

Arndt-Eistert-Reaktionen in der Kohlenhydratchemie. – Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 4¹⁾

Ein neuer Weg zu 2,3-Didesoxyaldopyranosiden

Leo Baumeister, Ingolf Dyong* und Heinrich Luftmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 4. August 1975

D-*arabino*-Hept-2-enonsäure (**3**) wird mit Acetanhydrid/Pyridin zum 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*arabino*-heptono-1,4-lacton (**6**) umgesetzt und mit Diisoamylboran zum Gemisch der anomeren 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*arabino*-heptofuranosen (**8**) reduziert. Durch Glycosidierung von **8** mit Benzylalkohol/Bortrifluorid werden Benzyl-4,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α - (**9a**) und - β -D-*arabino*-heptopyranosid (**9b**) erhalten, deren Verseifung die freien Benzylheptopyranoside **10a, b** liefert. Durch Glycolspaltung an **10a** und **10b** und *Grignard*-Reaktion zu den Benzyl-2,3,7-tridesoxy- α -D-*arabino*-/ β -L-*xylo*- (**12A, B**) und - β -D-*arabino*-/ α -L-*xylo*-heptosiden (**13A, B**) sowie durch MS- und GC/MS-Untersuchungen wird bewiesen, daß die Glycosidierung von **8** mit einer Ringexpansion verbunden ist. – Die präparative Bedeutung dieser Reaktion für Antibiotika-Synthesen wird diskutiert.

Arndt-Eistert Reactions in Carbohydrate Chemistry. – Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 4¹⁾

A Novel Route to 2,3-Dideoxyaldopyranosides

Acetylation of D-*arabino*-hept-2-enonic acid (**3**) with acetic anhydride and pyridine yields 5,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-D-*arabino*-heptono-1,4-lactone (**6**) which is reduced with diisoamylborane to the mixture of anomeric 5,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-D-*arabino*-heptofuranoses (**8**). Glycosidation of **8** with benzyl alcohol and boron trifluoride gives benzyl 4,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α - (**9a**) and - β -D-*arabino*-heptopyranoside (**9b**). **9a, b** are saponified to the free benzyl heptopyranosides **10a, b**. By glycol cleavage of **10a** and **10b** and subsequent *Grignard* reaction to the benzyl 2,3,7-trideoxy- α -D-*arabino*-/ β -L-*xylo*- (**12A, B**) and - β -D-*arabino*-/ α -L-*xylo*-heptosides (**13A, B**) as well as by m.s. and g.l.c./m.s. investigations it is proved that the glycosidation of **8** is accompanied with ring expansion. The preparative value of this reaction for the synthesis of antibiotics is discussed.

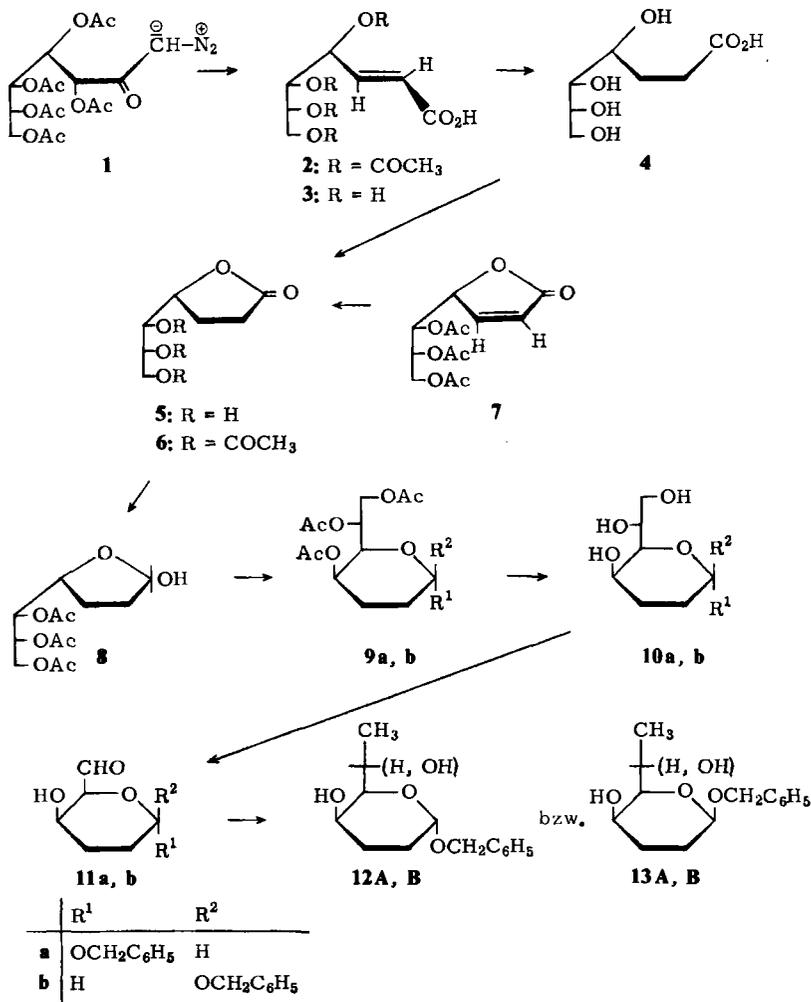
Die Synthese von 2,3,6-Tridesoxyhexosen durch acyloxy-eliminierende Umlagerung der Diazoketone aus Aldonoylchloriden²⁾ verläuft über fünfgliedrige Lactone. Deren Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid führt zum Gemisch furanoider und pyranoider Aldosen^{1,3)}. Andererseits bestehen kaum Zweifel daran, daß diese Zucker als *O*- oder *N*-gebundene Glycone in Antibiotika aus *Streptomyces*-Arten ausschließlich

¹⁾ 3. Mitteil.: I. Dyong und N. Jersch, Chem. Ber. **109**, 896 (1976).

²⁾ I. Dyong und W. von der Heydt, Liebigs Ann. Chem. **735**, 138 (1970).

³⁾ R. Knollmann und I. Dyong, Chem. Ber. **108**, 2021 (1975).

pyranoiden Struktur besitzen⁴⁾. Sofern diese Metabolite – wie ihr prominentester Vertreter, das Antitumor-Antibiotikum Daunomycin – zur Klasse der Anthracycline gehören, handelt es sich um Verbindungen, in denen eine benzyliche Hydroxygruppe glycosidiert ist.



Unsere Untersuchungen über Synthesewege für Antibiotikamodelle des genannten Typs konzentrieren sich daher auf zwei Fragen: durch welche Methoden lassen sich γ -Lactone am besten in Pyranosen überführen, und wie können die empfindlichen Tri-desoxyaldosen unter möglichst milden Bedingungen zu Benzylglycosiden umgesetzt werden. – Die Lösung wurde auf z. T. unerwartetem Wege gefunden.

⁴⁾ D. J. Duchamp, A. R. Bransman, A. C. Button und K. L. Rinehart jr., J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4077 (1973), haben kürzlich bewiesen, daß Rhodinose (2,3,6-Tridesoxy-L-threo-hexose) im Streptolydigin als β -Pyranose vorliegt.

5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptofuranosen (8)

Als Substrat wurde das leichtest zugängliche „Aldonoyldiazoketon“, die 3,4,5,6,7-Penta-*O*-acetyl-1-desoxy-1-diazo-D-*gluco*-hept-2-ulose (1) gewählt, deren Umlagerung zur *trans*-4,5,6,7-Tetra-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*arabino*-hept-2-enonsäure (2) führt²⁾. 2 wurde entgegen früher erst zur 2,3-Didesoxy-D-*arabino*-hept-2-enonsäure (3) verseift und dann an Pd/C zur 2,3-Didesoxyheptonsäure 4 hydriert. 4 wurde entweder durch längeres Erhitzen in Dimethoxyäthan zum Lacton 5 oder schneller mit Acetanhydrid in Pyridin unter gleichzeitiger Acetylierung zum 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-Derivat 6 umgesetzt. Bei 6 handelt es sich mit Sicherheit um ein γ -Lacton. Die CO-Schwingung im IR von 5 besitzt zwar mit 1752 cm^{-1} eine für γ -Lactone ungewöhnlich kleine Wellenzahl, die aber nach Acetylierung zu 6 einen Wert von 1790 cm^{-1} annimmt⁵⁾. 6 ist identisch mit dem Hydrierungsprodukt des Lactons 7, das Charon⁶⁾ durch Behandeln der Säure 2 mit Acetanhydrid/Zinkchlorid erhielt. Für 7 wurde u. a. auf der Basis der IR-Daten von Rao⁷⁾ die γ -Lactonstruktur bewiesen. Die massenspektrometrischen Fragmentierungen von 5 und 6 zu Peaks hoher Intensitäten mit $m/e = 85$, dem Ion des Lactonringes nach Abspaltung der Seitenketten sind ebenfalls typisch für γ -Lactone.

Um Furanose \rightleftharpoons Pyranose-Gleichgewichte zu vermeiden, wurde die Reduktion unsubstituierter Lactone mit Diisobutylaluminiumhydrid^{1,3)} durch die des acetylierten Lactons 6 mit Diisoamylboran ersetzt. Das Verfahren wurde von Kohn, Samaritano und Lerner⁸⁾ auf Kohlenhydrate übertragen und zur Darstellung acylierter Aldofuranosen eingesetzt. Auch 6 reagiert mit dem Boran in Tetrahydrofuran und liefert nach chromatographischer Reinigung bis zu 90% eines Kristallisats 8, das Mutarotation zu weniger positivem Drehwert zeigt ($[\alpha]_D^{25} = +51^\circ \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} +28^\circ$). Wie später gezeigt wird, führt die Glycosidierung der Reduktionsprodukte von 6 ausschließlich zu den anomeren Pyranosiden 9a, b. Die Heptosen 8 fragmentieren zwar zu Ionen mit $m/e = 145$ und 159, die der Seitenkette bzw. dem E_1 -Ion nach Abspaltung der Kette aus pyranoider 4,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxyheptose entsprechen, aber die Intensität dieser Ionen ist mit 3 bzw. 6% (bez. auf $m/e = 43$, 100%) sehr gering. Das Fragment des furanoiden Ringes mit $m/e = 87$ tritt dagegen mit 25% auf. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß die noch zu diskutierende Ringerweiterung schon bei der Reduktion von 6 erfolgt.

Benzyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptopyranoside (10a, b)

Die Glycosidierung von 2,3,6-Tridesoxyhexosen mit Alkoholen, die eine benzyliche Hydroxylgruppe besitzen, wurde u. W. noch nicht untersucht, obwohl die biologisch interessanten Anthracyclinone⁹⁾ zu diesem Aglycontyp gehören¹⁰⁾, und auch die Kenntnisse über die Stabilität einfacher Glycoside von 2,3-Didesoxyaldosen sind nur sehr gering.

²⁾ Nach S. A. Barker, E. J. Bourne, R. M. Pinkard und D. H. Whiffen, Chem. Ind. (London) 1958, 658, sind für Onsäure- γ -lactone Wellenzahlen von $1765\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$ charakteristisch, während die δ -Isomeren bei $1726\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ absorbieren.

⁶⁾ D. Charon, Carbohydr. Res. 11, 447 (1969).

⁷⁾ C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 147 und 232, Academic Press, New York 1964.

⁸⁾ P. Kohn, R. H. Samaritano und L. M. Lerner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5475 (1965).

⁹⁾ H. Brockmann, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 21, 121 (1963).

¹⁰⁾ J. P. Marsh jr., R. H. Iwamoto und L. Goodman, Chem. Commun. 1968, 589, setzten ein Daunomycinon-Modell mit Acetobromglucose zum entsprechenden Glucosid um.

Nach *Overend, Stacey* und Mitarbb.^{11, 12)} sind 2-Desoxyaldoside instabiler als die 2-Hydroxy-Analoga, durch Fehlen weiterer Hydroxygruppen im Kohlenhydrat wird die Stabilität eines Glycosids zusätzlich verringert. — Durch Methanolyse von Amicetin mit trockenem Chlorwasserstoff wurde ein (wahrscheinlich pyranoides) Anomerengemisch von Methylglycosiden der Amicetose (2,3,6-Tridesoxy-D-erythro-hexose) erhalten, das aber durch 3 N HCl sofort wieder gespalten wurde¹³⁾, und eigene orientierende Versuche haben gezeigt, daß Glycosidierungen von 2,3-Didesoxyaldosen durch herkömmliche Verfahren kritisch sein würden.

Vor einigen Jahren haben *Kuhn* und *von Wartburg*¹⁴⁾ eine neue Glycosidierungsmethode beschrieben, bei der 2,3,4,6-Tetra-O-acetylhexopyranosen in Äthylenchlorid bei -20°C in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat mit solchen Alkoholen umgesetzt wurden, die leicht ein stabilisiertes Carbonium-Ion bilden. Dieser Arbeit ist zu entnehmen, daß Benzylalkohol selbst nicht als Aglycon-Komponente verwendbar sein sollte. Die 2,3-Didesoxyfuranosen **8** reagierten jedoch unter genau den angegebenen Bedingungen in sehr hoher Ausbeute zum Gemisch der Benzyl-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy- α - und - β -D-*arabino*-heptopyranoside (**9a, b**), die sich durch präparative Chromatographie trennen ließen und von denen das β -Isomere **9b** kristallisiert erhalten wurde. *Zemplén*-Verseifung von **9a** und **9b** lieferte die Benzylglycoside **10a** und **10b**, von denen das α -Isomere **10a** kristallisierte.

Strukturaufklärung der Benzylheptoside **10a, b**

Bei der *Malaprade*-Oxidation reagiert das α -Anomere **10a** innerhalb 10 min mit 1 Äquivalent Perjodat, und der Verbrauch steigt über mehrere Tage nur unwesentlich. Durch zahlreiche Glycolspaltungen an furanoiden Kohlenhydraten ist belegt, daß ein unvollständiger Abbau der Seitenkette als Folge sterischer Hinderung auszuschließen ist. Dieses unvermutete Ergebnis ist nur verständlich, wenn entweder bei der Reduktion des Lactons **6** oder wahrscheinlicher bei der Glycosidierung des resultierenden Lactols Erweiterung zum Sechsring eingetreten ist. Die Bildung der *pyranoiden* Heptoside **9a, b** muß mit einer Acylwanderung von C-5 nach C-4 verbunden sein, da sich im NMR-Spektrum von **9a, b** drei Acetylgruppen nachweisen lassen. Durch *Grignard*-Reaktion des Dialdoseglycosids **11a** mit Methylmagnesiumjodid wurde ein Gemisch epimerer Benzyl-2,3,7-tridesoxy- α/β -heptoside **12A, B** erhalten, das gegen Perjodat resistent ist. Bei Abbau der Seitenkette eines *furanoiden* 2,3-Didesoxyheptosids hätte die *Grignard*-Reaktion zu einem Gemisch der *furanoiden* Benzylglycoside von D-Rhodosinose und L-Amicetose führen müssen. Die Retentionszeiten im Gaschromatogramm der Heptoside **12A, B** unterscheiden sich jedoch von denen der 2,3,6-Tridesoxyhexoside^{1, 3)}, und auch die massenspektrometrischen Fragmentierungen sind verschieden.

Mit dem Benzyl-2,3-didesoxy- β -D-*arabino*-heptopyranosid (**10b**) läßt sich die gleiche Reaktionsfolge durchführen. Durch Perjodatoxidation entsteht das Benzyl- β -glycosid der 2,3-Didesoxy-D-*threo*-hexodialdose (**11b**), das mit Methylmagnesiumjodid zum Gemisch der Benzyl-2,3,7-tridesoxy- β -D-*arabino*- und - α -L-*xylo*-heptoside (**13A, B**) reagiert.

¹¹⁾ R. E. Deriaz, W. G. Overend, M. Stacey und L. F. Wiggins, J. Chem. Soc. 1949, 2836.

¹²⁾ K. Butler, S. Laland, W. G. Overend und M. Stacey, J. Chem. Soc. 1950, 1433.

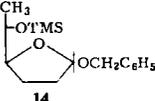
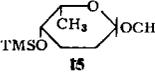
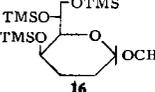
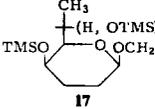
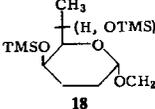
¹³⁾ C. L. Stevens, K. Nagarajan und T. H. Haskell, J. Org. Chem. 27, 2991 (1962).

¹⁴⁾ M. Kuhn und A. von Wartburg, Helv. Chim. Acta 51, 1631 (1968); 52, 948 (1969).

GC/MS-Untersuchungen

Das Anomerengemisch pyranoider und furanoider L-Rhodinosen aus „L-Xylonoyldiazoketon“³⁾ wurde in die Benzylglycoside übergeführt¹⁵⁾ und lieferte nach der Silylierung bei GC/MS-Messungen vier Komponenten **14** und **15** mit je zwei übereinstimmenden Fragmentierungen. Schlüsselfragmente der beiden zuerst austretenden Komponenten **14** sind die Ionen mit $m/e = 177$ und 117 , die dem furanoiden Ring (einschließlich des Aglycons) und der silylierten Seitenkette entsprechen. Statt des E_1 -Ions aus furanoidem **14** tritt in den Spektren aller TMS-Benzylglycoside **15–18** das H_1 -Fragment ($m/e = 116$, $H_2C=CH-OTMS^+$) mit C-3 und C-4 des pyranoiden Ringes auf.

Tab. Rel. Intensitäten der Schlüsselionen bei der GC/MS-Fragmentierung der TMS-Derivate von Benzyl-2,3-dideoxyaldosiden (bez. auf $m/e = 91$, 100%)

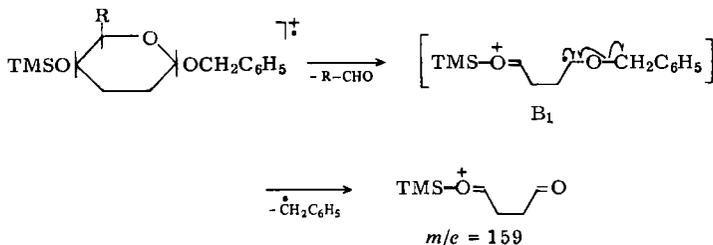
Zuordnung m/e	E_1 177	$(B_1 - CH_2C_6H_5)$ 159	$(H_3C - C(H, OTMS))$ 117	H_1 116	
 14	I	13	(7)	26	(2)
	II	13	(8)	34	(4)
 15	III	—	64	(12)	33
	IV	—	48	(11)	32
 16	α	(2)	41	(12)	20
	β	(1)	42	(11)	28
 17	I	—	57	51	31
	II	—	58	50	39
 18	I	—	54	40	24
	II	—	71	51	32

Das Fragment mit $m/e = 159$ ist ebenfalls charakteristisch für die Pyranoside **15–18**, aber nicht auf einen Primärzerfall zurückzuführen. In einer detaillierten Untersuchung über die Fragmentierung von 4-(Benzyl-oxycyclohexyl)-trimethylsilyl-äther haben Woodgate, Gray und Djerassi¹⁶⁾ nachgewiesen, daß die α -Spaltung am Benzylsauerstoff mit Ladungserhalt sowohl im alicyclischen als auch im aromatischen Teil möglich ist. $m/e = 159$ erklärt sich leicht durch den bekannten B-Zerfall¹⁷⁾ und Abspaltung von Benzyl:

¹⁵⁾ Bearbeitet von R. Knollmann.

¹⁶⁾ P. D. Woodgate, R. T. Gray und C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* **4**, 257 (1970).

¹⁷⁾ N. K. Kochetkov und O. S. Chizhov, *Tetrahedron* **21**, 2029 (1965).



Diskussion der Ergebnisse

Durch Perjodatspaltung und Grignard-Reaktion an den Benzylglycosiden **10a, b** sowie durch GC/MS-Untersuchungen ist sichergestellt, daß die Reaktionsfolge Lacton **6** → Glycoside **10a, b** mit einer Ringisomerisierung verbunden ist. Stärkstes Fragment im MS der acetylierten Heptosen **8** (bez. auf $m/e = 43$, 100%) ist das Ion mit $m/e = 115$ (36%). *Biemann, DeJongh* und *Schnoes*¹⁸⁾ fanden bei der Fragmentierung von Poly-*O*-acetyl-Zuckern immer dann ein starkes Ion mit $m/e = 115$, wenn ein Strukturelement mit Acetoxygruppen an drei benachbarten C-Atomen im Molekül vorlag, aus dem ein 1,3-Diacetoxyallyl-Ion gebildet wird. $m/e = 115$ resultiert aus $\text{AcO}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{OAc}$ durch Abspaltung von Keten. Eine vergleichbare Eliminierung ist bei den Heptosen **8** nur möglich, wenn sie furanoide Struktur besitzen und $m/e = 115$ aus dem Ion der Seitenkette unter Abspaltung von Essigsäure und Keten entsteht (217-60-42). Im MS des Benzyl-4,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-*arabino*-heptosids (**9a**) tritt $m/e = 115$ nur mit 6% auf. Damit läßt sich die Isomerisierung vom Fünf- zum Sechsring noch weiter eingrenzen: sie muß – wahrscheinlich unter dem Einfluß von Bortrifluorid – bei der Glycosidierung der Furanosen **8** erfolgen. Über den Mechanismus der Umlagerung Furanosen **8** → Pyranoside **9a, b** sind noch keine bewiesenen Aussagen möglich. Es ist aber plausibel, daß nach Angriff der Lewisäure an 4-O von **8** Ringöffnung und Acylwanderung über ein Orthoester-Anion von C-5 nach C-4 erfolgt. Reaktion von 5-O mit C-1 würde zum Sechsring führen. Ob die Ringdilatation vor oder nach der Glycosidierung erfolgt, kann noch nicht gesagt werden.

Die präparative Bedeutung dieser Reaktion ist aber erheblich: durch Diisoamylboran-Reduktion acetylierter Tridesoxyhexonolactone und Übertragung der Glycosidierung mit Bortrifluorid auf kompliziertere Benzylalkohole wären direkte Synthesen von Antibiotika des Benzylpyranosid-Typs möglich. Aufwendige Reaktionen zur Überführung der leicht zugänglichen γ -Lactone^{1, 3)} in die nativen Pyranosen sind dann hinfällig.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* danken wir für Mittel, die bei dieser Arbeit verwendet wurden.

¹⁸⁾ K. *Biemann*, D. C. *DeJongh* und H. K. *Schnoes*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1763 (1963).

Experimenteller Teil

Spektren: IR-Spektrometer 157 (Perkin-Elmer). Kernresonanzspektrometer HA 100 (Varian), Massenspektrometer SM-1-B und CH 7 (Varian MAT). – Drehwerte: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer). – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heizmikroskop. – Chromatographie: analytisch: Polygram Sil G-Fertigfolien (Macherey-Nagel, Entwicklung: konz. Schwefelsäure); präparativ: Glassäulen, Kieselgel 60 < 0.063 (Merck).

2,3-Didesoxy-D-arabino-heptonsäure (4): 4.0 g 2,3-Didesoxy-D-arabino-hept-2-enonsäure (3)²¹ werden an Pd/C in Methanol hydriert. Nach ca. 5 min wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Kristalliner Rückstand. Ausb. 4.0 g (100%). Schmp. 117°C. $[\alpha]_D^{25} = +6.7^\circ$ ($c = 1.0$ in CH₃OH). – NMR ([D₅]Pyridin): OH s $\delta = 7.19$, s 8.65 ppm.

C₇H₁₄O₆ (194.2) Ber. C 43.29 H 7.27 Gef. C 43.18 H 7.31

2,3-Didesoxy-D-arabino-heptono-1,4-lacton (5): 5.0 g 4 werden mit 20 g Molekularsieb 4 Å 3–4 d in 500 ml wasserfreiem Dimethoxyäthan unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.5–3 g (50–60%). Schmp. 111–112°C. $[\alpha]_D^{25} = -43.5^\circ$ ($c = 1.36$ in CH₃OH). – IR (KBr): 1752 cm⁻¹ (C=O). MS: $m/e = 177$ (1%, M + 1), 91 (3, Seitenkette), 85 (100, γ -Lactonring).

C₇H₁₂O₅ (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 Gef. C 47.65 H 6.91

5,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-arabino-heptono-1,4-lacton (6): 3.0 g 4 werden in 30 ml Pyridin/Acetanhydrid (2:1) 6 h bei 0°C und 6 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen, die wäbr. Phase dreimal mit Chloroform extrahiert und das restliche Pyridin mit 50 ml 2 N H₂SO₄ entfernt. Die Chloroformphase wird mit Natriumhydrogencarbonat behandelt, getrocknet und mit Aktivkohle gereinigt. Der Rückstand kristallisiert aus Äthanol. Ausb. 4.2 g (93%). Schmp. 106°C. $[\alpha]_D^{25} = -5.2^\circ$ ($c = 2.18$ in CH₃OH). – IR (KBr): 1790 (γ -Lacton-C=O) und 1750 cm⁻¹ (Acetyl-C=O). – MS: $m/e = 303$ (8%, M + 1), 217 (21, Seitenkette), 85 (91, γ -Lactonring), 43 (100).

C₁₃H₁₈O₈ (302.3) Ber. C 51.65 H 6.00 Gef. C 51.95 H 6.07

5,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptofuranosen (8): Zur Lösung von Diisoamylboran, hergestellt bei -10°C und unter N₂-Schutzgas aus 0.88 ml 2-Methyl-2-buten und 4 ml 1 M BH₃-Tetrahydrofuran-Lösung, werden bei Raumtemp. 0.3 g 6, gelöst in 10 ml absol. THF, getropft. Nach 1 h wird 1 ml Wasser zugegeben, die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt, auf 0°C abgekühlt und mit 2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Hierbei wird der pH mit 3 N KOH zwischen 7 und 8 gehalten. Die Lösung wird bei 40°C bis auf 3 ml eingedampft und mehrfach mit Chloroform extrahiert. Nach Verdampfen des Chloroforms wird der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie mit Diisopropyläther/Chloroform/n-Butanol (6:4:1) gereinigt. Kristalle aus Äther/Petroläther. Ausb. 0.28 g (90%). Schmp. 92–95°C. $[\alpha]_D^{25} = +51.2^\circ$ ^{-18.2} _{+27.8} ($c = 0.85$ in CH₃OH). – NMR (CDCl₃): 1-OH s $\delta = 3.46$ ppm. – MS: $m/e = 304$ (1%, M⁺), 115 (36, HOHC-CH=CH- $\dot{C}H$ -OAc), 87 (25, furanoider Ring), 43 (100).

C₁₃H₂₀O₈ (304.3) Ber. C 51.31 H 6.63 Gef. C 51.41 H 6.63

Benzyl-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptopyranoside (9a, b): 0.30 g 8 und 0.43 g wasserfreier Benzylalkohol werden in 1.5 ml absol. Dichloräthan bei -20°C mit 0.25 ml BF₃-Ätherat versetzt. Nach 30 min werden 0.5 ml absol. Pyridin in 2 ml Dichloräthan zugefügt und die Lösung mit 20 ml Dichloräthan verdünnt. Anschließend wird viermal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Benzol/Diisopropyläther/Äthanol (20:2:1) getrennt. Gesamtausb. 0.36 g (92%).

α -Anomeres **9a**: 0.25 g. Sirup. $[\alpha]_D^{25} = +83.9^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3). – IR (NaCl): 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 750 und 695 cm^{-1} (Aromat). – MS: $m/e = 394$ (2% M^+), 287 (52, $\text{M} - \text{O-Benzyl}$), 115 (6), 91 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (394.4) Ber. C 60.90 H 6.64 Gef. C 60.67 H 6.87

β -Anomeres **9b**: 0.11 g. Schmp. 95°C . $[\alpha]_D^{25} = -88.3^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3). – IR (KBr): wie **9a**.
Gef. C 60.64 H 6.66

Benzyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptopyranoside (10a, b): 0.2 g **9a** oder **9b** werden in 0.5 ml absol. Äther und 5 ml absol. Methanol mit 1 Tropfen 1 N Natriummethylat-Lösung versetzt. Nach 14 h wird mit Essigsäure neutralisiert und die Lösung auf ca. 2 ml eingengt. Nach Zugabe von 3 ml Toluol wird zur Trockne gedampft.

α -Anomeres **10a**: 0.13 g (100%). Schmp. 106°C . $[\alpha]_D^{25} = +117^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3). – IR (KBr): 3450 (OH), 740 und 695 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (268.3) Ber. C 62.67 H 7.51 Gef. C 62.48 H 7.62

β -Anomeres **10b**: 0.13 g (100%). Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -40.2^\circ$ ($c = 0.15$ in CHCl_3). – IR (NaCl): wie **10a**.

Gef. C 62.43 H 7.58

GC/MS-Messungen: Tab., 16.

Benzyl-2,3,7-tridesoxy- α -D-arabino-/- β -L-xylo-heptopyranoside (12A, B): Die Lösung von 0.56 g Natriumperjodat in 10 ml Wasser wird mit 0.1 N NaOH auf pH 6 gebracht. Unter Rühren werden 0.64 g **10a** zugegeben. Nach 10 min wird fünfmal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte werden getrocknet, und das Lösungsmittel wird destilliert. Ausb. 0.4 g Sirup. Das Rohprodukt wird in 10 ml absol. Äther gelöst und tropfenweise zur Lösung von Methylmagnesiumjodid aus 1 g Mg-Spänen und 2 ml CH_3J in 20 ml Äther gegeben. Nach 2 h werden 10 ml Wasser zuge tropft und die Lösung wird mit 2 N H_2SO_4 schwach angesäuert. Nach Abtrennen der äther. Phase wird die wäbr. Lösung fünfmal mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und zur Trockne gebracht. Ausb. 0.34 g. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Benzol/Dioxan (3:1) gereinigt. Ausb. 0.22 g.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.35 H 8.22

GC/MS-Messungen: 2 Komponenten, Tab., 18.

Benzyl-2,3,7-tridesoxy- β -D-arabino-/- α -L-xylo-heptopyranoside (13A, B): 0.2 g **10b** werden mit Perjodat gespalten (Ausb. 0.13 g) und mit Grignard-Reagenz umgesetzt, wie bei **12A, B** beschrieben. Ausb. 0.03 g.

GC/MS-Messungen: 2 Komponenten, Tab., 17.

GC/MS-Messungen: **14–18** werden mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoracetamid 30 min bei 60°C im abgeschlossenen Rohr hergestellt. Messungen an einer GC/MS-Kombination Varian MAT 111. GC-Trennungen: **14, 15**: 4% Carbowax 20M auf Chromosorb W (100–120 mesh), **16–18**: 4% SE 30 auf Chromosorb W/AWDMCS (100–120 mesh). Glassäulen $1.7\text{ m} \times 2\text{ mm}$ i. D. Trägergas: **14, 15**: 40 ml, **16–18**: 30 ml N_2/min . Injektortemp.: **14, 15**: 200°C , **16–18**: 250°C . Temperaturprogramm: **14, 15**: Start: 60°C , $1^\circ\text{C}/\text{min}$, **16–18**: 100°C , $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Trenner und Einlaßleitung: 250°C . Elektronenstoßdetektor 20 eV. MS-Ionenquelle 80 eV.

[358/75]