

Ingolf Dijong und Udo Wittkötter

Längerkettige Kohlenhydrat-Derivate mit reaktiven Endgruppen, VI<sup>1)</sup>

## Ein neuartiger Kohlenhydrat-Orthoester

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 1. Juni 1971)

Bei der Reaktion von 4-*O*-Benzyl-2,3-*O*-isopropyliden-7-*O*-*p*-toluolsulfonyl-*D*-glycero-*D*-gulo-heptonolacton-(1,5) (**1**) mit Kaliumcyanid in Äthanol entsteht neben dem entsprechenden 7-Cyan-7-desoxy-lacton **2** und dem Äthylester **4** das Äthyl-4-*O*-benzyl-7-cyan-7-desoxy-1-hydroxy-2,3-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-heptopyranosid (**7**), ein neuartiger saurer Orthoester, der als gemischtes Anhydrid **6** isoliert wurde. Durch Zemplén-Verseifung von **6** wurden **7** und durch nachfolgende Umesterung der offenkettige 7-Cyan-7-desoxy-methylester **8** erhalten.

4-*O*-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3;5,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-octarsäure-dinitril (**9**)<sup>1)</sup> liefert mit Natriummethylat in Methanol den Imidsäureester **10**, ein mögliches Ausgangsprodukt für einen weiteren, bei Kohlenhydraten bisher unbekanntem Orthoester-Typ.

### Longer-chain Carbohydrate Derivatives with Reactive End Groups, VI<sup>1)</sup>

#### A New Type of a Carbohydrate Orthoester

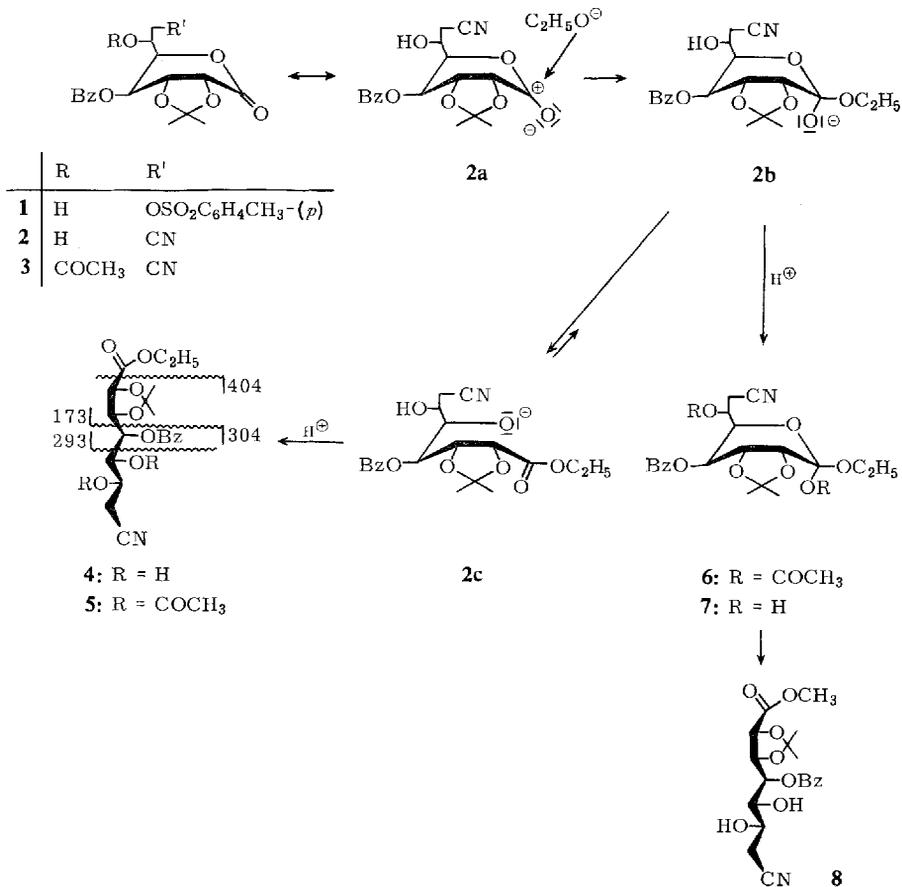
The reaction of 4-*O*-benzyl-2,3-*O*-isopropylidene-7-*p*-toluenesulfonyl-*D*-glycero-*D*-gulo-heptono-1,5-lactone (**1**) with potassium cyanide in ethanol yields ethyl 4-*O*-benzyl-7-cyano-7-deoxy-1-hydroxy-2,3-*O*-isopropylidene-*D*-glycero-*D*-gulo-heptopyranoside (**7**) besides the 7-cyano-7-deoxylactone **2** and the ethyl ester **4**. **7** represents a new type of an acidic ortho ester which has been isolated as the mixed anhydride **6**. **7** was obtained from **6** by saponification according to the method of Zemplén. Further treatment of **6** under less mild conditions results in the formation of the open-chain 7-cyano-7-deoxy-methyl ester **8**.

By reaction of the 4-*O*-benzyl-7-cyano-7-deoxy-2,3;5,6-di-*O*-isopropylidene-*D*-glycero-*D*-gulo-octaric acid dinitrile (**9**)<sup>1)</sup> with sodium methoxide in methanol the imidate **10** is formed which may serve for the synthesis of another type of an ortho ester still unknown in carbohydrate chemistry.

Kürzlich haben wir die konfigurations- und konformationsspezifische Synthese des 4-*O*-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3;5,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-octarsäure-dinitrils (**9**) mit einer aktivierten  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe beschrieben, das wir über mehrere Reaktionsschritte aus 4-*O*-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-heptonolacton-(1,5) (**2**) darstellten<sup>1)</sup>. Wir erhielten das kristalline **2** aus dem 7-*O*-Toluolsulfonyl-Vorprodukt **1** mit nur 23% Ausbeute. Das ist unge-

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: I. Dijong und U. Wittkötter, Chem. Ber. **104**, 2090 (1971).

wöhnlich, da z. B. die 3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-6-*O*-toluolsulfonyl-*D*-glucofuranose mit vergleichbaren Strukturverhältnissen im terminalen Teil des Moleküls das entsprechende 6-Cyan-6-desoxy-Derivat mit 60% Ausb. (als 5-*O*-Acetyl-Verbindung) liefert<sup>2)</sup>.



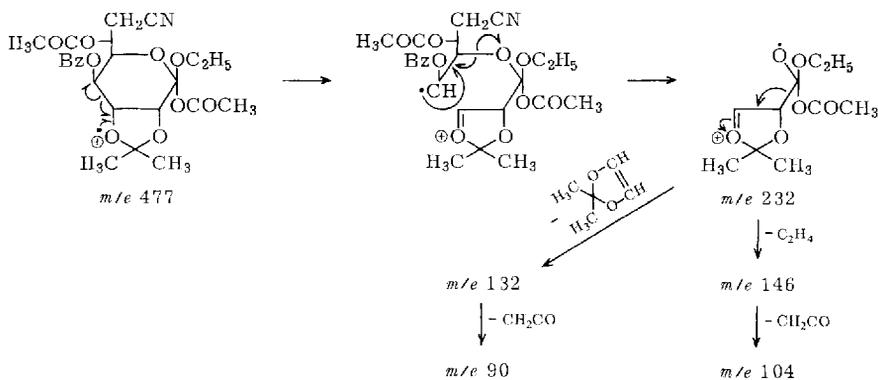
Wir haben daher die Mutterlagen der Cyanidierungsreaktion  $1 \rightarrow 2$  näher untersucht. Bei der säulenchromatographischen Trennung der Rückstände erhielten wir zunächst den nichtkristallinen offenkettigen Äthylester **4**, dessen Bildung nicht überrascht, da bei der Cyanidierung von **1** in absol. Äthanol die Bedingungen für eine alkalische Alkohololyse vorliegen. Erst nach Acetylierung der Eluat-Rückstände konnte die Gesamtausbeute an Lacton **2** über dessen 6-*O*-Acetat **3** geringfügig gesteigert werden. Wie bei **2**<sup>1)</sup> findet man in **3** IR-spektroskopisch eine CN-Absorption bei 2240 und eine starke  $\delta$ -Lacton-CO-Bande bei 1740/cm<sup>3)</sup>. Auch das Massenspektrum (M<sup>+</sup> und Fragmentierungsschema) entsprechen eindeutig der Struktur **3**. Daß trotz der chromatographischen Trennung kein weiteres freies Lacton **2** erhalten wurde, ist

<sup>2)</sup> I. Dijong und U. Wittkötter, Chem. Ber. **101**, 1948 (1968).

<sup>3)</sup> S. A. Barker, E. J. Bourne, R. M. Pinkard und D. H. Whiffen, Chem. and Ind. **1958**, 658.

darauf zurückzuführen, daß in den Fraktionen, die **2** enthielten, eine Fremdsubstanz mit praktisch gleichem  $R_F$ -Wert vorlag: erst nach der erwähnten Acetylierung kristallisierte aus der Mutterlauge (in geringer Menge, bezogen auf **1**) eine weitere Verbindung, deren physikalische Daten sich deutlich von denen des acetylierten Lactons **3** unterschieden. Dieses Produkt wurde zunächst für das 5.6-Di-*O*-acetyl-Derivat **5** des offenkettigen Äthylesters **4** gehalten, da die elementaranalytischen Daten und das massenspektrometrisch ermittelte Molgewicht für eine derartige Struktur sprachen. Im Widerspruch hierzu stehen aber die amorphe Form von authentischem Äthylester **5** sowie die optischen Drehungen von **5** und dem isomeren kristallinen Produkt.

Hinweise auf das unbekannte Isomere von **5** liefert dessen massenspektrometrische Fragmentierung, die am besten zu verstehen ist, wenn man ihm die Struktur eines Äthyl-1-acetoxy-6-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2.3-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-*gulo*-heptopyranosids (**6**) zuordnet. Aussagekräftig ist vor allem das Ion  $m/e$  232, das durch Zerfall des Molekül-Ions  $m/e$  477 mit der Ladung am Dioxolan-Sauerstoff entstehen kann. Derartige Zerfallsmechanismen sind bei Isopropyliden-Derivaten der Zucker und Zuckeralkohole oft beobachtet worden<sup>4)</sup>:



Da sich unter den Bedingungen der Cyanidierung von **1** neben dem acetylfreien Heptopyranosid **7** der offenkettige Äthylester **4** gebildet hatte, sollte nach der Acetylierung auch dessen zunächst vermutetes 5.6-Di-*O*-acetyl-Derivat **5** nachzuweisen sein. Durch erneute Trennung an Kieselgel erhielten wir schließlich das erwartete **5**, dessen elementaranalytische Werte denen von **6** entsprechen. Die NMR-Spektren beider Di-*O*-acetyl-Derivate zeigen ähnliche Aufspaltungsmuster, aber eine Analyse nach 1. Ordnung stößt im Multipllett-Bereich zwischen ca.  $\tau$  4 und 6.5 auf Schwierigkeiten. Charakteristisch ist jedoch in beiden Spektren (in  $CDCl_3$ ) ein Äthoxy-Triplett (**5**:  $\tau$  8.75, 60 MHz; **6**: 8.78, 100 MHz).

Aus dem IR-Spektrum von **5** ergibt sich, daß das Molekül *verschiedene* Carbonylfunktionen enthält: die CO-Bande bei 1730/cm ist im Gegensatz zu **6** signifikant verbreitert und besitzt eine Schulter. Obwohl diese spektroskopischen Daten bereits zeigen, daß bei der Cyanidierung von **1** strukturell verschiedene und definierbare Reak-

<sup>4)</sup> N. V. Kochetkov und O. S. Chizhov, *Advances Carbohydrate Chem.* **21**, 39 (1966).

tionsprodukte entstehen, erlauben erst die Massenspektren eine eindeutige Zuordnung: im Gegensatz zu dem komplexen Spektrum von **6** sind bei **5** die Schlüsselfragmente *m/e* 404, 304 und 293 nur mit einer offenkettigen Struktur vereinbar.

Das Isomere **6** ist insofern von Interesse, als es hinsichtlich seiner Bildungsweise und Struktur das Derivat eines neuartigen Kohlenhydrat-Orthoesters darstellt, d. h. bei **6** handelt es sich um das gemischte Anhydrid aus einem sauren Orthoester und Essigsäure.

Die bisher bekannten Synthesen von Orthoestern der Kohlenhydrate sind insofern konventionell, als es sich hierbei allgemein um eine modifizierte Koenigs-Knorr-Reaktion handelt, bei der in alkoholischer Lösung *intramolekularer* Rückseitenangriff des Carbonyl-Sauerstoffs einer *trans*-vicinalen Acylgruppe am C-Halogen-Zentrum von Acyl-halogen-aldosen oder -ketosen erfolgt. Das (intermediär formulierbare) Acyloxonium-Ion reagiert dann mit Alkoholat unter Bildung des Orthoesters. Den bislang bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse ist mit Ausnahme der (vermutlichen) 3.4.5.6-Tetra-*O*-acetyl-1-äthylmercapto-1.2-*O*-[1-äthoxy-äthyliden]-aldehydo-D-galaktose<sup>5)</sup> gemeinsam, daß die Reaktion mit der Bildung bi- bzw. tetracyclischer Systeme unter Beteiligung sekundärer und (seltener) einer primären Hydroxylgruppe<sup>6)</sup> verbunden ist. Dagegen handelt es sich bei der Reaktion zu **7** bereits im Primärschritt um den *intermolekularen* nucleophilen Angriff von Alkoholat auf die Carbonylgruppe von **2**, d. h. die Bildung dieses Orthoesters ist weder mit dem Austritt eines Anions noch mit der zusätzlichen Beteiligung einer Hydroxylgruppe des Ringes verbunden. Durch vorsichtige Zemplén-Verseifung erhält man aus **6** den zu Grunde liegenden sauren Orthoester **7**, dessen Massenspektrum eine zu **6** analoge Fragmentierung zeigt. Modellbetrachtungen lassen den Schluß zu, daß das Alkoholat-Ion „von oben“ entweder an der C1- oder 1B-Konformation von **2** angreift. In beiden Fällen (Newman-Projektion) liegt die Seite geringster Behinderung für den Angriff des Äthylat-Anions zwischen dem Carbonyl-C und 2-H. Da eine widerspruchsfreie Konformationsanalyse von **2** bisher nicht möglich war, geben wir bei der Formulierung des Reaktionsmechanismus dem 1B-Konformer den Vorzug, da die Benzylgruppe in dieser Konformation äquatorial orientiert ist und der Dioxolanring die geringste Spannung besitzt.

Das Anion **2b** liegt offenbar mit der offenen Form **2c** im Gleichgewicht vor, da bei der Neutralisation bzw. beim schwachen Ansäuern sowohl der Äthylester **4** als auch der saure Orthoester **7** entstehen. Verwendet man jedoch bei der Verseifung des Orthoester-anhydrids **6** höhere Konzentrationen an Natriummethylat und bewahrt die Reaktionslösung längere Zeit bei Raumtemperatur auf, dann erfolgt eine weitere Umesterung, und es bildet sich in hoher Ausbeute der offenkettige Methylester **8**. In dessen NMR-Spektrum (60 MHz in CDCl<sub>3</sub>) findet man anstelle des Äthoxy-Tripletts bei  $\tau$  8–9 ein Methoxy-Signal bei  $\tau$  6.22. Auch in diesem Fall leistet das Massenspektrum weitere Struktur aufschlüsse: die Fragmente *m/e* 350 ( $M^+ - OCH_3$ ) und 322 (350 – CO, aus **8** mit OD-Gruppen in 5.6-Stellung) sind charakteristisch für

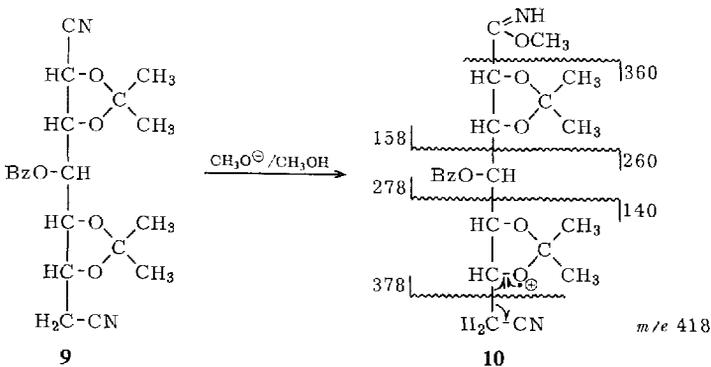
<sup>5)</sup> M. L. Wolfrom und D. J. Weisblat, J. Amer. chem. Soc. **66**, 805 (1944).

<sup>6)</sup> R. K. Ness und H. G. Fletcher, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1001 (1956).

die  $\alpha$ -Spaltung offenkettiger Ester und zeigen, daß nicht etwa das Methyl-Analogon von **7** entstanden ist. Mit diesen Ergebnissen stimmt eine scharfe Carbonylbande bei 1735/cm überein, die ebenfalls ausschließt, daß **8** als Orthoester vorliegt.

Berücksichtigt man also bei der Reaktionsfolge **6**  $\rightarrow$  **7**  $\rightarrow$  **8**, daß nur bei **6** und **8** Carbonylbanden nachzuweisen sind und sich die Massenspektren der Isomeren **5** und **6** charakteristisch unterscheiden, dann sind die spektroskopischen Daten nach der Verseifung von **6** zu **7** praktisch nur zu verstehen, wenn **7** die bereits erwähnte Orthoester-Struktur besitzt.

Im Zusammenhang mit der Bildung des Orthoesters **7** aus **1** bzw. **2** ist das Reaktionsverhalten des eingangs erwähnten Octarsäure-dinitrils **9**<sup>1)</sup> unter alkalischen Bedingungen interessant. Während z. B. Adipinsäure-dinitril mit Alkoholat in Äthanol zu 1-Amino-2-cyan-cyclopenten-(1) reagiert<sup>7)</sup>, liefert **9** unter analogen Bedingungen den 4-*O*-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3;5,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*D*-gulo-heptonimid-säure-methylester (**10**). Beweisend für die Struktur von **10** sind die C=N-Absorption bei 1665/cm und die Fragmentierung aller C—C-Bindungen, die nicht an der Bildung der Dioxolanringe beteiligt sind.



Der Übergang **9**  $\rightarrow$  **10** gehört zu den relativ selten beobachteten Fällen der *basen-katalysierten* Reaktion von Nitrilen zu Imidsäureestern<sup>8)</sup>, die die besser bekannte *Pinner-Reaktion*<sup>9)</sup> ergänzt und ihr in manchen Fällen überlegen ist<sup>9)</sup>. Aus dem Fragment  $m/e$  378 (M—CH<sub>2</sub>CN) von **10** kann man schließen, daß der Angriff des Alkoholats an der Cyanhydrin- und nicht an der Nitrilgruppierung von **9** einsetzt. Diese Fragmentierung besitzt Verwandtschaft mit der  $\beta$ -Spaltung von aliphatischen Nitrilen<sup>10)</sup>. Die Spaltung zu  $m/e$  387 (M—OCH<sub>3</sub>) und 360 (387—CNH) entspricht offenbar der  $\alpha$ -Spaltung offenkettiger Carbonsäureester. Das Auftreten dieser Fragmente ist gut vereinbar mit der Struktur **10**, d. h. mit einer Imidsäureester-Gruppe, die direkt an einen Dioxolanring gebunden ist. Diese Beobachtungen decken sich mit der Erfahrung, daß die alkalisch katalysierte Bildung von Imidsäureestern durch elektronegative

<sup>7)</sup> Q. E. Thompson, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5485 (1958).

<sup>8)</sup> J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **287**, 269 (1895).

<sup>9)</sup> A. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate, Robert Oppenheim (Gustav Schmidt), Berlin 1892.

<sup>10)</sup> F. W. McLafferty, Analytic. Chem. **34**, 26 (1962).

Substituenten am  $\alpha$ -C-Atom stark begünstigt wird, während sie bei einfachen Nitrilen nur untergeordnete Bedeutung besitzt. Sie versagt außerdem bei Nitrilen mit alkaliempfindlichen Substituenten (2-Acetoxy-propionitril)<sup>11</sup>. Dies mag erklären, daß man derartige Imidsäureester in der Kohlenhydrat-Chemie u. W. bisher nicht kennt<sup>12</sup>, obwohl peracetylierte Aldonsäurenitrile aus Aldose-oximen leicht zugänglich sind. **10** bzw. einfacher strukturierte Cyanhydrine mit alkalistabil blockierter  $\alpha$ -ständiger OH-Gruppe scheinen uns jedoch geeignet, um auch in der Kohlenhydrat-Reihe zu acyclischen Orthoestern des Typs R(OR')<sub>3</sub> zu gelangen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Unterstützungen dankbar.

### 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-7-cyan-7-desoxy-2.3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-äthylester (4):** Aus 51.0 g **4-O-Benzyl-2.3-O-isopropyliden-7-O-p-toluolsulfonyl-D-glycero-D-gulo-heptonolacton-(1.5) (1)** wurden mit Kaliumcyanid in Äthanol 8.3 g (23%) **4-O-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2.3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonolacton-(1.5) (2)** erhalten, wie in l. c.<sup>11</sup> beschrieben. — Die vereinigten Mutterlaugen der Cyanidierungsreaktion werden eingedampft: 18.0 g dunkel gefärbter Rückstand. 5.2 g dieses Gemisches werden durch SC an Kieselgel (3 × 70 cm) mit Methylenchlorid/Methanol (40:1) getrennt. Die **4** enthaltenden Fraktionen werden eingedampft: 1.1 g Sirup (9%, bezogen auf eingesetztes **1**).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-45.5^\circ$  ( $c = 1.0$ , Pyridin).

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub> (393.4) Ber. C 61.05 H 6.92 N 3.56

Gef. C 60.77 H 6.98 N 3.13 Mol.-Gew. 393 (massenspektrometr.)

IR (NaCl): 3460 (OH), 2250 (CN), 1735/cm (CO).

**6-O-Acetyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2.3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonolacton-(1.5) (3):** Die Mutterlauge aus der Darstellung von **2**<sup>11</sup> und die vereinigten Eluate aus der chromatographischen Abtrennung von **4** werden gemeinsam eingedampft und getrocknet: 14.2 g. Der Rückstand wird mit 30 ccm absol. Pyridin und 15 ccm Acetanhydrid acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung wird **3** aus 10 ccm Äther mit wenig Petroläther zur Kristallisation gebracht. Ausb. 5.0 g (12%, bezogen auf **1**). Es wird dreimal aus je 15 ccm Methanol umkristallisiert: 3.0 g (7%), Schmp. 112° (Lit.<sup>11</sup>): 113°. Misch-Schmp. ohne Depression.

IR (KBr): 2240 (CN), 1755 (Acetyl-CO), 1740/cm ( $\delta$ -Lacton-CO).

**Äthyl-1-acetoxy-6-O-acetyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2.3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptopyranosid (6):** Die Mutterlauge von **3** wird auf 0° abgekühlt. Im Laufe mehrerer Tage kristallisiert **6** aus. Es wird aus möglichst wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.3 g (1%, bezogen auf **1**). Schmp. 130°,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-37.5^\circ$  ( $c = 1.1$ , Pyridin).

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>9</sub> (477.5) Ber. C 60.36 H 6.54 N 2.93 Gef. C 60.39 H 6.59 N 2.98

IR (KBr): 2950, 2890, 2840 (CH), 2230 (CN), 1740/cm (CO).

NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>):  $\tau$  2.75 (s, 5 arom. H), 4.89–5.16 (m, 2H), 5.64 (s, 2 Benzyl- $\alpha$ -H), 5.67–5.98 (m, 4H), 6.46 (t, 1H;  $J = 1.5$  Hz), 7.18 (d, 2  $\gamma$ -H;  $J_{6,7} =$

<sup>11</sup> F. C. Schaefer und G. A. Peters, J. org. Chemistry **26**, 412 (1961). — Dort zahlreiche weitere Literaturzitate.

<sup>12</sup> Über einen jüngst beschriebenen interessanten Spezialfall: B. Helferich und K. L. Bettin, Chem. Ber. **104**, 1701 (1971).

4.0 Hz), 7.90 (s, CH<sub>3</sub>CO), 7.97 (s, CH<sub>3</sub>CO), 8.59, 8.62 (2 s, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 8.78 (t, Äthoxy-CH<sub>3</sub>;  $J = 7.0$  Hz).

Massenspektrum (120°),  $m/e$  (relat. Intensität) (wichtigste Zuordnungen: s. Schema S. 2808): 477 (15.3), 462 (13.6), 434 (1.1), 432 (3.4), 419 (0.4), 417 (1.5), 402 (0.9), 245 (2.7), 232 (3.1), 205 (4.3), 187 (10.4), 175 (3.8), 173 (2.7), 163 (4.4), 146 (33.5), 145 (4.4), 141 (8.2), 133 (3.9), 132 (4.9), 108 (4.1), 107 (5.0), 104 (13.8), 91 (100), 90 (1.4), 59 (3.2), 44 (2.9) und 43 (3.7).

*Äthyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-1-hydroxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptopyranosid (7)*: 100 mg **6** werden in 2 ccm absol. Methanol bei 0° mit 0.1 ccm 0.1 *n* Natriummethylat-Lösung verseift. Nach ca. 12 Stdn. wird mit Eisessig neutralisiert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Chloroform/Wasser aufgenommen, die Chloroformphase wie üblich gereinigt, getrocknet und eingengt. Der Rückstand kristallisiert aus Äther nach Zugabe von Petroläther. Nach Waschen mit Äther/Petroläther (1 : 1): 10 mg (12%), Schmp. 80°.

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>7</sub> (393.4) Ber. C 61.05 H 6.92 N 3.56 Gef. C 61.17 H 6.86 N 3.63

*5,6-Di-O-acetyl-4-O-benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-äthylester (5)*: Die Mutterlauge von **6** wird eingedampft und der Rückstand (11.1 g) durch SC an Kieselgel (3 × 45 cm) mit Cyclohexan/Diisopropyläther/Pyridin (2 : 2 : 1) getrennt. Die vereinigten Eluate, die **5** enthalten, werden i. Vak. eingedampft und zur Entfernung von Pyridinresten in 50 ccm Chloroform mit 10 ccm eiskalter 1proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nach üblichem Waschen und Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat wird die getrocknete Lösung eingedampft. Ausb. 2.3 g (5%, bezogen auf **1**) Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ : -4.2° ( $c = 1.2$ , Pyridin).

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>9</sub> (477.5) Ber. C 60.36 H 6.54 N 2.93 Gef. C 60.46 H 6.60 N 3.02

IR (NaCl): 2950, 2900 (CH), 2230 (CN) und 1730 (CO, breit, Schulter).

NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>):  $\tau$  2.71 (s, 5 arom. H), 4.45–6.35 (m, 9H), 7.23 (dd, 2 7-H;  $J = 2.0$ ,  $J' = 5.0$  Hz), 7.84, 8.03 (2 s, Acetyl-CH<sub>3</sub>), 8.35, 8.60 (2 s, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>), 8.75 (t, Äthoxy-CH<sub>3</sub>;  $J = 7.5$  Hz).

*4-O-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonsäure-methylester (8)*: 100 mg **6** werden in 2 ccm absol. Methanol bei Raumtemp. mit 1 ccm 0.1 *n* Natriummethylat-Lösung zur Reaktion gebracht. Nach 6 Stdn. wird mit Eisessig schwach angesäuert und die Lösung nach Zugabe von wenig Natriumhydrogencarbonat eingedampft. Der Rückstand wird in Chloroform/Wasser aufgearbeitet, wie bei **7** beschrieben. Der Rückstand kristallisiert aus Äther nach Zugabe von wenig Petroläther. Nach Waschen mit Äther/Petroläther (1 : 1) Ausb. 60 mg (75%), Schmp. 145°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -53.2° ( $c = 0.4$ , Pyridin).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub> (379.4) Ber. C 60.14 H 6.64 N 3.69 Gef. C 60.76 H 6.75 N 3.66

IR (KBr): 3370 (OH), 2230 (CN) und 1735/cm (CO).

NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int.</sub>):  $\tau$  2.61 (s, 5 arom. H), 5.22 (d, 2H;  $J = 2.5$  Hz), 5.43 (s, 2H), 6.22 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.42 (d, 2 7-H;  $J = 4.2$  Hz), 8.61 (s, 6H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>); - in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO:  $\tau$  8.62 und 8.75 (2 s, je 3H, Isopropyliden-CH<sub>3</sub>).

*4-O-Benzyl-7-cyan-7-desoxy-2,3;5,6-di-O-isopropyliden-D-glycero-D-gulo-heptonimidsäure-methylester (10)*: 70 mg **9**<sup>1)</sup> werden bei Raumtemp. mit 0.7 ccm 0.1 *n* Natriummethylat-Lösung behandelt. Nach 3.5 Stdn. wird mit Essigsäure neutralisiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Chloroform mit Wasser vorgereinigt. **10** wird durch SC an Kieselgel (1 × 23 cm) mit Methylchlorid/Methanol (60 : 1) von Nebenprodukten abgetrennt. Ausb. 30 mg (40%) Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ : +19.3° ( $c = 0.9$ , Pyridin).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (418.4) Ber. C 63.15 H 7.22 N 6.69 Gef. C 63.26 H 7.29 N 6.53

IR (NaCl): 2230 (CN) und 1665/cm (C=N).

Massenspektrum (180°),  $m/e$  (relat. Intensität, nur wichtigste Fragmente): 418 (0.7, M<sup>+</sup>), 387 (0.8), 378 (0.7), 360 (1.6), 278 (7.6), 260 (0.9), 158 (18.4), 140 (25.9) und 91 (100). [209/71]