

Francisco Garrido Espinosa, Wolf-Peter Trautwein und Hans Paulsen

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, VI<sup>1)</sup>

## Untersuchungen über Reaktionen der D-Idose. Acetoxonium-Umlagerung der D-Idose zu D-Galaktose

Aus dem Institut für Organische Chemie, Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg  
(Eingegangen am 18. Juli 1967)

2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranosylbromid (**1**) reagiert mit Methanol/Silbercarbonat zum  $\beta$ -Idosid **5**, mit Methanol/Pyridin zu 1.2-*O*-[1-Methoxy-äthyliden]-3.4.6-tri-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (**6**) in der *exo*-Form und mit Aceton/Silbercarbonat/Wasser zu 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (**7**). 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranosylchlorid (**3**) bildet mit Antimonpentachlorid bei 40° ein Acetoxonium-Salz, das sich bevorzugt über **9** und **10** zum Galaktose-3.4-Acetoxonium-Salz **11** umlagert. Aus dem Gemisch **9**, **10**, **11** ist durch Hydrolyse und Nachacetylierung kristallisierte Penta-*O*-acetyl- $\beta$ -D-galaktopyranose (**13**) isolierbar.

D-Idose ist durch die von uns angegebene Acetoxonium-Umlagerungs-Reaktion aus D-Glucose leicht zugänglich geworden<sup>2)</sup>. Damit standen erstmals größere Mengen dieses Zuckers zur Verfügung, mit denen es möglich war, die chemischen Reaktionen der D-Idose und ihrer Derivate zu untersuchen.

Penta-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (**2**) reagiert mit Chlorwasserstoff in Phosphor-trichlorid zur  $\alpha$ -Acetochloridose (**3**) mit 85% Ausbeute. Mit Titan-tetrachlorid in Chloroform wird aus **2** ebenfalls die  $\alpha$ -Chlorverbindung **3** erhalten. Die Umsetzung von D-Glucose<sup>3)</sup>, D-Galaktose<sup>1)</sup> und D-Xylose<sup>4)</sup> mit Halogenwasserstoff in Phosphor-trichlorid führt in jedem Falle zur instabilen  $\beta$ -Halogenverbindung. Die Phosphor-trichlorid-Methode liefert somit stets einen Halogenzucker, der an den C-Atomen 1 und 2 eine *trans*-Anordnung der Substituenten besitzt. Da die Hydroxylgruppe am C-2 der D-Idose die umgekehrte Konfiguration wie in D-Glucose aufweist, entspricht die Bildung der  $\alpha$ -Form **3** diesem Reaktionsprinzip. D-Mannose hat am C-2 die gleiche Konfiguration wie D-Idose und verhält sich in ihren Reaktionen deshalb ganz entsprechend.

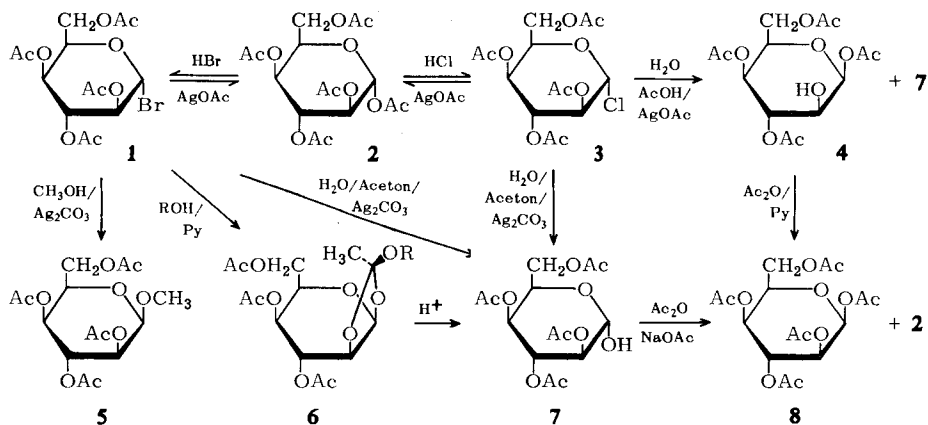
<sup>1)</sup> V. Mittel.: H. Paulsen, F. Garrido Espinosa und W.-P. Trautwein, Chem. Ber. 101, 186 (1968), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Paulsen, W.-P. Trautwein, F. Garrido Espinosa und K. Heyns, Chem. Ber. 100, 2822 (1967).

<sup>3)</sup> K. Heyns, W.-P. Trautwein, F. Garrido Espinosa und H. Paulsen, Chem. Ber. 99, 1183 (1966).

<sup>4)</sup> H. Paulsen, F. Garrido Espinosa, W.-P. Trautwein und K. Heyns, Chem. Ber. 101, 179 (1968).

Mit Bromwasserstoff in Acetanhydrid läßt sich **2** zu  $\alpha$ -Acetobromidose (**1**) umsetzen. Im NMR-Spektrum von **3** erscheint das anomere Proton bei 5.94 ppm, in dem von **1** bei 6.26 ppm. Die Signale der übrigen Ringprotonen liegen in den Spektren zwischen 4 und 5 ppm. Mit Silberacetat in Benzol reagieren beide Halogenzucker **1** und **3** unter Retention der Konfiguration zur Penta-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (**2**). Die Bromverbindung **1** bildet mit Silbercarbonat in Methanol dagegen unter Inversion Methyl-2.3.4.6-tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-idopyranosid (**5**). Die Methoxygruppe absorbiert im NMR-Spektrum von **5** bei 3.50 ppm. Das Signal des anomeren Protons ist gegenüber **2** zu höherem Feld verschoben und daher durch das Multiplett der übrigen Ringprotonen verdeckt. Die Reaktionen von **1** zu **2** und **5** wurden in entsprechender Weise in der L-Idose-Reihe beobachtet<sup>5)</sup>.



Alkoholyse von **1** bei Gegenwart von Pyridin führt zum kristallisierten Methylorthoester der Idose **6**. Im NMR-Spektrum treten die für Orthoester charakteristischen Signale auf: Bei 5.53 ppm ( $J_{\text{H}^1\text{H}^2}$ : 2.9 Hz) liegt das Dublett des anomeren Protons, die Orthoacetylgruppe absorbiert bei 1.72 ppm, die Methoxygruppe bei 3.26 ppm. Kohlenhydrat-Orthoester können prinzipiell in zwei diastereoisomeren Formen auftreten, die sich nur durch die *endo*- oder *exo*-Stellung der Alkoxygruppe zum Pyranosering unterscheiden. Am Mannose-Orthoester ist *Perlin* die Trennung in beide Isomeren gelungen<sup>6)</sup>. Neben dem kristallisiert isolierbaren Orthoester **6** läßt sich im Reaktionsgemisch in kleiner Menge ein zweiter Orthoester NMR-spektroskopisch nachweisen. Dieser zeigt Signale für die Orthoacetylprotonen bei 1.51 ppm, die Methoxylprotonen bei 3.48 ppm. Nach den Überlegungen von *Perlin* liefert bei der Mannose die *exo*-Verbindung (OCH<sub>3</sub>-Gruppe *exo*-ständig) für die Orthoacetylprotonen ein Signal bei 1.75 ppm, die *endo*-Verbindung (OCH<sub>3</sub>-Gruppe *endo*-ständig) dagegen für die Orthoacetylprotonen ein Signal bei höherem Feld von 1.51 ppm. Überträgt man diese Befunde auf den Idoseorthoester, so sollte das kristallisierte

<sup>5)</sup> P. Perchemlides, T. Osawa, E. A. Davidson und R. W. Jeanloz, Carbohydrate Res. **3**, 463 (1967).

<sup>6)</sup> A. S. Perlin, Canad. J. Chem. **41**, 399 (1963) und M. Mazurek und A. S. Perlin, ebenda **43**, 1918 (1965).

Produkt die *exo*-Verbindung **6** darstellen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von *Perlin*<sup>6)</sup> und *Lemieux*<sup>7)</sup> überein, die ebenfalls eine bevorzugte Bildung der *exo*-Verbindung festgestellt haben.

Mit Äthanol reagiert **1** zum entsprechenden Äthylorthoester. Es tritt wiederum die Verbindung mit dem Orthoacetylsignal bei 1.70 ppm in weitaus überwiegender Menge auf. Die isomere Verbindung gibt ein schwaches entsprechendes Signal bei 1.49 ppm. Das NMR-Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem der 4.6-*O*-[1-Äthoxy-äthyliden]-1.2.3-tri-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose, die wir durch direkte Alkoholyse des Idose-4.6-Acetoxonium-Salzes erhalten hatten<sup>2)</sup>.

Durch Hydrolyse von **1** oder **3** mit Aceton/Silbercarbonat/Wasser ist kristallisierte 2.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (**7**) in 71 proz. Ausbeute erhältlich. Reaktion von **3** mit Eisessig/Silberacetat/Wasser führt neben **7** zur 1.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-idopyranose (**4**), deren Struktur aus dem NMR-Spektrum folgt. Die Nachacetylierung von **7** mit Acetanhydrid/Pyridin ergibt Penta-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (**2**). Nachacetylierung von **7** mit Acetanhydrid/Natriumacetat in der Wärme oder von **4** mit Acetanhydrid/Pyridin liefert Penta-*O*-acetyl- $\beta$ -D-idopyranose (**8**) im Gemisch mit **2**. Durch Kristallisation läßt sich **2** weitgehend entfernen, **8** ist als Sirup erhältlich.

Das  $\beta$ -Acetat **8** zeigt für das anomere Proton ein Dublett (6.10 ppm) mit einer Aufspaltung von 2.2 Hz, was einer axial-äquatorial-Kopplung entspricht<sup>8)</sup>. Das  $\alpha$ -Acetat **2** weist dagegen ein verbreitertes, nicht aufgelöstes Signal für das anomere Proton auf. In der C1-Konformation, in der **2** bevorzugt vorliegt, koppelt das äquatoriale H-1 außer mit dem äquatorialen H-2 ebenfalls mit dem äquatorialen H-3 (1.3-diäquatoriale Fernkopplung<sup>2,9)</sup>). Da beide Kopplungen klein sind, ist die vierfache Aufspaltung von H-1 nicht aufgelöst. Im  $\beta$ -Acetat **8** mit axialem H-1 kann die Fernkopplung mit H-3 nicht auftreten, und man findet daher für H-1 ein Dublett.

Die Reaktion von  $\alpha$ -Acetochloridose (**3**) mit Eisessig/Silberacetat/Wasser lieferte die  $\beta$ -Tetraacetylidose **4**, deren Hydroxylgruppe am C-Atom 2 unsubstituiert ist. Unter denselben Reaktionsbedingungen erhielten wir aus  $\alpha$ -Acetochlormannose die entsprechende 1.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranose, die in ihren Eigenschaften mit dem Isomeren C von *Bonner* identisch ist<sup>10)</sup>.

### Acetoxonium-Umlagerung von Idose zu Galaktose

$\alpha$ -Acetochloridose (**3**) reagiert mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung eines farblosen Acetoxonium-Salzes. Wie bei der Galaktose<sup>1)</sup> hängt die Zusammensetzung des Salzes davon ab, ob es bei 0° (Salz A) oder bei +40° (Salz B) dargestellt wird. Das primär gebildete Idose-1.2-Acetoxonium-Ion **9** kann auf Grund der Konfiguration des Zuckers zwei Umlagerungsschritte vollziehen, und zwar zum Gulose-2.3-Acetoxonium-Ion **10** und zum Galaktose-3.4-Acetoxonium-Ion **11**. Es sollten daher die drei Ionen **9**, **10** und **11** im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen.

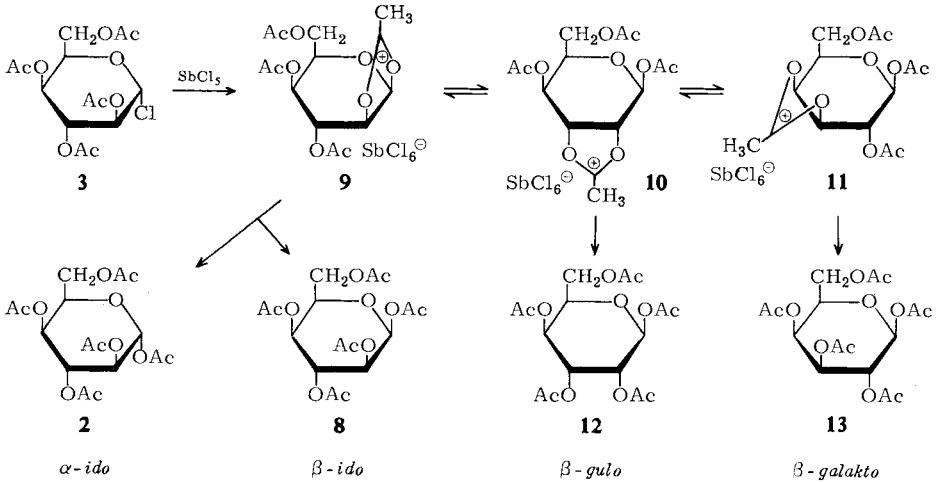
<sup>7)</sup> R. U. Lemieux und A. R. Morgan, *Canad. J. Chem.* **43**, 2199 (1965).

<sup>8)</sup> A. C. Huitric, J. B. Carr, W. F. Trager und B. J. Nist, *Tetrahedron* [London] **19**, 2145 (1963).

<sup>9)</sup> S. Sternhell, *Rev. pure appl. Chem.* **14**, 15 (1964).

<sup>10)</sup> W. A. Bonner, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3372 (1958).

Die Zusammensetzung des Salzes und damit die Anteile der Formen **9**, **10** und **11** am Gleichgewicht wurden in bekannter Weise durch Zersetzung des Salzes mit wäßriger Natriumacetatlösung, Nachacetylierung des Tetraacetat-Gemisches und quantitative gaschromatographische Analyse der Pentaacetate bestimmt.



Gaschromatographische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei Hydrolyse und Acetylse der Acetoxonium-Salze A und B. Salz A wurde bei 0°, Salz B bei +40° dargestellt

Verbindung	relative Retention	Hydrolyse		Acetylse	
		Salz A	Salz B	Salz A	Salz B
$\alpha$ -Pentaacetyl-galaktose	0.57	—	7%	20%	17%
$\alpha$ -Pentaacetyl-gulose	0.68	—	in Spuren	—	2%
$\beta$ -Pentaacetyl-gulose <b>12</b>	0.76	8%	3%	8%	4%
$\beta$ -Pentaacetyl-galaktose <b>13</b>	0.89	9%	64%	6%	36%
$\alpha$ -Pentaacetyl-idose <b>2</b>	1.00	33%	11%	45%	25%
$\beta$ -Pentaacetyl-idose <b>8</b>	1.05	50%	15%	21%	16%

Wie aus der Tab. zu ersehen, ist beim Salz A kaum eine Umlagerung eingetreten. Dieses Salz besteht zu 83% aus **9**, wie die Summe der gefundenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pentaacetylidose-Werte zeigt. Der Anteil an Gulose und Galaktose ist gering. Das Salz B enthält dagegen einen hohen Anteil an Galaktose. Es besteht zu 64% aus **11** und 26% aus **9**. Der Prozentsatz an Gulose ist verschwindend klein. Im Gleichgewicht **9**, **10**, **11** sollte demnach das Galaktose-3,4-Acetoxonium-Ion **11** gegenüber dem Idose-1,2-Acetoxonium-Ion **9** bevorzugt, das Gulose-2,3-Acetoxonium-Ion **10** deutlich benachteiligt sein. Aus der nachacetylierten Hydrolysenmischung des Salzes B ließ sich demgemäß Penta-*O*-acetyl- $\beta$ -D-galaktopyranose (**13**) in 45proz. Ausbeute auskristallisieren.

Bemerkenswert ist, daß bei der Hydrolyse 7%  $\alpha$ -Pentaacetat der Galaktose gefunden werden, die aus **11** nicht direkt entstehen können. Wir nehmen an, daß die  $\alpha$ -Form durch Anomerisierung des Ions **11** während der Darstellung des Acetoxonium-Salzes gebildet wird. Im Ion **11** liegt an C-1/C-2 eine *trans*-Anordnung der Acetoxygruppe vor, die sich bei Gegenwart von überschüssigem Antimonpentachlorid in eine *cis*-Anordnung umlagern kann. Derartige Anomerisierungen konnten wir an der  $\beta$ -Pentaacetylglucose nachweisen, die sich recht schnell, z. B. in Acetanhydrid, bei Gegenwart von Antimonpentachlorid in die  $\alpha$ -Form umlagert.

Die Reaktion des aus Glucose, Xylose und Galaktose hergestellten Acetoxonium-Salzes mit Acetanhydrid erfolgt bevorzugt unter Rückumlagerung, da das Ion am schnellsten reagiert, in dem sich der Acetoxonium-Ring benachbart zum Pyranosering-Sauerstoff befindet. Diese Bedingung ist bei dem Idose-Ion **9** offenbar nicht mehr erfüllt, denn die Reaktion des Acetoxonium-Salzes mit Acetanhydrid verläuft nicht in gleicher Weise. Wie die Tab. zeigt, ist in dem Acetolyseprodukt von Salz B  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose **13** das Hauptprodukt. Die Idose-Menge ist nur gering gestiegen. Weiter gestiegen ist der Anteil der  $\alpha$ -Pentaacetylgalaktose; dies zeigt, daß im Acetanhydrid weitere Anomerisierung eintreten kann. Das Salz A, das bei der Hydrolyse keine  $\alpha$ -Pentaacetylgalaktose bildet, liefert bei Reaktion mit Acetanhydrid einen mit 20% recht hohen Anteil, was auf eine komplexe, teilweise Umlagerung und Anomerisierung im Acetanhydrid hindeutet.

## Beschreibung der Versuche

*NMR-Spektren:* Varian A 60- oder HA 100-Spektrometer, 10proz.  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen mit TMS als internem Standard. *Gaschromatogramme:* Perkin Elmer F 20, 2-m-Glas-Säule, 2.5% Äthylenglykolsuccinat auf Chromosorb G, 210° Säulentemp., Einspritzblock 310°, Trägergas Helium, 3.4 atü.

2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranosylbromid (**1**): 4.0 g  $\alpha$ -Pentaacetylidose (**2**) werden mit 4 ccm Acetanhydrid versetzt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz wird ein trockener und bromfreier HBr-Strom eingeleitet. Das HBr-Einleiten wird beendet, der Kolben aus dem Eisbad genommen, worauf nach 20 Min. **1** zu kristallisieren beginnt. Nach 20 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der Gesamtansatz in Chloroform aufgenommen, mit Eiswasser gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und eingengt. Der Sirup kristallisiert aus absol. Äther. Ausb. 3.2 g (76%), Schmp. 120.5–121°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +172° ( $c = 2$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}_9$  (411.2) Ber. C 40.89 H 4.66 Br 19.43 Gef. C 40.93 H 4.79 Br 19.58

### 2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranosylchlorid (**3**)

a) Mit  $\text{HCl}/\text{PCl}_3$ : In eine Lösung von 5.0 g  $\alpha$ -Pentaacetylidose (**2**) in 60 ccm  $\text{PCl}_3$  wird bei 70° 8 Stdn. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird dünnschichtchromatographisch überprüft (Laufmittel Äther/Petroläther 2:1). Nach Abkühlen wird die Lösung bei 40° im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der kristalline Rückstand 3 mal in je 20 ccm absol. Benzol aufgenommen und wieder eingengt, schließlich in 500 ccm absol. Äther aufgenommen und auf –20° abgekühlt. Ausb. 3.2 g (68%), farblose Kristalle. Aus der eingengten Mutterlauge kristallisieren weitere 0.8 g (Gesamtausb. 85%). Schmp. 117–118°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +105.3° ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClO}_9$  (366.7) Ber. C 45.84 H 5.22 Cl 9.67 Gef. C 45.57 H 5.30 Cl 9.51

b) *Mit Titantrichlorid*: Zu einer Lösung von 10.0 g **2** in 100 ccm absol. Chloroform werden unter Rühren bei Raumtemp. 3.5 ccm (6.0 g)  $TiCl_4$  in 50 ccm  $CHCl_3$  getropft. Nach beendigter Zugabe wird 15 Min. lang auf 50° erwärmt und nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Die  $CHCl_3$ -Schicht wird abgetrennt, mit  $CaCl_2$  getrocknet und eingedampft. Der teilweise kristallisierende Rückstand wird aus 1 l Äther umkristallisiert. Ausb. 7.8 g **3** (83%).

*1.2.3.4.6-Penta-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (2) aus  $\alpha$ -Acetochlor- oder -bromidose*: 0.5 g **1** werden in 50 ccm absol. Benzol gelöst und mit 1.5 g *Silberacetat* 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach Filtration und Abdampfen des Benzols kristallisiert der Rückstand aus Äthanol. Ausb. 0.25 g  $\alpha$ -Pentaacetylidose **2** (53%).

*Methyl-2.3.4.6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-idopyranosid (5)*: 1.3 g **1** werden mit 1.5 g *Silbercarbonat* in 50 ccm absol. *Methanol* 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 15 Min. Erwärmen unter Rückfluß, Filtrieren und Abdampfen wird der erhaltene Sirup aus Äther umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (53%), Schmp. 108–110°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-43.5^\circ$  ( $c = 2.6$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{15}H_{22}O_{10}$  (362.3) Ber. C 49.72 H 6.12 Gef. C 49.46 H 6.29

*1.2-O-[1-Äthoxy-äthyliden]-3.4.6-tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (6, R =  $C_2H_5$ )*: 1.0 g **1** wird mit 0.5 ccm absol. *Pyridin* und 5 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach 30 Min. Schütteln bei Raumtemp. hat sich alles gelöst. Nach 24stdg. Stehenlassen im Kühlschrank werden die Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus absol. Äther umkristallisiert. Ausb. 400 mg (44%), Schmp. 113–115°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+34.0^\circ$  ( $c = 2$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{16}H_{24}O_{10}$  (376.4) Ber. C 51.07 H 6.43 Gef. C 50.76 H 6.42

*1.2-O-[1-Methoxy-äthyliden]-3.4.6-tri-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (6, R =  $CH_3$ )*: Analog wurde aus  $\alpha$ -Acetobromidose **1** und *Methanol* der *Methylorthoester* erhalten. Ausb. 42%. Schmp. 99–101°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+35.0^\circ$  ( $c = 4$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{15}H_{22}O_{10}$  (362.3) Ber. C 49.72 H 6.12 Gef. C 49.70 H 6.19

*2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (7)*: 3.0 g **1** (oder **3**) werden mit 80 ccm *Aceton*, 3.0 g *Silbercarbonat* und 3 Tropfen *Wasser* 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach kurzem Erwärmen wird die Lösung filtriert und eingedampft. Aus absol. Äther Kristalle, Ausb. 1.8 g (71%). Schmp. 123–124°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+27.1^\circ$  ( $c = 2.3$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{14}H_{20}O_{10}$  (348.3) Ber. C 48.28 H 5.79 Gef. C 47.92 H 5.77

#### *1.2.3.4.6-Penta-O-acetyl- $\beta$ -D-idopyranose (8)*

a) *Aus 2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-idopyranose (7)*: 0.5 g **7** werden in 4 ccm *Acetanhydrid* mit 0.5 g frisch geschmolzenem *Natriumacetat* versetzt und 15 Min. lang unter Rückfluß erwärmt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser und Extraktion mit Chloroform werden 0.4 g Sirup erhalten (71%), der in wenig siedendem Äthanol gelöst wird. Bei langsamem Abkühlen bis auf 0° kristallisieren ca. 50 mg **2**. Die eingeengte Mutterlauge enthält nur noch sehr geringe Mengen an **2**. **8** kristallisiert nicht.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+7^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{16}H_{22}O_{11}$  (390.4) Ber. C 49.23 H 5.68 Gef. C 48.54 H 5.40

b) *Aus 1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-idopyranose (4)*: 0.4 g **3** werden in 1 ccm *Eisessig* mit 0.2 g *Silberacetat* und 3 Tropfen *Wasser* versetzt und 2 Min. lang heftig geschüttelt. Nach 3stdg. Aufbewahren im Kühlschrank wird die Lösung im Rotationsverdampfer bei 80° eingeengt und der Rückstand 5mal mit Äther extrahiert. Nach Filtration der Ätherlösung, vorsichtigem Einengen und Abkühlen kristallisieren 80 mg **7**. Die eingeengte Mutterlauge enthält noch etwas **7**, sie kristallisiert nicht.

NMR-Signale von **4**:  $H^1$  6.02 ppm,  $J_{H^1H^2}$  2.0 Hz;  $H^2-H^6$  3.5–5.4 ppm; OH ca. 3 ppm. Acetylsignale: äquatorial 2.10 ppm, axial 2.18 ppm.

0.2 g dieses Gemisches **4** + **7** werden mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert. Ausb. 180 mg Sirup (82%), der nach dem Gaschromatogramm zu 90% aus **8** und ca. 10% aus **2** besteht.

*1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranose*: 3.0 g *2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-mannopyranosylchlorid*<sup>10)</sup> werden, wie oben beschrieben, mit 2 g *Silberacetat*, 9 ccm *Eisessig* und 1 ccm  $H_2O$  umgesetzt. Nach Einengen des Ansatzes und Aufnehmen des Rückstandes in Äther kristallisieren im Kühlschränk 1.5 g *Tetraacetat* (53%). Schmp. 157–158°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-23^\circ$  ( $c = 4$  in  $CHCl_3$ ).

$C_{14}H_{20}O_{10}$  (348.3) Ber. C 48.28 H 5.79 Gef. C 48.02 H 5.78

NMR:  $H^1$  5.82 ppm,  $J_{H^1H^2} \sim 1$  Hz;  $H^3$  5.03 ppm;  $H^4$  5.42 ppm;  $H^2$ ,  $H^5$ ,  $H^6$ ,  $H^{6'}$  3.5 bis 4.5 ppm; OH 2.9 ppm. Acetylsignale: 2.03, 2.08, 2.10 und 2.17 ppm.

*Acetoxonium-Salz der Idose (9–11)*

a) *In der Kälte (Salz A)*: 1.0 g **3** wird in 80 ccm  $CCl_4$  durch Erwärmen auf  $50^\circ$  gelöst. Die Lösung wird im Eisbad auf  $0^\circ$  abgekühlt und unter Rühren mit 0.8 g  $SbCl_5$  in 10 ccm  $CCl_4$  tropfenweise versetzt. Das *Acetoxonium-Salz* fällt nach kurzer Zeit aus und wird nach 15 Min. Rühren bei Raumtemp. über eine Glasfilternutsche rasch abgesaugt. Nach 3 maligem Waschen mit  $CCl_4$  wird es i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 1.7 g (94%). Das Salz ist recht empfindlich und wurde daher sofort mit  $H_2O$  bzw.  $Ac_2O$  umgesetzt.

b) *In der Wärme (Salz B)*: 1.0 g **3** wird in 80 ccm  $CCl_4$  durch Erwärmen auf  $50^\circ$  gelöst. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden 0.8 g  $SbCl_5$  in 10 ccm  $CCl_4$  zugetropft. Das *Acetoxonium-Salz* fällt fast sofort aus und wird wie oben isoliert. Ausb. 1.5 g (83%),  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+0.2^\circ$  ( $c = 10$  in  $CH_3NO_2$ ).

$C_{14}H_{19}O_9]SbCl_6$  (665.6) Ber. Cl 31.96 Gef. Cl 31.89

*Acetolyse des Acetoxonium-Salzes 9–11*: 1.0 g **9–11** wird unter Rühren und Kühlen im Eisbad in 5 ccm *Acetanhydrid* gegeben. Die klare, braune Lösung wird nach 15 Min. Rühren bei Raumtemp. auf Eis gegossen. Extraktion mit Chloroform, Waschen der Extrakte mit Hydrogencarbonatlösung, Trocknen mit  $CaCl_2$  und Einengen im Rotationsverdampfer liefert 0.5 g Sirup (86%), der gaschromatographisch untersucht wurde (Tab.).

*Hydrolyse des Acetoxonium-Salzes 9–11*: 1.0 g **9–11** wird unter Rühren zu einer Lösung von 2 g *Natriumacetat* in 15 ccm  $H_2O$  gegeben. Nach 15 Min. wird die Lösung 3 mal mit Chloroform ausgeschüttelt und die Extrakte werden wie oben zum Sirup aufgearbeitet. Nachacetylierung mit Pyridin/*Acetanhydrid* liefert 450 mg Sirup (77%), der gaschromatographisch untersucht wurde (Tab.). Bei der Hydrolyse des Salzes **B** erhält man aus dem Sirup bei Aufnehmen in Äther Kristalle. Umkristallisation aus Äthanol liefert reine  $\beta$ -*Pentaacetylgalaktose (13)* in einer Ausbeute von 45%.