

Ingolf Dijong und Udo Wittkötter

Die anomeren *O*-Methyl-glykoside der 3-*O*-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucopyranose und -D-glucofuranose. Über die behinderte Rotation der 3-*O*-Benzyl-Gruppe in D-Glucofuranose-Derivaten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 18. Dezember 1967)

3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5-*O*-acetyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucofuranose (**3**) liefert bei der sauren Hydrolyse in Methanol ein Gemisch der anomeren *O*-Methyl-D-glucopyranosid- (**6a**, **b**) und -furanosid-Derivate (**7a**, **b**), deren Bildungsverhältnis durch chromatographische Trennungen bestimmt wurde. Die Zuordnung der 2.4- bzw. 2.5-Di-*O*-acetyl-Derivate von **6a**, **b** und **7a**, **b** gelang mit Hilfe ihrer Kernresonanzspektren. Die hierbei beobachtete Signalaufspaltung im Bereich um $\tau = 5.4$ ppm ist darauf zurückzuführen, daß die Rotation der 3-*O*-Benzyl-Gruppe in den D-Glucofuranose-Derivaten sterisch behindert ist.

Längerkettige, partiell substituierte Kohlenhydrat-Derivate mit reaktiven Endgruppen sind von besonderem Interesse für die Synthese substituierter carbocyclischer Ringsysteme, da die sterische Anordnung funktioneller Gruppen (z.B. Hydroxyl) vorgegeben ist.

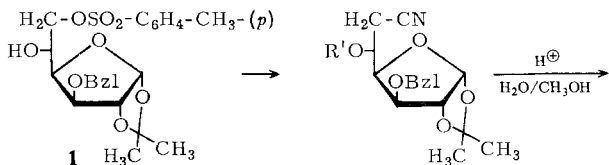
In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für die Synthese und die Eigenschaften der 3-*O*-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucose, die gegenüber der unsubstituierten 6-Cyan-6-desoxy-D-glucose¹⁾ beträchtliche Unterschiede im Reaktionsverhalten zeigt. Hierbei war die Frage interessant, ob sich diese abweichende Reaktivität etwa in konformativen Besonderheiten oder in einem anomalen Bildungsverhältnis der *O*-Methyl-glykoside, insbesondere der 3-*O*-Benzyl-D-glucofuranosid-Derivate zu erkennen gibt.

3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-6-*O*-*p*-toluolsulfonyl-D-glucofuranose²⁾ (**1**) liefert mit KCN in absol. Methanol 3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-6-cyan-6-desoxy-D-glucofuranose (**2**), deren 5-*O*-Acetyl-Derivat **3** nach chromatographischer Reinigung kristallin erhalten wurde. Nach saurer Hydrolyse von **3** mit 2*n* wäßr. Schwefelsäure in Methanol bildet sich bei 70° innerhalb von 50 Stdn. neben den freien 3-*O*-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucosen (**4a**, **b**; **5a**, **b**) ein Gemisch der anomeren Methyl-3-*O*-benzyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucopyranoside (**6a**, **b**) und der entsprechenden -D-glucofuranoside (**7a**, **b**). Durch chromatographische Untersuchungen der Reaktionsgemische läßt sich nachweisen, daß die anomeren Furanoside in etwa gleichen

1) R. Grewe und G. Rockstroh, Chem. Ber. **86**, 536 (1953).

2) A. S. Meyer und Th. Reichstein, Helv. chim. Acta **29**, 152 (1946).

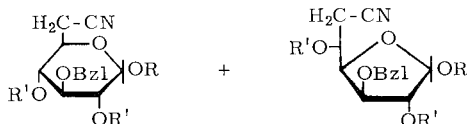
Konzentrationen vorliegen wie die entsprechenden Pyranoside. Dagegen bilden sich nach Hydrolyse von **3** mit 8*n* wäßr. Schwefelsäure in Methanol bei 30° neben **5a, b** im wesentlichen nur die Furanoside **7a, b**.



Bzl = CH₂C₆H₅

2: R' = H

3: R' = COCH₃



4a,b: R = R' = H

5a,b: R = R' = H

6a,b: R = CH₃, R' = H

7a,b: R = CH₃, R' = H

8a,b: R = CH₃, R' = COCH₃

9a,b: R = CH₃, R' = COCH₃

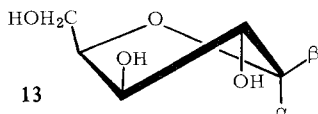
10a: R = R' = COCH₃

11a,b: R = R' = COCH₃

12a: R = R' = CH₃

a = α-Form **b** = β-Form

Verschiedene dieser Anomerengemische wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Äther/Petroläther (1 : 1) bzw. Chloroform/Methanol (80 : 5) getrennt. Hierbei wurde im Falle der anomeren Furanoside **7a, b** auf eine möglichst quantitative Trennung der Isomeren geachtet. Das auf diesem Wege ermittelte Bildungsverhältnis $\alpha : \beta = 1 : 1.63$ der anomeren Furanoside stimmt sehr gut überein mit dem von *Bishop* und *Cooper*³⁾ bei Bildung der anomeren *O*-Methyl-D-xylofuranoside bei vergleichbaren Reaktionstemperaturen gefundenen ($\alpha : \beta = 1 : 1.72$ (48 Stdn.) bzw. $1 : 1.69$ (192 Stdn.) [25 und 44°; 0.5proz. methanol. HCl]). Die bevorzugte Bildung des β -Anomeren überrascht dabei nicht, da *trans*-C1-C2-Aldofuranoside stabiler sind als die *cis*-C1-C2-Isomeren. Bei den α - und β -*O*-Methyl-D-xylofuranosiden ist sichergestellt, daß bevorzugt eine *twist*-Konformation (T_3^2) (**13**) vorliegt³⁾. Aus der Übereinstimmung der Bildungsverhältnisse bei den α - und β -D-Glucufuranosid-Derivaten **7a, b** und den Xylofuranosiden³⁾ läßt sich ableiten, daß bei **7a** und **7b**, bei denen die Konfiguration an C-2 bis C-4 der *D*-xylo-Konfiguration entspricht, offenbar weitgehend gleiche Stabilitätsverhältnisse vorliegen, daß also auch entsprechende Konformationen gebildet werden.



³⁾ C. T. *Bishop* und F. *Cooper*, *Canad. J. Chem.* **40**, 224 (1962); **41**, 2743 (1963).

Während die chromatographisch reinen Glykoside nicht kristallisierten, wurden die Di-*O*-acetyl-Derivate **8a, b** und **9a, b** mit Ausnahme des Methyl-3-*O*-benzyl-2,5-di-*O*-acetyl-6-cyan-6-desoxy- β -D-glucopyranosids (**9b**) kristallin erhalten. Die Zuordnung der anomeren Pyranoside und Furanoside gelang (in Übereinstimmung mit den optischen Drehungen) mittels der NMR-Spektren ihrer Di-*O*-acetyl-Derivate*).

Das Spektrum von **8a** (α -Form; pyranoid; $[\alpha]_D: +70.8^\circ$) in CDCl_3 zeigt zwei Signale bei $\tau = 7.94$ und 8.02 (charakteristisch für äquatorial orientierte Acetoxygruppen⁴⁻⁶). Die Lage des Signals bei $\tau = 6.54$ ist identisch mit dem für axial orientierte glykosidische Methoxygruppen⁷). Die entsprechenden Signale findet man für das β -Anomere **8b** ($[\alpha]_D: -18.7^\circ$) bei $\tau = 7.97$ ($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$) und 6.46 ($-\text{OCH}_3$, äquatorial). Die beiden Glucopyranosid-Derivate **8a, b** liegen offenbar in der C1-Sesselkonformation vor, d. h. der raumbeanspruchende, äquatorial stehende Substituent an C-3 (*O*-Benzyl-Gruppe) übt praktisch keinen Einfluß aus. Die Konformation des Ringes entspricht weitgehend der eines unsubstituierten Glucopyranosids (als *O*-Acetyl-Derivat) in der C1-Konformation.

Die Zuordnung der anomeren *O*-Methyl-D-glucopyranosid-Derivate **9a, b** ergibt sich aus den Kopplungskonstanten $J_{1,2}$. Analog den Ergebnissen von Capon und Thacker⁸) spaltet beim Methyl-3-*O*-benzyl-2,5-di-*O*-acetyl-6-cyan-6-desoxy- α -D-glucopyranosid (**9a**) ($[\alpha]_D: +60.3^\circ$) das H¹-Signal ($\tau = 4.85$) entsprechend der Karplus-Beziehung^{9, 10}) zu einem Dublett auf ($J_{1,2} = 4.2$ Hz). Dagegen liefert das β -Anomere **9b** ($[\alpha]_D: -147.2^\circ$) für H¹ nur ein Signal ($\tau = 4.84$; H¹, H² *trans*-orientiert).

Einen interessanten Befund liefern die Signale der Methylenprotonen der 3-*O*-Benzyl-Gruppe, die offenbar eine sehr einfache Entscheidung darüber zulassen, ob bei den bisher untersuchten, an C-3 substituierten Kohlenhydrat-Derivaten eine pyranoid oder furanoid Struktur vorliegt. Während die Methylenprotonen der 3-*O*-Benzyl-Gruppe bei den α - und β -*O*-Methyl-D-glucopyranosid-Derivaten **8a, b** mit Ausnahme des Methyl-2,4-di-*O*-methyl-3-*O*-benzyl-6-cyan-6-desoxy- α -D-glucopyranosids (**12a**) je ein scharfes Signal im Bereich um $\tau = 5.4$ liefern, sind die Methylenprotonen bei allen untersuchten 3-*O*-Benzyl-D-glucopyranose-Derivaten (**3**; **9a, b**; **11a, b**) chemisch nicht mehr äquivalent. In jedem dieser Fälle erfolgt (verschieden starke) Aufspaltung des entsprechenden Signals (vgl. Tab.).

Diese Inäquivalenz der Methylenprotonen in 3-*O*-benzyl-substituierten D-Glucopyranose-Derivaten ist offenbar auf eine Behinderung der freien Drehbarkeit des Benzylrestes, insbesondere durch das hierzu *cis*-orientierte Proton an C-2 bzw. die Substituenten an C-5 zurückzuführen. Diese Behinderung ist bei den Pyranose-Derivaten in der C1-Konformation sehr viel weniger gegeben.

*) Mit einem Strukturbeweis auf chemischem Wege (Untersuchung der Ringweite) sowie mit der vollständigen Analyse der Kernresonanzspektren (u. a.: Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Rotationsbehinderung) sind wir beschäftigt.

4) A. C. Richardson und K. A. McLauchlan, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2499.

5) L. D. Hall, L. Hough, K. A. McLauchlan und K. G. R. Pachler, Chem. and Ind. **1962**, 1465.

6) L. Hough und S. H. Shute, Chem. and Ind. **1962**, 1827.

7) L. D. Hall, Advances Carbohydrate Chem. **19**, 51 (1964).

8) B. Capon und D. Thacker, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 369.

9) M. Karplus, J. chem. Physics **1959**, 30; J. Amer. chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

10) R. U. Lemieux und D. R. Lineback, Annu. Rev. Biochem. **32**, 155 (1963).

NMR-Daten der 3-O-Benzyl-Methylenprotonen von 3-O-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucose-Derivaten

Derivat der 3-O-Benzyl-6-cyan- 6-desoxy-D-glucose		τ (ppm)	$\Delta\tau$
pyranoid			
α -1-Methyl-2.4-di-O-acetyl-	(8a)	5.39	
β -1-Methyl-2.4-di-O-acetyl-	(8b)	5.34	
α -1.2.4-Tri-O-acetyl-	(10a)	5.32	
α -1-Methyl-2.4-di-O-methyl-	(12a)	5.14; 5.19	0.05
furanoid			
1.2-O-Isopropyliden-5-O-acetyl-	(3)	5.34; 5.43	0.09
α -1-Methyl-2.5-di-O-acetyl-	(9a)	5.43; 5.46	0.03
β -1-Methyl-2.5-di-O-acetyl-	(9b)	5.29; 5.42	0.13
α/β -1.2.5-Tri-O-acetyl-	(11a, b)	5.32; 5.37	0.05

Zur weiteren Absicherung der Ergebnisse haben wir die Hydrolyse von **3** mit 8*n* wäbr. Schwefelsäure in Dioxan wiederholt, bis chromatographisch kein D-Glucufuranose-Derivat mehr nachzuweisen war. Aus dem Gemisch der 3-O-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucopyranosen (**4a, b**) wurde das α -Isomere **4a** kristallin erhalten. Bei dem 1.2.4-Tri-O-acetyl-D-glucopyranose-Derivat **10a**, das durch Acetylierung von **4a** erhalten wurde, ist die Rotation der 3-O-Benzyl-Gruppe im Gegensatz zu den furanoiden 1.2.5-Tri-O-acetyl-Derivaten **11a, b** nicht mehr behindert. Erwartungsgemäß liefern die 3-O-Benzyl-Methylenprotonen im Kernresonanzspektrum von **10a** nur ein Signal.

Die einzige, bisher gefundene Ausnahme bildet das Methyl-2.4-di-O-methyl-3-O-benzyl-6-cyan-6-desoxy- α -D-glucopyranosid (**12a**), das aus **4a** durch Methylierung mit Methyljodid und Bariumoxid in Dimethylformamid erhalten wurde. Ob die hier gefundene Aufspaltung (vgl. Tab.) auf eine Rotationsbehinderung durch die O-Methyl-Gruppen zurückzuführen ist, bleibt weiteren Untersuchungen überlassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für eine Sachbeihilfe zu Dank verpflichtet.

Die Kernresonanzspektren wurden durch Herrn Dipl.-Chem. H. Dallmann mit einem Spektrometer Varian A 56/60 aufgenommen, das Herrn Prof. Dr. F. Micheel von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurde. Hierfür danken wir ebenfalls.

Beschreibung der Versuche

3-O-Benzyl-1.2-O-isopropyliden-5-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy-D-glucufuranose (**3**): 91.0 g 3-O-Benzyl-1.2-O-isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl-D-glucufuranose²⁾ (**1**) in 530 ccm absol. Methanol, werden mit 25.4 g KCN versetzt. Nach 4–5 Tagen bei Raumtemp. wird von ausgeschiedenem Kaliumtosylat abgesaugt und mit 150 ccm absol. Methanol nachgewaschen. Das stark dunkelgefärbte Filtrat wird mit 13 ccm Eisessig neutralisiert und i. Vak. bei 40° eingedampft. Der Rückstand wird i. Vak. über P₂O₅ getrocknet und mit 275 ccm absol. Pyridin und 110 ccm Acetanhydrid acetyliert. Nach 13 Stdn. bei Raumtemp. wird mit 350 ccm Aceton versetzt, vom restlichen Kaliumtosylat abgesaugt und eingedampft. Der Rückstand wird in 4 Anteilen an je 250 g Kieselgel (Säule; 4 cm × 60 cm) mit Cyclohexan/Diisopropyläther/Pyridin (4 : 4 : 2) gereinigt. Die vereinigten Fraktionen liefern nach Entfernung des

Elutionsmittels einen farblosen Sirup, der aus wenig Äthanol bald kristallisiert. Es wird aus Äthanol oder Äther/Petroläther umkristallisiert. Gesamtausb. 52.9 g (60.3%). Schmp. 77–78°. $[\alpha]_D^{25}$: -88.4° ($c = 1.00$; Äthanol).

$C_{19}H_{23}NO_6$ (361.4) Ber. C 63.14 H 6.42 N 3.88 Gef. C 63.23 H 6.46 N 3.82

Methyl-3-O-benzyl-2.4-di-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (8b): 5.0 g **3** werden in 25 ccm Methanol und 10 ccm 2*n* H_2SO_4 50 Stdn. bei 70° aufbewahrt. Anschließend wird mit $BaCO_3$ neutralisiert und von den ausgeschiedenen Salzen abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der sirupöse Rückstand (ca. 4 g) durch Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Diisopropyläther/Pyridin (4:4:2) vom Hauptprodukt (**4a, b**) befreit. Die vereinigten Fraktionen, die die Isomeren **6a, b** und **7a, b** enthalten, werden vom Elutionsmittel befreit und der Rückstand mit Pyridin/*Acetanhydrid* (2:1) wie üblich acetyliert. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wird in Eiswasser eingegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformphase mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand kristallisiert **8b** mit Äthanol/Petroläther. Es wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.5 g. Schmp. 161°. $[\alpha]_D^{25}$: -18.7° ($c = 0.38$; Chloroform).

$C_{19}H_{23}NO_7$ (377.4) Ber. C 60.47 H 6.14 N 3.71 Gef. C 60.59 H 6.20 N 3.72

Methyl-3-O-benzyl-2.4-di-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy- α -D-glucopyranosid (8a): Die Mutterlauge von **8b** wird eingedampft und der Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Äther/Petroläther (1:1) chromatographiert. Die glykosidhaltigen Fraktionen mit R_F 0.16 (**8a**) und 0.25 (**9a, b**) werden jeweils vereinigt und eingedampft. Die Rückstände werden in Äthanol aufgenommen und bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Während aus der Lösung, die die Furanosid-Derivate **9a, b** enthält, keine Kristallisation erfolgt, kristallisiert **8a** nach Kühlung über Nacht aus. Es wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g. Schmp. 105°. $[\alpha]_D^{25}$: $+70.8^\circ$ ($c = 1.0$; Chloroform).

$C_{19}H_{23}NO_7$ (377.4) Ber. C 60.47 H 6.14 N 3.71 Gef. C 60.84 H 6.14 N 3.38

Methyl-3-O-benzyl-6-cyan-6-desoxy- α - und - β -D-glucofuranosid (7a, b): 13.6 g **3** werden in 13.6 ccm 8*n* H_2SO_4 und 68 ccm Methanol 48 Stdn. bei 30° aufbewahrt. 72 ccm der Reaktionslösung, in der neben dem Hauptprodukt **5a, b** die Glucopyranose-Derivate **4a, b** nur in Spuren nachweisbar sind, werden aufgearbeitet wie vorstehend beschrieben. Ausb. 11.9 g. Das Gemisch aus **5a, b** und **7a, b** wird an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (80:5) getrennt. Die Fraktionen, die **7a** und **7b** enthalten oder noch verunreinigt sind, werden vereinigt und erneut mit dem gleichen Laufmittel getrennt.

7a: Sirup. Ausb. 0.81 g. $[\alpha]_D^{25}$: $+73.1^\circ$ ($c = 1.40$; Äthanol).

$C_{15}H_{19}NO_5$ (293.3) Ber. C 61.40 H 6.48 N 4.78 $1 CH_3O$ 10.57
Gef. C 61.28 H 6.54 N 4.70 CH_3O 14.24*)

7b: Sirup. Ausb. 1.32 g. $[\alpha]_D^{25}$: -83.4° ($c = 1.035$; Äthanol).

Gef. C 60.97 H 6.12 N 4.61 CH_3O 13.62*)

Methyl-3-O-benzyl-2.5-di-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy- α -D-glucofuranosid (9a): 148 mg **7a** werden mit 0.6 ccm absol. Pyridin und 0.4 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wird in 10 ccm Eiswasser eingegossen und wie üblich aufgearbeitet. Kristallisation aus 3 ccm Äthanol nach starker Kühlung. Ausb. 122 mg. Schmp. 71–72°. $[\alpha]_D^{25}$: $+60.3^\circ$ ($c = 0.91$; Chloroform).

$C_{19}H_{23}NO_7$ (377.4) Ber. C 60.47 H 6.14 N 3.71 Gef. C 60.42 H 5.90 N 3.76

*) Bei den Methoxylbestimmungen wird die *O*-Benzyl-Gruppe z. T. miterfaßt. Gef. bei **5a, b**: 2.55% (ber. für OCH_3).

Methyl-3-O-benzyl-2.5-di-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy-β-D-glucofuranosid (9b): 98 mg **7b** werden acetyliert und aufgearbeitet wie vorstehend beschrieben. **9b** konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausb. 102 mg. $[\alpha]_D^{25}$: -147.2° ($c = 0.6$; Chloroform).

$C_{19}H_{23}NO_7$ (377.4) Ber. C 60.47 H 6.14 N 3.71 Gef. C 60.61 H 5.92 N 3.52

3-O-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-α/β-D-glucopyranose (5a, b): Das Hauptprodukt (Ausb. 3.9 g) der bei **7a, b** beschriebenen chromatographischen Trennung kristallisiert nach Entfernung des Elutionsmittels langsam durch. $[\alpha]_D^{25}$: $+25.9^\circ$ ($c = 1.385$; Äthanol). Es wird zweimal aus Chloroform unter Zusatz von Äthanol umkristallisiert. Schmp. 129° . $[\alpha]_D^{25}$: $+82.4^\circ$ ($c = 1.395$; Äthanol).

$C_{14}H_{17}NO_5$ (279.3) Ber. C 60.20 H 6.14 N 5.02 Gef. C 60.42 H 6.03 N 5.30

3-O-Benzyl-1.2.5-tri-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy-α/β-D-glucopyranose (11a, b): 1.0 g **5a, b** wird mit Pyridin/*Acetanhydrid* wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Der nach dem Eingießen in Eiswasser langsam durchkristallisierende Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.6 g. Schmp. $115-117^\circ$. $[\alpha]_D^{25}$: $+28.9^\circ$ ($c = 0.23$; Chloroform).

$C_{20}H_{23}NO_8$ (405.4) Ber. C 59.25 H 5.72 N 3.46 Gef. C 59.18 H 5.70 N 3.39

3-O-Benzyl-6-cyan-6-desoxy-α-D-glucopyranose (4a): 10.4 g **3** werden in 10 ccm $\delta n H_2SO_4$, 30 ccm Wasser und 60 ccm Dioxan 50–60 Stdn. auf $70-80^\circ$ erhitzt. Die Lösung wird mit $BaCO_3$ neutralisiert, durch Zentrifugieren von den Salzen befreit und i. Vak. eingedampft. Aus dem Gemisch der Isomeren **4a, b** kristallisiert aus Chloroform die α -Form **4a** aus (Ausb. 1.5 g). Aus der Mutterlauge läßt sich weiteres **4a** gewinnen. Es wird zweimal aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert. Schmp. $122-124^\circ$. $[\alpha]_D^{25}$: $+80.1^\circ \xrightarrow{128 \text{ Stdn.}} +63.3^\circ$ ($c = 1.06$; Äthanol).

$C_{14}H_{17}NO_5$ (279.3) Ber. C 60.20 H 6.14 N 5.02 Gef. C 60.14 H 6.33 N 5.50

3-O-Benzyl-1.2.4-tri-O-acetyl-6-cyan-6-desoxy-α-D-glucopyranose (10a): 0.5 g **4a** werden mit 4 ccm absol. Pyridin und 2 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Nach dem Eingießen in Eiswasser erfolgt bald Kristallisation. Es wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.47 g. Schmp. $134-137^\circ$. $[\alpha]_D^{25}$: $+56.5^\circ$ ($c = 1.08$; Chloroform).

$C_{20}H_{23}NO_8$ (405.4) Ber. C 59.25 H 5.72 N 3.46 Gef. C 59.30 H 5.56 N 3.40

Methyl-2.4-di-O-methyl-3-O-benzyl-6-cyan-6-desoxy-α-D-glucopyranosid (12a): 2.75 g **4a** werden in 85 ccm Dimethylformamid mit 16.5 ccm CH_3J versetzt. Unter starkem Rühren werden 16.5 g *BaO* und 0.7 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ zugegeben. Anschließend wird 1 Stde. bei $65-70^\circ$ und 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Von den anorganischen Bestandteilen wird abfiltriert, das Filtrat mit 165 ccm Chloroform versetzt und zweimal mit je 80 ccm Wasser gewaschen. Die Waschwässer werden mit 30 ccm Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformphasen mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Die Methylierung wird wie vorstehend beschrieben wiederholt (1 Stde. bei 50° ; 6 Stdn. bei Raumtemp.). Ausb. 1.4 g. $[\alpha]_D^{18}$: $+65.6^\circ$ ($c = 1.46$; Chloroform). Das Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule (2.5 cm \times 47 cm) mit Cyclohexan/Diisopropyläther/Pyridin (4 : 4 : 2) gereinigt. Ausb. 1.1 g (gelb gefärbt). Durch Destillation erhält man ein farbloses Öl (0.66 g). Sdp. $171^\circ/7 \cdot 10^{-2}$ Torr. $[\alpha]_D^{17}$: $+73.3^\circ$.

$C_{17}H_{23}NO_5$ (321.4) Ber. C 63.53 H 7.21 N 4.36 Gef. C 63.82 H 7.21 N 4.21

[561/67]