

Ingolf Dijong und Udo Wittkötter

Längerkettige Kohlenhydrat-Derivate mit reaktiven Endgruppen, V¹⁾

Synthese des 4-*O*-Benzyl-7-desoxy-2,3;5,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-octarsäure-dinitrils

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

(Eingegangen am 23. März 1971)

Es wird die Synthese des substituierten Octarsäure-dinitrils **28** beschrieben, das auf Grund reaktiver, konfigurativer und konformativer Voraussetzungen für eine Dinitril-Cyclisierung geeignet scheint. 4-*O*-Benzyl-*D*-glycero-*D*-gulo-heptonsäure- δ -lacton (**2**) liefert über das 2,3;6,7-Di-*O*-isopropyliden-Derivat **17** das 2,3-Mono-*O*-isopropyliden-lacton **18**, das sich über die 7-*O*-Toluolsulfonyl-Verbindung **19** zum 4-*O*-Benzyl-7-cyano-7-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-lacton **21** umsetzen läßt. Nach Ringöffnung zum Amid **23** und Acetalisierung der OH-Gruppen in 5,6-Stellung erhält man durch Dehydratisierung des 2,3;5,6-Di-*O*-isopropyliden-amids **27** die Titelverbindung **28**, deren Struktur spektroskopisch voll bestätigt wurde.

Longer-chain Carbohydrate Derivatives with Reactive End Groups, V¹⁾

Synthesis of 4-*O*-Benzyl-7-deoxy-2,3;5,6-di-*O*-isopropylidene-*D*-glycero-*D*-gulo-octaric Acid Dinitrile

The synthesis of the substituted octaric acid dinitrile **28** is described. Based on its reactivity, configuration, and conformation this compound is suitable for a dinitrile cyclization. From 4-*O*-benzyl-*D*-glycero-*D*-gulo-heptono-1,5-lactone (**2**) via the 2,3;6,7-di-*O*-isopropylidene derivative **17** the 2,3-*O*-isopropylidene lactone **18** is obtained. **18** reacts by way of the 7-*O*-toluenesulfonate **19** to give the 4-*O*-benzyl-7-cyano-7-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene lactone **21**. The amide **23** is obtained by cleavage of the lactone ring. Acetalization of the OH-groups in 5,6-position and dehydration of the 2,3;5,6-di-*O*-isopropylidene amide **27** yields the title compound **28**. The structure of **28** was proved by spectroscopic methods.

Intramolekulare Cyclisierungen offenkettiger Kohlenhydrat-Derivate zu substituierten Cycloalkanen sind bisher nur selten durchgeführt worden. Abgesehen von der Cyclisierung der 6-Desoxy-6-nitro-Derivate der *D*-Glucose und *L*-Idose zu einem Gemisch isomerer Desoxy-nitro-inosite^{2,3)} wurde in jüngerer Zeit eine intramolekulare Aldolkondensation von *D*-xylo-Hexos-5-ulose zu *scyllo*- und *myo*-Inosit beschrieben⁴⁾.

Über die Anwendung klassischer Ringschlußverfahren zur Darstellung höherer Homologer der Cyclite (z. B. der Polyhydroxy-cycloheptane) ist bisher nichts bekannt. Dies mag z. T. daran liegen, daß es an geeigneten Ausgangsverbindungen mangelt.

¹⁾ IV. Mittel.: I. Dijong und W. von der Heydt, Liebigs Ann. Chem. **735**, 138 (1970).

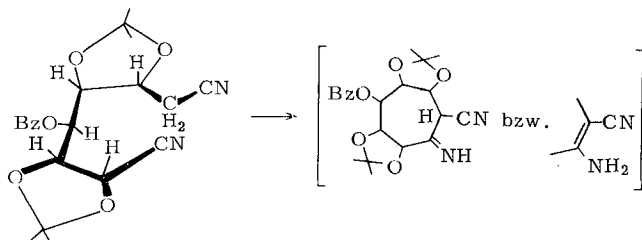
²⁾ J. M. Großheintz und H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1479 (1948).

³⁾ F. W. Lichtenhaler, Chem. Ber. **94**, 3071 (1961).

⁴⁾ D. E. Kiely und H. G. Fletcher, jr., J. org. Chemistry **34**, 1386 (1968).

Um eine der bekannten Ringschluß-Methoden (z. B. das Thorpe-Ziegler-Verfahren⁵⁾) für die Darstellung höherer Polyhydroxy-cycloalkane einzusetzen, müssen neuartige Kohlenhydrat-Derivate synthetisiert werden, deren offene Kette ein C-Atom mehr besitzt als der gesuchte Carbocyclus.

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese eines derartigen Ausgangsproduktes, der Titelverbindung **28**, beschrieben, die eine Reihe reaktiver, konfigurativer und konformativer Voraussetzungen für die Ziegler'sche Ringschluß-Methode erfüllt:



a) Die Kette von **28** besitzt in α -Stellung zu einer der reaktiven CN-Funktionen eine Methylengruppe, die genügend aktiviert sein sollte.

b) **28** besitzt eine maximale Anzahl an (substituierten) Hydroxylgruppen mit bekannter Konfiguration, so daß auch im möglichen Cyclisierungsprodukt die Konfiguration der Mehrzahl asymmetrischer C-Atome bekannt ist und bestimmte Ringkonformationen vorausgesagt bzw. ausgeschlossen werden können.

c) Durch alkalistabile Blockierung der mittelständigen Hydroxylgruppe (bezogen auf 5 OH-Substituenten) werden zwei Glykol-Gruppierungen geschaffen, durch deren Acetalisierung die Kette in eine Konformation mit erheblicher Annäherung der Reaktionszentren gezwungen wird.

d) Durch die Überbrückung jeweils vicinaler OH-Gruppen, d. h. durch die Bildung praktisch starrer Dioxolanringe, wird die Drehbarkeit um die C(2)–C(3)- und die C(5)–C(6)-Bindungen aufgehoben, so daß mit einer weiteren Begünstigung der gesuchten Cyclisierungsreaktion zu rechnen ist⁶⁾.

In früheren Versuchen zur Synthese von **28** gelang es, die bekannte 6-Cyan-6-desoxy-D-glucose⁷⁾ durch Cyanhydrinsynthese zum 7-Desoxy-D-glycero-D-gulo-octarsäure-di- γ -lacton⁸⁾ umzusetzen⁹⁾ und dieses quantitativ in das entsprechende Diamid überzuführen, aber es war nicht möglich, hieraus ein 2,3;5,6-Di-O-isopropyliden-Derivat zu erhalten.

⁵⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II/4, S. 731, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

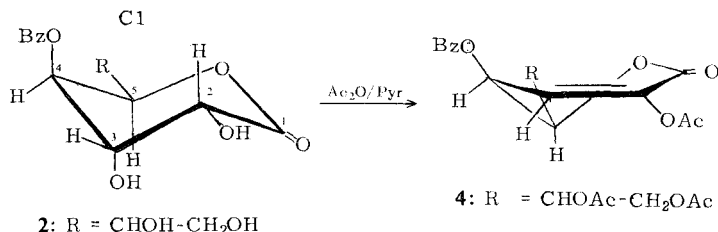
⁶⁾ Daß das „Prinzip der starren Gruppen“ (*W. Baker* und Mitarbb., *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 200; **1952**, 1443, 3163) offenbar eine entscheidende Rolle bei der Synthese höherer substituierter Ringe spielt, ergibt sich u. a. daraus, daß die 2,3;4,5-Di-O-benzyliden-L-manno-hexodialdose in hoher Ausbeute (ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips) mit Nitromethan zu einem Gemisch isomerer 1,2;6,7-Di-O-benzyliden-4-desoxy-4-nitro-cycloheptite umgesetzt werden konnte (*I. Dijong* und *R. Bonn*, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 1485).

⁷⁾ *R. Grewe* und *G. Rockstroh*, *Chem. Ber.* **86**, 536 (1953).

⁸⁾ In l. c.⁹⁾ als 2-Desoxy-L-glycero-L-gulo-octarsäure-1,4 : 8,5-dilacton bezeichnet.

⁹⁾ *I. Dijong*, *Carbohydrate Res.* **11**, 428 (1969).

Nach *Ingold*¹⁵⁾ verlaufen β -Eliminierungen an cyclischen Systemen nur dann glatt, wenn die austretenden Substituenten *trans*-diaxial orientiert sind. Außerdem ist die Aktivierung durch eine Estergruppierung erforderlich¹⁶⁾. Die Abspaltung der Substituenten aus den Lactonen **2** und **3** muß also aus einer Konformation heraus erfolgen, die der C1-Konformation der Glucose mit axialer Orientierung von 2-H und 3-OH entspricht und zur Bildung des 2.6.7-Tri-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-3-desoxy-D-*arabino*-hepten-(2)-onsäure- δ -lactons (**4**) bzw. der entsprechenden 7-*O*-Trityl-Verbindung **5** führt.



Im Einklang hiermit steht das NMR-Spektrum von **4**: neben den drei Singulets der Acetoxy-Protonen bei $\tau = 7.73$, 7.94 und 8.02 tritt bei $\tau = 3.38$ das Dublett eines olefinischen Protons auf ($J_{3,4} = 6.2$ Hz).

Das Lacton **2** sollte über sein 7-*O*-Toluolsulfonyl-Derivat zur entsprechenden 7-Cyan-7-desoxy-Verbindung umgesetzt werden, aber obwohl in der Literatur die selektive Toluolsulfonierung des D-*glycero*-D-*gulo*-Heptose-diäthylmercaptals an der primären OH-Gruppe beschrieben ist¹⁷⁾, war es nicht möglich, auch das Lacton **2** oder das aus **2** leicht darstellbare 4-*O*-Benzyl-heptonsäure-amid (**6**) trotz gleicher Konfiguration in die entsprechenden Verbindungen überzuführen, bei denen ausschließlich die terminale OH-Gruppe verestert ist. Ein gangbarer Umweg schien die reversible Blockierung der primären Hydroxylgruppe im Lacton **2** durch den Triphenylmethyl-Rest zu sein¹⁸⁾, aber bei der anschließend notwendigen Acetylierung der sekundären OH-Gruppen im 4-*O*-Benzyl-7-*O*-trityl- δ -lacton **3** wurde die bereits erwähnte β -Eliminierung zu **5** beobachtet. Diese Komplikation konnte umgangen werden, da sich im Gegensatz zu den Lactonen **2** und **3** das Amid von **2** ohne Eliminierung zu **7** peracetylieren läßt. Bei Versuchen, das Amid **6** mit Triphenylmethylchlorid zum 7-*O*-Triphenylmethyl-Derivat **8** umzusetzen, wurde jedoch der Lactonring unter Entstehung von **3** zurückgebildet.

Über den Mechanismus dieser unerwarteten Reaktion sind noch keine Aussagen möglich. Auf Grund der Reaktionsbedingungen kann es sich jedoch nicht um eine bloße Desamidierung handeln, sondern der Abspaltung muß eine *N*-Tritylierung¹⁹⁾ vorausgegangen sein. Darauf weist bereits die geringe Ausbeute an **3** hin (25%), wenn man **6** mit äquimolaren Mengen Triphenylmethylchlorid umsetzt.

Es war daher erforderlich, die Ringöffnung erst *nach* der Tritylierung durchzuführen, d. h. **3** mit methanol. Ammoniak zum 7-*O*-Trityl-heptonsäure-amid **8** umzu-

¹⁵⁾ C. *Ingold*, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 265.

¹⁶⁾ H. W. H. *Schmidt* und H. *Neukom*, Carbohydrate Res. **10**, 361 (1969).

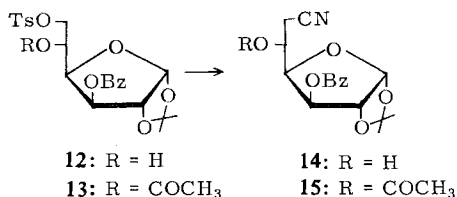
¹⁷⁾ F. *Micheel*, H. *Pfetzing* und G. *Pirke*, Carbohydrate Res. **3**, 283 (1967).

¹⁸⁾ B. *Helferich* und N. M. *Bigelow*, J. prakt. Chem. [2] **131**, 259 (1931).

¹⁹⁾ H. *Bredereck*, R. *Gompper* und D. *Bitzer*, Chem. Ber. **92**, 1139 (1959).

setzen. Hieraus erhält man fast quantitativ das gesuchte Tetra-*O*-acetyl-Derivat **9**, das nach Abspaltung der Tritylgruppe über **10** zur 2.3.5.6-Tetra-*O*-acetyl-7-*O*-toluolsulfonyl-Verbindung **11** reagiert.

Nach *Grewe*⁷⁾ verläuft die Substitution der Toluolsulfonyl-Gruppe durch Cyanid über ein Epoxid, d. h. im Molekül muß vicinal zur Sulfonylgruppe eine freie OH-Gruppe vorliegen. Da es jedoch schwierig ist, Entacetylierungen ohne Beeinträchtigung „primärer“ Toluolsulfonsäureester durchzuführen, haben wir zunächst die Möglichkeit untersucht, in einem Schritt unter Deacetylierung und nachfolgender Epoxidbildung die Cyanidierung zu erreichen. Hierzu wählten wir eine Verbindung, die leichter zugänglich ist als **11**. Es gelang, aus 5-*O*-Acetyl-3-*O*-benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-6-*O*-toluolsulfonyl- β -glucofuranose (**13**) mit einem Überschuß an KCN in Gegenwart von Natriummethylat die 6-Cyan-6-desoxy-Verbindung **14** zu erhalten, die der besseren Kristallisationsfähigkeit wegen mit 58proz. Ausbeute als 5-*O*-Acetyl-Derivat **15** isoliert wurde:



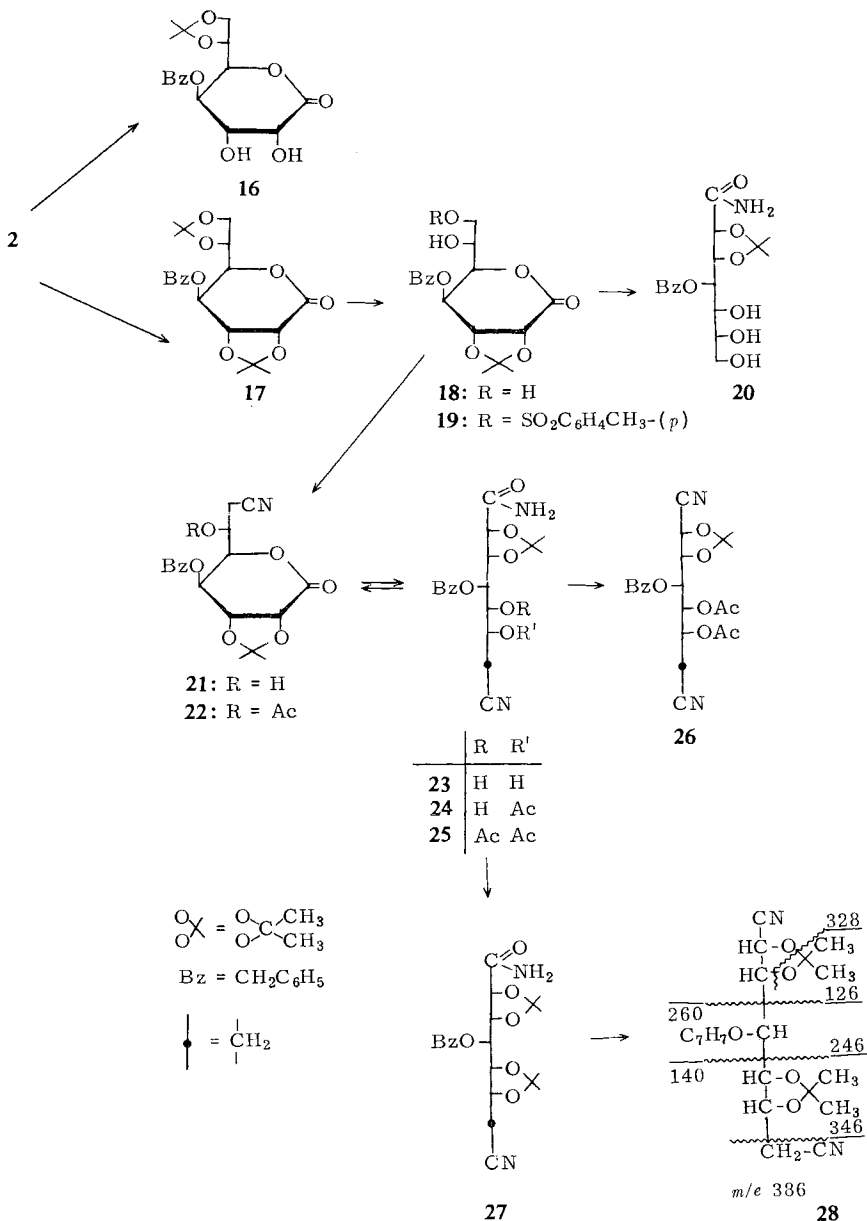
Die Übertragung dieser Reaktion auf das Amid **11** verlief jedoch sehr komplex. Obwohl im Produkt die typische Nitrilabsorption bei 2250/cm gefunden wurde, war es trotz nachfolgender Acetylierung nicht möglich, das gesuchte Tetra-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-7-cyan-7-desoxy-heptonsäure-amid aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen.

Da es möglich ist, in 3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden- β -glucofuranose ausschließlich die primäre OH-Gruppe zu verestern¹⁰⁾, wurde versucht, die bereits beschriebene komplex verlaufende Tosylierungsreaktion mit dem Lacton **2** unter modifizierten Bedingungen zu wiederholen, d. h. vor der Reaktion das Angebot an freien sekundären OH-Gruppen in **2** durch geeignete Blockierung zu verringern. Falls es gelingt, das Lacton **2** selektiv in 2.3-Stellung durch Acetalisierung zu substituieren, dann liegen ähnliche strukturelle Verhältnisse wie in **12** vor, so daß mit einer höheren Spezifität der Tosylierungsreaktion zu rechnen ist und auf den ursprünglichen Umweg über die 7-*O*-Trityl-Verbindung **3** verzichtet werden kann.

Unter milden Bedingungen (0°) erhält man aus **2** jedoch nicht das 2.3-, sondern das 6.7-Mono-*O*-isopropyliden-Derivat **16** und unter den üblichen Acetonierungsbedingungen die 2.3;6.7-Di-*O*-isopropyliden-Verbindung **17**. Es war jedoch entscheidend, daß in schwach saurer Lösung der 6.7-ständige Acetonrest unter Bildung von **18** abgespalten werden konnte.

Die Strukturen von **16** und **18** ergeben sich aus den Ergebnissen der *Malaprade*-Oxydation (beide Verbindungen verbrauchen je 1 Mol Perjodat, und nur bei **18** läßt sich 1 Mol Formaldehyd als Dimedon-Derivat nachweisen) sowie aus dem Massenspektrum des 2.3-*O*-Isopropyliden-amids **20**, das eine eindeutige Zuordnung der Schlüsselfragmente erlaubt (s. exp. Teil).

Die Erwartungen, die an die Reaktivität des 2.3-*O*-Isopropyliden-heptonsäure-lactons **18** gestellt wurden, erwiesen sich als zutreffend. Im Gegensatz zum Verhalten des unsubstituierten Lactons **2** ließ sich **18** glatt zur 7-*O*-Toluolsulfonyl-Verbindung **19** umsetzen, die alle Voraussetzungen bietet, um über das 6.7-Epoxid durch Cyanid-Substitution zum gesuchten Kohlenstoffgerüst mit 8 C-Atomen zu gelangen. Erwar-



tungsgemäß reagiert **19** mit KCN unter modifizierten Cyanidierungsbedingungen zum kristallinen 4-*O*-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2.3-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-guloheptonsäure- δ -lacton (**21**), dessen IR-Spektrum eine Nitrilabsorption bei 2240/cm zeigt. Durch Acetylierung zu **22** läßt sich NMR-spektroskopisch nur noch eine Acetoxygruppe nachweisen, und mit fl. Ammoniak reagieren die Lactone **21** und **22** quantitativ zu den Amidn **23** und **24**, die beide unter den üblichen Acetylierungsbedingungen das 5.6-Di-*O*-acetyl-Derivat **25** bilden.

In **25** sind alle OH-Funktionen geschützt, so daß sich Versuche zur Dehydratisierung der Amidgruppe durchführen ließen. Als beste Methode erwies sich eine Modifizierung des Verfahrens von *Stephens*²⁰⁾. Mit Benzolsulfochlorid in Pyridin erhält man mit 80proz. Ausbeute das kristalline 5.6-Di-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-7-desoxy-2.3-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-octarsäure-dinitril (**26**). **26** entspricht mit Ausnahme der Rotationsmöglichkeit um die C(5)–C(6)-Bindung bereits allen Anforderungen, die an die gesuchte Titelverbindung **28** gestellt wurden. Im IR-Spektrum von **26** erscheinen keine OH- und NH-Valenzschwingungen mehr, und im Gegensatz zum Spektrum des Amids **25** tritt nur noch eine Carbonylbande bei 1750/cm auf.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete jedoch die Einführung der zweiten Isopropylidengruppe in 5.6-Stellung von **23**. Sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Kupfersulfat²¹⁾ wird in Aceton durch elektrophilen Angriff der Katalysatoren das 7-Cyan-7-desoxy-heptonsäure-lacton **21** zurückgebildet. Erst nach Änderung einer Methode von *Mukherjee*²²⁾ gelang es, **23** in Gegenwart von Phosphorpentoxid unterhalb -5° zum 2.3;5.6-Di-*O*-isopropyliden-amid **27** umzusetzen. Unter diesen Bedingungen wird jedoch nicht, wie zunächst erwartet, auch die Amidgruppe dehydratisiert, denn im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes **27** findet man Amidbanden bei 3440 und 3320 sowie Carbonylbanden bei 1690 und 1580/cm. Außerdem ist die Fragmentierung im Massenspektrum vergleichbar mit der des Amids **20**. Die Übertragung der bereits erwähnten Dehydratisierungsreaktion mit Benzolsulfochlorid auf **27** bereitete jedoch keine Schwierigkeiten und führte zum gesuchten Endprodukt **28**. Im IR-Spektrum von **28** fehlen OH-, NH- und CO-Valenzschwingungen. Dagegen ist, wie zu erwarten, die CN-Bande bei 2240/cm auffallend intensiver geworden.

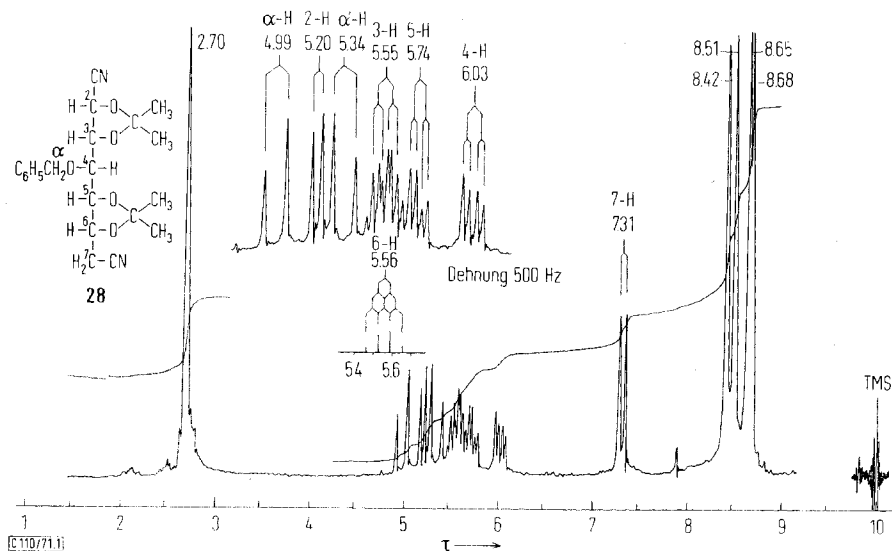
Im Massenspektrum tragen neben den bereits zugeordneten Schlüsselfragmenten weitere Bruchstücke zur Aufklärung bei: m/e 371 resultiert aus der Abspaltung eines Methyl-Radikals aus m/e 386. Infolge weiterer Stabilisierungstendenz von m/e 328 entsteht durch Methyl-Abspaltung m/e 313 bzw. durch Abspaltung eines zweiten Moleküls Aceton das Fragment m/e 270. Den endgültigen Strukturbeweis liefert das NMR-Spektrum von **28**:

Bei $\tau = 8.42, 8.51, 8.65$ und 8.68 findet man die Methylprotonen-Signale der beiden Isopropylidenreste (Integration 12, bezogen auf die 5 aromatischen Protonen des Singulett bei $\tau = 2.70$). Die Methylenprotonen α -H und α' -H der Benzylgruppe bei $\tau = 4.99$ und 5.34 erkennt man an ihrer hohen Geminalkopplung ($J_{\alpha,\alpha'} = 12$ Hz). Bei dem Dublett mit $\tau = 5.20$ muß es sich wegen der einfachen Aufspaltung um 2-H handeln ($J_{2,3} = 5.0$ Hz). Die Protonen der α -ständigen Methylengruppe (7-H, 7'-H) sind chemisch äquivalent und koppeln

²⁰⁾ C. R. *Stephens*, E. J. *Bianco* und F. J. *Pilgrim*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1702 (1955).

²¹⁾ R. G. *Ault*, W. N. *Haworth* und E. L. *Hirst*, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1015.

²²⁾ S. *Mukherjee* und A. R. *Todd*, J. chem. Soc. [London] **1947**, 971.

NMR-Spektrum von **28** in CDCl_3 (100 MHz)

mit 6-H zu einem Dublett bei $\tau = 7.31$ ($J_{6,7} = 6.3$ Hz). Eine vollständige Zuordnung im Multiplett-Bereich ist durch Doppelresonanz möglich. Nach Einstrahlung der 7-H- und 2-H-Frequenzen erkennt man für 3-H ein Doppeldublett bei $\tau = 5.55$ ($J_{3,4} = 7.7$ Hz). Da die Methylenprotonen an C-7 äquivalent und die Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ und $J_{6,7}$ identisch sind (6.3 Hz), bildet 6-H ein Quartett bei $\tau = 5.56$. Mit den bekannten Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ und $J_{5,6}$ (7.7 bzw. 6.3 Hz) lassen sich die restlichen Doppeldubletts leicht zuordnen: 4-H $\tau = 6.03$ und 5-H 5.74 ($J_{4,5} = 3.4$ Hz).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Mittel, die bei diesen Untersuchungen verwendet wurden.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer DG 421 (Perkin-Elmer), den NMR-Spektrometern A 56/60 und HA 100 (Varian) und dem Massenspektrometer SM-1-B (Varian MAT) aufgenommen. — Die Drehwerte wurden mit dem Polarimeter 141 M (Perkin-Elmer) und die Schmelzpunkte (unkorrigiert) mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt.

4-O-Benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (2): 70.0 g *3-O-Benzyl-D-glucose (1)*¹² in 240 ccm Wasser werden bei 0° mit 60.0 g Natriumcyanid in 120 ccm Wasser versetzt. Nach 48 Stdn. bei Raumtemp. wird in 800 ccm Amberlite IR 120 (H^{\oplus} -Form) eingerührt. Die sofort ausfallenden Kristalle werden durch Erhitzen gelöst und die Lösung vom Ionenaustauscher abgesaugt, der noch dreimal mit je 500 ccm siedendem Wasser ausgewaschen wird. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. bei 60° bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach 12 Stdn. bei 0° wird das Kristallisat mit 50 ccm Eiswasser und 100 ccm Aceton gewaschen und aus 300 ccm Äthanol durch Heißdampfextraktion umkristallisiert. Ausb. 61.7 g (80%), Schmp. 200°, $[\alpha]_D^{25} = +80.3^\circ$ ($c = 1.1$, Pyridin).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (298.3) Ber. C 56.37 H 6.08 Gef. C 56.39 H 6.16

IR (KBr): 3540, 3440, 3220 (OH) und 1720/cm (CO).

4-O-Benzyl-7-O-triphenylmethyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (3)

a) 13.65 g **2** in 130 ccm absol. *Pyridin* werden mit 12.90 g *Triphenylmethylchlorid* versetzt. Nach 40 Stdn. bei Raumtemp. wird gekühlt und bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt. Nach 30 Min. wird in 600 ccm Eiswasser eingegossen und der Sirup 20 Min. bei 2–3000 U_{pm} abzentrifugiert. Der Waschprozeß wird zweimal wiederholt. Die Lösung des Rückstands in 200 ccm Chloroform wird mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Zugabe von 50 ccm Methanol erfolgt Kristallisation. Es wird zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 14.8 g (58%), Schmp. 103–106°, $[\alpha]_D^{25}$: +18.1° ($c = 1.0$, *Pyridin*).

$C_{33}H_{32}O_7 \cdot H_2O$ (558.6) Ber. C 70.95 H 6.14 Gef. C 71.40 H 6.07

IR (KBr): 1760/cm (CO).

b) 1.72 g **6** werden in 18 ccm *Pyridin* mit 1.53 g *Triphenylmethylchlorid* wie vorstehend umgesetzt. Nach dem Eingießen in Eiswasser wird fünfmal mit je 80 ccm Chloroform extrahiert. Nach üblicher Reinigung der Chloroformphasen kristallisiert der Rückstand aus Methanol/Äther/Petroläther. Ausb. 0.75 g (25%), aus Äther/Petroläther Schmp. 94–95°. $[\alpha]_D^{25}$: +14.9° ($c = 0.9$, *Pyridin*). Gef. C 70.13 H 5.93.

2.6.7-Tri-O-acetyl-4-O-benzyl-3-desoxy-D-arabino-hepten-(2)-onsäure- δ -lacton (4): 250 mg **2** werden bei 0° in 1.0 ccm *Pyridin* mit 0.5 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Anschließend wird in 100 ccm Eiswasser eingegossen und die Kristalle werden aus 5 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 200 mg (59%), Schmp. 75°, $[\alpha]_D^{27}$: –151° ($c = 1.07$, *Pyridin*). $C_{20}H_{22}O_9$ (406.7) Ber. C 59.11 H 5.46 3COCH₃ 31.77 Gef. C 59.32 H 5.54 COCH₃ 31.59

IR (KBr): 1785 (CO-Lacton), 1745 (CO-Acetyl) und 1670/cm (–CH=C \curvearrowright).

2.6-D-iO-acetyl-4-O-benzyl-3-desoxy-7-O-triphenylmethyl-D-arabino-hepten-(2)-onsäure- δ -lacton (5): 18.0 g **3** in 30 ccm *Pyridin* werden mit 18 ccm *Acetanhydrid* wie vorstehend acetyliert. Ausb. 16.9 g (84%), Schmp. 193–194°, $[\alpha]_D^{25}$: –85.3° ($c = 1.2$, *Pyridin*).

$C_{37}H_{34}O_8$ (606.8) Ber. C 73.25 H 5.65 2COCH₃ 14.19 Gef. C 73.01 H 5.72 COCH₃ 12.59

IR (KBr): 1670/cm (–CH=C \curvearrowright).

NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS_{int.}): τ 2.5–2.9 (20 arom. H), 3.48 (d, 3-H), 4.59 (dt, 6-H), 5.11 (dd, 5-H), 5.56 (s, 2 Benzyl- α -H), 5.86 (dd, 4-H), 6.47 (d, 2 7-H), 7.82, 8.05 (s, 2 CH₃CO); $J_{3,4} = 6.1$, $J_{4,5} = 2.2$, $J_{5,6} = 8.0$ und $J_{6,7} = 3.0$ Hz.

Eine Probe von **3** nach b) liefert beim Acetylieren ebenfalls **5**. Schmp. 190–191°, $[\alpha]_D^{25}$: –87.2° ($c = 0.97$, *Pyridin*). Gef. C 72.83 H 5.71.

4-O-Benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (6): 1.0 g **2** wird in 20 ccm *NH*₃-gesätt. Methanol 4 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wird i. Vak. bei 40° eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Äthanol nach Zugabe von Äther. Es wird noch einmal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (94%), Schmp. 140–141°, $[\alpha]_D^{22}$: +1.8° ($c = 1.4$, *Pyridin*).

$C_{14}H_{21}NO_7$ (315.3) Ber. C 53.32 H 6.71 N 4.44

Gef. C 53.08 H 6.76 N 4.32 Mol.-Gew. 315 (massenspektrometr.)

2.3.5.6.7-Penta-O-acetyl-4-O-benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (7): 250 mg **6** werden mit 1 ccm absol. *Pyridin* und 0.5 ccm *Acetanhydrid* wie üblich acetyliert und gereinigt. Ausb. 310 mg (74%) Sirup, $[\alpha]_D^{25}$: +23.1° ($c = 1.2$, *Pyridin*).

$C_{24}H_{31}NO_{12}$ (525.5) Ber. C 54.85 H 5.95 N 2.67

Gef. C 54.60 H 6.17 N 2.47 Mol.-Gew. 525 (massenspektrometr.)

IR (NaCl): 3270 (NH₂), 1700 (CO-Acetyl), 1670 und 1620/cm (CO-Amid).

4-O-Benzyl-7-O-triphenylmethyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (**8**): 1.0 g **3** wird mit 25 ccm NH_3 -gesätt. Methanol 14 Stdn. zur Reaktion gebracht. Es wird aufgearbeitet, wie bei **6** geschrieben. Ausb. 1.1 g (100%), $[\alpha]_D^{25}$: +4.6° ($c = 0.8$, Pyridin).

$C_{33}H_{35}NO_7$ (557.6) Ber. C 71.06 H 6.33 N 2.51 Gef. C 71.18 H 6.34 N 2.82

2.3.5.6-Tetra-O-acetyl-4-O-benzyl-7-O-triphenylmethyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (**9**): 9.7 g **8** werden in 30 ccm *Pyridin* mit 15 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Amorphes Produkt. Ausb. 12.0 g (95%), $[\alpha]_D^{20}$: +29.5° ($c = 1.1$, Pyridin).

$C_{41}H_{43}NO_{11}$ (725.8) Ber. C 67.79 H 5.92 N 1.93 4COCH₃ 23.72

Gef. C 68.21 H 6.42 N 1.62 COCH₃ 23.57

2.3.5.6-Tetra-O-acetyl-4-O-benzyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (**10**): 13.7 g **9** in 25 ccm Eisessig werden mit 4 ccm *HBr/Eisessig* versetzt. Nach 1 Stde. bei Raumtemp. wird von *Triphenylmethanol* abgesaugt und das Filtrat in ein Gemisch aus 100 ccm Chloroform und 100 ccm Eiswasser eingerührt. Die wäßr. Phase wird viermal mit je 60 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. bei 40° eingedampft. Die Lösung des Rückstands in 20 ccm absol. Äthanol/Äther (1 : 1) wird bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Nach Kühlung über Nacht wird das Kristallisat gut mit Äther/Petroläther (1 : 1) gewaschen. Ausb. 8.2 g (87%), Schmp. 106°, $[\alpha]_D^{25}$: +37.1° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{22}H_{29}NO_{11} \cdot H_2O$ (501.5) Ber. C 52.65 H 6.23 N 2.79 Gef. C 52.74 H 6.23 N 2.55

Durch zweitägiges Trocknen i. Vak. bei 60° (über P_4O_{10}) erhält man kristallwasserfreies **10** vom Schmp. 95–96°.

$C_{22}H_{29}NO_{11}$ (483.5) Ber. C 54.65 H 6.05 N 2.90 Gef. C 54.52 H 6.41 N 2.53

2.3.5.6-Tetra-O-acetyl-4-O-benzyl-7-O-p-toluolsulfonyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (**11**): 0.5 g **10** in 4 ccm absol. *Pyridin* werden bei 0° mit 0.4 g *p-Toluolsulfochlorid* in 2 ccm *Pyridin* versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt und nach Zugabe von weiteren 0.4 g Tosylchlorid 48 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Eindampfen läßt sich durch DC noch Ausgangsprodukt nachweisen. **11** wurde durch SC an Kieselgel mit Cyclohexan/Diisopropyläther/*Pyridin* (4 : 3 : 3) abgetrennt. Ausb. 0.3 g Sirup (ca. 45%), $[\alpha]_D^{25}$: +37.6° ($c = 1.1$, *Pyridin*).

$C_{29}H_{35}NO_{13}S$ (637.7) Ber. N 2.20 4COCH₃ 27.00 Gef. N 2.43 COCH₃ 29.58

5-O-Acetyl-3-O-benzyl-1.2-O-isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl-D-glucufuranose (**13**): 1.0 g **12**¹⁰ wird mit 1 ccm *Pyridin* und 0.5 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Aus Äthanol Schmp. 78°, Ausb. 0.45 g (41%), $[\alpha]_D^{22}$: –86.8° ($c = 1.3$, *Pyridin*).

$C_{25}H_{30}O_9S$ (506.6) Ber. C 59.27 H 5.97 Gef. C 58.83 H 6.20

5-O-Acetyl-3-O-benzyl-6-cyan-6-desoxy-1.2-O-isopropyliden-D-glucufuranose (**15**): **13** (aus 2.0 g **12**) wird in 10 ccm absol. Methanol mit 0.6 g *Kaliumcyanid* und 1 ccm 1*n* *Natrium-methylat*-Lösung versetzt. Nach 60 Stdn. bei Raumtemp. wird von Kaliumtosylat abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in 4 ccm absol. *Pyridin* mit 1 ccm *Acetanhydrid* umgesetzt. Nach 45 Stdn. wird in Eiswasser eingegossen, die Lösung des Niederschlags in Chloroform dreimal mit Wasser gewaschen und mit Aluminiumoxid entfärbt. Es wird eingedampft und der kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.9 g (ca. 58%), Schmp. 75–76°, $[\alpha]_D^{25}$: –88.8° ($c = 0.9$, Äthanol) [Lit.¹¹]: Schmp. 77–78°, $[\alpha]_D^{25}$: –88.4° ($c = 1.00$, Äthanol)].

IR (KBr): 2260 (CN) und 1775/cm (CO-Acetyl).

4-O-Benzyl-6,7-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (16): 1.0 g **2** wird in 50 ccm absol. *Aceton* und 0.5 ccm konz. *Schwefelsäure* bei 0° aufbewahrt. Hierbei geht **2** allmählich in Lösung. Nach 24 Stdn. wird mit *Natriumhydrogencarbonat* neutralisiert, von ausgefallenem Natriumsulfat abgeseigt und das Filtrat eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird bald kristallin und aus 60 ccm Äther durch Zugabe von 60 ccm Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.84 g (74%), Schmp. 125–126°, $[\alpha]_D^{20}$: +86.5° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{17}H_{22}O_7$ (338.4) Ber. C 60.34 H 6.55 Gef. C 60.55 H 6.60

Perjodat-Oxydation: Einwaage 21.95 mg = 0.0649 mMol.

Verbrauch an 0.02 *n* Jodlösung: 6.28 ccm = 0.0628 mMol Jod.

Verbrauch an Natriumperjodat: 0.97 Moläquiv.

4-O-Benzyl-2,3;6,7-di-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (17): 3.0 g **2** werden in 150 ccm absol. *Aceton* suspendiert, bei 0° mit 4.5 ccm konz. *Schwefelsäure* versetzt und 18 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Die tiefrote Lösung wird neutralisiert und aufgearbeitet, wie bei **16** beschrieben. Nach Zugabe von 10 ccm Benzin kristallisiert **17** aus. Ausb. 2.8 g (73%). Aus Benzin Schmp. 76–77°, $[\alpha]_D^{20}$: +40.0° ($c = 1.2$, Pyridin).

$C_{20}H_{26}O_7$ (378.4) Ber. C 63.48 H 6.93 Gef. C 63.92 H 7.24

4-O-Benzyl-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (18): 1.5 g **17** werden in 7.5 ccm *Eisessig* und 4.5 ccm Wasser 90 Min. auf 70° erwärmt. Nach Neutralisieren mit gesätt. *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung wird dreimal mit je 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand aus den getrockneten Chloroformphasen kristallisiert aus Äther. Nach sorgfältigem Waschen mit kaltem Äther: Ausb. 0.9 g (ca. 67%), Schmp. 118°, $[\alpha]_D^{20}$: +43.8° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{17}H_{22}O_7$ (338.4) Ber. C 60.34 H 6.55 Gef. C 60.00 H 6.70

IR (KBr): 3450, 3340 (OH) und 1735/cm (CO-Lacton).

Perjodat-Oxydation: Einwaage 20.54 mg = 0.0607 mMol.

Verbrauch an 0.02 *n* Jodlösung: 5.85 ccm = 0.0585 mMol Jod.

Verbrauch an Natriumperjodat: 0.96 Moläquiv.

Reaktion mit Dimedon: 35.5 mg (0.10 mMol) **17** werden nach bekanntem Verfahren²³⁾ mit 4 ccm 0.15 *n* *Natriumperjodat* oxydiert und der *Formaldehyd* mit 80 mg *Dimedon* umgesetzt. Ausb. 336.8 mg (97.3%). Aus Äthanol Schmp. 191.5° (Lit.²³⁾: 189°).

4-O-Benzyl-2,3-O-isopropyliden-7-O-p-toluolsulfonyl-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (19): 6.2 g **18** werden in 50 ccm absol. *Pyridin* bei –18° unter Rühren tropfenweise mit 3.50 g (1.25 Moläquiv.) *p-Toluolsulfochlorid* in 10 ccm absol. *Pyridin* versetzt. Nach 1 Stde. bei –15° wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach 24 Stdn. wird erneut auf –15° abgekühlt und in 200 ccm Eiswasser eingerührt. Der ausgefallene Sirup wird zweimal mit Wasser durchgerührt und die Lösung des Rückstandes in 100 ccm Chloroform nacheinander mit Eiswasser, mit 5proz. *Schwefelsäure* und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der getrockneten Lösung erhält man beim Eindampfen einen gelben Sirup, der noch **18** und Spuren eines Di-*O*-tosyl-Derivates enthält. **19** wird durch SC an Kieselgel mit Chloroform/Methanol (80:1) gereinigt. Farbloses amorphes Produkt. Ausb. 5.3 g (59%), $[\alpha]_D^{25}$: +44.8° ($c = 1.4$, Pyridin).

$C_{24}H_{28}O_9S$ (492.6) Ber. C 58.53 H 5.73 S 6.51 Gef. C 58.73 H 5.82 S 6.88

IR (NaCl): 3440 (OH) und 1735/cm (CO-Lacton).

²³⁾ D. Vorländer, Z. analyt. Chem. **77**, 241 (1929).

4-O-Benzyl-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (20): 0.50 g **18** werden 15 Min. mit 5 ccm NH_3 -gesätt. Methanol behandelt. Es wird bei 40° i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit wenigen Tropfen Äther zur Kristallisation gebracht. Nach Waschen mit wenig Äther Ausb. 0.47 g (89%), Schmp. 115°, $[\alpha]_D^{25}$: +24.3° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{17}H_{25}NO_7$ (355.4) Ber. C 57.45 H 7.09 N 3.94 Gef. C 57.73 H 7.27 N 4.02

Massenspektrum (200°), m/e (relat. Intensität, Zuordnung): 355 (2.7, M^+), 340 (2.3, $M-CH_3$), 339 (2.0, $M-NH_2$), 338 (9.2, $M-OH$), 324 (5.6, $M-CH_2OH$), 306 (2.3, $324-H_2O$), 294 (3.0, $M-CHOHCH_2OH$), 266 (3.0, $324-CH_3COCH_3$), 264 (21.2, $M-CHOHCHOHCH_2OH$), 236 (2.9, $294-CH_3COCH_3$), 144 (22.4, $C_5H_8O_2 \cdot CONH_2^+$), 91 (100, Tropylium⁺) und 44 (6.1, NH_2CO^+).

4-O-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (21): 51.0 g **19** werden in 300 ccm absol. Äthanol bei 80° mit 16.5 g *Kaliumcyanid* 2 Stdn. zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf 0° wird mit ca. 12.5 ccm *Eisessig* neutralisiert, von Kaliumtosylat abgesaugt und bei 50° i. Vak. eingedampft. Die Lösung des dunkelbraunen Rückstands in 250 ccm Chloroform wird dreimal mit je 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der Chloroformphase Ausb. 26.9 g. Die Lösung des sirupösen Rückstands in 100 ccm Äther wird bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther versetzt. Innerhalb einiger Tage erfolgt Kristallisation. Es wird wie vorstehend beschrieben aus 20 ccm Äther umkristallisiert. Ausb. 8.3 g (23%), Schmp. 105–106°, $[\alpha]_D^{25}$: +12.1° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{18}H_{21}NO_6$ (347.4) Ber. C 62.24 H 6.10 N 4.03 Gef. C 62.34 H 5.83 N 3.99

IR (KBr): 3420 (OH), 2240 (CN) und 1730/cm (CO-Lacton).

Massenspektrum (160°), m/e (relat. Intensität, Zuordnung): 347 (6.6, M^+), 332 (1.2, $M-CH_3$), 289 (0.1, $M-CH_3COCH_3$), 107 (5.1, $C_6H_5CH_2OH^+$), 100 (3.5, $C_5H_8O_2^+$), 91 (100, Tropylium⁺), 85 (2.7, $100-CH_3$), 59 (1.8, $CH_3COHCH_3^+$) und 43 (2.0, CH_3CO^+).

6-O-Acetyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure- δ -lacton (22): 2.1 g **21** werden mit 5 ccm *Pyridin* und 2.5 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Kristalle aus Äther/Petroläther. Ausb. 0.7 g (ca. 30%). Es wird aus Methanol umkristallisiert und mit Äther gewaschen. Schmp. 113°, $[\alpha]_D^{25}$: -24.8° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{20}H_{23}NO_7$ (389.4) Ber. C 61.69 H 5.95 N 3.60 Gef. C 61.59 H 6.28 N 3.60

NMR (100 MHz, $CDCl_3$, $TMS_{int.}$): τ 2.74 (s, 5 arom. H), 4.92 (dt, 6-H), 5.22–5.64 (m, 3H), 5.36 (s, 2 Benzyl- α -H), 6.32 (s, 1H), 7.11 (dd, 2 7-H), 8.11 (s, 3H, CH_3CO), 8.50 und 8.66 (2 s, 2 CH_3); $J_{5,6} = 9.0$, $J_{6,7} = 4.0$ Hz.

4-O-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (23): 700 mg **21** werden in 25 ccm fl. *Ammoniak* unter Rühren gelöst. Das Ammoniak wird bei Raumtemp. abgeblasen. Rückstand: farblos amorph. Ausb. 740 mg (100%), $[\alpha]_D^{25}$: +15.2° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{18}H_{24}N_2O_6$ (364.4) Ber. C 59.33 H 6.64 N 7.69

Gef. C 59.63 H 6.75 N 7.42 Mol.-Gew. 364 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 3430 (OH), 3290 (NH) und 2230/cm (CN).

6-O-Acetyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (24): 1.5 g **22** werden wie vorstehend mit fl. *Ammoniak* umgesetzt. Farbloses amorphes Produkt, Ausb. 1.6 g (100%), $[\alpha]_D^{25}$: +28.2° ($c = 1.2$, Pyridin).

$C_{20}H_{26}N_2O_7$ (406.4) Ber. C 59.10 H 6.45 N 6.89 Gef. C 58.94 H 6.45 N 6.96

IR (KBr): 2240 (CN), 1745 und 1685/cm (CO-Acetyl und CO-Amid).

5,6-Di-O-acetyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (**25**): 2.5 g **23** bzw. 1.3 g **24** werden in 5 ccm absol. Pyridin mit 2.5 ccm Acetanhydrid acetyliert. Farblose amorphe Produkte. Ausb. 0.7 g (ca. 49%) bzw. 2.1 g (68%), $[\alpha]_D^{25}$: +37.1° bzw. +37.9° ($c = 0.9$ bzw. 1.1, Pyridin).

$C_{22}H_{28}N_2O_8$ (448.5) Ber. C 58.92 H 6.29 N 6.25 Gef. C 58.72 H 6.45 N 6.00

Die IR-Spektren von **25** aus **23** und **24** stimmen überein.

5,6-Di-O-acetyl-4-O-benzyl-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-octarsäure-dinitril (**26**): 130 mg **25** werden in 1 ccm absol. Pyridin bei 0° tropfenweise mit 0.5 ccm Benzolsulfochlorid versetzt. Nach 26 Stdn. bei Raumtemp. wird gekühlt und in Eiswasser eingerührt. Aus Äther/Petroläther Ausb. 100 mg (80%), Schmp. 88–89°, $[\alpha]_D^{25}$: -2.3° ($c = 1.0$, Pyridin).

$C_{22}H_{26}N_2O_7$ (430.4) Ber. C 61.38 H 6.09 N 6.51

Gef. C 61.29 H 6.31 N 6.25 Mol.-Gew. 430 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 2240 (CN) und 1750/cm (CO-Acetyl).

4-O-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3;5,6-di-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-amid (**27**): 1.00 g **23** werden in 40 ccm absol. Aceton bei -15° mit 1.6 g Phosphorpentoxid versetzt. Die Lösung wird 90 Min. bei -5° gehalten und mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Nach Eindampfen wird der Rückstand in Chloroform/Wasser aufgenommen, die Chloroformphase zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Sirup (1.1 g) wird durch SC an Kieselgel mit Methylenchlorid/Methanol (40:1) gereinigt. Farbloses amorphes Produkt, Ausb. 0.42 g (35%), $[\alpha]_D^{25}$: +75.1° ($c = 1.2$, Pyridin).

$C_{21}H_{28}N_2O_6$ (404.4) Ber. C 62.36 H 6.98 N 6.93

Gef. C 61.89 H 7.19 N 6.74 Mol.-Gew. 404 (massenspektrometr.)

4-O-Benzyl-7-desoxy-2,3;5,6-di-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-octarsäure-dinitril (**28**): 800 mg **27** werden in 10 ccm absol. Pyridin bei 0° tropfenweise mit 2 ccm Benzolsulfochlorid versetzt. Anschließend wird 3.5 Stdn. auf 60° erwärmt, dann in Eiswasser eingerührt, der Sirup in 20 ccm Chloroform aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch SC an Kieselgel mit Methylenchlorid/Methanol (60:1) von Nebenprodukten befreit. Nach Eindampfen des Eluats amorphes Produkt, Ausb. 320 mg (42%), $[\alpha]_D^{25}$: -4.2° ($c = 0.9$, Pyridin).

$C_{21}H_{26}N_2O_5$ (386.4) Ber. C 65.27 H 6.78 N 7.25 Gef. C 65.37 H 6.87 N 7.00

IR (NaCl): 2240/cm (CN).

NMR (100 MHz, $CDCl_3$, TMS_{int.}): τ 2.70 (s, 5 arom. H), 4.99 (d, Benzyl- α -H), 5.20 (d, 2-H), 5.34 (d, Benzyl- α' -H), 5.55 (dd, 3-H), 5.56 (q, 6-H), 5.74 (dd, 5-H), 6.03 (dd, 4-H), 7.31 (d, 2 7-H), 8.42, 8.51, 8.65 und 8.68 (4 s, 4 CH₃); $J_{2,3} = 5.0$, $J_{3,4} = 7.7$, $J_{4,5} = 3.4$, $J_{5,6} = 6.3$, $J_{6,7} = J_{6,7'} = 6.3$ und $J_{\alpha,\alpha'} = 12$ Hz.

Massenspektrum (200°), m/e (relat. Intensität, Zuordnung): 386 (21.6, M⁺), 371 (33.1, M-CH₃), 346 (1.1, M-CH₂CN), 328 (5.8, M-CH₃COCH₃), 313 (4.7, 328-CH₃), 270 (20.2, 328-CH₃COCH₃), [260 (13.3), 246 (3.6), 140 (91.3), 126 (78.5) — Zuordnung s. Formel S. 2095], 100 (73.4, Dimethyldioxolan⁺), 91 (100, Tropylium⁺), 59 (92.2, CH₃COH-CH₃⁺) und 43 (57.5, CH₃CO⁺).