	A	β -OMe	Ac	H	H	
27	C	α -OMe	Ac	Cl	Cl	I
28	C	α -OMe	Ac	Cl	Cl	Br
29	A	α -OPh	Ac	Br	Br	
30	A	α -OC ₆ H ₄ Br(<i>p</i>)	Ac	Br	Br	
31	A	β -OBzl	Ac	Br	Br	
32	C	α -OMe	H	H	H	H
33	C	α -OMe	Ac	Ac	Ac	H
34	C	α -OMe	Ac	OTs	OTs	I
35	A	β -OMe	H	I	I	
36	A	OAc	Ac	H	H	
37	A	α -OPh	Ac	H	H	
38	A	β -OBzl	H	H	H	
39	C	α -OMe	Ac	H	H	I
40	B		Ac	H	H	
41	A	β -OBzl	Ac	H	H	
42	A	α -Br	Ac	H	H	

TABELLE I

N.M.R.-DATEN DER VERBINDUNGEN 3, 6, 10, 12, 13, 17, 20, 26, 27, 29, 30-34, 36, 37, 39-42. KOPPLUNGSKONSTANTEN^a

Verbindung	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}	J _{1',2'}	J _{2',3'}	J _{3',4'}	J _{4',5'}	J _{5',6'a}	J _{5',6'b}	J _{6'a,6'b}
3	4,0	10,0	9,4	10,0	b	b	b	8,0	9,0	9,4	9,6	2,4	4,6	12,6
6	7,8	9,2	9,2	9,2	b	b	b	8,0	9,2	9,2	9,8	2,8	6,2	11,3
10 ^c	6,0	3,2	5,5	8,4	5,4	2,3	12,3	8,0	9,3	9,3	9,8	2,4	4,3	12,2
12	8,0	9,2	9,6	9,6	2,4	4,4	12,2	7,8	9,4	9,4	9,4	2,8	5,6	12,4
13	4,0	9,9	9,4	9,4	b	b	b	8,2	9,2	9,2	9,8	2,7	5,9	12,4
17	1,8	4,2	7,6	9,8	1,6	4,6	11,7	7,8	9,2	9,4	9,8	3,3	5,2	12,4
20 ^d	5,9	3,2	5,8	8,4	b	b	b	8,2	9,3	9,3	9,9	3,0	5,4	12,2
26	8,0	9,6	9,0	9,6	6,0 ^e	b	b	8,0	9,6	9,6	9,6	b	6,0 ^e	b
27	1,6	4,4	8,6	9,6	b	b	b	8,0	9,4	9,4	9,4	2,8	6,8	11,4
29	3,6	10,2	9,0	9,8	b	b	b	8,0	9,4	9,4	9,6	2,6	6,8	11,4
30	3,6	10,2	8,6	9,6	3,9	2,0	11,7	8,0	9,4	9,4	9,6	2,7	6,3	11,4
31 ^f	8,0	9,4	9,0	9,4	b	b	b	8,0	9,4	9,4	9,6	2,7	6,2 ^e	6,2 ^e
32 ^g	b	9,4	8,8	9,2	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e	7,8	9,2	9,2	9,2	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
33	J	k	8,8	9,6	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e	7,8	9,7	9,4	9,7	2,8	4,8	10,9
34	1,6	4,4	8,6	9,8	b	b	b	8,0	9,4	9,4	9,8	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
36 (α)	3,7	10,2	9,4	10,0	6,4 ^e	6,4 ^e	6,4 ^e	8,0	9,6	9,6	9,6	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
36 (β)	8,2	9,6	8,8	9,6	6,0 ^e	6,0 ^e	6,0 ^e	8,0	9,6	9,6	9,6	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
37	3,6	10,2	9,1	9,8	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e	8,0	9,6	9,6	9,6	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
39	1,6	4,4	8,7	9,2	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e	8,0	9,5	9,5	9,5	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
40 ^l	6,0	2,8	6,3	9,0	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e	8,0	9,7	9,7	9,7	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
41 ^m	8,0	9,6	8,8	b	5,5 ^e	5,5 ^e	5,5 ^e	8,0	9,6	9,6	9,6	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e
42	4,0	10,0	9,0	10,0	6,4 ^e	6,4 ^e	6,4 ^e	8,0	9,8	9,2	9,8	6,2 ^e	6,2 ^e	6,2 ^e

^aIn Hz. Lösungsmittel CDCl₃. ^bKomplexe Signale, nicht nach 1. Ordnung analysierbar. ^cLösungsmittel C₆D₆; ^dJ_{1,3} 1,0 Hz, ^eJ_{1,3} 0,6 Hz, ^fJ_{5,6-CH₃} und ^gJ_{5',6-CH₃}; ^hJ_{CH₂}: J_{AB} 12,4 Hz, ⁱJ_{CH₂}: J_{AB} 12,4 Hz, ^jJ_{CH₂}: J_{AB} 12,4 Hz, ^kJ_{2a,3} 11,7 Hz, ^lJ_{2a,3} 5,8 Hz, ^mJ_{2a,2e} 13,2 Hz, ⁿJ_{1,3} 1,2 Hz, ^oJ_{CH₂}: J_{AB} 12,2 Hz.

Peracetylierung das *p*-Bromphenyl-2,3,2',3',4'-penta-*O*-acetyl-6,6'-dibrom-6,6'-didesoxy- α -D-cellobiosid (30) in guten Ausbeuten. Milder noch und ohne zusätzliche Halogenierung an der aromatischen Gruppe gestaltet sich die auch schon an Nucleosiden¹⁵ erprobte Reaktion von 14 mit Triphenylphosphin und Tetrabrommethan, wobei es sich empfiehlt, bei den Ansätzen auf die molaren Verhältnisse der Reaktionspartner zu achten¹⁶. Neben dem gewünschten Dibromdidesoxy-Derivat 21, das günstig als Peracetat 29 charakterisiert wird, können beide Phenyl-6'-brom-6'-desoxy- und -6-brom-6-desoxy- α -D-cellobioside gewonnen werden, die anderweitig nützlich sind¹⁷. Die direkte Reduktion von 21 mit Nickelborid mit anschließender Acetylierung verläuft glatt zu Phenyl-2,3-di-*O*-acetyl-6-desoxy-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (37). Eine Reihe unterschiedlicher, beschriebener Methoden zur Spaltung des Phenylglycosids 37 waren nicht erfolgreich, so daß eine Acetolyse vorgenommen wurde. Diese führte zur Bildung des α -Acetats der peracetylierten β -Chinovosyl-(1 \rightarrow 4)-chinovose (36) in jedoch nur 30%-iger Ausbeute.

Über 2,3,6,2',3',4',6'-Hepta-*O*-acetyl- α -D-cellobiosylbromid¹⁸ (3) und Benzyl-2,3,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-acetyl- β -cellobiosid¹⁹ (9) wird Benzyl- β -cellobiosid²⁰ (15) gewonnen und wie zuvor mit Triphenylphosphin und Tetrabrommethan umgesetzt. Nach der Aufarbeitung läßt sich das 6,6'-Dibrom-6,6'-didesoxy-Derivat 22 von den beiden Monobromderivaten¹⁷ gelchromatographisch an Sephadex LH-20 oder durch Adsorptionschromatographie an Kieselgel trennen, kristallin gewinnen und über das Peracetat 31 N.m.r.-spektroskopisch identifizieren. Mit Nickelborid wird aus 22 das 6,6'-Didesoxy-Derivat 38 gewonnen, das über sein Peracetat 41 zugeordnet wird, während 38 selbst unmittelbar in sehr guten Ausbeuten hydrogenolysiert und nachfolgend peracetyliert wird. Nach dem N.m.r.-Spektrum fällt hierbei 36 kristallin als ein Anomerengemisch (α : β = 8:5) an, das ohne Schwierigkeiten zum kristallisierten 2,3-Di-*O*-acetyl-6-desoxy-4-*O*-(2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- α -D-glucopyranosylbromid (42) umgesetzt wird. Daraus läßt sich das Glycal 40 erzeugen welches mit Iod und Silberacetat zum 2-Desoxy-2-iod-Derivat 39 reagiert. Nach Deacetylierung von 39 führt die Nickelboridreduktion in guten Ausbeuten unmittelbar zu Methyl-2,6-dideoxy-4-*O*-(6-deoxy- β -D-glucopyranosyl)- α -D-*arabino*-hexopyranosid (32), von dem ein kristallines Tetraacetat 33 gewonnen wird. Während bei der vorliegenden Synthesefolge eine Reihe von Stufen durchlaufen werden, erwiesen sich alle als einfach durchführbar und recht ergiebig, so daß der Zugang auf diesem Wege durchaus von Vorteil ist.

Aus Cellobialhexaacetat²¹ (10) wurde das Brommethoxylierungsprodukt 16 dargestellt und nach der Deacetylierung sogleich mit Triphenylphosphin und Tetrabrommethan umgesetzt. Zwar wird dabei das Tribromtridesoxy-Derivat 23 nach Säulenchromatographie isoliert, jedoch ist hier die Ausbeute (28%) schwach. Eine Reduktion mit Nickelborid gibt auch auf diesem Wege 32.

Entsprechend kann 10 zum 2-Desoxy-2-iod-Derivat 17 iodmethoxyliert werden. Alle Versuche, das deacetylierte Produkt 24 mit Triphenylphosphin und Tetraiodmethan direkt zur 2,6,6'-Tridesoxy-2,6,6'-triiod-Verbindung umzusetzen, zeigten

TABELLE II

N.M.R.-DATEN DER VERBINDUNGEN 3,6,10,12, 13, 17, 20, 26, 27, 29, 30–34, 36, 37, 39–42. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN^a

Verbindung	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	H-1'	H-2'
3	6,53 d	4,77 dd	5,54 dd ^b	3,85 dd ^b	4,53 m		4,20 m	4,55 d	4,94 dd ^b
6	4,44 d	4,92 dd	5,18 t	3,85 t	3,78 m		3,60 m	4,70 d	4,94 dd
10 ^c	6,15 dd	4,77 dd	5,59 ddd	3,98 dd	3,92 ddd	4,24 dd	4,06 dd	4,56 d	5,21 dd
12	4,42 d	4,95 dd	5,18 dd ^b	3,90 t	3,65 ddd	3,90 dd	3,75 dd	4,66 d	4,91 dd
13	6,58 d	4,77 dd	5,55 dd ^b	4,02 t	4,27 m		3,87 m	4,72 d	4,95 dd
17	5,02 d	4,49 dd	4,67 dd	3,97 dd	3,92 m	4,47 dd	4,22 dd	4,61 d	4,94 dd
20	6,42 dd	4,82 dd	5,49 m	4,19 dd	4,13 m		3,90 m	4,83 d	4,99 dd
26	4,41 d	4,88 dd	5,11 dd	3,39 dd ^b	3,47 dq		1,35 d ^d	4,52 d	4,90 dd
27	5,07 d	4,53 dd	4,65 dd	4,12 dd ^b	4,00 m		3,79 m	4,70 d	4,96 dd
29	5,70 d	4,97 dd	5,71 dd	3,96 dd ^b	4,02 m		3,65 m	4,77 d	4,91 dd
30	5,66 d	4,96 dd	5,67 dd	3,93 dd	3,97 m		3,61/3,65 ^e	4,75 d	4,94 dd
31 ^f	4,68 d	4,93 ddd	5,17 dd ^b	3,84 dd ^b	3,78 m		3,58 m	4,54 d	5,00 dd
32 ^g	4,70 dd	^h	3,75 dd	3,00 dd ^b	3,63 dq		1,32 d ^d	4,39 d	3,40 m
33	4,70 dd	ⁱ	5,22 ddd	3,27 dd ^b	3,73 dq		1,27 d ^d	4,58 d	4,93 dd
34 ^j	4,88 d	4,22 dd	4,55 dd	3,95 dd	3,80 m		4,24 m	4,47 d	4,83 dd
36 (α)	6,20 d	5,00 dd	5,37 dd	3,40 dd ^b	3,88 dq		1,30 d ^d	4,53 d	4,92 dd
36 (β)	5,64 d	5,03 dd	5,15 dd	3,44 dd ^b	3,58 dq		1,35 d ^d	4,53 d	4,90 dd
37	5,61 d	4,96 dd	5,60 dd ^b	3,45 dd ^b	3,91 dq		1,27 d ^d	4,55 d	4,92 dd
39	4,96 d	4,49 dd	4,57 dd	3,61 dd ^b	3,80 dq		1,32 d ^d	4,60 d	4,91 dd
40	6,38 d	4,74 dd	6,09 ddd	3,68 dd	3,96 dq		1,34 d ^d	4,66 d	4,96 dd
41 ^k	4,48 d	4,90 dd	5,07 dd	3,40 m			1,36 d ^d	4,52 d	4,96 dd
42	6,66 d	4,75 dd	5,45 dd ^b	3,46 dd ^b	4,07 dq		1,37 d ^d	4,53 d	4,92 dd

^aδ in p.p.m. bei 270 MHz. Lösungsmittel CDCl₃. ^bdd ≈ t. ^cIn C₆D₆. ^d6-CH₃ und 6'-CH₃-Gruppen. ^ev_a und v_b vom AB-Teil des ABX-Systems (5-, 6a-, 6b-H). ^fO-CH₂: AB-System mit v_a 4,89 und v_b 4,64 p.p.m. ^gIn (CD₃)₂CO + D₂O. ^h2a-H 1,54 ddd, 2e-H 2,07 ddd. ⁱ2a-H 1,68 ddd, 2e-H 2,20 ddd. ^jp-CH₃-C₆H₄: 2,46 s und 2,47 s. ^kO-CH₂: AB-System mit v_a 4,87 und v_b 4,59 p.p.m.

die überwiegende Bildung von Zersetzungsprodukten, ähnlich wie bei früheren Versuchen an Nucleosidsacchariden¹⁵. Dagegen gelang die selektive Tosylierung der primären Hydroxylgruppen, wobei sorgfältig auf die Bedingung zu achten ist. Das acetylierte Di-*p*-toluolsulfonat **34** konnte N.m.r.-spektroskopisch und als amorpher Feststoff charakterisiert werden. In einer Eintopfreaktion wird zunächst mit Natriumiodid in 2-Butanon die peracetylierte Triiodverbindung hergestellt, dann deacetyliert und zuletzt mit Nickelborid zu **32** reduziert.

Recht einfach gestaltet sich die Darstellung von β-Methylcellobiosid²² (**5**), das bei niedrigen Temperaturen selektiv zum 6,6'-Di-*p*-toluolsulfonat **11** verestert und als Peracetat^{23,24} **18** charakterisiert werden kann. Dieses läßt sich mit Natriumiodid in 2-Butanon zum peracetylierten 6,6-Didesoxy-6,6'-diiod-Derivat^{23,24} **25** umsetzen. Nimmt man eine deacetylierende Umesterung nach Zemlén mit **25** vor, so erhält man nicht wie erwartet das entblockierte 6,6'-Didesoxy-6,6'-diiod-Derivat **35**, sondern Methyl-3,6-anhydro-4-*O*-(3,6-anhydro-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid²⁵ durch intramolekulare Veretherung in einer Reaktion, die jüngst auch an ähnlichen Mannobiosederivaten²⁶ beobachtet wurde. Wir haben daher einfach das unacetylierte 6,6'-Di-*p*-toluolsulfonat **11** direkt zum freien 6,6'-Didesoxy-6,6'-diiod-Derivat **35** umgesetzt und dieses als Peracetat **25** charakterisiert. Die

<i>H-3'</i>	<i>H-4'</i>	<i>H-5'</i>	<i>H-6'a</i>	<i>H-6'b</i>	<i>OAc</i>	<i>OMe</i>	<i>Arom.</i>
5,17 dd ^b	5,08 dd ^b	3,68 ddd	4,37 dd	4,06 dd	1,99, 2,01, 2,05(2), 2,09(2), 2,14 s		
5,21 t	5,02 dd ^b	3,70 ddd	3,50 dd	3,55 dd	1,99, 2,04, 2,05, 2,06, 2,09 s	3,51 s	
5,39 t	5,25 dd ^b	3,46 ddd	4,45 dd	4,38 dd	1,64, 1,73, 1,75, 1,79, 1,91, 1,91 s		
5,20 t	5,08 t	3,72 ddd	3,67 dd	3,53 dd	1,97, 2,02(2), 2,03, 2,05 s	3,48 s	
5,19 t	5,07 dd ^b	3,74 ddd	3,67 dd	3,53 dd	2,00, 2,05, 2,06, 2,10, 2,12 s		
5,18 dd ^b	5,06 dd ^b	3,73 ddd	4,14 dd	4,40 dd	2,00, 2,02, 2,05, 2,10(2), 2,15 s	3,38 s	
5,23 t	5,08 dd ^b	3,72 ddd	3,64 dd	3,54 dd	2,01, 2,05, 2,08, 2,10 s		
5,12 t	4,80 t	3,51 dq	1,22 d ^d		1,96, 1,98, 2,00, 2,01(2) s	3,49 s	
5,21 t	5,07 t	3,70 m	3,64 m		2,01, 2,07, 2,10, 2,17 s	3,41 s	
5,18 t	4,93 dd ^b	3,72 ddd	3,50 dd	3,34 dd	1,99, 2,01, 2,05(2), 2,15 s		7,30 u. 7,09 m
5,18 t	5,00 dd ^b	3,72 ddd	3,49 dd	3,33 dd	1,99, 2,02, 2,05(2), 2,15 s		6,99(2) u. 7,42(2) m
5,17 t	5,01 dd ^b	3,69 ddd	3,49 dd	3,34 dd	1,96, 1,99, 2,04, 2,05, 2,07 s		7,31 m
3,40 m	3,09 t	3,47 dq	1,27 d ^d			3,25 s	
5,14 dd ^b	4,81 dd ^b	3,52 dq	1,23 d ^d		1,97, 2,00, 2,01(2) s	3,28 s	
5,06 t	4,94 dd ^b	3,67 ddd	4,17 dd	4,07 dd	1,99(2), 2,01, 2,02 s	3,28 s	7,39 u. 7,84 m
5,13 t	4,81 t	3,57 dq	1,24 d ^d		1,99, 2,00, 2,02, 2,03(2), 2,16 s		
5,12 t	4,80 t	3,54 dq	1,23 d ^d		1,98, 2,01(3), 2,03, 2,09 s		
5,13 t	4,82 t	3,55 dq	1,26 d ^d		1,99(2), 2,04(2), 2,07 s		7,07 u. 7,31 m
5,14 t	4,81 t	3,60 m	1,24 d ^d		1,99, 2,04, 2,10, 2,17 s	3,36 s	
5,15 t	4,81 t	3,53 dq	1,22 d ^d		2,00, 2,04(2), 2,06 s		
5,12 t	4,79 t	3,52 dq	1,22 d ^d		1,96, 1,97, 2,00, 2,01, 2,02 s		7,30 m
5,13 dd ^b	4,83 dd ^b	3,55 dq	1,24 d ^d		1,99, 2,04(2), 2,05, 2,08 s		

Nickelborid-Reduktion von **35** ergibt nach anschließender Acetylierung peracetyliertes Methyl-6-desoxy-4-*O*-(6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid²⁴ (**26**). Die Acetolyse von **26** konnte sehr milde zur Gewinnung des α -anomeren Acetats²⁴ **33** eingesetzt werden (80 %) und läßt sich gut handhaben. Die weitere Umsetzung zu **32** gelingt glatt über das α -Bromid **42**, das Glycal **40**, sowie dessen Iodmethoxylierungsprodukt **39**, wie zuvor beschrieben.

Als alternativer Weg zu der zentralen Zwischenstufe **26** schien der Weg über das 6,6'-Dichlor-6,6'-didesoxy-Derivat⁹ **12**, das aus **5** nach der Methode von Evans und Parrish⁸ dargestellt werden kann, von Interesse. Das deacetylierte Produkt **19** ließ sich jedoch nur mit Lithiumalanat in mäßigen Ausbeuten reduzieren, so daß auf diese Weise **26** nach anschließender Acetylierung nur in unter 50 %-iger Ausbeute zu erhalten war.

Wir haben schließlich aus β -Methylcellobiosid (**5**) mit Triphenylphosphin und *N*-Bromsuccinimid oder Tetrabrommethan zur 6,6'-Dibrom-6,6'-didesoxy-Verbindung **6** umgesetzt, wobei wiederum beide Monobromisomeren zusätzlich gewonnen wurden¹⁷. Die direkte Reduktion von **6** mit Lithiumalanat erfordert auch hier eine chromatographische Reinigung, so daß nach anschließender Acetylierung **26** ebenfalls nur in mäßigen Ausbeuten anfällt.

Die N.m.r.-Spektren (s. Tab. I und II) sind durchweg vollständig interpretierbar, vollauf in Übereinstimmung mit den Erwartungen für Derivate der β -D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose (A), des β -D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucals (B), sowie der β -D-Glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-mannopyranose (C) und belegen die Strukturen aller Zwischenprodukte.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Drehwerte wurden mit einem Perkin–Elmer Polarimeter 241 (10 cm Küvette) bestimmt. N.m.r.-Spektren wurden an den Geräten Varian T-60 (60 MHz), Perkin–Elmer R-32 (90 MHz) und Bruker WH-270 (270 MHz) mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Zuordnung der Protonen erfolgte in Zweifelsfällen durch Spinentkopplungsexperimente. Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch an Kieselgelfolie GF₂₅₄ (Merck, Darmstadt) mit den angegebenen Eluentien verfolgt. Detektion erfolgte durch U.v. oder Ansprühen mit konz. Schwefelsäure oder 15 %-iger ethanolischer Naphthoresorcinlösung-verd. Schwefelsäure (1:1, v/v) mit nachfolgender Wärmebehandlung. Säulenchromatographie wurde an Kieselgel 60 (Merck) und Sephadex LH-20 (Pharmacia) vorgenommen.

Methyl-2,3-di-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (6). — (a). Verbindung 5 (712 mg, 2 mmol) wird mit Triphenylphosphin (2,12 g, 8,2 mmol) in abs. *N,N*-Dimethylformamid (50 ml) bei 0° portionsweise mit *N*-Bromsuccinimid (1,46 g, 8,2 mmol) versetzt. Nach Ende der Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen und hält dann 10 h bei 50°. Die kalte Reaktionsmischung wird mit Methanol (50 ml) 30 min gerührt und anschließend in Vakuum und in Hochvakuum eingedampft. Man nimmt in Dichlormethan (50 ml) auf, extrahiert mit Wasser (250 ml), neutralisiert die wäßrige Phase mit Amberlite IR-45 (OH⁻) Ionenaustauscher und dampft erneut ein. Der Rückstand wird in abs. Pyridin mit Acetanhydrid wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan–Ethylacetat (4:1, v/v); Ausb. 830 mg (60%), Schmp. 217–218°, $[\alpha]_D^{20}$ –26,4° (c 1,01, Chloroform).

Ferner wird ein Gemisch (390 mg, 30%) aus Methyl-2,3-di-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid und Methyl-2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid gewonnen, das durch präparative Schichtchromatographie getrennt werden kann und anderweitig verwendet wird¹⁷.

(b). Verbindung 5 (5,0 g, 14,0 mmol) wird mit Triphenylphosphin (9,2 g, 35,1 mmol) in abs. *N,N*-Dimethylformamid (200 ml) bei Raumtemp. mit Tetra-brommethan (9,25, 28,0 mmol) versetzt und 48 h gerührt. Man gibt Methanol zu (100 ml), rührt 30 min und engt i.Vak. und i.Hochvak. ein. Der Rückstand wird in Dichlormethan (100 ml) aufgenommen und mit Wasser (150 ml) extrahiert, eingengt und an Kieselgel säulenchromatographisch (Toluol–Ethanol–Wasser 10:9:1, v/v)

getrennt. Die gewünschten Fraktionen werden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 2,6 (27%), physik. Daten wie bei (a). Ferner wird wie bei (a) ein Gemisch der monobromierten Spezies (5,8 g, 62%) isoliert.

Anal. Ber. für $C_{23}H_{32}Br_2O_{14}$: C, 39,90; H, 4,66; Br, 23,09. Gef.: C, 40,38; H, 4,71; Br, 23,53.

1,2,3-Tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- α , β -D-glucopyranose (7). — Cellobiose (**1**, 20 g, 58,5 mmol) wird in abs. *N,N*-Dimethylformamid (1 Liter) auf 60° erwärmt, tropfenweise mit Methansulfonsäurechlorid (125 ml, 1,615 mol) versetzt und 16 h bei 60° gehalten. Nach Abkühlen wird in Wasser (1 Liter) eingegossen, 3 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i.Vak. und i.Hochvak. zum Sirup eingengt. Es wird in Acetanhydrid (300 ml) gelöst und 1 h auf 100° erhitzt, dann in Eiswasser (500 ml) gegossen, mit Chloroform (300 ml) extrahiert, mit Aktivkohle geklärt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Umkristallisation erfolgt aus Ethanol; Ausb. 35,1 g (95%) (Lit.⁹ 70%), Schmp. 230–233° (Lit.⁹ 223–228°), $[\alpha]_D^{20} + 35,5^\circ$ (*c* 1,05, Chloroform) (Lit.⁹ +1,8° (*c* 0,5 Chloroform)).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{32}Cl_2O_{15}$: C, 45,65; H, 5,11; Cl, 11,23. Gef.: C, 45,71; H, 5,12; Cl, 11,71.

Die optische Drehung weist auf überwiegende Bildung des α -Produktes hin {(Lit.⁹ für α -Verbindung: Schmp. 263–269°, $[\alpha]_D^{20} + 38,8^\circ$ (*c* 0,4, Chloroform))}.

Methyl-6-O-tosyl-4-O-(6-O-tosyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (11). — Verbindung **5** (18,4 g, 51,6 mmol) wird in abs. Pyridin (200 ml) gelöst und unter Rühren bei 0° mit einer Lösung aus *p*-Toluolsulfonylchlorid (32,5 g, 170,3 mmol) in abs. Pyridin (220 ml) tropfenweise versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, verfolgt die Umsetzung dünnschichtchromatographisch (Toluol–Ethanol–Wasser 10:9:1 v/v), gießt nach 25 h in Eiswasser (1 Liter) ein und extrahiert mit Chloroform (600 ml). Nach Waschen der Chloroformphase mit Kochsalzlösung wird getrocknet (Natriumsulfat), filtriert und eingedampft. Pyridinreste werden mit Toluol kodestillativ entfernt; Rohausb. 29,1 g (95%). Verbindung **11** wird ohne weitere Reinigung zu **35** umgesetzt. Ein Teil wird zum Peracetat **18** acetyliert und charakterisiert.

Methyl-2,3-di-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (12). — Verbindung **5** (8,4 g, 23,6 mmol) wird in abs. *N,N*-Dimethylformamid (90 ml) bei 65° unter Rühren mit Methansulfonylchlorid (18,2 ml, 235 mmol) tropfenweise versetzt. Man hält die Reaktion 18 h bei 65°, kühlt ab und rührt 30 min mit Methanol (250 ml). Mit Natriummethylat wird auf pH 10 eingestellt, von den Salzen abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und i.Vak. und i.Hochvak. eingedampft. Der Sirup wird mit abs. Pyridin (90 ml) und Acetanhydrid (45 ml) wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Kristallisation erfolgt aus Ethanol; Ausb. 8,1 g (57%), Schmp. 196–198°, $[\alpha]_D^{20} - 30,4^\circ$ (*c* 1,04, Chloroform) {Lit.⁹ Schmp. 225–227°, $[\alpha]_D^{25} - 31^\circ$ (*c* 0,44, Chloroform)}.

Anal. Ber. für $C_{23}H_{32}Cl_2O_{14}$: C, 45,78; H, 5,35; Cl, 11,75. Gef.: C, 45,49; H, 5,38; Cl, 11,47.

2,3-Di-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosylbromid (13). — Verbindung **7** (24,4 g, 38,7 mmol) wird in Chloroform (100 ml) auf 0° gekühlt und mit Bromwasserstoff in Eisessig (25 ml, 40%-ig) versetzt. Nach 3,5 h Rühren bei Raumtemp. wird im Eiswasser (300 ml) eingegossen, mit Chloroform (100 ml) extrahiert, getrocknet und eingeengt; Ausb. 24,5 g (97 %) (Lit.⁹ 48 %), Schmp. 212–216° (aus Chloroform–Ether 1:1, v/v) (Lit.⁹ 221–222°), $[\alpha]_D^{20} + 99,4^\circ$ (*c* 1,0, Chloroform) [Lit.⁹ +98,3° (*c* 1,13, Chloroform)].

Anal. Ber. für $C_{22}H_{29}BrCl_2O_{13}$: C, 40,51; H, 4,48; Br, 12,25; Cl, 10,87. Gef.: C, 40,34; H, 4,52; Br, 11,92; Cl, 10,34.

In *loc. cit.*⁹ wird bei **13** eine unkorrekte Summenformel mit entsprechenden C, H, Br, Cl, O-Werten angegeben, für die jedoch überraschenderweise die gefundenen elementaranalytischen Daten zutreffen.

Methyl-3,6-di-O-acetyl-2-brom-2-desoxy-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-mannopyranosid (16). — Cellobialhexaacetat (**10**, 2,0 g, 3,57 mmol) wird in Chloroform (250 ml) gelöst und bei 0° mit einer 10%-igen Bromlösung in Chloroform bis zur eben bestehenbleibenden Gelbfärbung versetzt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. abgezogen und anschließend mehrfach mit abs. Toluol kodestillativ abgedampft. Der Rückstand wird in abs. Methanol (250 ml) aufgenommen und mit Silberacetat (2,0 g, 12,0 mmol) 2 h bei Raumtemp. und anschließend 30 min unter Rückfluß bei Lichtausschluß gerührt. Nach Filtration über Celite wird eingeengt und aus Ethanol kristallisiert; Ausb. 2,1 g (88 %), Schmp. 176–178°, $[\alpha]_D^{20} + 18,6^\circ$ (*c* 1,04, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{35}BrO_{16}$: C, 44,72; H, 5,25; Br, 11,90. Gef.: C, 44,96; H, 5,32; Br, 11,95.

Methyl-3,6-di-O-acetyl-2-desoxy-2-iod-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-α-D-mannopyranosid (17). — Cellobialhexaacetat (**10**, 5,6 g, 10 mmol) wird in Chloroform (30 ml) und abs. Methanol (250 ml) gelöst, mit Iod (5,58 g, 22 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird Silberacetat (3,67 g, 22 mmol) bis zur Entfärbung zugegeben und weitere 30 min unter Lichtausschluß gerührt. Nach Abfiltrieren über Celite wird eingedampft, in Chloroform (50 ml) aufgenommen und nacheinander mit Natriumhydrogensulfid-, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (Magnesiumsulfat), filtriert und eingeengt. Kristallisation erfolgt aus Ethanol; Ausb. 6,61 g (92 %), Schmp. 183,5–186,5°, $[\alpha]_D^{20} + 13,05^\circ$ (*c* 0,82, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{35}IO_{10}$: C, 41,80; H, 4,91; I, 17,66. Gef.: C, 42,02; H, 4,94; I, 17,67.

Methyl-2,3-di-O-acetyl-6-O-tosyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (18). — Verbindung **11** (400 mg, 0,6 mmol) wird wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 482 mg (92 %), Schmp. 156–159° (aus Ethanol), $[\alpha]_D^{20} - 5,1^\circ$ (*c* 0,945, Chloroform) {Lit.²⁴ Schmp. 161–162°, $[\alpha]_D - 1,1^\circ$ (*c* 3,71, Chloroform)}.

Anal. Ber. für $C_{37}H_{46}O_{20}S_2$: C, 50,80; H, 5,30; S, 7,33. Gef.: C, 50,52; H, 5,15; S, 7,21.

Methyl-6-chlor-4-O-(6-chlor-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-6-desoxy-β-D-glucopyranosid (19). — Verbindung **12** (8,0 g, 13,3 mmol) wird in 0,1M Natriummethylatlösung in Methanol (50 ml) über Nacht belassen, mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, eingedampft und aus 1-Butanol kristallisiert; Ausb. 4,5 g (86 %), Schmp. 208–209°, $[\alpha]_D^{20} - 27,5^\circ$ (c 1,03, Methanol).

Anal. Ber. für C₁₃H₂₂Cl₂O₉: C, 39,71; H, 5,64; Cl, 18,04. Gef.: C, 39,74; H, 5,78; Cl, 17,83.

3-O-Acetyl-1,5-anhydro-6-chlor-2,6-didesoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-D-arabino-hex-1-enitol (20). — Verbindung **13** (15,2 g, 23,3 mmol) wird in 90 %-iger Essigsäure (340 ml) bei 15° suspendiert und unter kräftigem Rühren mit Zink-Pulver (110 g) und einigen Tropfen Hexachlorplatinsäure 3 h bei 10–15° umgesetzt. Die Mischung wird über Celite filtriert, gut mit 90 %-iger Essigsäure nachgewaschen, dann in Eiswasser (1 Liter) gegossen und mit Chloroform (300 ml) extrahiert. Die Chloroformphase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Kristallisation erfolgt aus Chloroform-Methanol; Ausb. 11,7 g (98 %), Schmp. 158,5–163°, $[\alpha]_D^{20} + 4,1^\circ$ (c 0,86, Chloroform).

Anal. Ber. für C₂₀H₂₆Cl₂O₁₁: C, 46,80; H, 5,11; Cl, 13,82. Gef.: C, 46,87; H, 4,99; Cl, 13,45.

Phenyl-6-brom-4-O-(6-brom-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-6-desoxy-α-D-glucopyranosid (21). — Verbindung **14** (5,0 g, 11,95 mmol) wird mit Triphenylphosphin (7,85 g, 29,9 mmol) in abs. N,N-Dimethylformamid (100 ml) gelöst und portionsweise bei 0° mit Tetrabrommethan (4,96 g, 14,9 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 22,5 h bei 60° gehalten, dann abgekühlt und 1 h mit Methanol (100 ml) gerührt. Nach Einengen i.Vak. und i.Hochvak. bleiben 21,1 g Rohgemisch, die in Dichlormethan (200 ml) aufgenommen und mit Wasser (300 ml) extrahiert werden. Die wäßrige Phase wird i.Vak. und i.Hochvak. zu einem zähen Sirup eingeengt, der säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol-Ethanol-Wasser 10:9:1 (v/v) getrennt wird; Ausb. an **21**: 2,5 g (38,4 %). Die Verbindung wird unmittelbar weiter umgesetzt. Ein Teil wird als Peracetat **29** charakterisiert. Ferner werden 1,67 g (29 %) eines Gemisches aus Phenyl-6-brom-6-desoxy-4-O-β-D-glucopyranosyl-α-D-glucopyranosid und phenyl-4-O-(6-brom-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid isoliert und anderweitig verwendet¹⁷.

Benzyl-6-brom-4-O-(6-brom-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-6-desoxy-β-D-glucopyranosid (22). — Verbindung **15** (20,0 g 46,3 mmol) wird mit Triphenylphosphin (30,4 g, 115,9 mmol) in abs. N,N-Dimethylformamid (250 ml) gelöst und portionsweise mit Tetrabrommethan (19,2 g, 57,9 mmol) bei 0° versetzt. Man beläßt 19,5 h bei 60°, kühlt ab und rührt 30 min mit Methanol (500 ml). Die Reaktionsmischung wird i.Vak. und i.Hochvak. zu 79,3 g Rohgemisch eingeengt, in Chloroform (500 ml) aufgenommen und mit Wasser (500 ml) extrahiert. Die getrocknete Chloroformphase wird eingeengt (56,25 g) und in 3–5 g Mengen an Sephadex LH-20 mit Methanol als Elutionsmittel fraktioniert. Man gewinnt so 6,8 g reines Produkt. Die mit Kochsalz angereicherte Wasserphase wird ebenfalls eingeengt, die Kohlenhydrate mit Aceton

ausgezogen und das Rohgemisch (17,7 g) an Kieselgel mit Toluol-Ethanol-Wasser 10:9:1 (v/v) chromatographiert; Gesamtausb. 11,45 g (44%), Schmp. 135–136,5°, $[\alpha]_D^{20} - 27,6^\circ$ (c 0,85, Aceton).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{26}Br_2O_9$: C, 40,88; H, 4,69; Br, 28,63. Gef.: C, 40,65; H, 4,65; Br, 28,27.

Ferner werden 2,81 g (5,9 %) eines Gemisches aus Benzyl-6-brom-6-desoxy-4-O- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranosid und Benzyl-4-O-(6-brom-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid isoliert und anderweitig verwendet¹⁷.

Methyl-4-O-(6-brom-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-2,6-dibrom-2,6-didesoxy- α -D-mannopyranosid (23). — Verbindung **16** (2,2 g, 3,28 mmol) wird mit 0,1M Natriummethylatlösung (100 ml) bei Raumtemp. deacetyliert, mit Kohlendioxid neutralisiert, filtriert und eingengt. Das entacetylierte Produkt (1,1 g, 2,63 mmol) wird mit Triphenylphosphin (1,72 g, 6,1 mmol) in abs. *N,N*-Dimethylformamid (50 ml) gelöst und bei Raumtemp. mit Tetrabrommethan (1,1 g, 3,28 mmol) versetzt. Nach 19 h bei 60° wird abgekühlt, 30 min mit Methanol (20 ml) gerührt und i. Vak. und i. Hochvak. eingengt. Man nimmt in Wasser (100 ml) auf und extrahiert mit Ether (300 ml) die überwiegende Menge Triphenylphosphinoxid. Das restliche Rohprodukt (1,1 g) wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol-Ethanol 4:1 (v/v) getrennt; Ausb. 400 mg (28 %), $[\alpha]_D^{20} + 19,2^\circ$ (c 0,82, Aceton).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{21}Br_3O_8$: C, 28,65; H, 3,88; Br, 43,99. Gef.: C, 28,13; H, 3,78; Br, 44,21.

Methyl-2-desoxy-4-O- β -D-glucopyranosyl-2-iod- α -D-mannopyranosid (24). — Verbindung **17** (5,4 g, 7,52 mmol) wird mit 0,1M Natriummethylatlösung (100 ml) über Nacht bei Raumtemp. gerührt, dann mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert und zu einem amorphen Produkt eingengt; Ausb. 3,34 g (95 %), Erweichungsintervall 102–112°, $[\alpha]_D^{20} + 14,4^\circ$ (c 0,99, Methanol).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{23}IO_{10}$: C, 33,49; H, 4,97; I, 27,22. Gef.: C, 33,55; H, 5,21; I, 26,97.

Methyl-2,3-di-O-acetyl-6-desoxy-6-iod-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-6-iod- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (25). — (a). Verbindung **18** (440 mg, 0,5 mmol) wird mit Natriumiodid (368 mg, 2,45 mmol) in 2-Butanon (20 ml) 4 h unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Es wird von überschüssigem Salz abfiltriert, mit Chloroform (20 ml) verdünnt, mit Natriumhydrogensulfatlösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat) und eingedampft. Kristalle werden aus Methanol gewonnen; Ausb. 340 mg (86,5 %), Schmp. 216–219°, $[\alpha]_D^{20} - 10,35^\circ$ (c 0,985, Chloroform) {(Lit.²⁴ Schmp. 218–219°, $[\alpha]_D - 7,5$ (c 3,75, Chloroform))}.

(b) Verbindung **32** (200 mg, 0,35 mmol) wird wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 235 mg (86 %), physikal. Daten wie bei (a).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{32}I_2O_{14}$: C, 35,13; H, 4,10. Gef.: C, 35,21; H, 4,11.

Methyl-2,3-di-O-acetyl-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (26). — (a). Verbindung **35** (10,4 g, 18,1 mmol) wird mit Nickelchlorid-hexahydrat (8,6 g, 36,2 mmol) in Ethanol (300 ml) gelöst und bei Raumtemp. mit einer Lösung von Natriumboratanat (16,4 g, 434,4 mmol) in Wasser

(150 ml) versetzt. Über Nacht wird mit dem ausgefallenen Nickelborid gerührt, dann abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird wie üblich mit abs. Pyridin (100 ml) und Acetanhydrid (50 ml) acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 6.97 g (72%). Kristallisation erfolgt aus Methanol.

(b). Verbindung **19** (500 mg, 1,27 mmol) wird mit Lithiumalanat (500 mg, 13,2 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (50 ml) 22 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird restliches Lithiumalanat mit Ethylacetat zersetzt, die Mischung filtriert, nachgewaschen und eingedampft. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Toluol–Ethanol–Wasser 10:9:1 (v/v). Die gewünschte Fraktion wird wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 330 mg (49%).

(c). Verbindung **6** (300 mg, 0,43 mmol) wird mit Lithiumalanat (760 mg, 20 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (50 ml) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Lithiumalanat mit Ethylacetat zerstört, die Mischung filtriert, nachgewaschen, eingengt und säulenchromatographisch, wie bei (b) gereinigt. Die übliche Nachacetylierung gibt **26**; Ausb. 120 mg (52%).

(d). Verbindung **42** (100 mg, 0,17 mmol) wird mit Silberoxid (50 mg) in abs. Methanol (5 ml) 2 h unter Lichtausschluß am Rückfluß erhitzt, abgekühlt, über Celite filtriert, eingengt und umkristallisiert; Ausb. 75 mg (85%), Schmp. 218–222°, $[\alpha]_D^{20} - 31,1^\circ$ (c 0,85, Aceton) {Lit.²⁴ Schmp. 214–215°, $[\alpha]_D - 35,2^\circ$ (c 3,75, Chloroform)}.

Anal. Ber. für $C_{23}H_{34}O_{14}$: C, 51,68; H, 6,41. Gef.: C, 51,82; H, 6,48.

Methyl-3-O-acetyl-6-chlor-2,6-didesoxy-2-iod-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- α -D-mannopyranosid (27). — Glycal **20** (743 mg, 1,44 mmol) wird in abs. Methanol (100 ml) suspendiert und mit einer Lösung von Iod (805 mg, 3,17 mmol) in abs. Methanol (40 ml) bei Raumtemp. versetzt. Anschließend wird Silberacetat in leichtem Überschuß zugesetzt, bis die Lösung entfärbt ist. Man filtriert über Celite, engt ein und nimmt in Chloroform (50 ml) auf. Nach Waschen mit Natriumhydrogensulfid-, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung wird getrocknet (Natriumsulfat) und eingengt. Kristallisation erfolgt aus Chloroform–Methanol; Ausb. 834 mg (86%), Schmp. 210–213°, $[\alpha]_D^{20} + 11,65^\circ$ (c 0,76, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{29}Cl_2IO_{12}$: C, 37,57; H, 4,35; Cl, 10,56; I, 18,91. Gef.: C, 37,63; H, 4,35; Cl, 10,53; I, 18,76.

Methyl-3-O-acetyl-2-brom-6-chlor-2,6-didesoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-chlor-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- α -D-mannopyranosid (28). — Verbindung **20** (1,5 g, 2,92 mmol) wird bei 0° in Chloroform (150 ml) mit einer Lösung von Brom in Chloroform (1:9, v/v) bis zur eben bestehenbleibenden Gelbfärbung versetzt. Die Lösung wird eingengt und mehrfach mit Toluol destilliert, dann in abs. Methanol (250 ml) aufgenommen und mit Silberacetat (500 mg) 1 h bei Raumtemp. und anschließend 1 h unter Rückfluß gerührt. Die kalte Lösung wird über Celite filtriert, eingengt und aus Methanol kristallisiert; Ausb. 1,6 g (88%), Schmp. 178–182°, $[\alpha]_D^{20} + 5,4^\circ$ (c 1,19, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{29}BrCl_2O_{12}$: C, 40,40; H, 4,68; Br, 12,80; Cl, 11,36. Gef.: C, 40,32; H, 4,58; Br, 12,45; Cl, 10,97.

Phenyl-2,3-di-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (29). — Chromatographisch reines **21** (100 mg, 0,18 mmol) wird wie üblich peracetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 120 mg (88 %), Schmp. 228–231°, $[\alpha]_D^{20} + 71,1^\circ$ (*c* 0,99, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{34}Br_2O_{12}$: C, 44,58; H, 4,54; Br, 21,19. Gef.: C, 44,66; H, 4,61; Br, 20,77.

p-Bromphenyl-2,3-di-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (30). — Verbindung **14** (200 mg, 0,48 mmol) wird mit Triphenylphosphin (500 mg, 1,91 mmol) in abs. *N,N*-Dimethylformamid (20 ml) gelöst und bei 0° portionsweise mit *N*-Bromsuccinimid (340 mg, 1,91 mmol) versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und hält die Reaktionsmischung 48 h unter Rühren bei 50°. Nach Abkühlen wird mit Methanol (50 ml) versetzt, 30 min gerührt und dann i.Vak. und i.Hochvak. eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform und dann mit ansteigenden Anteilen Ethanol getrennt. Die Fraktion mit dem perbromierten Produkt wird in abs. Pyridin (10 ml) mit Acetanhydrid (5 ml) wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Kristallisation erfolgt aus Ether–Petrolether (60–70°); Ausb. 330 mg (82,5 %), Schmp. 209–211°, $[\alpha]_D^{20} + 73,9^\circ$ (*c* 1,05, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{33}Br_3O_{14}$: C, 40,36; H, 3,99; Br, 28,77. Gef.: C, 40,33; H, 4,04; Br, 28,47.

Benzyl-2,3-di-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (31). — Verbindung **22** (310 mg, 0,56 mmol) wird wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 300 mg (68 %). Schmp. 214–216° (aus Methanol), $[\alpha]_D^{20} - 33,3^\circ$ (*c* 0,64, Aceton).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{36}Br_2O_{14}$: C, 45,33; H, 4,72; Br, 20,80. Gef.: C, 45,32; H, 4,70; Br, 20,95.

Methyl-2,6-didesoxy-4-O-(6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-arabino-hexopyranosid (32). — (a). Verbindung **27** (464 mg, 0,63 mmol) wird in abs. 1,2-Dimethoxyethan (15 ml) mit Lithiumalanat (240 mg, 6,3 mmol) 7 h unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird überschüssiges Lithiumalanat mit Ethylacetat zerstört, das Gemisch in Wasser (50 ml) eingegossen, zentrifugiert und i.Vak. eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel: Toluol–Ethanol 4:1, v/v); Ausb. 43 mg (22 %).

(b). Verbindung **28** (850 mg, 1,35 mmol) wird entsprechend mit Lithiumalanat reduziert und aufgearbeitet; Ausb. 109 mg (26 %).

(c). Verbindung **23** (47,3 mg, 0,09 mmol) wird mit Nickelchlorid-hexahydrat (62 mg, 0,26 mmol) in Ethanol (1 ml) gelöst und mit Natriumborant (118,5 mg, 3,13 mmol) in Wasser (2 ml) versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wird abfiltriert und mit Chloroform extrahiert; Ausb. 20 mg (72 %).

(d). Verbindung **39** (170 mg, 0,28 mmol) wird in 0,1M Natriummethylat (5 ml) nach Zemplén umgeestert, mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert.

filtriert und eingengt. Das deacetylierte Produkt (110 mg, 0,25 mmol) wird in Ethanol (3 ml) mit Nickelchlorid-hexahydrat (60 mg, 0,25 mmol) gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von Natriumboratan (115 mg, 3 mmol) in Wasser (2 ml) versetzt. Über Nacht wird mit dem ausgefallenen Nickelborid gerührt, abfiltriert, mit Ethanol nachgewaschen, eingengt und in Chloroform aufgenommen; Ausb. 60 mg (78%).

(e). Verbindung **34** (320 mg, 0,34 mmol) wird mit Natriumiodid (204 mg, 1,36 mmol) in 2-Butanon (20 ml) 3,5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wird Chloroform (20 ml) zugegeben und mit Natriumhydrogensulfid- und Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet (Magnesiumsulfat) und eingengt. Der Rückstand wird mit 0,1M Natriummethylat (3 ml) deacetyliert, dann mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert und eingengt. Es wird mit Nickelchlorid-hexahydrat (197 mg, 0,83 mmol) in Ethanol (10 ml) gelöst und mit Natriumboratan (377 mg, 10 mmol) in kaltem Wasser (3 ml) versetzt. Man rührt mit dem Nickelborid über Nacht, filtriert, engt ein und nimmt in Chloroform auf; Ausb. 70 mg (67% bezogen auf **34**), $[\alpha]_D^{20} +47,7^\circ$ (c 0,79, Aceton).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{24}O_8$: C, 50,64; H, 7,85. Gef.: C, 50,28; H, 7,53.

Methyl-3-O-acetyl-2,6-didesoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)- α -D-arabino-hexopyranosid (33). — Verbindung **32** (65,2 mg, 0,21 mmol) wird mit Acetanhydrid (0,5 ml) und abs. Pyridin (1 ml) wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Methanol wird **33** isoliert; Ausb. 72,6 mg (72%), Schmp. 164–166,5°, $[\alpha]_D^{20} +56,8^\circ$ (c 0,37, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{32}O_{12}$: C, 52,94; H, 6,77. Gef.: C, 53,00; H, 6,84.

Methyl-3-O-acetyl-2-desoxy-2-iod-6-O-tosyl-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-tosyl- β -D-glucopyranosyl)- α -D-mannopyranosid (34). — Verbindung **24** (200 mg, 0,43 mmol) wird in abs. Pyridin (5 ml) gelöst, auf 0° gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von *p*-Toluolsulfonylchlorid (450 mg, 2,36 mmol) in abs. Pyridin (5 ml) versetzt. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen und gießt nach 6 h auf Eiswasser, extrahiert dann mit Chloroform (100 ml), wäscht die Chloroformphase mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung, trocknet (Magnesiumsulfat) und engt zum Sirup ein. Die vollständige Umsetzung zum Di-*p*-toluolsulfonylderivat wird dünnschichtchromatographisch in Toluol-Ethanol 4:1 (v/v) überprüft. Anschließend wird in der üblichen Weise peracetyliert und aufgearbeitet. Das Produkt **34** fällt amorph an; Ausb. 353 mg (87%), Erweichungsbereich 64,5–71°, $[\alpha]_D^{20} +20,8^\circ$ (c 0,1, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{35}H_{43}IO_{18}S_2$: C, 44,59; H, 4,60; S, 6,80. Gef.: C, 45,02; H, 4,74; S, 6,89.

Methyl-6-desoxy-4-O-(6-desoxy-6-iod- β -D-glucopyranosyl)-6-iod- β -D-glucopyranosid (35). — Verbindung **11** (28 g, 42,1 mmol) wird mit Natriumiodid (25,3 g, 168,6 mmol) in 2-Butanon (400 ml) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird von überschüssigem Salz abfiltriert, mit Chloroform (200 ml) verdünnt und mit Wasser (300 ml) extrahiert. Die Wasserphase wird kontinuierlich 12 h mit Ethylacetat (300 ml) ausgezogen, getrocknet (Magnesiumsulfat) und eingedampft; Rohausb. 19 g (78%).

Ein Teil von **35** wird zur Charakterisierung zu **25** peracetyliert, ansonsten zu **26** umgesetzt.

1,2,3-Tri-O-acetyl-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α,β-D-glucopyranose (36). — (a). Verbindung **26** (2,5 g, 4,68 mmol) wird in der Acetolysemischung (30 ml) bestehend aus Eisessig–Acetanhydrid–konz. Schwefelsäure 20:20:1 (v/v) 60 min bei Raumtemp. gehalten und dann in 10%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung (500 ml) eingegossen. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen, i.Hochvak. getrocknet und aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 2,09 g (79 %), Schmp. 236,5–241°, $[\alpha]_D^{20} + 55,6^\circ$ (c 0,88, Aceton). Hierbei fällt reines α-Anomeres an (vgl. N.m.r.-Daten).

(b). Verbindung **37** (100 mg, 0,168 mmol) wird in der Acetolysemischung (5 ml) 65 min bei Raumtemp. gerührt und in 10%-iger Natriumhydrogencarbonatlösung (50 ml) aufgenommen, abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und i.Hochvak. getrocknet und aus Chloroform–Ether kristallisiert; Ausb. 29,5 mg (31 %); physikal. Daten wie bei (a).

(c). Das Gemisch aus **38** und nicht abgetrennten Salzen wird in Eisessig (300 ml) mit 10% Palladium-Kohle (5 g) unter leichtem Überdruck über Nacht bei Raumtemp. hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert, die Lösung zur Trockne i.Vak. und i.Hochvak. eingengt, mit 2-Propanol gut extrahiert und erneut zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Pyridin mit Acetanhydrid wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 3,95 g (78 % bezogen auf **22**), Schmp. 218–222° (aus Methanol–Chloroform), $[\alpha]_D^{20} + 15,1^\circ$ (c 0,96, Aceton); nach N.m.r. liegt ein Gemisch aus α- und β-Anomeren im Verhältnis von 8,5 vor; Lit.²⁴ für α-Verbindung: Ausb. 73 %, Schmp. 236–237°, $[\alpha]_D^{20} + 41,1^\circ$ (c 3,33, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{34}O_{15}$: C, 51,24; H, 6,09. Gef.: C, 51,39; H, 6,10.

Phenyl-2,3-di-O-acetyl-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosid (37). — Verbindung **21** (1,73 g, 3,18 mmol) wird mit Nickelchlorid-hexahydrat (1,51 g, 6,36 mmol) in Ethanol (100 ml) gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von Natriumborant (2,88 g, 76,3 mmol) in kaltem Wasser (30 ml) versetzt. Man rührt anschließend mit dem entstandenen Niederschlag aus Nickelborid über Nacht bei Raumtemp., filtriert ab und wäscht mit Ethanol gut nach. Das Rohprodukt wird nach Einengen mit Toluol–Ethanol 2:1 (v/v) an Kieselgel chromatographiert. Die Fraktionen mit dem Didesoxyprodukt werden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet; Ausb. 1,45 g (76,5 %), Schmp. 259–261,5° (aus Chloroform–Methanol), $[\alpha]_D^{20} + 98,0^\circ$ (c 0,89, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{36}O_{14}$: C, 56,37; H, 6,08. Gef.: C, 55,96; H, 6,06.

Benzyl-6-desoxy-4-O-(6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (38). — Verbindung **22** (5,5 g, 8,96 mmol) wird mit Nickelchlorid-hexahydrat (4,28 g, 18,0 mmol) in Ethanol (700 ml) gelöst. Unter Rühren wird bei Raumtemp. eine Lösung aus Natriumborant (8,17 g, 216 mmol) in kaltem Wasser (70 ml) zugetropft. Es bildet sich sogleich ein schwarzer Niederschlag aus Nickelborid, mit dem über Nacht bei Raumtemp. gerührt wird. Nach Abfiltrieren wird sorgfältig mit Ethanol (200 ml)

und mit Wasser (200 ml) nachgewaschen und i.Vak. und i.Hochvak. zur Trockne eingengt. Dieses Rohgemisch wird ohne weitere Reinigung zur Hydrierung und nachfolgender Acetylierung zu **36** verwendet. Ein Teil wird zu **41** acetyliert und so charakterisiert.

Methyl-3-O-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-mannopyranosid (39). — Verbindung **40** (400 mg, 0,90 mmol) wird in abs. Methanol (50 ml) gelöst und mit einer Lösung von Iod (503 mg, 1,98 mmol) in abs. Methanol (40 ml) bei Raumtemp. versetzt. Anschließend wird mit überschüssigem Silberacetat gerührt, bis die Lösung entfärbt ist. Es wird über Celite filtriert, eingengt und in Chloroform (30 ml) aufgenommen. Nach Waschen mit Natriumhydrogensulfit-, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung wird getrocknet (Magnesiumsulfat) und eingengt; Ausb. 445 mg (82 %), Schmp. 183°, $[\alpha]_D^{20} + 2,5^\circ$ (c 0,8, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{31}IO_{12}$: C, 41,87; H, 5,19. Gef.: C, 41,78; H, 5,12.

3-O-Acetyl-1,5-anhydro-2,6-didesoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-D-arabino-hex-1-enitol (40). — Verbindung **42** (900 mg, 1,54 mmol) wird in Eisessig (100 ml) mit Natriumacetat-trihydrat (37 g) bei $\sim 5^\circ$ mit Zinkpulver (7 g) und einigen Tropfen Hexachlorplatinsäure 4 h kräftig gerührt. Die Mischung wird über Celite filtriert, gut mit Eisessig nachgewaschen, dann in Eiswasser (300 ml) eingegossen und mit Chloroform (200 ml) extrahiert. Die Chloroformphase wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet (Magnesiumsulfat) und eingengt; Ausb. 630 mg (92 %), Schmp. 110°, $[\alpha]_D^{20} - 33,2^\circ$ (c 0,75, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{20}H_{28}O_{17}$: C, 54,05; H, 6,35. Gef.: C, 53,91; H, 6,18.

Benzyl-2,3-di-O-acetyl-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (41). — Schmp. 235–238°, $[\alpha]_D^{20} - 50,7^\circ$ (c 0,86, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{29}H_{38}O_{14}$: C, 57,04; H, 6,27. Gef.: C, 57,37; H, 6,41.

2,3-Di-O-acetyl-6-desoxy-4-O-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-α-D-glucopyranosylbromid(42). — Verbindung **36** (1,13 g, 2,0 mmol) wird in Chloroform (30 ml) bei 0° mit Bromwasserstoff-Eisessig (3 ml, 40 %-ig) versetzt und über Nacht bei 5° belassen. Die Reaktionsmischung wird in Eiswasser (100 ml) eingegossen und rasch mit Chloroform (50 ml) extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet (Calciumchlorid), mit Aktivkohle und Celite geklärt und eingengt. Kristallisation erfolgt aus Chloroform-Ether; Ausb. 950 mg (81 %), Schmp. 179–184°, $[\alpha]_D^{20} + 117^\circ$ (c 0,86, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{31}BrO_{13}$: C, 45,29; H, 5,36; Br, 13,70. Gef.: C, 45,66; H, 5,47; Br, 13,96.

DANK

Ich danke Frau Ute Ellermann und Frau Sylvia Lange für ihre sorgfältige Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 G. G. BIRCH, C. K. LEE, A. C. RICHARDSON UND Y. ALI, *Carbohydr. Res.*, 49 (1976) 153–161 und vorhergehende Arbeiten.
- 2 R. KHAN, M. R. JENNER UND H. F. JONES, *Carbohydr. Res.*, 49 (1976) 259–265 und vorhergehende Mitteilungen.
- 3 T. SUAMI, T. IKEDA, S. NISHIYAMA UND R. ADACHI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1975) 1953–1954 und vorhergehende Arbeiten.
- 4 P. L. DURETTE, L. HOUGH UND A. C. RICHARDSON, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, (1974) 97–101.
- 5 M. MORI, M. HAGA UND S. TEJIMA, *Chem. Pharm. Bull.*, 23 (1975) 1480–1487.
- 6 T. CHIBA UND S. TEJIMA, *Chem. Pharm. Bull.*, 25 (1977) 1049–1054.
- 7 R. G. EDWARDS, L. HOUGH UND A. C. RICHARDSON, *Carbohydr. Res.*, 55 (1977) 129–148.
- 8 M. E. EVANS UND F. W. PARRISH, *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 193–196.
- 9 H. F. G. BEVING, A. E. LUETZOW UND O. THEANDER, *Carbohydr. Res.*, 41 (1975) 105–115.
- 10 J. THIEM UND J. SCHWENTNER, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 459–462.
- 11 B. HELFERICH UND E. SCHMITZ-HILLEBRECHT, *Ber.*, 66 (1933) 378–983.
- 12 G. JAYME UND W. DEMMIG, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 434–437.
- 13 S. HANESSIAN, M. M. PONPIPOM UND P. LAVALLÉE, *Carbohydr. Res.*, 24 (1972) 45–56.
- 14 S. HANESSIAN UND P. LAVALLÉE, *J. Antibiot.*, 25 (1972) 683–684.
- 15 J. P. H. VERHEYDEN UND J. G. MOFFATT, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2289–2299.
- 16 R. APPEL, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 863–874.
- 17 J. THIEM, Veröffentlichung im Vorbereitung.
- 18 E. FISCHER UND G. ZEMPLÉN, *Ber.*, 43 (1910) 2536–2543.
- 19 G. ZEMPLÉN, *Ber.*, 53 (1920) 996–1006.
- 20 G. JAYME UND W. DEMMIG, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 356–360.
- 21 M. BERGMANN UND H. SCHOTTE, *Ber.*, 54 (1921) 1564–1574.
- 22 B. HELFERICH, A. LÖWA, W. NIPPE UND H. RIEDEL, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 128 (1923) 141–153.
- 23 B. HELFERICH, E. BOHN UND S. WINKLER, *Ber.*, 63 (1930) 989–998.
- 24 J. COMPTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1203–1205.
- 25 F. H. NEWTH, S. D. NICHOLAS, F. SMITH UND L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2550–2553.
- 26 J. THIEM UND A. SIEVERS, *Chem. Ber.*, im Druck.