

Arndt-Eistert-Reaktionen in der Kohlenhydratchemie. – Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 5¹⁾

3-C-Verzweigte Kohlenhydrate aus α -Glucoisosaccharinsäure

Detlev Glittenberg und Ingolf Dyong*

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

Eingegangen am 5. Februar 1976

Das Diazoketon **6** aus 2-C-Acetoxyethyl-2,4,5-tri-*O*-acetyl-3-desoxy-D-*erythro*-pentonsäure (Tetra-*O*-acetyl- α -glucoisosaccharinsäure) (**4**) reagiert mit Silberoxid in Methanol zu 5,6-Di-*O*-acetyl-3,4-didesoxy-3-C-methylen-D-*glycero*-2-hexulosonsäure-trimethylorthoester (**9**). Der α -Keto-orthoester **9** ist ein gut zugängliches Ausgangsprodukt für 3-C-verzweigte Hexosen.

Arndt-Eistert Reactions in Carbohydrate Chemistry. – Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 5¹⁾

3-C-Branched Carbohydrates from α -Glucoisosaccharinic Acid

The diazoketone **6** from 2-C-acetoxyethyl-2,4,5-tri-*O*-acetyl-3-deoxy-D-*erythro*-pentonic acid (tetra-*O*-acetyl- α -glucoisosaccharinic acid) (**4**) reacts with silver oxide in methanol to give 5,6-di-*O*-acetyl-3,4-dideoxy-3-C-methylene-D-*glycero*-2-hexulosonic acid trimethyl orthoester (**9**). The α -keto orthoester **9** is an easily available starting material for syntheses of hexoses with a 3-C-branching.

Die meisten der verzweigten Kohlenhydrate aus Antibiotika tragen eine C-Verzweigung in Stellung 3 der Hexosekette²⁾. Gängigste Darstellungsmethoden für derartige Kohlenhydrate des Typs $\text{R}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{OH}$ und $\text{R}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{H}$ sind nucleophile Additionen an 3-Keto-³⁾ und 2,3-Anhydrozucker⁴⁾.

Durch Veränderung der C-Kette eines Kohlenhydrat-Derivates sollte es möglich sein, eine vorgegebene Verzweigung in die 3-Position zu rücken. – Ein brauchbares Substrat für dieses Syntheseprinzip ist die 3-Desoxy-2-C-hydroxymethyl-D-*erythro*-pentonsäure (**3**) (α -Glucoisosaccharinsäure), deren acetyliertes Diazoketon **6** entweder durch normale *Wolff*-Umlagerung zu Kohlenhydraten mit $\text{R}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}^3}-\text{OH}$ -Verzweigung oder unter Eliminierung der β -Acetoxygruppe^{5,6)} und nach Hydrierung zu solchen des Typs $\text{R}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}^3}-\text{H}$ führen könnte.

¹⁾ 4. Mitteil.: L. Baumeister, I. Dyong und H. Luftmann, Chem. Ber. 109, 1245 (1976).

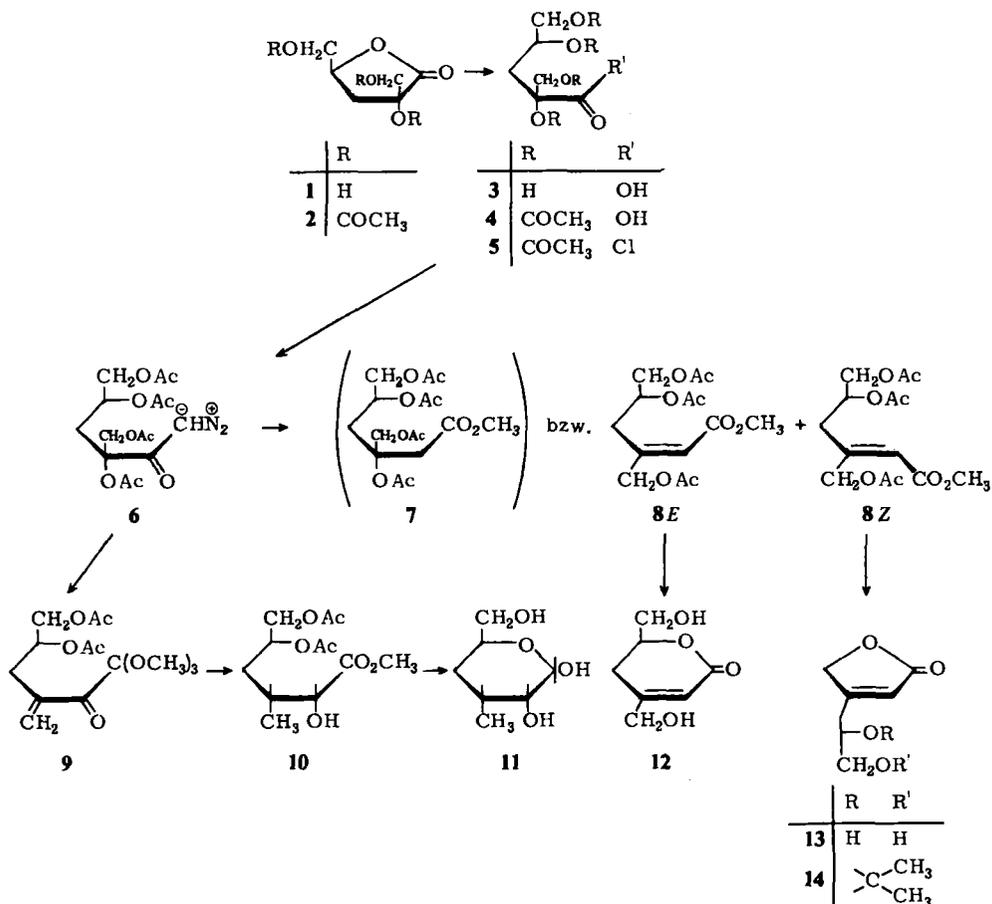
²⁾ H. Grisebach und R. Schmid, Angew. Chem. 84, 192 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 159 (1972).

³⁾ W. G. Overend, Chem. Ind. (London) 1963, 342.

⁴⁾ M. Sharma und R. K. Brown, Can J. Chem. 46, 757 (1968).

⁵⁾ I. Dyong und W. von der Heydt, Liebigs Ann. Chem. 735, 138 (1970).

⁶⁾ R. Knollmann und I. Dyong, Chem. Ber. 108, 2021 (1975).



Allein gangbarer Weg zur Synthese der Schlüsselverbindung, der 3-C-Acetoxymethyl-3,5,6-tri-O-acetyl-1,4-dideoxy-1-diazo-D-erythro-2-hexulose (6) ist die Acetylierung des Cadmiumsalzes⁷⁾ der 3-Desoxy-2-C-hydroxymethyl-D-erythro-pentonsäure (3) mit Acetanhydrid/Chlorwasserstoff⁸⁾, deren Lacton 1 (α -Glucosaccharinsäurelacton) am besten durch Behandeln von Lactose mit Calciumhydroxid zugänglich ist⁹⁾. In absol. Äther reagiert die acetylierte Säure 4 mit Phosphorpentachlorid zum Säurechlorid 5, das wegen seiner Zersetzlichkeit sofort mit Diazomethan zum Diazoketon 6 umgesetzt wird. Da 6 nicht kristallisiert, wird es durch Säulenchromatographie abgetrennt und als gelb gefärbter Sirup erhalten. An der Konstitution von 6 ($M^+ + 1$: $m/e = 373$), das zu einer sehr ungewöhnlichen Reaktion führt, besteht kein Zweifel: charakteristisch im

⁷⁾ K. Ladenburg, M. Tishler, J. W. Wellman und R. D. Babson, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1217 (1944).

⁸⁾ Unter diesen Bedingungen wird das Tri-O-acetyl-Derivat 2 des Lactons 1 nur in geringer Menge gebildet.

⁹⁾ R. L. Whistler und J. N. BeMiller in *Methods of Carbohydrate Chemistry*, Bd. II, S. 477, Academic Press, New York und London 1963.

IR-Spektrum sind die Diazo-Valenzschwingung bei 2100 cm^{-1} und zwei Carbonylbanden bei 1740 (Acetyl) und 1635 cm^{-1} (Diazoketon). Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3) liefert 1-H ein Singulett bei $\delta = 5.7\text{ ppm}$ und 5-H führt durch Kopplung mit den geminalen 4-H und 6-H zu einem Multiplett bei 5.2 ppm . Die Methylenprotonen der Seitenkette (an C-3') geben zwei Dubletts bei $\delta = 4.85$ und 4.35 ppm ($^2J = 12\text{ Hz}$), während die beiden 6-H durch Kopplung mit 5-H zu zwei doppelten Dubletts bei $\delta = 4.24$ und 3.96 ppm führen ($^2J = 12$ und $^3J = 4$ bzw. 6 Hz). Die geminalen 4-H sind erwartungsgemäß weniger stark verschoben (Dublett bei $\delta = 2.5\text{ ppm}$ mit $^3J_{4,5} = 6\text{ Hz}$).

Die durch Silberoxid katalysierte Reaktion von **6** wird in siedendem wasserfreiem Methanol durchgeführt und ist mit starker Abscheidung von elementarem Silber verbunden. Durch Säulenchromatographie lassen sich zwei Produkte (mit 30 und 9%, bez. auf **4**) abtrennen, von denen die Daten des Hauptproduktes mit keiner der erwarteten Konstitutionen **7** und **8** vereinbar sind. Von den Signalen seines $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ sind nur das Multiplett bei $\delta = 5.2\text{ ppm}$ (5-H) und die beiden doppelten Dubletts bei 4.25 und 4.05 ppm (6-H) mit entsprechenden Resonanzen im Ausgangsprodukt **6** vergleichbar. Das Doppeldublett der geminalen 3'-H tritt nicht mehr auf, und es sind nur noch zwei Acetoxygruppen im Molekül vorhanden. Das Dublett des 4-H erscheint jetzt als zwei aufgespaltene Dubletts bei $\delta = 2.4$ und 2.75 ppm ($^2J = 14$ und $^3J = 5$ bzw. 8 Hz). Zwei Einprotonensignale sind stärker verschoben ($\delta = 6.0$ und 6.75 ppm) und nur andeutungsweise aufgespalten ($J < 0.5\text{ Hz}$). Signallage und Kopplungsmuster deuten auf zwei geminale olefinische Protonen in β -Stellung zu einer Carbonylgruppe hin. Offenbar sind die beiden Acetoxygruppen an C-3 und C-3' unter Bildung einer „*exo*“-Doppelbindung eliminiert worden. Ein Neunprotonen-Singulett bei $\delta = 3.25\text{ ppm}$ stammt von drei äquivalenten Methoxygruppen. Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ weist auf einen Orthoester hin, da bei $\delta = 111.6\text{ ppm}$ das Signal eines quartären C-Atoms auftritt¹⁰). Die Bestätigung liefert das Massenspektrum ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$; $m/e = 287$) mit $m/e = 105$ als Basispeak, für den durch Hochauflösung die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3$ gefunden wird. Ein Ion $m/e = 185$ entspricht einem Restmolekül, aus dem der Trimethylorthoformylrest und eine CO-Gruppe abgespalten wurden. Diese Fragmentierung ist am besten zu verstehen, wenn im Molekül eine α -Keto-orthoester-Gruppierung vorliegt. Ein UV-Absorptionsmaximum bei 226 nm ($\epsilon = 5500$ in Methanol) stimmt hinreichend überein mit dem Wert für α -alkylierte α,β -ungesättigte Ketone¹¹). Das β -C-Atom dieses Vinylketons stellt die im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ erkennbare „*exo*“-Methylengruppe dar. Die Zusammenfassung aller spektroskopischen Daten führt zu dem Konstitutionsvorschlag **9**.

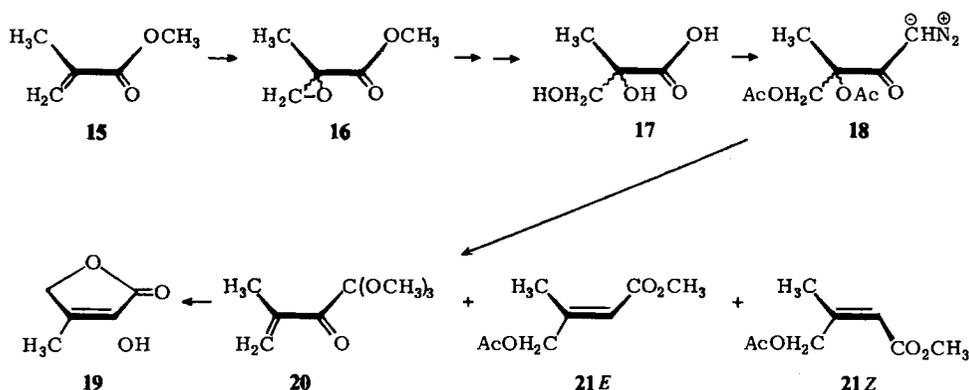
Bei dem zweiten Reaktionsprodukt aus **6** handelt es sich um den erwarteten 3-C-verzweigten Hex-2-enonsäure-methylester **8**, da im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ die Signale von drei Acetylgruppen auftreten. Bei $\delta = 2.5\text{ ppm}$ liegt wieder das Dublett der geminalen 4-H mit $^3J_{4,5} = 7\text{ Hz}$. Da bei $\delta = 5.1\text{--}5.4\text{ ppm}$ ein Dreiprotonenmultiplett auftritt (3'-H und 5-H), muß die tertiäre Acetoxygruppe eliminiert worden sein. Zwei Singuletts olefinischer Protonen (2-H) bei $\delta = 5.81$ und 5.93 ppm (Integration 1) sprechen für ein

¹⁰) LeRoy F. Johnson und W. C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Spektrum Nr. 279, John Wiley, New York 1972.

¹¹) I. A. Scott, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, S. 58, Pergamon Press, Oxford 1964.

Z/E-Isomere ngemisch, das sich durch kombinierte GC/MS nachweisen läßt (*Z*:*E* = ca. 2:1). Durch Verseifung von *Z/E*-8 mit Trifluoressigsäure entsteht das Gemisch der Lactone 13 und 12, aus dem das γ -Lacton der *Z*-Säure als 5,6-*O*-Isopropyliden-Derivat 14 abtrennbar ist.

Die ungewöhnliche Bildung des β,γ -ungesättigten α -Keto-orthoesters 9 aus dem Diazoketon 6 wurde an einem Modell überprüft¹²: Methacrylsäure-methylester (15) wurde mit Trifluorperessigsäure zu α -Methylglycidssäure-methylester (16) epoxidiert¹³ und zu α -Methylglycerinsäure-methylester verseift. Das Kaliumsalz der Säure 17 wurde mit Acetylchlorid zum Di-*O*-acetyl-Derivat und über sein Säurechlorid¹⁴ zum Diazoketon 18 umgesetzt. Die Konstitution des Tetrulose-Derivates 18 ist durch spektroskopische Daten ebenso gesichert wie die des Saccharinsäure-diazoketons 6. — Die Reaktion von 18 mit Silberoxid in Methanol lieferte nach chromatographischer Reinigung ebenfalls zwei Produkte (20: 28%, 21: 21%). Auch bei 20 findet sich im



¹H-NMR-Spektrum ein Neunprotonen-Singulett bei $\delta = 3.26$ ppm (¹³C-Singulett des Orthoester-C bei 111 ppm. UV-Absorption der konjugierten CO-Gruppe: 226 nm ($\epsilon = 4460$) und Orthoesterfragment (100%: $m/e = 105$). Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Methanol entstand ein α -Keto-methylesterhydrazon, und mit H_2/Pd in Äthanol wurde der Trimethylorthoester der Dimethylbrenztraubensäure gebildet. Mit wäßriger Säure reagierte 20 zu 3-Hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanon (19), das als „Isotetrinsäurelacton“ bekannt ist und aus α -Methyloxalessigester und Formaldehyd durch Ketonspaltung des gebildeten Methyl-ketoparaconsäureesters dargestellt wurde¹⁵). Die Bildung von 19 aus 20 ist durch sauer katalysierte Hydratisierung der olefinischen Doppelbindung und Umesterung durch nucleophilen Angriff des γ -Hydroxylys am Orthoester-C zu einem gemischten Orthoester zu verstehen. Nach Hydrolyse zum Lacton resultiert durch Enolisierung das ungesättigte Lacton 19. Auch beim Modell 18 entstand neben dem Orthoester 20 ein Gemisch *Z/E*-isomerer Eliminierungsprodukte 21, deren Konstitutionsaufklärung sich an die von *Z/E*-8 anlehnte. In diesem Fall konnte das *E*-Isomere nach Entacetylierung als 3-(Hydroxymethyl)crotonsäure-methylester chromatographisch abgetrennt und nach Verseifung als die bekannte 3-(Hydroxymethyl)crotonsäure¹⁶) identifiziert werden.

¹²) Alle Modellderivate sind durch spektroskopische Daten und zutreffende Elementaranalysen belegt.

¹³) W. D. Emmons und A. S. Pagano, J. Amer. Chem. Soc. 77, 89 (1955).

¹⁴) J. W. E. Glattfeld, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1011 (1938).

¹⁵) H. Schinz und M. Hinder, Helv. Chim. Acta 30, 1349 (1947).

¹⁶) M. Halmos und T. Mohácsi, J. Prakt. Chem. 12, 50 (1960).

Der recht leicht zugängliche α -Keto-orthoester **9** (offenbar nicht als Umlagerungs- sondern als Carben-Oxidationsprodukt anzusprechen) steht als Vorstufe von *C*-Methylen-Zuckern in Beziehung zu 3-*C*-verzweigten Kohlenhydraten, deren Nucleoside antivirale Eigenschaften besitzen¹⁷⁾. – **9** läßt sich z. B. an Pd/C fast quantitativ zu den 3,4-Didesoxy-3-*C*-methyl-*D*-hexonsäure-methylestern **10** hydrieren, die mit Diisobutylaluminiumhydrid unter gleichzeitiger Entacetylierung die diastereomeren 3,4-Didesoxy-3-*C*-methyl-*D*-hexosen **11** liefern.

Diese Arbeit wurde vom *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Spektren: IR-Spektrometer 257 (Perkin-Elmer), UV-Spektrometer SP 800 A (Leitz-Unicam), Kernresonanzspektrometer ¹H: HA 100 (Varian), ¹³C: WH 90 (Bruker), Massenspektrometer SM-1-B (Varian MAT), GC/MS-Kombination 111 (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).

Cadmiumsalz der 3-Desoxy-2-C-hydroxymethyl-D-erythro-pentonsäure (3): 20.0 g 3-Desoxy-2-C-hydroxymethyl-*D*-erythro-pentono- γ -lacton (**1**) und 28.0 g Cadmiumcarbonat werden in 250 ml Wasser 4 d unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und das Filtrat wird eingedampft. Der Rückstand wird durch Auslaugen mit absol. Äthanol gereinigt. Ausb. 24.4 g (83.9%). $C_6H_{12}O_6 \cdot 1/2 Cd$ (235.4) Ber. C 30.62 H 4.71 Gef. C 30.08 H 5.13

2-C-Acetoxyethyl-2,4,5-tri-O-acetyl-3-desoxy-D-erythro-pentonsäure (4): Die Suspension von 5.45 g **3** in 30 ml Acetanhydrid wird bei 0°C mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Anschließend wird 1 h auf 45°C erwärmt und bei 40°C eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird in 250 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit festem Natriumhydrogencarbonat auf pH 7 gebracht und wenig gebildetes 2-*C*-Acetoxyethyl-2,5-di-O-acetyl-3-desoxy-*D*-erythro-pentono- γ -lacton (**2**) wird mit Chloroform extrahiert. Die wäßr. Phase wird mit halbkonz. Salzsäure bis pH 1.5 angesäuert und erneut mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet und eingedampft. Ausb. 6.7 g (83%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -11.7^\circ$ ($c = 2.5$ in $CHCl_3$).

¹H-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): Carboxyl-H $\delta = 11.08$ ppm s, 4-H 5.3 m, 2,2'-H 4.75, 4.5 dd, 2,5-H 4.3, 4.0 2 dd, 2,3-H 2.3 d, 4 COCH₃ 2.0–2.1 3 s; ²*J*_{2,2'} = 12, ²*J*_{5,5} = 12, ³*J*_{4,5} = 4 bzw. 6 und ³*J*_{3,4} = 6 Hz. – MS: *m/e* = 349 (0.1%, M⁺ + 1).

$C_{14}H_{20}O_{10}$ (348.3) Ber. C 48.27 H 5.79 Gef. C 48.11 H 6.03

3-C-Acetoxyethyl-3,5,6-tri-O-acetyl-1,4-didesoxy-1-diazo-D-erythro-2-hexulose (6): 1.94 g **4** werden in 50 ml absol. Äther unter Rühren mit 1.18 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach 12 h wird mehrfach mit absol. Toluol eingedampft. Das schwach rotgefärbte Säurechlorid **5** wird sofort in 20 ml absol. Äther gelöst und bei 0°C zu einem dreifachen Überschuß von Diazomethan in Äther getropft. Nach 30 min wird filtriert und bei Raumtemp. eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird chromatographisch mit Benzol/Cyclohexan/Äthanol (10:10:1) gereinigt. Ausb. 0.6 g (29%). $[\alpha]_D^{25} = -3.2^\circ$ ($c = 3.3$ in $CHCl_3$).

IR (NaCl): 2100 (–N₂), 1740 (Acetyl-CO) und 1635 cm⁻¹ (Diazo-CO). – NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 1-H $\delta = 5.7$ ppm s, 5-H 5.2 m, 2,3'-H 4.85, 4.35 dd, 2,6-H 4.24, 3.96 2 dd, 2,4-H 2.5 d;

¹⁷⁾ E. Walton, S. R. Jenkins, R. F. Nutt und F. W. Holly, J. Med. Chem. 12, 306 (1969).

$^2J_{3,3'} = 12$, $^3J_{4,5} = 6$, $^3J_{5,6} = 4$ und 6 und $^2J_{6,6} = 12$ Hz. – MS: $m/e = 373$ (0.2%, $M^+ + 1$), 344 (1.9, $M^+ - N_2$).

$C_{15}H_{20}N_2O_9$ (372.3) Ber. C 48.38 H 5.41 N 7.52 Gef. C 48.30 H 5.46 N 6.76

5,6-Di-O-acetyl-3,4-didesoxy-3-C-methylen-D-glycero-2-hexulosonsäure-trimethylorthoester (9): Das Rohprodukt **6** aus 18.6 g **4** wird in 1.5 Liter absol. Methanol bei 55°C teilweise mit 12 g Silberoxid versetzt. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und von ausgefallenem Silber abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der sirupöse Rückstand in Äther gelöst. Durch Filtrieren über Kieselgel wird restliches Silber entfernt. Aus dem Rückstand der äther. Lösung wird **9** durch Säulenchromatographie mit Cyclohexan/Diisopropyläther/2-Propanol (8 : 8 : 1) abgetrennt. Ausb. 4.9 g (30%). $[\alpha]_D^{25} = +3.0^\circ$ ($c = 3.0$ in $CHCl_3$).

UV (Methanol): $\lambda_{max} = 226$ nm ($\epsilon = 5500$). – 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 2'-H $\delta = 6.75$, 6.0 ppm 2 s, 5-H 5.2 m, 2,6-H 4.25, 4.05 2 dd, 3 OCH₃ 3.25 s, 2,4-H 2.75, 2.4 2 dd, 2 COCH₃ 2.0, 1.95 2 s; $^2J_{6,6} = 12$, $^3J_{5,6} = 4$ und 6 , $^2J_{4,4} = 14$ und $^3J_{4,5} = 5$ und 8 Hz. – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, $CDCl_3$, breitbandenkoppelt): C-2 $\delta = 193.1$ ppm s, Acetyl-CO 170.4, 170.0 2 s, C-3 139.1 s, C-3' 131.9 t, C-1 111.6 s, C-5 70.1 d, C-6 64.8 t, OCH₃ 50.3 q, C-4 33.4 t, Acetyl-CH₃ 20.9, 20.7 2 q. – MS: $m/e = 287$ (74%, $M^+ - OCH_3$), 213 (41, $M^+ - C(OCH_3)_3$), 185 (14, $M^+ - COC(OCH_3)_3$), 105 (100, $C(OCH_3)_3^+$).

$C_{14}H_{22}O_8$ (318.3) Ber. C 52.82 H 6.97 Gef. C 52.88 H 7.10

5,6-Di-O-acetyl-3,4-didesoxy-3-C-methyl-D-hexonsäure-methylester (10): 2.0 g **9** werden in 100 ml 50proz. Essigsäure an 0.5 g Pd/C unter Normaldruck hydriert. Wasserstoffverbrauch: 2 Mol-äquivv. Nach Entfernen des Katalysators wird eingedampft und i. Vak. über Natriumhydroxid getrocknet. Ausb. 1.9 g (94%) Sirup. Er wird durch Chromatographie mit Cyclohexan/Diisopropyläther/2-Propanol (8 : 8 : 1) gereinigt. – MS: $m/e = 276$ (3%, M^+), 245 (0.4, $M^+ - OCH_3$), 217 (12, $M^+ - CO_2CH_3$), 187 (19, $M^+ - CHOHCOC_2H_5$).

$C_{12}H_{20}O_7$ (276.3) Ber. C 52.16 H 7.30 Gef. C 52.25 H 7.28

3,4-Didesoxy-3-C-methyl-D-hexopyranosen (11): 920 mg **10** werden in 45 ml absol. Toluol bei -75°C mit 4 Äquivv. Diisobutylaluminiumhydrid (20proz. in Toluol) versetzt. Nach 1 h wird bei gleicher Temp. mit einem Gemisch aus 10 ml Wasser und 26 ml Methanol hydrolysiert. Über Nacht wird auf Raumtemp. erwärmt und von ausgefallenem Aluminiumhydroxid abfiltriert. Nach dem Eindampfen: Ausb. 420 mg (83%) Sirup, der Fehlingsche Lösung reduziert. Für analytische Zwecke wird mit Essigester/Methanol (15 : 1) chromatographisch gereinigt. – MS: $m/e = 162$ (2%, M^+).

$C_7H_{14}O_4$ (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70 Gef. C 51.07 H 8.67

3-C-Acetoxymethyl-5,6-di-O-acetyl-2,3,4-tridesoxy-D-glycero-hex-2-enonsäure-methylester(8): Bei der chromatographischen Abtrennung des Orthoesters **9** wird eine zweite Fraktion erhalten. Ausb. 1.5 g (9%) Sirup. – 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): E 2-H $\delta = 5.93$ ppm s, Z 2-H 5.81 s, 3', 5-H 5.1–5.4 m, 2,6-H 4.02 und 4.24 2 dd, OCH₃ 3.70 s, 2,4-H 2.5 d, COCH₃ 2.02–2.1 3 s; $^2J_{6,6} = 12$, $^3J_{5,6} = 6$ bzw. 4 und $^3J_{4,5} = 7$ Hz. – GC/MS (1.7 m SE 30, 4%): 2 Komponenten, $m/e = 284$ (0.5 und 0.3%, $M^+ - CH_3OH$).

$C_{14}H_{20}O_8$ (316.3) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 52.94 H 6.37

2,3,4-Tridesoxy-3-C-hydroxymethyl-D-glycero-hex-2-enonolactone (12 und 13): 300 mg **8** werden in 10 ml Trifluoressigsäure 30 min auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Eindampfen wird mit Essigester/Methanol (15 : 1) chromatographisch gereinigt. Ausb. 90 mg (60%) Sirup.

MS: $m/e = 158$ (1.5%, M^+).

$C_7H_{10}O_4$ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.32 H 6.50

2,3,4-Tridesoxy-3-C-hydroxymethyl-5,6-O-isopropyliden-D-glycero-hex-2-enono-1,3'-lacton (14): 70 mg der Lactone 12 und 13 werden in 10 ml absol. Aceton 40 h mit 280 mg wasserfreiem Kupfersulfat gerührt. Nach chromatographischer Reinigung mit Essigester/Methanol (15:1) Ausb. 30 mg (27%) Sirup.

MS: $m/e = 183$ (76%, $M^+ - CH_3$), 101 (100, 2,2-Dimethyldioxolan-Ion).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.49 H 7.15

[45/76]