

Wolfgang Meyer zu Reckendorf* und Johannes Christian Jochims**

Über Bildung und Reaktionen von 5-Desoxy-4-hexenofuranos-3-ulosen, einer neuen Klasse α . β -ungesättigter Monosaccharid-Ketone*)

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster* und dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg**

(Eingegangen am 24. Juni 1969)

Bei der Reduktion des Enolacetats **2** mit NaBH_4 entsteht neben der 1.2;5.6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-gulofuranose (**3**) das *cis-trans*-Gemisch der 4-Hexenofuranosen **4**. Das als Zwischenprodukt angenommene α . β -ungesättigte Keton **6** bildet sich aus **2** bei der Umsetzung mit schwachem Alkali. Daneben entsteht das Dimerisierungsprodukt **7**. Das sich von der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose ableitende Enolacetat **13** erleidet mit NaBH_4 eine gleichartige Eliminierung zum Olefin **14**.

Vor kurzem beschrieben wir eine neue Synthese der D-Gulose, die auf der stereoselektiven Reduktion des Enolacetats **2** zur 1.2;5.6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-gulofuranose (**3**) beruht¹⁾. Da die Ausbeute bei dieser Reduktion nicht über 40% gesteigert werden konnte, haben wir die Nebenreaktionen näher untersucht.

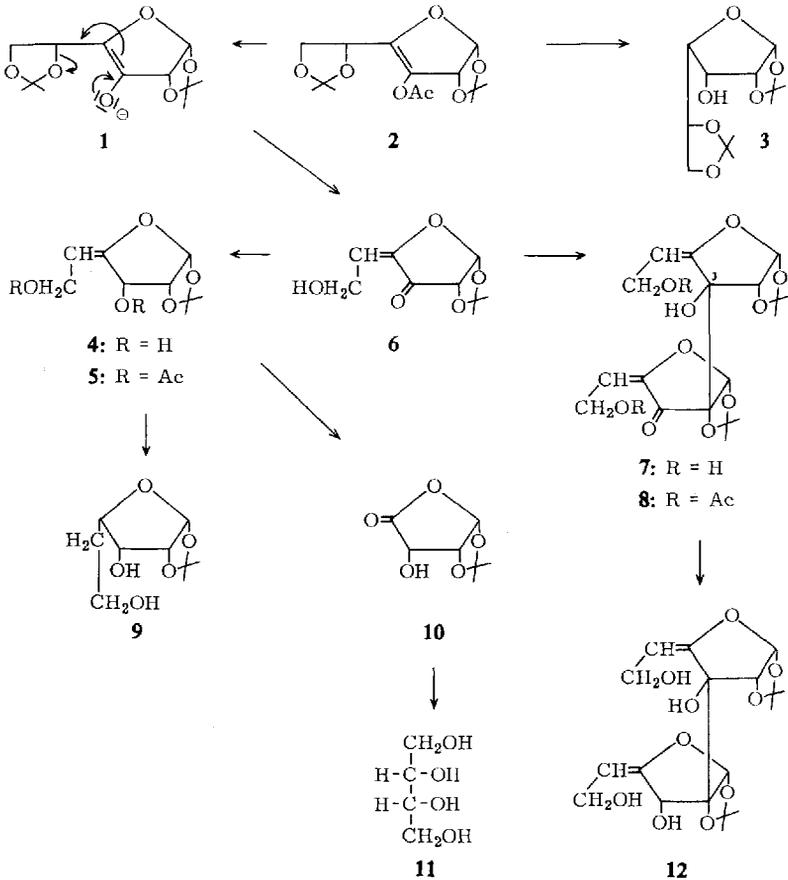
Bei der Aufarbeitung der Ansätze ließ sich **3** aus der wäßrigen Lösung mit Chloroform fast rein und quantitativ extrahieren. Die restliche Substanz konnte anschließend mit 40% Äthanol enthaltendem Chloroform aus der wäßrigen Mutterlauge isoliert werden und bestand nach dem Dünnschichtchromatogramm aus zwei Komponenten mit niedrigerem R_F -Wert als **3**. Die geringere chromatographische Beweglichkeit machte wahrscheinlich, daß Verlust einer Isopropylidengruppe eingetreten sein mußte. Das erhaltene sirupöse Gemisch war sehr instabil. Bei Raumtemperatur war bereits nach einem Tag beginnende Zersetzung unter Bildung polarerer Komponenten zu erkennen. In verdünnter Chloroformlösung konnten die Produkte jedoch einige Wochen bei 0° ohne bemerkenswerte Umwandlungen aufbewahrt werden.

Zur Reindarstellung wurde das Rohgemisch acetyliert und durch mehrfache Schichtchromatographie aufgetrennt. Auf diese Weise erhielten wir die beiden Komponenten dünn-schichtchromatographisch rein in sirupöser Form.

Die Massenspektren beider Verbindungen waren außerordentlich ähnlich und ergaben für beide Komponenten das Molekulargewicht 287. Die UV-Spektren waren nahezu identisch (untere Komponente λ_{max} 205 nm, $\log \epsilon$ 4.00; obere Komponente

*) Vorgetragen (*W. M. z. R.*) auf der Chemiedozententagung Hamburg, 3.–5. 4. 1968, und in der Carbohydrate Discussion Group, Newcastle/Tyne, 9.–10. 4. 1968.

1) *W. Meyer zu Reckendorf*, *Angew. Chem.* **79**, 151 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 107 (1967); *Chem. Ber.* **102**, 1071 (1969).



λ_{\max} 208 nm, $\log \epsilon$ 4.16). Die IR-Spektren wiesen nur geringfügige Unterschiede auf. Neben dem Estercarbonyl (1739/cm; 5.75 μ) war eine Kohlenstoffdoppelbindung bei 1695/cm (5.9 μ) zu erkennen (die Anwesenheit einer weiteren Carbonylfunktion war durch die voraufgegangene Reduktion unwahrscheinlich). In der optischen Rotationsdispersion zeigten beide Verbindungen einfache, mit fallender Wellenlänge stark ansteigende (Komponente o) bzw. stark fallende (Komponente u) Kurven, die fast spiegelbildlich zueinander verliefen. Die NMR-Spektren bewiesen die Anwesenheit folgender Ringprotonen (100 MHz, CDCl_3 , ppm), obere Komponente: 1-H 5.92; 2-H 4.94; $J_{1,2} = 3.7$ Hz; 3-H 5.57; $J_{2,3} = 5.8$ Hz; 5-H 5.25; $J_{3,5} = 2$ Hz; 2 6-H 4.68; $J_{5,6} = 8.7$ Hz. Untere Komponente: 1-H 5.99; 2-H 4.84; 3-H 5.39; 5-H, 2 6-H, 4.6–4.8 (durch Kopplungen und ungünstige Lage der Signale konnten hier keine Kopplungskonstanten bestimmt werden).

Aus diesen spektroskopischen Daten folgt für die Konstitution der beiden Nebenprodukte die der *cis*- und *trans*-3,6-Di-*O*-acetyl-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-erythro-4-hexenofuranosen **5**, die man sich durch basenkatalysierte β -Eliminierung (**1**)

über das α,β -ungesättigte Keton **6** entstanden denken kann. Über die Zuordnung der *cis*- und *trans*-Konfiguration können nur Vermutungen angestellt werden. Es ist denkbar, daß der Sauerstoff des Furanoseringes die chemische Verschiebung des Vinylprotons an C-5 vergrößert, wenn dieses mehr in seiner Nähe steht. Da ein deutlicher Unterschied in den chemischen Verschiebungen der C-5-Protonen beider Verbindungen besteht (5.25 ppm in *o*-acetyliert, 4.6–4.8 in *u*-acetyliert), ist die „*cis*“-Konfiguration für die obere Komponente wahrscheinlicher. Bei der Komponente mit dem höheren R_F -Wert (*o*) könnte es sich demnach um die *cis*-5-Desoxy-1.2-*O*-isopropyliden- α -D-*erythro*-4-hexenofuranose (*cis*-**4**), bei der Komponente mit dem niedrigeren R_F -Wert um die entsprechende *trans*-Verbindung handeln.

Einen Konstitutionsbeweis auf chemischem Wege erbrachte die vorsichtige Ozonisierung des Gemisches der beiden Nebenprodukte in Methanol oder Äthylacetat. Nach Aufarbeitung durch Hydrierung wurde ein Gemisch erhalten, das aus einer Hauptkomponente und mehreren Nebenkomponenten bestand. Die Hauptkomponente wurde schichtchromatographisch in sirupöser Form isoliert und durch ihr IR-Spektrum charakterisiert, welches durch eine intensive Bande bei 1790/cm (5.6 μ) das Vorliegen eines γ -Lactons (**10**) wahrscheinlich machte. Da sich das Lacton ziemlich schnell zersetzte, wurde es mit NaBH_4 in Methanol reduziert. Die nach der Aufarbeitung erhaltene kristalline Substanz erwies sich als identisch mit Erythrit (**11**).

Katalytische Hydrierung des Gemisches **4** ergab ebenfalls eine Hauptkomponente, die nur wenig verunreinigt war und nach präparativer Schichtchromatographie kristallin erhalten wurde. Aus dem NMR-Spektrum (s. Versuchsteil) ergab sich die Konstitution als die der 5-Desoxy-1.2-*O*-isopropyliden- β -L-*lyxo*-hexofuranose (**9**), entstanden durch selektive Anlagerung des Wasserstoffs an der nicht behinderten Seite. Da beide Reaktionen nur ein Hauptprodukt lieferten, kann man sie als Beweis für das Vorliegen eines *cis-trans*-Gemisches ansehen.

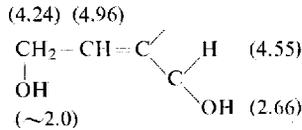
Wir versuchten nun, das als Zwischenprodukt angenommene Keton **6** durch Einwirkung von Alkali auf das Enolacetat **2** zu erhalten. **2** wie auch die zugrundeliegende Oxoverbindung erwiesen sich als außerordentlich alkaliempfindlich. Während sich aus dem Keton stets eine Vielzahl von Komponenten bildete, verlief die Reaktion von **2** mit Alkali einheitlicher. Zur fast vollständigen Umsetzung genügte bereits 2–3 stdg. Behandlung mit schwach basischem Anionenaustauscher (Amberlite IR 45 OH^-) in methanolischer Lösung. Neben wenig Oxoverbindung bildeten sich wiederum zwei Komponenten mit niedrigerem R_F -Wert, die sich im Laufe der Zeit weiter veränderten. Wurde diese Lösung mit NaBH_4 reduziert, so wandelten sich beide Verbindungen unter Bildung eines neuen Zweikomponentengemisches um. Im Dünnschichtchromatogramm entsprach dabei die neue Komponente mit dem größeren R_F -Wert der langsamer laufenden Komponente des durch direkte NaBH_4 -Reduktion von **2** erhaltenen Gemisches. Die Identität beider Komponenten wurde später bewiesen.

Die mit Alkali entstehenden Produkte waren außerordentlich zersetzlich. Weder das Gemisch noch die durch Schichtchromatographie erhaltenen reinen Verbindungen waren in Lösung haltbar. Die obere Komponente kristallisierte jedoch und konnte bei -10° ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Die Aufklärung der Konstitution dieser Komponente erwies sich als relativ einfach. Das NMR-Spektrum (100 MHz,

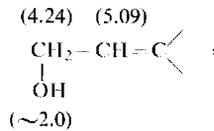
CDCl_3 , ppm) bewies die Anwesenheit folgender Ringprotonen: 1-H 6.15; 2-H 4.50; $J_{1,2} = 4.6$ Hz; 5-H 5.76; 2 6-H 4.38; $J_{5,6} = 6.6$ Hz. Reduktion mit NaBH_4 und anschließende Acetylierung ergab ein mit „*trans*“-**5** identisches Produkt. Bei der kristallinen Komponente handelt es sich demnach um die 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-*glycero*-4-hexenofuranos-3-ulose (**6**), wahrscheinlich in der *trans*-Form. Bei der Reduktion geht sie in die *erythro*-Verbindung **4** über.

Die bei der Umsetzung von **2** mit Alkali entstandene Komponente mit niedrigerem R_F -Wert war nach den IR-, UV- und ORD-Spektren **6** außerordentlich ähnlich. Nach dem Massenspektrum handelte es sich um ein Dimeres mit doppeltem Molekulargewicht, das bei der Reduktion mit NaBH_4 zwei H-Atome aufnahm. Dieses Reduktionsprodukt war kristallin und stabil. Das Verhältnis von Monomerem zu Dimerem ließ sich bei kurzzeitiger Reaktion von **2** mit stark basischem Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400 OH^-) zugunsten des letzteren verschieben. Infolge der Instabilität dieser Verbindungen wurden jedoch keine weiteren Reaktionen mit ihnen durchgeführt.

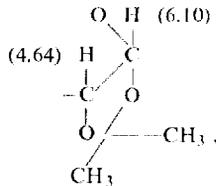
Die Konstitution des Dimeren ergab sich aus dem NMR-Spektrum des Reduktionsproduktes. Bei 100 MHz wurden in CDCl_3 folgende Gruppierungen identifiziert (ppm): $2 \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$ (~ 1.5); 1 OH (2.66), gekoppelt mit einem Proton bei 4.55. Dieses koppelt schwach mit einem Triplet bei 4.96 (Allylkopplung), welches wiederum mit einer CH_2OH -Gruppe (4.24; $J = 8$ Hz) koppelt. Die eine Molekülhälfte enthält demnach die Sequenz



Bei 5.09 findet sich ein zweites Triplet, welches ebenfalls mit einer CH_2OH -Gruppe koppelt und die Anwesenheit einer zweiten Sequenz



allerdings ohne Fernkopplung, beweist. Außerdem liegen noch folgende Gruppen vor:



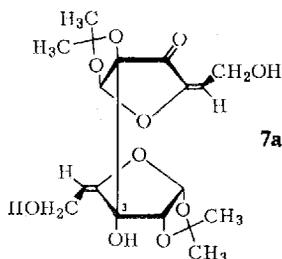
ein Singulett (6.06) und eine nicht koppelnde OH-Gruppe (3.12). Aus diesen Daten folgt die Verknüpfungsstelle der beiden Moleküle. Auffällig ist die chemische Verschiebung eines als Singulett bei 6.06 ppm erscheinenden Protons, bei dem es sich

nur um ein anomeres H-Atom handeln kann. Unter der Voraussetzung, daß die *gluco*-Konfiguration erhalten geblieben ist, muß demnach das 2-H fehlen und die Bindung von C-2 dieses Moleküls zu C-3 des zweiten Moleküls eingetreten sein. Dieses „Singulett“ zeigt eine Fernkopplung von 0.35 Hz zu einer Isopropyliden-Methylgruppe, ein weiterer Hinweis dafür, daß es sich um ein isoliertes, anomeres Proton handelt²⁾. Die Konstitution des Dimeren und seines Reduktionsproduktes ergibt sich damit zu **7** bzw. **12**, entstanden durch eine Aldolkondensation des α,β -ungesättigten Ketons **6**. Die Konfiguration an C-3 bleibt noch ungeklärt, wahrscheinlich ist jedoch, daß die Dimerisierung aus sterischen Gründen von der β -Seite her erfolgt, da der Zugang auf der α -Seite durch den 1,2-*O*-Isopropylidenrest erschwert ist, wie an zahlreichen Beispielen gefunden wurde. Die Konfiguration an den Doppelbindungen kann ebenfalls nicht eindeutig festgelegt werden, jedoch sind vielleicht die folgenden Überlegungen möglich.

Das durch direkte NaBH_4 -Reduktion aus **2** erhaltene *cis-trans*-Gemisch **4** entsteht nicht durch Einwirkung von Alkali und darauffolgende Reduktion. Es wurde nur eine monomere Komponente gefunden, die mit dem (vermutlich) *trans*-Isomeren von **4** identisch ist. Es könnte möglich sein, daß das mit Alkali ebenfalls entstehende *cis*-Isomere quantitativ mit weiterem *cis*- oder auch *trans*-Isomerem dimerisiert und deshalb im monomeren Zustand nicht mehr aufzufinden ist. Die chemischen Verschiebungen der C-5-Protonen zeigen nicht so signifikante Unterschiede, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen:

	5-H (ppm)
„ <i>cis</i> “- 5	5.25
„ <i>trans</i> “- 5	4.6 – 4.8
Dimeres 8	4.91 und 5.62
Dimeres 12	5.09 und 4.96

Eine für das Dimere mögliche Formel ist in **7a** wiedergegeben. *Horton* und Mitarbeiter beschrieben vor kurzem eine ähnliche Dimerisierung³⁾.



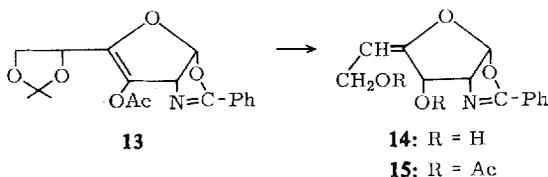
Das von uns vor kurzem beschriebene Enolacetat **13**⁴⁾ ist einer gleichartigen Eliminierungsreaktion zugänglich. Seine Umsetzung mit NaBH_4 verlief jedoch wesentlich einheitlicher als die der Verbindung **2**. Es konnte nur eine kristalline Verbindung

²⁾ S. a. J. C. Jochims und G. Taigel, Chem. Ber. **103**, (1970), im Druck.

³⁾ D. Horton und E. K. Just, Carbohydrate Res. **9**, 129 (1969).

⁴⁾ W. Meyer zu Reckendorf und J. Feldkamp, Chem. Ber. **101**, 2289 (1968).

isoliert werden, deren NMR-Spektrum für das Vorliegen von **14** spricht. Die zahlreichen in geringer Menge gebildeten Nebenprodukte wurden nicht näher untersucht.



Herrn Dr. N. Jantos, Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

3,6-Di-O-acetyl-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-erythro-4-hexenofuranose (*cis* und *trans*, **5**): Die wäbr. Mutterlauge der 1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-gulofuranose (**3**) wird mit Chloroform/40% Äthanol extrahiert. Ausb. 2,3 g sirupöses Material aus einem Reduktionsansatz mit 6 g *Enolacetat* **2**. Nach dem Dünnschichtchromatogramm besteht der Sirup aus 2 Komponenten (*cis*- und *trans*-**4**) (Kieselgel, Chloroform/10% Methanol). Er enthält durch die Extraktion Alkalispuren, die eine Zersetzung verzögern. Entfernung des Alkalis mit Kationenaustauscher bewirkt eine rasch einsetzende Veränderung der Substanzen unter Bildung polarerer Komponenten. Der ursprüngliche Extrakt kann einige Tage im Eisschrank ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Der Sirup wird in 20 ccm Pyridin und 10 ccm *Acetanhydrid* 4 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Nach Eindampfen wird mit Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Man wäscht mit verd. Schwefelsäure, NaHCO₃-Lösung und Wasser, trocknet und dampft zum Sirup ein. 1 g dieses Sirups wird auf 10 Kieselgelplatten 20 × 20 cm in Chloroform/5% Petroläther (30 bis 40°) dreimal schichtchromatographiert. Die beiden nur in sirupöser Form anfallenden Komponenten sind dann dünn-schichtchromatographisch rein, können jedoch nur in verd. Chloroformlösung im Eisschrank aufbewahrt werden. Untere Komponente („*trans*“): $[\alpha]_D^{20}$: +11° ($c = 1$; CHCl₃). Obere Komponente („*cis*“): $[\alpha]_D^{20}$: +156° ($c = 1.6$; CHCl₃).

Ozonisierung des cis-trans-Gemisches 4: 350 mg rohes **4** werden als Sirup in 30 ccm Methanol bei -20° ozonisiert (ca. 5 Min.) und sofort nach Zusatz von 150 mg 10proz. Palladium/Kohle 30 Min. hydriert. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Chloroform/10% Methanol) zeigt die Anwesenheit einer Haupt- und mehrerer Nebenkomponenten, die schichtchromatographisch getrennt werden. Die Hauptkomponente zeigt im IR eine intensive Absorption bei 1790/cm (5.58 μ , Lacton), während die übrigen Verbindungen noch olefinische Absorption bei ca. 1695/cm (5.9 μ) aufweisen. Das *Lacton* (**10**) wird in wenig Methanol gelöst und mit einem Überschuß NaBH₄ versetzt. Nach Entfernung des Natriumborats mit Kationenaustauscher und Abdampfen mit Methanol wird der Rückstand in wenig Äthanol gelöst. Nach dem Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/Methanol 2 : 1) enthält er mehrere Komponenten, von denen eine auskristallisiert. Sie ist identisch mit *Erythrit* (**11**). Schmp. und Misch-Schmp. 119–120°, identische IR-Spektren. Erythrose ist dünn-schichtchromatographisch nicht nachzuweisen.

5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -L-lyxo-hexofuranose (**9**): 700 mg *Olefin*gemisch **4** werden in 100 ccm Äthylacetat mit 250 mg PtO₂ 4 Stdn. hydriert. Nach dem Dünnschichtchromatogramm hat sich eine Hauptkomponente gebildet, die schichtchromatographisch isoliert wird (Chloroform/10% Methanol). Ausb. 400 mg kristallinen Materials, das aus Äthanol/Äther/Petroläther umkristallisiert wird, Schmp. 49–50°; $[\alpha]_D^{20}$: -20° ($c = 0.5$; CHCl₃).

NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 1-H 5.60; 2-H 4.50; $J_{1,2} = 3.9$ Hz; 3-H, 4-H ~ 4.10 ; $J_{2,3} = 5.0$ Hz; 3-OH 4.90; $J = 5.6$ Hz; 2 5-H ~ 1.85 ; 2 6-H ~ 3.50 ; 6-OH 4.32; $J = 4.8$ Hz.

$C_9H_{16}O_5$ (204.2) Ber. C 52.93 H 7.90 Gef. C 53.09 H 7.95

Umsetzung des Enolacetats 2 mit Alkali: 3.00 g **2** werden mit 15 ccm Amberlite IR 45 OH⁻ in 50 ccm Methanol 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen erhält man 2.2 g Sirup, der nach dem Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/10% Methanol) 2 Hauptkomponenten enthält. Das Gemisch wird der Schichtchromatographie im gleichen Lösungsmittelsystem unterworfen und die beiden Hauptkomponenten werden isoliert. Die Ausbeuten variieren: Obere Komp.: 450; 650; 450 mg. Untere Komp.: 450; 400; 500 mg. Die obere Komponente kristallisiert beim Verreiben mit Äther und wird aus Äthanol/Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 79–80°; $[\alpha]_D^{20}$: -37.5° ; $[\alpha]_{390}^{20}$: $+420^\circ$ ($c = 1$; Dioxan). Sie ist die 5-Desoxy-1.2-O-isopropyliden- α -D-glycero-4-hexenofuranos-3-ulose (**6**), vermutlich in der *trans*-Form. In gelöstem Zustand tritt innerhalb kurzer Zeit Zersetzung ein.

UV (Methanol): λ_{max} 276; 200 nm; $\log \epsilon$ 3.75; 4.03. IR: CO 1740/cm (5.75 μ); C=C 1660/cm (6.02 μ).

$C_9H_{12}O_5$ (200.2) Ber. C 53.99 H 6.04

Gef. C 53.66 H 6.13 Mol.-Gew. 200 (massenspekt.)

Die Reduktion von **6** mit $NaBH_4$ in Methanol und anschließende Acetylierung mit *Acetanhydrid* in Pyridin ergibt ein sirupöses Produkt, das mit dem „*trans*“-Isomeren der 3.6-Di-O-acetyl-5-desoxy-1.2-O-isopropyliden- α -D-erythro-4-hexenofuranose (**5**) identisch ist. $[\alpha]_D^{20}$: $+12.5^\circ$ ($c = 1$; $CHCl_3$); „*trans*“-**5**: $[\alpha]_D^{20}$: $+11^\circ$.

Die untere Komponente kristallisiert nicht. Sie wird durch nochmalige Chromatographie gereinigt und stellt das *Dimere 7* dar. $[\alpha]_D^{20}$: -89.2° ; $[\alpha]_{370}^{20}$: $+40^\circ$ ($c = 2.6$; Dioxan). Mol.-Gew. ber. 400.4; gef. 400 (massenspekt.).

UV (Methanol): λ_{max} 283; 205 nm; $\log \epsilon$ 3.78; 3.90. IR: CO 1740/cm (5.75 μ); C=C 1686; 1653/cm (5.93; 6.05 μ).

NMR (100 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1-H 6.10; 2-H 4.98; $J_{1,2} = 3.6$ Hz; 3-OH ~ 3.34 ; 5-H ~ 5.02 ; 2 6-H ~ 4.20 ; $J_{5,6} = 6.4$ Hz; 1'-H 6.32; 5'-H 5.77; 2 6'-H 4.39; $J_{5',6'} = 6.8$ Hz; 6-OH, 6'-OH ~ 2.4 ; 4 $CH_3 \sim 1.5$.

Das *Diacetat 8* wird aus **7** mit *Acetanhydrid* in Pyridin erhalten. Auch **8** kristallisiert nicht. Weder **7** noch **8** können ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

NMR von **8** (100 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1-H 6.13; 2-H 4.91; $J_{1,2} = 3.7$ Hz; 3-OH 3.26; 5-H 4.91; 2 6-H 4.61; $J_{5,6} = 6.8$ Hz; 1'-H 6.28; 5'-H 5.62; 2 6'-H 4.77; $J_{5',6'} = 6.8$ Hz; 2 CH_3CO 2.03; 2.08; 4 $CH_3 \sim 1.5$.

Reduktion des Dimeren 7 zu 12: 250 mg **7** werden in 20 ccm Methanol mit 120 mg $NaBH_4$ reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Äthanol/Äther/Petroläther 120 mg kristallines Material, das im Dünnschichtchromatogramm (Chloroform/10% Methanol) fast rein ist. Schmp. 188–190°; $[\alpha]_D^{20}$: -103° ($c = 1$; Methanol).

$C_{18}H_{26}O_{10}$ (402.4) Ber. C 53.72 H 6.51 Gef. C 53.65 H 6.34

2-Phenyl- α -D-erythro-4'-hexenofurano-[1'.2':5.4]- Δ^2 -oxazolin (**14**): 1.00 g des *Enolacetats 13* wird in 100 ccm Methanol mit 500 mg $NaBH_4$ reduziert. Nach 30 Min. wird die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das sich kristallin ausscheidende Produkt aus Äthylacetat umkristallisiert. Ausb. 400 mg (56%); Schmp. 165–166°; $[\alpha]_D^{20}$: $+72.5^\circ$ ($c = 1$; DMSO).

$C_{13}H_{13}NO_4$ (247.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 5.67 Gef. C 63.19 H 5.73 N 5.53

Diacetat 15: Dargestellt aus **14** mit *Acetanhydrid* in Pyridin in quantitat. Ausb. Schmp. 123–124° (aus Äthanol); $[\alpha]_D^{20}$: +29.0° ($c = 1$; CHCl_3).

NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 1-H 6.37; 2-H 5.06; $J_{1,2} = 5$ Hz; 3-H 5.70; $J_{2,3} = 7.7$ Hz; 5-H ~ 4.7 ; $J_{3,5} = 1.5$ Hz; 2 6-H ~ 4.7 ; 2 CH_3CO 2.01; 2.24; 5 Phenyl-H 7.45–7.95.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (331.3) Ber. C 61.63 H 5.17 N 4.23 Gef. C 61.81 H 5.39 N 4.22

[242/69]