

Phosphorhaltige Kohlenhydrate, XII¹⁾**Darstellung von Zucker-Olefinphosphonaten und Zucker-Allenphosphonaten**

Hans Paulsen* und Wilfried Bartsch

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 13. November 1974

Blockierte Aldehydo-Zucker reagieren mit Natrio-methan-bis(phosphonsäure-diäthylester) (2) (Horner-Reaktion) zu *trans*-Olefinphosphonaten 4 bzw. 7, mit Lithio-trimethylsilylmethanphosphonsäure-dimethylester (3) (Peterson-Carey-Reaktion) zum Gemisch von *trans*- und *cis*-Olefinphosphonat 4 + 5 im Verhältnis von etwa 1 : 2. Mark-Umlagerung der 1-Alkin-3-phosphite 18 und 20 führt zu den Zucker-Allenphosphonaten 19 und 24. Diese lassen sich zu 3-Desoxy-*cis*-Olefinphosphonaten 21 und 25 hydrieren. Die NMR-Spektren der Olefinphosphonate und die Proton-Phosphor-Kopplungen werden diskutiert.

Phosphorus-containing Carbohydrates, XII¹⁾**Preparation of Olefinic Sugar Phosphonates and Allenic Sugar Phosphonates**

Substituted aldehyde sugars react with sodio methane-bis(diethyl phosphonate) 2 (Horner-reaction) to form *trans*-olefinic phosphonates 4 and 7. Lithio-trimethylsilylmethane(dimethyl phosphonate) (3) (Peterson-Carey-reaction) affords a mixture of *trans*- and *cis*-olefinic phosphonates 4 + 5 in a ratio of approximately 1 : 2. Mark-rearrangement of 1-Alkyne-3-phosphites 18 and 20 yields sugar allenic phosphonates 19 and 24. These can be hydrogenated to 3-deoxy-*cis*-olefinic phosphonates 21 and 25. N.m.r. spectra of olefinic phosphonates and proton-phosphorus-couplings are discussed.

In einer vorhergehenden Untersuchung²⁾ konnten wir zeigen, daß selektiv blockierte Saccharide mit freier Aldehydgruppe in einer Wittig-Reaktion oder durch Umsetzung mit dem Natriumsalz des Methan-bis(phosphonsäure-diäthylesters) (2) nach Horner in Zucker-Olefinphosphonate überführbar sind. Besonders die letzte Reaktion lieferte beste Resultate. So konnten wir inzwischen bei der Umsetzung von 2,3:4,5-Di-*O*-isopropyliden-*D*-arabinose (1) mit 2 eine Ausbeute von 87% *trans*-Olefin 4a erzielen.

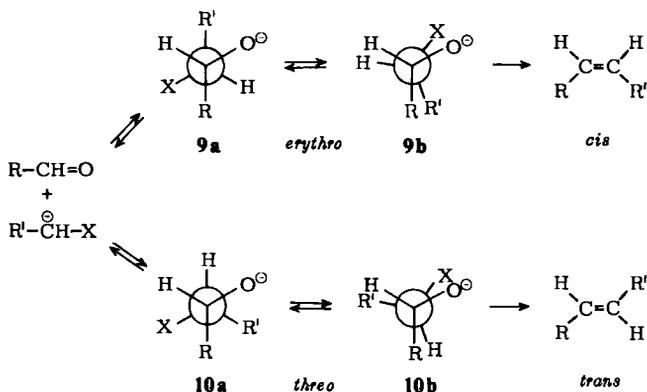
Die Horner-Reaktion liefert stets stark überwiegend das *trans*-Olefin. So reagiert auch 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-glyceraldehyd (6) mit 2 zu einem Zucker-Olefinphosphonat, das nach der gaschromatographischen Analyse neben der *trans*-Verbindung 7a nur 1% der *cis*-Verbindung 8a enthält. Da nach den Erfahrungen bei der Synthese des Phosphonomycins³⁾ Epoxidierungen, wenn überhaupt, nur an *cis*-Olefinphosphonaten gelingen, suchten wir nach Varianten der Darstellung, bei denen der Anteil an *cis*-Verbindung größer ist.

¹⁾ XI. Mittel.: H. Paulsen und H. Kuhne, Chem. Ber. 108, 1239 (1975).

²⁾ H. Paulsen, W. Bartsch und J. Thiem, Chem. Ber. 104, 2545 (1971).

³⁾ E. J. Glamkowski, G. Gal, R. Purich, A. J. Davidson und M. Slettinger, J. Org. Chem. 35, 3510 (1970).

räumigen Substituenten am Aldehyd und am anionischen Reaktanten, wie in **2** und **3**, sollte ein Addukt der *erythro*-Form **9a** erheblich begünstigt sein. Erfolgt die Eliminierung sehr schnell ($X = \text{SiMe}_3$), so kann hieraus auch über den ungünstigen Übergangszustand **9b** das *cis*-Produkt gebildet werden. Erfolgt die Eliminierung schwieriger ($X = \text{PO}(\text{OR})_2$), so ist eine Isomerisierung zwischen dem *erythro*-Addukt **9a** und dem *threo*-Addukt **10a** möglich. Der Übergangszustand der Eliminierung im *threo*-Produkt **10b** ist aber gegenüber dem im *erythro*-Produkt **9b** begünstigt, so daß jetzt die Eliminierung fast vollständig über **10b** abläuft, was zum *trans*-Produkt führt. Dieses ist bei der *Horner*-Reaktion der Fall.



Eine Epoxidierung der *cis*-Olefinphosphonate **5b** und **8b** ist jedoch wie bei den *trans*-Verbindungen mit keiner der bisher bekannten Methoden gelungen. Offenbar ist die Reaktion nur dann möglich, wenn der Rest an der Olefinphosphonatgruppe ein einfacher Alkylrest ist. Im Falle der Phosphonomycin-Synthese ist dieser Rest eine Methylgruppe. Die Epoxidierung des *cis*-Olefinphosphonats gelingt hier mit H_2O_2 bei Gegenwart von Wolframsäure⁹⁾. Andere einfache Olefinphosphonate wurden mit Trifluorperessigsäure epoxidiert⁹⁾. Enthält der Rest an der Olefingruppe in Nachbarschaft jedoch weitere elektronen-abziehende Substituenten, wie in den Zuckerresten in **5b** und **8b**, so wird die Elektronenarmut der Doppelbindung noch weiter erhöht, so daß die Epoxidierungsreaktion unter den anwendbaren Bedingungen nicht mehr ablaufen kann.

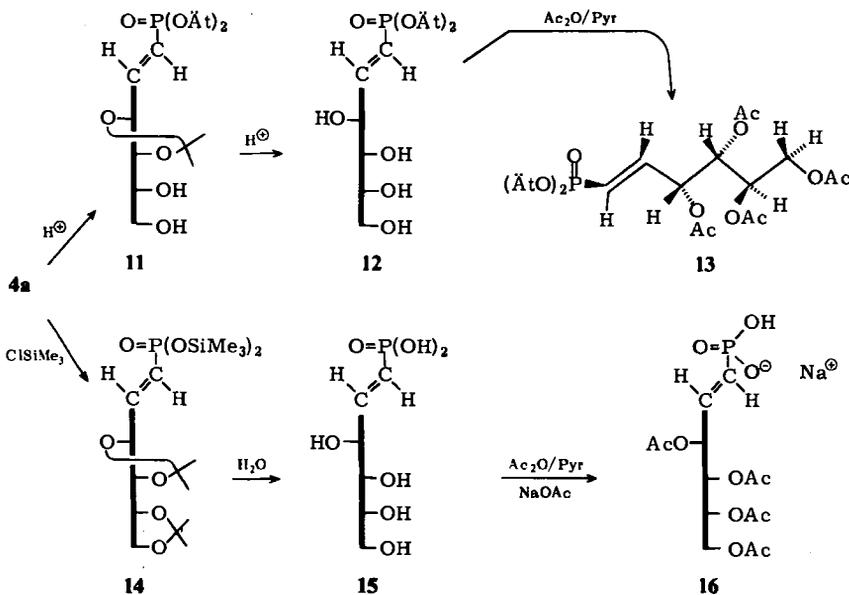
Mit den *trans*-Olefinphosphonaten wurden Entblockierungsreaktionen durchgeführt, um die freien Verbindungen zu gewinnen. Mit verdünnten Säuren läßt sich **4a**, wie chromatographisch gezeigt wurde, partiell hydrolysieren zu **11**. Mit stark saurem Ionenaustauscher wird **12** erhalten. Zur Spaltung der Phosphonatestergruppe wird der Äthylester **4a** mit Trimethylchlorasilan^{10, 11)} zunächst in den Trimethylsilylester **14** übergeführt, der mit Wasser die freie Säure **15** in kristalliner Form liefert. Die Acetylierung von **15** bei Gegenwart von Natriumacetat ergibt das stabile Natriumsalz des Tetraacetats **16**. Die freie Säure von **16** ist so sauer, daß bereits eine teilweise Entacetylierung beim Aufarbeiten erfolgt.

⁹⁾ K. Hunger, Chem. Ber. **101**, 3530 (1968).

¹⁰⁾ R. Rabinowitz, J. Org. Chem. **28**, 2975 (1963).

¹¹⁾ E. Baer und R. Robinson, Can. J. Chem. **51**, 104 (1973).

Das aus **12** erhaltliche Tetraacetat **13** ist eine Modellverbindung, die die planare Zick-Zack-Konformation^{12,13} **13** einnimmt. Dies geht aus den charakteristischen Kopplungskonstanten hervor: $J_{2,3}$ 2.4 (gauche), $J_{4,5}$ 8.5 (antiplanar), $J_{5,6}$ 3.6 (gauche) und $J_{5,6'}$ 8.5 Hz (antiplanar). Bei der Verbindung liegen keine 1,3-Diaxialwechselwirkungen vor, so daß ein Abbiegen in eine Sichelform nicht eintritt.



Zucker-Allenphosphonate durch Mark-Umlagerung

Nach Mark¹⁴⁾ können 1-Alkin-3-phosphite und 1-Alken-3-phosphite in Allen- bzw. Allylphosphonate umgelagert werden. Während für die Umlagerung der Alkenphosphite sehr drastische Bedingungen notwendig sind, lagern sich Alkinphosphite oft schon bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen um. Für die Umlagerung wird ein fünf-gliedriger Übergangszustand angenommen, in dem das freie Elektronenpaar am Phosphor das terminale Acetylen-C-Atom nucleophil angreift¹⁴⁾. Die Reaktion verläuft stereospezifisch und liefert z. B. aus optisch aktiven Acetylenalkoholen optisch aktive Allene¹⁴⁾.

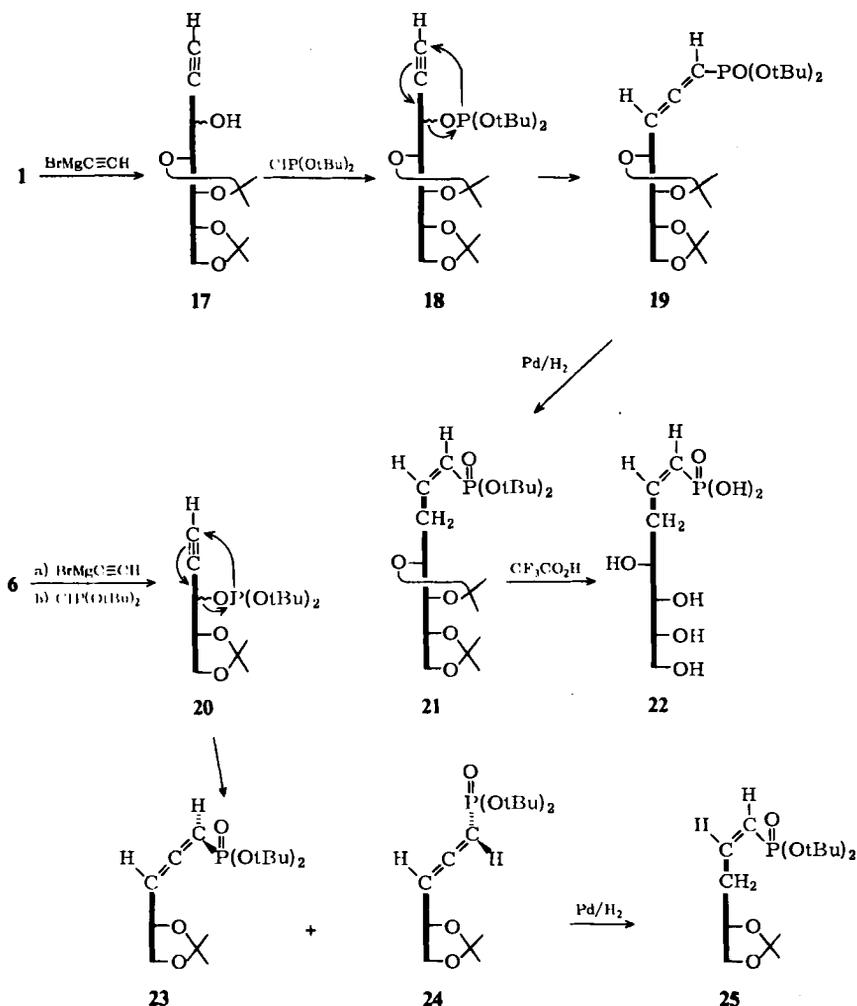
Ein geeignetes Ausgangsmaterial ist der Acetylenzucker **17**, der durch Reaktion von **1** mit Äthynylmagnesiumbromid zugänglich ist¹⁵⁾. Durch Umsetzung von **17** mit *tert*-Butylchlorophosphit wird der Phosphitester **18** erhalten, der sich teilweise bereits unter den Reaktionsbedingungen (5–10 °C) umlagert. Bei Raumtemperatur wird vollständig das Allenphosphonat **19** gebildet, das kristallisiert isolierbar ist.

¹²⁾ J. M. Williams, Carbohydr. Res. **11**, 437 (1969); D. Horton und J. D. Wander, ebenda **10**, 279 (1969); **15**, 271 (1970).

¹³⁾ S. J. Angyal, R. Lefur und D. Gagnaire, Carbohydr. Res. **23**, 121, 135 (1972).

¹⁴⁾ V. Mark, Mechanisms of Molecular Migrations, Vol. 2, S. 319, Ed. B. S. Thyagarajan, Wiley & Sons, New York 1971.

¹⁵⁾ D. Horton und J. M. J. Tronchet, Carbohydr. Res. **2**, 315 (1966); D. Horton, J. B. Hughes und J. K. Thomson, J. Org. Chem. **33**, 728 (1968).



Da das Produkt kristallisiert, ist anzunehmen, daß es sich um eines der beiden zu erwartenden Isomeren handelt (siehe Reaktion 20 zu 23 + 24). Hierauf deutet auch hin, daß Kristalle und Mutterlauge sich in der optischen Drehung stark unterscheiden. Wenn aber von 19 eines der beiden Isomeren in größerer Menge vorliegt, muß, da die Reaktion stereospezifisch abläuft, auch in der Ausgangsverbindung 17 bereits eines der bei der Grignard-Reaktion entstehenden Produkte (*gluco*- oder *manno*-Form) bevorzugt sein. Nach den Erfahrungen bei den Umsetzungen mit anderen Grignard- und Lithiumverbindungen¹⁵⁻¹⁷⁾ ist dies wahrscheinlich die Verbindung mit *gluco*-Konfiguration. Demnach wäre das isolierte Produkt 19 ein Isomeres, das durch Umlagerung des *gluco*-Phosphites von 18 entstände, bei der also die abgelöste Phosphitbindung am terminalen Acetylen-C-

¹⁶⁾ W. A. Bonner, *Advan. Carbohyd. Chem.* **6**, 251 (1951); T. D. Inch, R. V. Ley und P. Rich, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1693.

¹⁷⁾ H. Paulsen und H. Kuhne, *Chem. Ber.* **107**, 2635 (1974).

Atom von „der gleichen Seite“ neu geknüpft wird. Leider läßt sich diese Annahme NMR-spektroskopisch nicht an **19** und auch nicht an **17** überprüfen.

Der 2,3-*O*-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd (**6**) wurde ebenfalls mit Äthynylmagnesiumbromid umgesetzt zum entsprechenden Zucker-Alkin, das mit *tert*-Butylchlorophosphit den Phosphitester **20** lieferte. Bei Grignard-Reaktionen mit **6** werden, wie bekannt ist^{1, 15, 16}, im allgemeinen beide zu erwartenden Isomeren zu etwa gleichen Teilen gebildet. Der Phosphitester **20** sollte somit aus den beiden Isomeren der *D-threo*- und *D-erythro*-Form bestehen. Die Umlagerung von **20** läuft ungewöhnlich leicht und liefert jetzt in der Tat ein Gemisch der zwei isomeren Allenphosphonate **23** + **24** in einem Verhältnis 58 : 42. Die Isomeren unterscheiden sich dadurch, daß einmal die Phosphonatgruppe nach vorne, zum anderen nach hinten zur Ebene des Doppelbindungssystems angeordnet ist. Eines der Isomeren ist aus der *threo*-, das andere aus der *erythro*-Verbindung von **20** gebildet worden. Die Isomeren **23** und **24** sind jedoch in ihrem chromatographischen Verhalten so ähnlich, daß eine Trennung nicht gelungen ist. Beide Verbindungen ergeben aber im NMR-Spektrum getrennte charakteristische Signale und können daher nebeneinander nachgewiesen werden. Auch das Mengenverhältnis ließ sich NMR-spektroskopisch bestimmen.

Es wurde ferner versucht, die Allenphosphonate selektiv zu *cis*-Vinylphosphonaten zu hydrieren. In Methanol, in dem die Selektivität am besten ist, tritt eine störende teilweise Umesterung der *tert*-Butylgruppen bei der Hydrierung von **19** oder **24** ein. In Benzol mit Palladium auf Bariumsulfat erhält man in 60proz. Ausbeute aus **19** das *cis*-Olefin **21**. In kleiner Menge treten eine Reihe von Nebenprodukten auf, darunter das **21** entsprechende *trans*-Olefin und ein Produkt, in dem die Doppelbindung von C-1/C-2 nach C-2/C-3 umgelagert wurde.

In entsprechender Weise ist **24** durch Hydrierung in das *cis*-Olefin **25** zu überführen. Die *tert*-Butylgruppen des Phosphonsäureesters sind leicht acidolytisch zur Säure und Isobutan zu spalten. Durch saure Spaltung mit Trifluoressigsäure wird daher leicht aus **21** die freie Phosphonsäure **22** erhalten. Die Hydrolyse von **25** liefert in gleicher Weise die vollständig entblockierte entsprechende Phosphonsäure.

Diskussion der ¹H- und ³¹P-NMR-Kopplungen

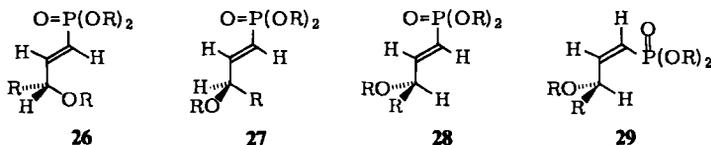
Die *cis-trans*-Zuordnung bei den Olefinphosphonaten ist durch eine kombinierte Beobachtung der ³J_{1,2}- und ³J_{2,P}-Kopplung in einfacher Weise möglich. Für *trans*-ständige Protonen an der Doppelbindung der Olefinphosphonate werden höhere Werte von 16 bis 18 Hz als für *cis*-ständige mit 13–14 Hz gefunden. Ganz entsprechend ist die Proton-Phosphor-Kopplung bei einer *trans*-H/P-Anordnung erheblich höher mit 49–53 Hz als bei einer *cis*-H/P-Anordnung mit 21–23 Hz. Die Zuordnungen ergeben sich hieraus zweifelsfrei.

Für die *vinylische* ³J_{2,3}-Kopplung ist eine Winkelabhängigkeit, gemäß der Beziehung von Garbisch¹⁸), zu erwarten. Bei *trans*-Propenylphosphonsäure-diäthylester wurde eine ³J_{2,3}-Kopplung von 6.4 Hz gefunden. Nimmt man für die Protonen der Methylgruppe einen „average“-Wert an, so errechnet sich aus der Garbisch-Beziehung in guter Übereinstimmung zum gemessenen Wert die ³J_{2,3}-Kopplung zu 6.3 Hz.

¹⁸) E. W. Garbisch, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5561 (1964).

Für das in den *trans*-Olefinphosphonaten vorhandene Fragment ist nach den Untersuchungen von *Tronchet* und *Baehler*¹⁹⁾ eine bestimmte bevorzugte Verteilung der Konformationen **26**, **27** und **28** gegeben, die von der Art des Substituenten an C-1, in diesem Falle vom Phosphor, abhängt. Allgemein sind bei Olefinen die Konformationen bevorzugt, bei denen ein Substituent ekliptisch zur Doppelbindung steht, so daß nur die drei Konformationen **26**, **27**, **28** in Betracht kommen. Bei elektronenarmer Doppelbindung mit einem Substituenten an C-1, der einen $-M$ -Effekt aufweist, ist nach *Tronchet* und *Baehler*¹⁹⁾ die Konformation **26** bevorzugt, bei der der Sauerstoff an C-3 ekliptisch zur Doppelbindung angeordnet ist. Dies macht sich in einem Abfall der ${}^3J_{2,3}$ -Kopplung bemerkbar, da das Konformerengleichgewicht an der Form **28**, die mit ihrer antiplanaren Anordnung von 2-H/3-H eine große Kopplung aufweist, verarmt. Befindet sich an C-1 ein $+M$ -Substituent, so entfällt die Bevorzugung von **26**. Der Anteil von **28** nimmt zu, womit die ${}^3J_{2,3}$ -Kopplung ansteigt. Die Werte schwanken bei Substituenten an C-1 zwischen: $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ (3.4 Hz) und $-\text{OMe}$ (7.4 Hz)¹⁹⁾.

Bei den Olefinphosphonaten liegt durch die Wirkung des Phosphonates ohne Zweifel eine elektronenarme Doppelbindung vor. In Übereinstimmung mit dem obigen Konzept ist, z. B. bei der *trans*-Verbindung **4**, die Kopplung ${}^3J_{2,3}$ mit 3.8–4.0 Hz klein, was bedeutet, daß der Anteil an **28** klein ist und der Anteil an **26** groß. Geht man zu den 3-Desoxy-Olefinphosphonaten (*trans*-Form von **21**) über, so fehlt der Sauerstoff an C-3, der für die Bevorzugung von **26** verantwortlich gemacht wird¹⁹⁾. Die Verteilung der Konformationen ist dann wieder ausgeglichen, und die $J_{2,3}$ -Kopplung steigt auf 6.8 Hz.



Bei den *cis*-Olefinphosphonaten wird die Konformerenverteilung weitgehend durch sterische Einflüsse bestimmt. Die bevorzugte Konformation ist dann die Form **29**, bei der eine hohe ${}^3J_{2,3}$ -Kopplung auftreten müßte. In der Tat findet man bei den *cis*-Verbindungen **5** und **8** Werte von 9.0 und 8.0 Hz, die zeigen, daß nahezu vollständig die Konformation **29** vorliegt.

Neben der *allylischen* Protonen-Kopplung ${}^4J_{1,3}$ wird auch eine *allylische* Kopplung mit dem Phosphor ${}^4J_{3,P}$ beobachtet, die, wie die Protonen-Kopplung²⁰⁾, eine Winkelabhängigkeit aufweisen sollte. Hierüber ist eine Abschätzung möglich. Aus der *allylischen* Kopplung ${}^4J_{1,3}$ und gleichzeitig aus der *vinylischen* Kopplung ${}^3J_{2,3}$ kann das Konformerenverhältnis **26** + **27** zu **28** angenähert ermittelt werden: z. B. für 40–90% zu 20–10%. Aus der für ${}^4J_{3,P}$ gemessenen Kopplungskonstante (2.8 Hz für **4**) lassen sich unter Berücksichtigung der Konformeranteile für zwei φ -Winkel die entsprechenden Kopplungen errechnen: *transoid*, $\varphi \approx 30^\circ$, ${}^4J_{H,P} \approx -3.4$ Hz; *transoid*, $\varphi \approx 180^\circ$, ${}^4J_{H,P} \approx 0$ Hz. Mit diesen Werten sollte der *trans*-Propenphosphonsäure-diäthylester einen Wert von ${}^4J_{3,H}$ 2.3 Hz zeigen; gefunden wurde 2.4 Hz.

¹⁹⁾ J. M. J. *Tronchet* und B. *Baehler*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 546 (1971).

²⁰⁾ S. *Sternhell*, *Rev. Pure Appl. Chem.* **14**, 15 (1964).

Chemische Verschiebungen (δ -Werte ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zucker-Olefinphosphonate im CDCl_3 . Innerer Standard TMS

Subst.	Konfiguration	1-H	2-H	3-H	4-H	4'-H	5-H	6-H
4a	<i>trans</i>	6.10	6.90	4.6		—		
7a	<i>trans</i>	5.97	6.73	4.65	4.17	3.63	—	—
4b	<i>trans</i>	6.03	6.90	4.75		—		
5b	<i>cis</i>	5.73	6.86	5.25		—		
7b	<i>trans</i>	5.96	6.77	4.75	4.19		—	—
8b	<i>cis</i>	5.63	6.50	4.75	4.10		—	—
12	<i>trans</i>	5.97	6.80	4.50		—		
13	<i>trans</i>	5.73	6.51	5.61	5.37	—	5.07	4.16
15	<i>trans</i>	6.03	4.74	4.48		—		
16	<i>trans</i>	5.95	6.38	5.55	5.37	—	5.07	4.16

Subst.	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{3,4'}$	$J_{4,4'}$	$J_{1,3}$	$J_{1,P}$	$J_{2,P}$	$J_{3,P}$
4a	17.0	4.0				1.4	20.5	22.0	2.8
7a	17.2	4.8	7.0	6.8	8.1	1.2	20.0	22.5	2.4
4b	16.0	4.0				1.5	20.0	21.0	
5b	13.0	9.0	8.0			<0.5	16.5	49.5	<0.5
7b	17.2	4.8	6.8		8.1	1.2	20.0	21.5	
8b	13.5	8.0	6.0		8.0	1.2	17.6	51.5	
12	16.5	3.8				2.0	21.8	22.5	
13 ^{a)}	16.8	4.0	2.4			1.4	18.8	21.6	
15	18.0					≈ 1	22.0	≈ 20	
16 ^{b)}	17.2	4.0	2.6			$\approx <0.5$	18.0	21.2	

^{a)} $J_{4,5}$ 8.3, $J_{5,6}$ 3.6, $J_{5,6'}$ 8.5.

^{b)} $J_{4,5}$ 8.3, $J_{5,6}$ 3.6, $J_{5,6'}$ 8.5.

Für die *cisoid* allylische Kopplung $^4J_{3,P}$ läßt sich bei Betrachtung der *cis*-Verbindungen 5 und 21 eine völlig analoge Abschätzung durchführen. Diese führt zu folgenden Werten: *cisoid*, $\varphi \approx 30^\circ$; $^4J_{H,P} \approx -5.6$ Hz; *cisoid*, $\varphi \approx 180^\circ$; $^4J_{H,P} \approx +1.1$ Hz. Beim *cis*-Propenphosphonsäure-di-*tert*-butylester errechnet sich $^4J_{3,P}$ mit diesen Werten zu 3.3 Hz; gefunden wurde 3.2 Hz. Insgesamt entsprechen die Befunde den Verhältnissen bei der allylischen Protonen-Kopplung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Untersuchungen gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Laufmittel: Äther, Äther/Pentan (1 : 1), Essigester, Essigester/Propanol/Benzol (4 : 1 : 3), Benzol/Aceton (2 : 1, 1 : 1 und 1 : 2), Benzol/Äthanol (9 : 1, 6 : 1 und 3 : 1), Pyridin/Essigester/Wasser/Eisessig (5 : 5 : 3 : 1). Anfärbung: 2proz. *N,N'*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin · 2HCl-Lösung in 20proz. Schwefelsäure, Joddampf. Säulenchromatographie: Kieselgel Hermann (0.15–0.30 mesh). Präp. DC: Kieselgel PF₂₅₄ (Merck) 20 × 20-cm- und 90 × 50-cm-Platten. GC: Perkin-Elmer F 20, 2 m gepackte Glassäule, 2% Nitrilsilicongummi auf Chromosorb G, 80–100 mesh (XE 60). Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 141 (10-cm-Küvette), Mikropolarimeter Roussel-Jouan (0.5-cm- und 1-cm-Küvette). IR: Perkin-Elmer 257 als Film oder KBr-Preßling. UV: Perkin-Elmer 137. Massenspektren: Varian-MAT CH 4 und SM-1B bei 70 eV mit Direktinlaß oder HTE bei 150°C. ¹H-NMR: T 60 und HA 100, Spinentkopplung im „frequency sweep“ oder durch INDOR-Technik. Interner Standard TMS oder DDS. ³¹P-NMR: Bruker HSX 60 mit Fouriertransformation unter Rauschentkopplung des Protonenbandes. Externer Standard P₂O₄.

1,2-Didesoxy-3,4:5,6-di-O-isopropyliden-D-arabino-trans-hex-1-enit-1-phosphonsäure-diäthylester (4a): Unter Stickstoff werden 17.2 g (60 mmol) Methan-bis(phosphonsäure-diäthylester) in 150 ml absol. Dimethoxyäthan mit 2.0 g (66 mmol) Natriumhydrid (80proz. in Öl) metalliert. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet ist (1 h), wird die Lösung langsam zu 13.8 g (60 mmol) 2,3:4,5-Di-O-isopropyliden-D-arabinose (1) in 150 ml absol. Dimethoxyäthan filtriert, wobei mechanisch gerührt wird (kein Magnetrührer). Nach 1 h wird Eiswasser zugefügt und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen (Na₂SO₄) und Einengen wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 19.1 g (87%). IR: 1680 cm⁻¹ (C=C). Schmp. 50°C. $[\alpha]_D^{20} = +2.1^\circ$ (*c* = 1.0 in CHCl₃). Lit.²⁾ 49–50°C, $[\alpha]_D^{20} = +2.0^\circ$ (*c* = 1.0 in CHCl₃).

³¹P-NMR (CHCl₃): δ = –18.0 ppm. – MS (70 eV): *m/e* 349 = M – 15 (10%), 291 (11), 263 (9), 249 (25), 234 (27), 221 (3), 207 (4), 206 (11), 205 (38), 203 (39), 193 (9), 191 (4), 178 (18), 177 (21), 176 (11), 175 (23), 165 (8), 163 (4), 152 (7), 149 (14), 148 (6), 147 (6), 137 (12), 135 (4), 133 (6), 109 (50), 101 (18), 97 (18), 93 (11), 91 (13), 81 (48), 65 (23), 43 (100).

1,2-Didesoxy-3,4-O-isopropyliden-D-glycero-trans-tetr-1-enit-1-phosphonsäure-diäthylester (7a): 1.6 g Natriumhydrid (80proz. in Öl) werden in 100 ml absol. Dimethoxyäthan suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von 14.4 g (50 mmol) Methan-bis(phosphonsäure-diäthylester) in einer geschlossenen Apparatur (Hg-Ventil) langsam zugetropft und bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung (1 h) weitergerührt. Die Lösung wird dann langsam unter Stickstoff zu einer Lösung von 6.5 g (50 mmol) 2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd in 150 ml absol. Äthylenglycol-dimethyläther filtriert und nach beendeter Zugabe noch 1 h bei Raumtemp. mit einem KPG-Rührer gerührt. Es wird in 250 ml Eiswasser aufgenommen, fünfmal mit 100 ml Äther extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird i. Vak. (0.01 Torr) destilliert. Ausb. 11.7 g (89%). Sdp. 94–96°C (0.01 Torr). $[\alpha]_D^{20} = +20.6^\circ$ (*c* = 1.0 in CHCl₃). GC (XE 60, 165°C) nach 5.9 min *cis*-Form 8a (1%), nach 12.0 min *trans*-Form 7a (99%).

³¹P-NMR (CHCl₃): –17.3 ppm. – MS (70 eV): *m/e* 264 (1.2%), 249 (100), 234 (25), 221 (12), 207 (60), 205 (3), 193 (25), 191 (4), 189 (1), 178 (2), 177 (4), 176 (7), 175 (3), 165 (18), 163 (4), 161 (5), 153 (4), 152 (9), 151 (30), 149 (1), 148 (5), 147 (1), 137 (23), 135 (7), 133 (23), 123 (5), 120 (15), 109 (11), 81 (7).

C₁₁H₂₁O₅ (264.3) Ber. C 50.00 H 8.01 P 11.72 Gef. C 49.96 H 8.04 P 12.08

Trimethylsilylmethanphosphonsäure-dimethylester: 10.05 g (93 mmol) Chlortrimethylsilan werden in 50 ml absol. THF gelöst und unter Stickstoff auf –76°C gekühlt. In einem auf –76°C gekühlten Tropftrichter mit Kühlmantel werden 15.0 g (121 mmol) Methanphosphonsäure-dimethylester in

140 ml THF mit 65 ml einer n-Butyllithium-Lösung in Hexan (1.85 mmol/ml) metalliert und nach 5 min zu der Lösung des Trimethylchlorosilans langsam unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt, mit der gleichen Menge hydrogencarbonathaltigem Eiswasser hydrolysiert und dreimal mit 100 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und bei 20–24 Torr destilliert. Die Fraktion 105–114°C wird gesammelt und nochmals destilliert. Sdp. 111–114°C bei 21.5 Torr. Ausb. 6.15 g (31%). $n_D^{27} = 1.435$.

$C_6H_{17}O_3PSi$ (196.3) Ber. C 36.72 H 8.73 P 15.78 Gef. C 36.70 H 8.73 P 15.60

1,2-Didesoxy-3,4:5,6-di-O-isopropyliden-D-arabino-cis/trans-hex-1-enit-1-phosphonsäure-dimethylester (5b + 4b): 2.8 g (14.3 mmol) Trimethylsilylmethanphosphonsäure-dimethylester werden in 10 ml absol. THF unter Stickstoff in einem kühlbaren Tropftrichter bei $-76^\circ C$ mit 7.8 ml einer n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan (1.85 mmol/ml = 14.4 mmol) metalliert und nach 20 min langsam zu einer Lösung von 3.2 g (13.8 mmol) **1** in 50 ml absol. THF bei $-5^\circ C$ unter Rühren getropft. Anschließend wird noch 3 h bei $-5^\circ C$ gerührt, dann mit 25 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 5.8 g eines schwach gelblichen Öls. Die gaschromatographische Analyse ergab ein Verhältnis von 70% *cis*-Form **5b** und 30% *trans*-Form **4b**. Die beiden Isomeren wurden mittels präp. DC getrennt und beide als Sirup erhalten. Sie enthielten nach der gaschromatographischen Analyse nur Spuren des anderen Isomeren, jedoch jeweils etwa 10% nicht abtrennbares Trimethylsilanol. Die Werte der Elementaranalysen zeigten daher Abweichungen. Die *trans*-Form **4b** entsprach im 1H -NMR-Spektrum bis auf die Phosphonatestergruppen dem Spektrum von **4a**. Die *cis*-Form **5b** ergibt ein 1H -NMR-Spektrum, das die Struktur absichert (s. Tab.). Führt man die Reaktion in der Weise durch, daß eine Lösung von **1** in eine auf $-70^\circ C$ gekühlte Lösung von Lithio-trimethylsilylmethanphosphonsäure-dimethylester (**3**) getropft wird und läßt langsam erwärmen, so erhält man außer **4b** und **5b** drei weitere Substanzen, die Umlagerungsprodukte darstellen.

1,2-Didesoxy-3,4-O-isopropyliden-D-glycero-cis/trans-tetr-1-enit-1-phosphonsäure-dimethylester (8b + 7b): 2.7 g (13.8 mmol) Trimethylsilylmethanphosphonsäure-dimethylester werden in 10 ml absol. THF gelöst und unter N_2 auf $-76^\circ C$ gekühlt. Es werden 7.5 ml n-Butyllithium in Hexan (1.85 mmol/ml = 13.8 mmol) zugegeben. Nach 20 min bei $-76^\circ C$ wird die Lösung unter Rühren zu einer Lösung von 18 g (13.8 mmol) 2,3-O-Isopropyliden-D-glyceraldehyd (**6**) in 10 ml absol. THF von $-5^\circ C$ getropft. Anschließend wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung wie bei **5b + 4b** ergibt 3.7 g schwach gelbliches Öl. Die gaschromatographische Analyse zeigt ein Verhältnis von *cis*-Form **8b** zu *trans*-Form **7b** wie 1 : 1 an. Durch präp. DC lassen sich die Isomeren trennen. Sie enthalten jedoch ebenfalls beide etwa 10% Trimethylsilanol. Das 1H -NMR-Spektrum von **7b** entspricht dem von **7a**. Die *cis*-Form **8b** wurde NMR-spektroskopisch identifiziert (s. Tab.).

1,2-Didesoxy-D-arabino-trans-hex-1-enit-1-phosphonsäure-diäthylester (12): 1.0 g (2.7 mmol) **4a** werden in 5 ml Wasser und einem Tropfen konz. Salzsäure über Nacht gerührt. Anschließend wird mit basischem Ionenaustauscher neutralisiert, eingeengt und nach spontan erfolgter Kristallisation über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 750 mg (98%). Schmp. 98–101°C. $[\alpha]_D^{20} = +22.5^\circ$ ($c = 1.0$ in $CHCl_3$).

$C_{10}H_{21}O_7P$ (284.2) Ber. C 42.27 H 7.45 P 10.90 Gef. C 41.90 H 7.24 P 10.49

Wird **4a** mit 50proz. Essigsäure 12 h bei Raumtemp. hydrolysiert, so entsteht – chromatographisch nachweisbar – stark bevorzugt das partiell hydrolysierte Produkt **11**. Mit HCl geht **11** in **12** über.

3,4,5,6-Tetra-O-acetyl-1,2-didesoxy-D-arabino-trans-hex-1-enit-1-phosphonsäure-diäthylester (13): 300 mg (1.1 mmol) **12** werden über Nacht mit jeweils 1 ml Pyridin und Acetanhydrid acetyliert.

Anschließend wird i. Vak. eingeengt und mehrmals mit Toluol nachdestilliert. Das Produkt kristallisiert spontan und wird aus Äther umkristallisiert. Ausb. 450 mg (90%). Schmp. 102°C. $[\alpha]_D^{20} = +29.4^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{P}$ (452.4) Ber. C 47.79 H 6.46 P 6.85 Gef. C 47.90 H 6.43 P 7.18

1,2-Didesoxy-D-arabino-trans-hex-1-enit-1-phosphonsäure (15): 1.0 g (2.7 mmol) **4a** wird in einem verschraubten Pyrolysegläschen mit 5 ml Chlortrimethylsilan **4d** lang auf 75°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird am Rotationsverdampfer eingeengt und zur Spaltung des Silylesters in 50 ml Wasser aufgenommen und unter Rühren 4 h auf 50°C erwärmt. Darauf wird die wäbr. Phase dreimal mit 10 ml Chloroform extrahiert, anschließend 1 h mit Aktivkohle gerührt. Nach dem Filtrieren wird die wäbr. Phase zur Trockne eingeengt und über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. Die Verbindung kristallisiert beim Trocknen spontan. Ausb. 560 mg (91%). Schmp. 124–128°C (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +27.3^\circ$ ($c = 1.0$ in MeOH).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_7\text{P}$ (228.1) Ber. C 31.59 H 5.74 P 13.58 Gef. C 31.71 H 5.88 P 12.89

3,4,5,6-Tetra-O-acetyl-1,2-didesoxy-D-arabino-trans-hex-1-enit-1-phosphonsäure, Mononatriumsalz (16): 1.14 g (5 mmol) **15** werden mit 4 ml Pyridin und 3 ml Acetanhydrid, anfangs unter Eiskühlung, über Nacht acetyliert. Dann werden 410 mg (5.0 mmol) wasserfreies Natriumacetat zugegeben, worauf das Natriumsalz allmählich als schwer filtrierbarer Niederschlag ausfällt. Deshalb wird i. Vak. eingeengt, in Methanol gelöst und filtriert. Die methanolische Lösung wird eingeengt und i. Hochvak. getrocknet. Das Salz kristallisiert beim Einengen spontan. Ausb. 1.9 g (91%). Schmp. > 350°C, ab 150°C Zers., $[\alpha]_D^{20} = +21.6^\circ$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NaO}_{11}\text{P}$ (418.3) Ber. C 40.20 H 4.82 P 7.41 Gef. C 40.37 H 4.85 P 7.23

1,2,3-Tridesoxy-4,5,6,7-di-O-isopropyliden-D-arabino-hepta-1,2-dienit-1-phosphonsäure-di-tert-butylester (19): Alle Operationen werden unter trockenem Stickstoff ausgeführt. 2.9 g (21 mmol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid werden in 50 ml absol. Benzol gelöst und auf 5°C gekühlt. Unter Rühren werden bei 5–10°C 6.4 g (70 mmol) Triäthylamin zugegeben. Nach weiteren 20 min wird eine Lösung von 3.1 g (42 mmol) *tert*-Butylalkohol in 5 ml absol. Benzol tropfenweise zugegeben, wobei auf gute Durchmischung geachtet werden muß. Die Temperatur wird dabei durch Kühlung mit Eis/Kochsalz zwischen 5 und 10°C gehalten. Es wird weitere 90 min bei 5–10°C gerührt, danach werden unter intensivem Rühren 5.1 g (20 mmol) *4,5,6,7-Di-O-isopropyliden-1-heptin-D-gluco/manno-3,4,5,6,7-pentol* (17)¹⁵ zutropft. Es wird weitere 2 h bei 5–10°C, darauf über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es werden 15 ml Wasser hinzugegeben, die wäbr. Phase abgetrennt und mit 5 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der erhaltene Sirup kristallisierte teilweise bei –20°C. Es wurden einige Kristalle abgenommen, der Rest in Pentan gelöst. Nach dem Animpfen wurden bei 0°C Kristalle erhalten. Umkristallisation aus Pentan. Ausb. 5.4 g (62%). Schmp. 81–84°C. $[\alpha]_D^{20} = -71.1^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

IR (KBr): 1970 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ³¹P-NMR (CHCl_3): $\delta -3.6$ ppm. – MS (70 eV): m/e 432 (1%), 417 = M – 15 (6), 361 (5), 320 (6), 305 (22), 205 (19), 204 (18), 190 (19), 187 (15), 162 (52), 161 (30), 149 (22), 143 (25), 120 (15), 108 (20), 101 (61), 59 (45), 57 (90), 56 (34), 43 (100), 41 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{P}$ (432.5) Ber. C 58.31 H 8.61 P 7.16 Gef. C 58.64 H 8.81 P 7.01

1,2,3-Tridesoxy-4,5-O-isopropyliden-D-glycero-penta-1,2-dienit-1-phosphonsäure-di-tert-butylester (23 + 24): Wie bei **19** wird eine Lösung von *Di-tert*-butylchlorophosphit in 200 ml absol. Benzol hergestellt aus 13.7 g Phosphortrichlorid (0.1 mol), 30.9 g Triäthylamin (0.35 mol) und 14.8 g *tert*-Butylalkohol (0.2 mol). Zu dieser Lösung wird bei 5–10°C unter kräftigem Rühren eine Lösung von 15.0 g (96 mmol) *4,5-O-Isopropyliden-1-pentin-D-erythro/threo-3,4,5-triol*¹⁵ in 50 ml absol. Benzol zwischen 5 und 10°C zutropft und weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Vervoll-

ständigung der Umlagerung des gebildeten **20** wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es werden 40 ml Wasser zugegeben, wodurch das Triäthylammoniumhydrochlorid in Lösung geht. Die Phasen werden getrennt, die wäbr. Phase mit 20 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt (Rohausb. 34 g). Zur Entfernung von wenig Tri-*tert*-butylphosphit wird die Substanz durch Säulenchromatographie (250 g Kieselgel) gereinigt. Dabei wird zuerst mit Äther, anschließend mit Essigester eluiert. Beiden Lösungsmitteln wird eine geringe Menge Triäthylamin (1 %) zugesetzt. Die **23** enthaltenden Fraktionen werden gesammelt, eingengt und bei -20°C aufbewahrt. Ausb. 25 g Sirup (77%). $[\alpha]_D^{20} = +18.2^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

IR (Film): 1990 cm^{-1} (C=C=C). — ^{31}P -NMR (CHCl_3): $\delta -5.0$ ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3): 1-H und 3-H δ 5.28–5.62, 4-H 4.6–4.7, 5-H erscheint doppelt bei 4.17 (58 %) und 4.21 (42 %) ppm mit jeweils gleicher Kopplung $J_{4,5}$ 6.1, $J_{5,5}$ 8.4 Hz. Ebenso erscheint 5'-H doppelt bei 3.80 (42 %) und 3.81 (58 %) ppm mit jeweils gleichen Kopplungen $J_{4,5}$ 6.8 Hz. Aus den Signalen 5-H und 5'-H sind die beiden vorhandenen Isomeren **23** und **24** somit gut zu unterscheiden. — MS (70 eV): m/e 317 = M – 15 (1.8 %), 276 (21), 261 (8), 232 (1.8), 220 (31), 205 (50), 203 (21), 176 (12), 163 (27), 149 (72), 145 (12), 137 (12), 120 (64), 108 (11), 101 (23), 81 (14), 72 (14), 57 (100), 56 (30), 43 (43), 41 (71).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{P}$ (332.4) Ber. C 57.82 H 8.79 P 9.32 Gef. C 57.85 H 8.79 P 9.17

1,2,3-Tridesoxy-4,5:6,7-di-*O*-isopropyliden-*D*-arabino-*cis*-hept-1-enit-1-phosphonsäure-di-*tert*-butylester (**21**): 3.0 g (7 mmol) **19** werden in 30 ml absol. Benzol gelöst und mit 100 mg 10 % Pd/BaSO₄ unter Schütteln hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird eine Probe entnommen und nach Filtration IR-spektroskopisch untersucht. Das Verschwinden der Absorption bei 1970 cm^{-1} (C=C=C) zeigt die vollständige Umsetzung an. Meist ist eine zu 10 % überschüssige Wasserstoffaufnahme erforderlich. Es wird filtriert, eingengt und in wenig Chloroform aufgenommen. Das *cis*-Olefin wird durch präp. DC (50 × 90-cm-Platte, 2 mm Schichtdicke Kieselgel, Laufmittel Äther) als Sirup rein gewonnen. Ausb. 1.6 g (53%). $[\alpha]_D^{20} = +15.7^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

IR: 1630 cm^{-1} (C=C). — ^1H -NMR (C_6D_6): 1-H δ 5.7, 2-H 6.37, 3-H 3.1 ppm. $J_{1,2}$ 13.2, $J_{2,3}$ 6.5, $J_{1,3}$ 1.6, $J_{1,p}$ 17.3, $J_{2,p}$ 52.0 Hz. — ^{31}P -NMR (CHCl_3): $\delta -6.2$ ppm. — MS (70 eV): m/e 419 = M – 15 (1 %), 307 (12), 217 (12), 205 (27), 189 (24), 178 (17), 163 (24), 154 (15), 143 (30), 133 (17), 132 (25), 129 (25), 122 (90), 101 (20), 85 (14), 59 (43), 57 (82), 56 (55), 25 (29), 43 (82), 41 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{P}$ (434.5) Ber. C 58.05 H 9.05 P 7.13 Gef. C 58.44 H 9.00 P 6.97

1,2,3-Tridesoxy-4,5-*O*-isopropyliden-*D*-glycero-*cis*-pent-1-enit-1-phosphonsäure-di-*tert*-butylester (**25**): 5.5 g (16.5 mmol) des Allens **23** + **24** werden in 50 ml absol. Benzol mit 150 mg Pd/BaSO₄ unter Schütteln hydriert. Nach dem Verschwinden des Ausgangsproduktes (IR) wird filtriert und eingengt. Nach präp. DC (50 × 90-cm-Platten, Kieselgel, Laufmittel Äther, in 2 Portionen) wird das *cis*-Olefin als Sirup erhalten. Ausb. 2.7 g (49%). $[\alpha]_D^{20} = -3.8^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

IR (Film): 1655 cm^{-1} (C=C). — ^1H -NMR (C_6D_6): 1-H δ 5.62, 2-H 6.18, 3-H und 3'-H 2.96, 4-H 4.04, 5-H 3.76, 5'-H 3.48 ppm. $J_{1,2}$ 13.0, $J_{2,3}$ 7.4, $J_{3,4}$ 5.5, $J_{4,5}$ 6.0, $J_{4,5'}$ 7.2, $J_{3,5}$ 8.0, $J_{1,3}$ 1.0, $J_{1,3'}$ 1.5, $J_{1,p}$ 17.3, $J_{2,p}$ 52.5, $J_{3,p}$ 2.5, $J_{3',p}$ 3.5 Hz. — ^{31}P -NMR (CHCl_3): $\delta -8.4$ ppm. — MS (70 eV): m/e 319 = M – 15 (1.2 %), 263 (1.5), 234 (6), 207 (33), 205 (7), 178 (24), 165 (21), 164 (18), 147 (39), 122 (100), 101 (8), 57 (13), 43 (11), 41 (21).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{P}$ (334.4) Ber. C 57.47 H 9.34 P 9.26 Gef. C 57.49 H 9.36 P 9.07

1,2,3-Tridesoxy-*D*-arabino-*cis*-hept-1-enit-1-phosphonsäure (**22**): 1.0 g (2.3 mmol) **21** werden in 25 ml Benzol/Trifluoressigsäure (5 : 1) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird i. Vak. eingengt, in 30 ml Wasser aufgenommen und 1 h mit Aktivkohle gerührt. Nach der Filtration wird eingengt und bei 10^{-2} Torr getrocknet. Ausb. 400 mg Sirup (72%). $[\alpha]_D^{20} = +12.6^\circ$ ($c = 1.0$ in Methanol).

^1H -NMR (D_2O): 1-H δ 5.70, 2-H 6.42, 3-H 2.7, 4-H bis 7-H 3.7 ppm. $J_{2,p}$ 50 Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_7\text{P}$ (242.2) Ber. C 34.72 H 6.24 P 12.79 Gef. C 35.10 H 6.38 P 12.21

1,2,3-Tridesoxy-D-glycero-cis-pent-1-enit-1-phosphonsäure: 1.0 g (2.9 mmol) **25** werden in 25 ml Benzol/Trifluoressigsäure (3:1) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird i. Vak. eingengt, in 30 ml Wasser aufgenommen, 1 h mit Aktivkohle gerührt, filtriert und eingengt und bei 10^{-2} Torr getrocknet. Ausb. 360 mg farbloser Sirup (68%). $[\alpha]_D^{20} = -16.9^\circ$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 1-H δ 5.90, 2-H 6.60, 3-H 2.36, 4-H und 5-H 3.3–4.2 ppm. $J_{1,2}$ 13.2, $J_{2,3}$ 7.6, $J_{1,3} < 0.5$, $J_{1,P}$ 21.6, $J_{2,P}$ 52.8 Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_3OH): δ -17 ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{P}$ (182.1) Ber. C 32.98 H 6.09 P 17.01 Gef. C 33.33 H 6.38 P 16.66

[462/74]