

Verzweigte Zucker, XVIII<sup>1)</sup>

## Stereoselektivität der 1,4-Addition von Carbanionen an Pyranosid-Enone zu verzweigten Zuckern

Hans Paulsen\* und Wolfgang Koebernick

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 31. August 1976

Pyranosid-Enone vom Typ 14 reagieren mit 2-Lithio-1,3-dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (15) unter 1,4-Addition und Einführung einer C-Kettenverzweigung am C-2. Die Addition erfolgt streng stereoselektiv und liefert nur das Addukt, in dem die Seitenkette am C-2 und die 1-OCH<sub>3</sub>-Gruppe „trans“ zueinander angeordnet sind. Die Lenkung der Reaktion erfolgt durch die anomere OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Dieses zeigen die vier Beispiele der Pyranosid-Enone 4, 14, 26 und 36. Die eingeführte Seitenkette kann in eine Glycoloylverzweigung umgewandelt werden. Das Verfahren ist zur Darstellung von verzweigten Zuckern mit funktionalisierter Seitenkette ohne Hydroxylgruppe am Verzweigungspunkt bestens geeignet. Hex-2-enopyranosid-4-ulose 4 reagiert mit Lithiumdimethylcuprat(I) unter 1,4-Addition stereoselektiv, wobei die Anknüpfung der Seitenkette am C-2 entsprechend durch die anomere Gruppe gelenkt wird.

### Branched-chain Sugars, XVIII<sup>1)</sup>

#### Stereoselective Synthesis of Branched-chain Sugars by 1,4-Addition of Carbanions to Pyranoside Enones

Pyranoside enones of type 14 react with ethyl 2-lithio-1,3-dithiolane-2-carboxylate (15) by way of a 1,4-addition and attachment of a C-side chain to C-2. The addition takes place strictly stereoselectively and provides only the adduct in which the side chain at C-2 and the 1-OCH<sub>3</sub> group are arranged in a „trans“ position. The reaction is influenced by the anomeric OCH<sub>3</sub> group. This can be seen from the four examples of the pyranoside enones 4, 14, 26, and 36; the attached side chain can be converted into a glycoloyl branching. The procedure is extremely suitable for the synthesis of branched-chain sugars having a functionalized side chain but not hydroxyl group at the branching point. Hex-2-enopyranoside-4-ulose 4 reacts stereoselectively with lithium dimethylcuprate(I) under 1,4-addition whereby the attachment of the side chain at C-2 is correspondingly influenced by the anomeric group.

In einer vorhergehenden Untersuchung<sup>2)</sup> hatten wir gefunden, daß das Pyranosid-Enon 4 Carbanionen sowohl unter 1,2-Addition an die Carbonylgruppe, als auch unter 1,4-Addition an die konjugierte Doppelbindung addieren kann. Die Umlenkung zur 1,4-Addition ist durch den Einsatz von Kupferorganyle<sup>3)</sup> oder unter kupferfreien Bedingungen in vorzüglicher Weise mit dem von Schlessinger<sup>4)</sup> angegebenen Reagenz 2-Lithio-

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: H. Klaska, O. Jarchow, W. Koebernick und H. Paulsen, Carbohydr. Res., im Druck.

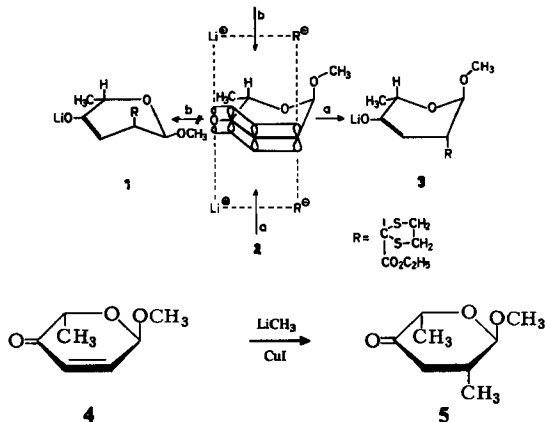
<sup>2)</sup> H. Paulsen und W. Koebernick, Carbohydr. Res., im Druck.

<sup>3)</sup> M. S. Kharash und D. O. Tawney, J. Am. Chem. Soc. 63, 2306 (1941).

<sup>4)</sup> J. L. Herrmann, J. E. Richman und R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 2599, 2603, 3267, 3271, 3275.

1,3-dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (15) möglich. Als Beispiel sei die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Reaktion des Enons 4 genannt, das mit Methyllithium bei Gegenwart von Kupferiodid zum verzweigten Zucker 5 reagiert.

Die Addition der Kupferorganyle und insbesondere des Reagens 15 an 4 erfolgt streng stereoselektiv. Es wird von den beiden möglichen Isomeren praktisch nur das Isomere isoliert, bei dem der an C-2 eingetretene Rest „trans“ zur vicinalen Methoxygruppe an C-1 angeordnet ist. Bei der Addition sollte es sich um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handeln, denn das aus 4 gebildete Addukt ist das energetisch ungünstigere Produkt, bei dem die eingefügte Seitenkette axial angeordnet ist.



Über die Art der Lenkung der Reaktion lassen sich folgende Vorstellungen entwickeln: Das Enon 4 liegt sicher in einer Halbsesselkonformation vor, in der das konjugierte System eine planare Anordnung einnimmt. Der Eintritt des anionischen Restes, z. B. der Lithiumverbindung 15, in das Enon 4 sollte senkrecht<sup>5)</sup> zu der durch die Kohlenstoffatome C-2, C-3, C-4, C-5 gebildeten Ebene erfolgen. Ein Angriff wäre von oben oder von unten möglich, wobei die beiden in 2 wiedergegebenen Übergangszustände durchlaufen werden müßten. Der Reaktionsweg a in 2 (von unten) würde zum Lithiumenolat 3, der Weg b dagegen zum isomeren Addukt 1 führen. Es ist erkennbar, daß bei der Reaktion nach b (von oben) eine sterische Behinderung mit der OCH<sub>3</sub>-Gruppe besteht. Außerdem sind bei b zusätzliche polare Wechselwirkungen des Carbanions mit dem Sauerstoff der OCH<sub>3</sub>-Gruppe zu erwarten. Der Weg b ist demnach recht ungünstig, und es sollte, wie auch experimentell gefunden wurde, über Weg a bevorzugt das Addukt 3 entstehen.

Wenn diese Überlegungen zutreffend sind, so sollte beim Wechsel der Konfiguration am C-1, indem anstelle der  $\alpha$ -L-Form 4 die  $\beta$ -L-Form 14 eingesetzt wird, bei den entsprechenden Reaktionen ein isomeres Addukt mit am C-2 umgekehrter Konfiguration der Seitenkette erhalten werden. Würde sich eine derartige stereoselektive Lenkung der 1,4-Addition als allgemeineres Reaktionsprinzip<sup>6, 7)</sup> erweisen, so stände ein wertvolles, auch

<sup>5)</sup> E. Toromanoff, Bull. Soc. Chim. Fr. **1962**, 708.

<sup>6)</sup> H. H. Baer und C.-W. Chiu, Can. J. Chem. **52**, 111 (1974); H. H. Baer und W. Rank, ebenda **52**, 2257 (1974).

<sup>7)</sup> H. Paulsen und W. Grewe, Chem. Ber. **107**, 3013 (1974).

allgemein anwendbares Verfahren zur Verfügung, um selektiv verzweigte Zucker mit funktionalisierter Seitenkette zu synthetisieren, die am Verzweigungspunkt keine zusätzliche Hydroxylgruppe besitzen, deren Darstellung auf anderen Wegen erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

### 1,4-Addition an Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\beta$ -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulose (14)

Die Gewinnung des gewünschten  $\beta$ -L-glycosidischen Enons **14** bereitete einige Schwierigkeiten. Die Addition von Alkoholen an Diacetylrrhamnal unter *Ferrier*-Bedingungen<sup>8)</sup> liefert bevorzugt ein  $\alpha$ -Glycosid. Auch die Glycosidierung von L-Rhamnose mit Methanol/Salzsäure oder nach *Koenigs-Knorr* führt in hohen Anteilen zum  $\alpha$ -Glycosid<sup>9)</sup>. Es mußte daher auf das Derivat **6** des Methyl- $\beta$ -L-fucosids<sup>10)</sup> zurückgegriffen werden. Nach Tosylierung zu **7** und saurer Hydrolyse zu **8** ist **8** mit Alkali in das *tal*-Epoxid **9** überführbar. Nach Acetylierung zu **10** ergibt die Addition von Natriumiodid in Essigsäure das Iodhydrin **11**. Die Epoxidöffnung erfolgt gemäß der *Fürst-Plattner*-Regel, und es entsteht ein Produkt der *L-ido*-Konfiguration. Dies folgt aus der Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **11**, das gleichfalls anzeigt, daß **11** in Chloroform nahezu vollständig in der triaxialen <sup>1</sup>C<sub>4</sub>(L)-Konformation vorliegt. Man findet nur kleine Vicinalkopplungen und eine Fernkopplung für  $J_{2,4}$ . Die Behandlung von **11** mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin<sup>11)</sup> liefert in hohen Ausbeuten den Olefinzucker **12**. Dieser kann nach Hydrolyse zu **13** leicht mit aktiviertem Mangandioxid zum gewünschten Enon **14** oxidiert werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stehen mit der Struktur **14** in guter Übereinstimmung.

Das Enon **14** wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF mit dem Anion **15** umgesetzt, das vorher durch Metallierung von 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester mit Lithiumdiisopropylamid gewonnen worden war. Es wird hierbei ein Addukt gewonnen, das die Struktur **16** besitzt. Die Konfigurationszuordnung war in diesem Falle eindeutig möglich. Durch Reduktion der Ketogruppe in **16** mit NaBH<sub>4</sub> erhält man ein Alkoholgemisch, das zu den Acetaten **19** + **20** acetyliert wurde. Das Verhältnis der Produkte **19**:**20** beträgt 4:1. Nach chromatographischer Trennung ließen sich beide <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **19** und **20** voll analysieren. Bei dem Hauptprodukt **19** sind nur große Diaxialkopplungen  $J_{1,2} = 8.3$ ,  $J_{2,3} = 12.8$ ,  $J_{3,4} = 12.6$  und  $J_{4,5} = 9.3$  Hz zu beobachten. Damit ist die Konfiguration der Seitenkette und die *all*-äquatoriale Konformation von **19** abgesichert. Es läßt sich somit schließen, daß die 1,4-Addition an **14** auch stereoselektiv erfolgt und gleichfalls das Produkt gebildet wird, bei dem die Seitenkette „*trans*“ zur 1-OCH<sub>3</sub>-Gruppe eintritt.

Wird bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes von **16** nicht vollständig alkalifrei gearbeitet, so beobachtet man bereits bei der Säulenchromatographie an Kieselgel das Auftreten eines zweiten Produktes, das **16** sehr ähnlich ist. Es handelt sich um das Isomerisierungsprodukt **18**, das offenbar über das durch Alkalieinwirkung auf die Ketogruppe in **16** gebildete Enol **17** entsteht<sup>12)</sup>. Die Umlagerung tritt auch ein, wenn man in ethanolischer Lösung Triethylamin oder DBU (1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en) auf **16** einwirken läßt.

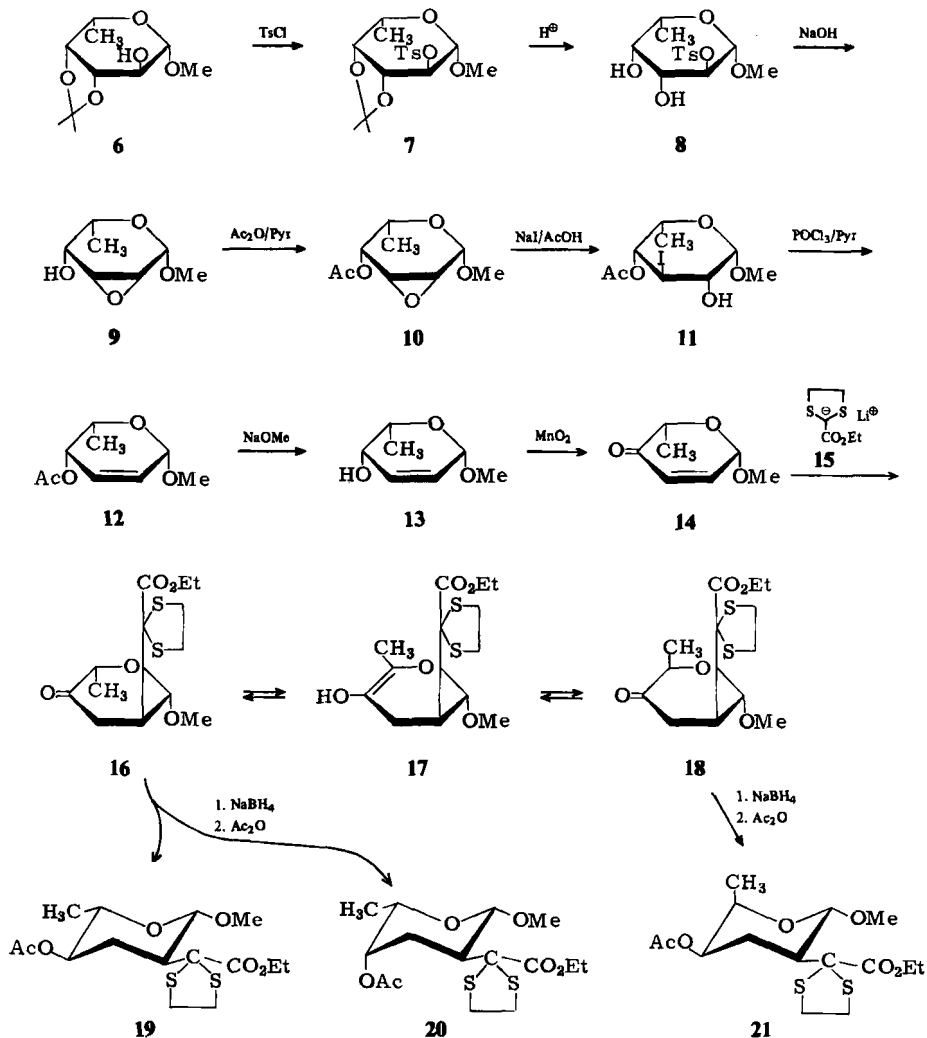
<sup>8)</sup> R. J. Ferrier, J. Chem. Soc. 1964, 5443.

<sup>9)</sup> J. Jarý, K. Čapek und J. Kovář, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 2171 (1963).

<sup>10)</sup> G. Zemplén und Z. Csűrös, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 993 (1929).

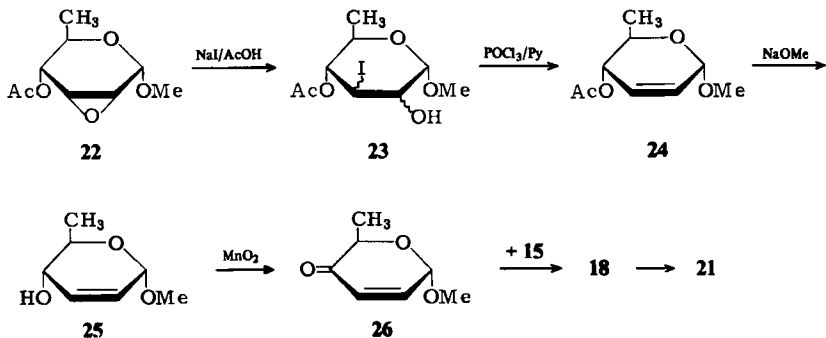
<sup>11)</sup> P. Crabbé und A. Guzman, Tetrahedron Lett. 1972, 225.

<sup>12)</sup> C. L. Stevens und K. K. Balasubramanian, Carbohydr. Res. 21, 166 (1972).



Es wird dann 16 nahezu vollständig in 18 umgelagert. Das Gleichgewicht  $16 \rightleftharpoons 17 \rightleftharpoons 18$  liegt offenbar ganz auf Seiten von 18. Die Struktur von 18 ist aus seinem Hydrierungsprodukt abzuleiten. Mit  $\text{NaBH}_4$  liefert 18 bevorzugt ein Produkt, das nach Acetylierung das Acetat 21 ergibt, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum voll zu interpretieren ist. Es treten wiederum die großen Kopplungen  $J_{1,2} = 6.7$ ,  $J_{2,3'} = 12.8$ ,  $J_{3',4} = 9.2$  und jetzt die kleine Kopplung  $J_{4,5} = 4.7$  Hz auf. Dies besagt, daß stark bevorzugt eine Konformation vorliegt, bei der die Seitenkette am C-2 äquatorial, die  $\text{CH}_3$ -6-Gruppe dagegen axial angeordnet ist.

Bei der Isomerisierung von 16 zu 18 ist ein Übergang von der  $\beta$ -L-Reihe in die  $\alpha$ -D-Reihe erfolgt. Der verzweigte Zucker 18 müßte auch direkt darstellbar sein, wenn für die 1,4-Addition das Enon 26 der  $\alpha$ -D-Reihe eingesetzt wird. Hierbei könnte wiederum die Stereoselektivität der Addition überprüft werden.



Das Enon **26** ist aus dem *allo*-Epoxid **22** zu gewinnen. Mit Natriumiodid/Eisessig wird aus **22** hier ein Gemisch von drei isomeren Iodhydrinen **23** erhalten, das ohne Trennung durch Behandlung mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin<sup>11)</sup> in das Olefin **24** umgewandelt werden kann. Die Mangandioxid-Oxidation des entacetylierten **25** ergibt das Enon **26**. Dieses wurde wie bei der Darstellung von **16** mit dem Anion **15** umgesetzt. Man erhält wiederum nur ein Addukt, das in der optischen Drehung und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit **18** identisch ist. Auch das aus dem Produkt entsprechend dargestellte acetylierte Hydrierungsprodukt stimmt in seinen analytischen und spektroskopischen Daten vollständig mit **21** überein. Damit ist die Struktur von **18** auf einem unabhängigen Wege abgesichert und die Selektivitätsregel der 1,4-Addition gleichermaßen erfüllt.

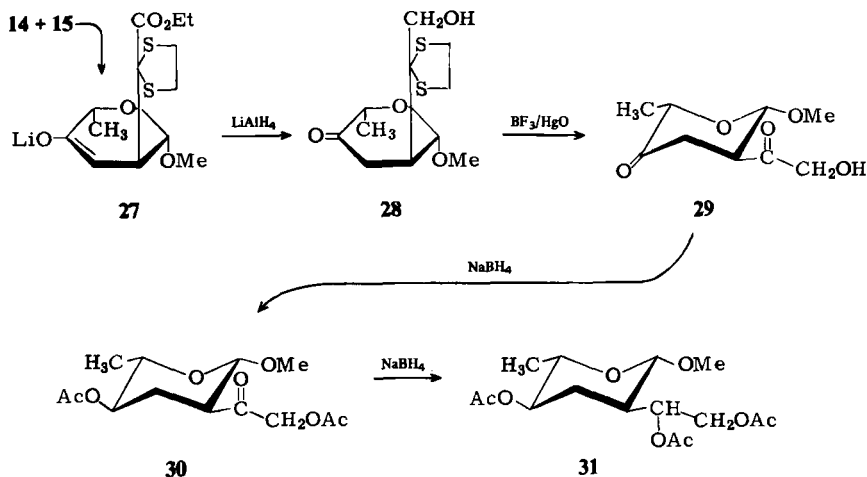
In der Ulose **16** sollte die angeknüpfte Seitenkette in einen Glycoloyl-Rest umgewandelt werden. Dann würde man eine Verbindung erhalten, die mit der von *Asai*<sup>13)</sup> angegebenen Struktur der Pillarose, dem Kohlenhydratanteil des Antibiotikums Pillaromycin, vergleichbar ist. Es wäre in **16** somit die Carboxylatgruppierung der Seitenkette zu reduzieren, ohne daß die Carbonylgruppe an C-4 angegriffen wird. Dieses Problem ist wie folgt lösbar. In der Reaktionslösung von **14** mit **15** liegt nach der Addition primär das Lithiumenolat **27** vor, das erst bei der Hydrolyse in **16** übergeht. Unterwirft man jetzt direkt die Reaktionslösung von **27** der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ , so wird nur die Carboxylatgruppe der Seitenkette reduziert, denn die 4-Ketogruppe bleibt als Lithiumenolat geschützt. Nach der Hydrolyse wird das selektiv reduzierte Produkt **28** isoliert.

Die Entschwefelung von **28** gelingt mit  $\text{BF}_3/\text{HgO}$ , wobei **29** erhalten wird, das in der  $^1\text{C}_4(\text{L})$ -Konformation vorliegt und dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten voll interpretierbar sind. Die gefundenen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind jedoch nicht identisch mit denen des aus Pillaromycin isolierten Pillarosids<sup>13)</sup>. Auch die Daten der **29** entsprechenden Verbindung mit umgekehrter Konfiguration am C-2 weichen, wie gezeigt wurde<sup>2)</sup>, von denen des Pillarosids ab, so daß die von *Asai*<sup>13)</sup> angegebene Formel als nicht zutreffend angesehen werden muß. Zum gleichen Ergebnis kommen *Fraser-Reid* et al.<sup>14)</sup>, die inzwischen auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse die Formel der Pillarose korrigiert haben. Synthetisierte Verbindungen mit der neuen Formel haben in der Tat die gleichen Eigenschaften wie die aus dem Naturprodukt isolierte Pillarose<sup>14,15)</sup>.

<sup>13)</sup> M. Asai, Chem. Pharm. Bull. **18**, 1699, 1706, 1713, 1720, 1724 (1970).

<sup>14)</sup> J. O. Pezzanite, J. Clardy, P.-Y. Lau, G. Wood, D. L. Walker und B. Fraser-Reid, J. Am. Chem. Soc. **67**, 6250 (1975); D. L. Walker und B. Fraser-Reid, ebenda **67**, 6251 (1975).

<sup>15)</sup> H. Paulsen, K. Roden, V. Sinnwell und W. Koebernick, Chem. Ber. **110**, 2146 (1977), nachstehend.



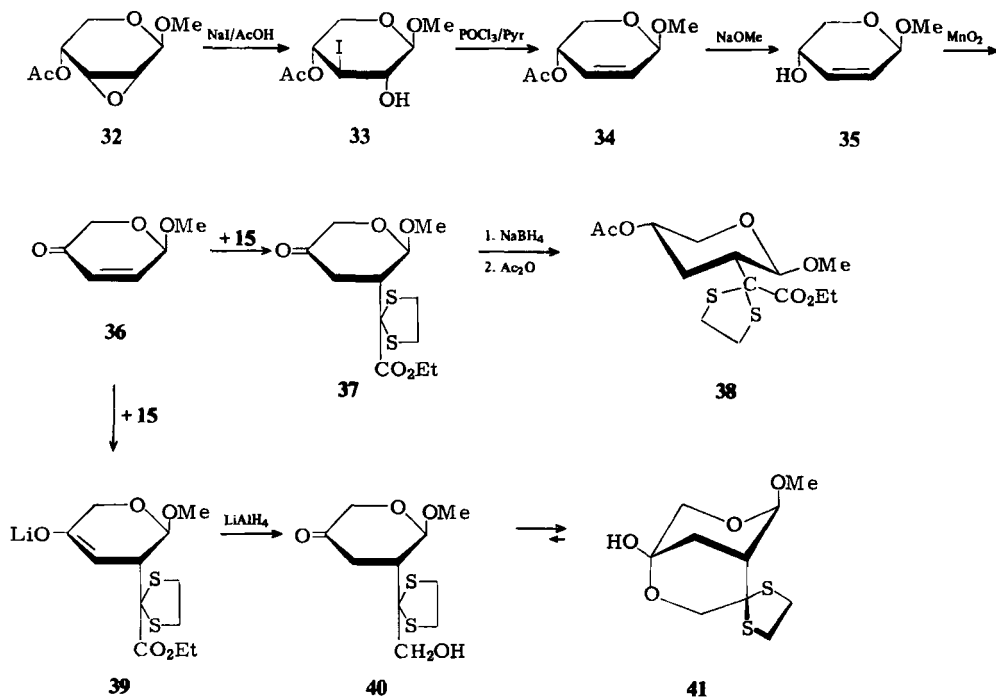
Die Diketoverbindung **29** kann mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert und anschließend acetyliert werden. Hierbei wird ein Triacetat **31** erhalten. Es wird nur ein Produkt gebildet. Offenbar erfolgt die Reduktion beider Ketogruppen in **29** stereoselektiv. Die Konfiguration am neuen chiralen C-Atom der Seitenkette konnte nicht bestimmt werden und mußte offen bleiben. Wird die Reduktion von **29** mit einem Unterschuß an  $\text{NaBH}_4$  durchgeführt, so erhält man ein Reduktionsprodukt, das bei Acetylierung das Diacetat **30** liefert. Die Carbonylgruppe im Ring an C-4 wird somit leichter reduziert als die Carbonylgruppe der Seitenkette. Die Reduktion an C-4 liefert den äquatorialen Alkohol.

### 1,4-Addition an 6-(R)-Methoxy-2H-pyran-3(6H)-on (**36**)

Um die Stereoselektivität der 1,4-Addition weiterhin zu prüfen, wurde auch ein Enon **36** aus der Pentose-Reihe untersucht. Die Darstellung von **36** erfolgte in entsprechender Weise aus dem *ribo*-Epoxid **32**. Als Öffnungsprodukt mit Natriumiodid in Eisessig entsteht aus **32** hier nur das Iodhydrin **33**, das mit  $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ <sup>11)</sup> in das Olefin **34** überführbar ist. Die  $\text{MnO}_2$ -Oxidation von **35** liefert das gewünschte Enon **36**.

Unter gleichartigen Bedingungen ließ sich das Enon **36** mit dem Anion **15** umsetzen, wobei sich das Addukt **37** isolieren ließ. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **37** war die Struktur am Verzweigungspunkt nicht zu ermitteln. Daher wurde **37** mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert, wobei ein Produkt entsteht, das anschließend acetyliert wurde. Das erhaltene Monoacetat besitzt die Struktur **38**. Sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist voll analysierbar. Es finden sich die großen Diaxial-Kopplungen  $J_{1,2} = 7.2$ ,  $J_{2,3'} = 12.8$ ,  $J_{3',4} = 11.0$  und  $J_{4,5'} = 8.5$  Hz. Hieraus folgt, daß in **38** die Seitenkette an C-2 und 4-OAc äquatorial angeordnet sein müssen. Die 1,4-Addition an **36** ist demnach wiederum in der Weise erfolgt, daß die eingeführte Seitenkette und die 1-OMe-Gruppe „*trans*“ zueinander stehen.

Um die Carboxylatgruppe in **37** selektiv zu reduzieren, wurde wie bei **28** das durch Umsetzung von **36** mit **15** primär erhältliche Lithiumenolat **39** direkt mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Nach der Hydrolyse wird durch Umlagerung des Enols die Ketose **40** erhalten. **40** liegt aber im Gleichgewicht mit einer cyclischen Halbacetalform **41** vor. Das Gleichgewicht



liegt offenbar bevorzugt auf der Seite der tricyclischen Verbindung<sup>1,2</sup>. 41 kann in gut kristallisierter Form gewonnen werden. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 41 geht hervor, daß die gegenüber 38 inverse <sup>1</sup>C<sub>4</sub>(D)-Sesselkonformation eingenommen wird, die auch nur dann gebildet werden kann, wenn sie durch den zweiten Acetalring fixiert wird<sup>1,2</sup>.

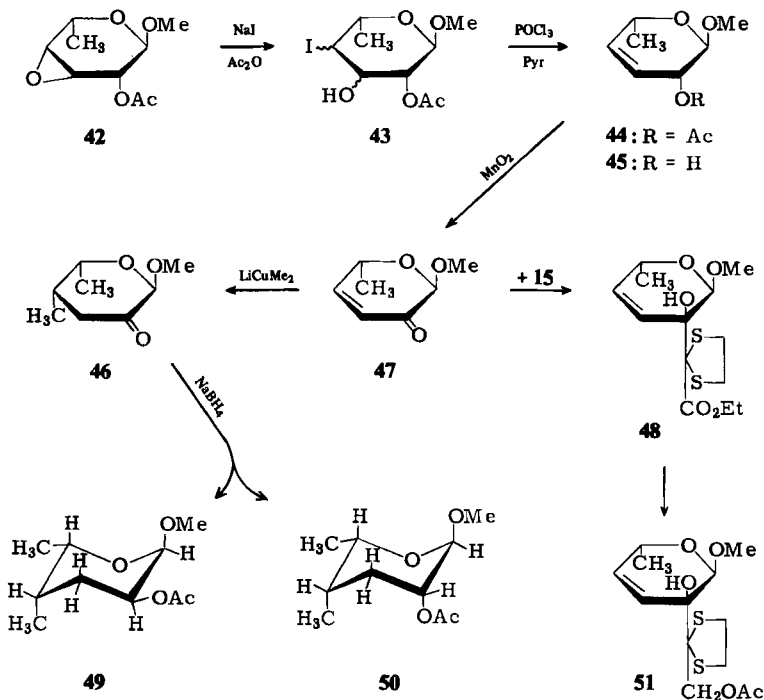
#### Addition an Methyl-3,4,6-tridesoxy- $\alpha$ -L-glycero-hex-3-enopyranosid-2-ulose (47)

Um die Grenzen der Stereoselektivität bzw. der Einwirkung der 1-OMe-Gruppe auf die Lenkung der 1,4-Addition zu überprüfen, erschien es sinnvoll, auch eine Hex-3-enopyranosid-2-ulose vom Typ 47 zu untersuchen. Das Enon 47 ist in einer entsprechenden Reaktionsfolge darstellbar. Das *tal*-Epoxid 42<sup>9)</sup> öffnet mit NaI zu einem Gemisch von drei Iodhydrinen 43, das ohne Trennung mit POCl<sub>3</sub>/Pyridin in das Olefin 44 übergeführt wird. Nach Hydrolyse ergibt die MnO<sub>2</sub>-Oxidation 47. Das Enon 47 kann mit Methylolithium und Kupferiodid umgesetzt werden, wobei das gebildete LiCuMe<sub>2</sub> unter 1,4-Addition zum verzweigten Zucker 46 reagiert. Die neu eingeführte Methylgruppe am C-4 ist axial angeordnet und steht „*trans*“ zur anomeren OMe-Gruppe. Man kann somit annehmen, daß die Lenkung der Addition durch die 1-OMe-Gruppe auch noch am C-4 im gleichen Sinne wie bei den oben geschilderten Reaktionen wirksam ist.

Für die Struktur 46 spricht die kleine Kopplung  $J_{4,5} = 2.1$  Hz, die zeigt, daß beide Methylgruppen nicht diäquatorial angeordnet sein können. Besser ist die Struktur aus den Reduktionsprodukten von 46 abzuleiten. Reduktion von 46 mit NaBH<sub>4</sub> liefert ein Alkoholgemisch, das nach Acetylierung die beiden trennbaren Monoacetate 49 und 50 im Verhältnis 1:1 ergibt. Die Kopplungen  $J_{1,2} = 3.6$ ,  $J_{2,3} = 4.8$ ,  $J_{2,3'} = 12.6$ ,  $J_{3,4} = 2.6$ ,

$J_{3',4} = 4.8$  und  $J_{4,5} = 2.6$  Hz beweisen, daß in **49** 2-OAc äquatorial und 4-CH<sub>3</sub> axial angeordnet sind, und daß eine <sup>1</sup>C<sub>4</sub>(L)-Konformation vorliegt. Für **50** beobachtet man nur kleine Kopplungen:  $J_{1,2} < 0.5$ ,  $J_{2,3} = 3.2$ ,  $J_{2,3'} = 4.0$ ,  $J_{3,4} = 3.2$ ,  $J_{3',4} = 4.8$  und  $J_{4,5} = 3.0$  Hz. Hieraus folgt, daß auch das Isomere mit axialer 2-OAc bevorzugt eine <sup>1</sup>C<sub>4</sub>(L)-Konformation einnimmt. Die Konfiguration am Verzweigungspunkt ist hiermit abgesichert.

Das Enon **47** wurde auch mit 2-Lithio-1,3-dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (**15**) umgesetzt. Hierbei trat überraschenderweise keine 1,4-Addition, sondern 1,2-Addition zu **48** ein. Das Addukt **48** ist ungewöhnlich alkalilabil. Wird nicht völlig alkalifrei aufgearbeitet oder **48** mit NaOH behandelt, so tritt eine Rückspaltung zum Keton **47** ein.



Für eine 1,2-Addition sprechen die beobachtbaren beiden Olefinprotonen in **48**. Eine Probe von **48** wurde mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert und acetyliert. Das erhaltene Produkt **51** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Acetylgruppe und das tertiäre Hydroxylproton, während ein 1,4-Addukt zwei Acetylgruppen aufweisen sollte. Bei der Addition wird, wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, nur eines der beiden möglichen Isomeren gebildet. Die Stereochemie am Verzweigungspunkt ist aus den Spektraldaten nicht ermittelbar. Aus Analogiegründen würden wir eine Struktur vorziehen, bei der die Seitenkette axial und „trans“ zu 1-OCH<sub>3</sub> eingetreten ist. Carbanionische Additionen von Dithianverbindungen an 2-Ulosen verlaufen in der Regel in diesem Sinne<sup>16, 17)</sup>.

<sup>16)</sup> H. Paulsen, V. Sinnwell und P. Stadler, Chem. Ber. **105**, 1978 (1972).

<sup>17)</sup> H.-J. Neumann, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1976.



Frau H. Nürnberger danken wir sehr für ihre sorgfältige Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen dankbar.

## Experimenteller Teil

**Allgemeine Methoden:** Sämtliche Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Alu-Fertigfolien (Merck) mit Kieselgel GF<sub>254</sub> oder Kieselgel MN verfolgt. Anfärbung: 0.2proz. Lösung von Naphthoresorcin in Ethanol/2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). – Säulenchromatographie: Kieselgel nach Herrmann (0.15–0.30 mm). – Präparative Plattentrennung: Platten (20 × 20 cm), Kieselgel PF<sub>254</sub> (Merck). – IR: Perkin-Elmer 137. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian T-60 und HA-100, Bruker WH 270, Perkin-Elmer R 32. TMS als innerer Standard. Zuordnung durch Doppelresonanz nach der „frequency sweep“-Methode und der INDOR-Technik. – Optische Drehung: Perkin-Elmer 141, 10 cm Schichtdicke.

**Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-methyl- $\alpha$ -L-threo-hexopyranosid-4-ulose (5):** Zu 670 mg CuI in 16 ml absol. THF tropft man bei 0°C unter N<sub>2</sub>-Gegenstrom 4.4 ml (8.8 mmol) 2N Methylolithium-Lösung in n-Hexan. Man erhält eine klare hellgelbe Flüssigkeit, zu der bei –78°C 500 mg (3.5 mmol) Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\alpha$ -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulose (4)<sup>2)</sup> in 8 ml absol. THF gegeben werden. Man läßt 2 h bei –78°C stehen, gibt dann zu dem Reaktionsansatz 30 ml gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, extrahiert dreimal mit je 100 ml Chloroform, wäscht die Chloroformphase mit Wasser, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und engt zum Sirup ein, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Elutionsmittel Essigester/Hexan 2:7). Ausb. 250 mg (44%).  $[\alpha]_D^{20} = -266.2^\circ$  ( $c = 1.1$  in CHCl<sub>3</sub>). DC: Essigester/Hexan (2:7).

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H  $\delta = 4.20$  d, 2-H 1.77–1.91 m, 3-H' 1.97 q, 3-H 2.17 q, 5-H 3.59 q, 6-H 1.09 d, 7-H 0.92 d, OMe 2.95 ppm s.  $J_{1,2} = 4.1$ ,  $J_{2,3'} = 8.6$ ,  $J_{2,3} = 4.4$ ,  $J_{3,3'} = 14.8$ ,  $J_{5,6} = 6.8$ ,  $J_{7,2} = 6.7$  Hz.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.08 H 9.13

**Methyl- $\beta$ -L-fucopyranosid:** In die Lösung von 20.0 g (0.06 mmol) 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- $\alpha,\beta$ -L-fucopyranose in 150 ml absol. Methylenchlorid leitet man unter Eiskühlung während 1.5 h trockenes HBr ein und läßt 1 h bei Raumtemp. stehen. Der Ansatz wird an der Ölpumpe (20°C Badtemp.) viermal mit je 40 ml absol. Toluol abgezogen, mit 50 ml absol. Toluol aufgenommen und unter Rühren zu einer Aufschlammung von 45 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 500 ml absol. Methanol gegeben. Nach 1 h wird abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingengt, mit 500 ml Chloroform aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Man erhält einen Sirup, der aus Ether/Hexan kristallisiert. Ausb. 12.4 g (73.6%). Die Kristalle werden in 200 ml absol. Methanol gelöst, mit 3 ml 0.5proz. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung versetzt und 24 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Dann wird mit Dowex 50 WX-8 H<sup>®</sup> neutralisiert, filtriert, eingengt und aus Chloroform/Hexan kristallisiert. Ausb. 7.2 g (98.7%). Schmp. 117°C (Lit.<sup>18)</sup>, Schmp. 117–119°C),  $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$  ( $c = 1$  in H<sub>2</sub>O) (Lit.<sup>18)</sup>  $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$  ( $c = 1.3$  in H<sub>2</sub>O)).

**Methyl-3,4-O-isopropyliden- $\beta$ -L-fucopyranosid (6):** Ein Gemisch aus 46.0 g (0.25 mmol) Methyl- $\beta$ -L-fucopyranosid, 46 ml trockenem DMF, 460 ml trockenem Aceton, 140 ml Aceton-dimethylacetal und 3 ml Benzoylchlorid wird 12 h unter Rückfluß gekocht<sup>19)</sup>. Man engt an der Ölpumpe zum Sirup ein, nimmt mit 500 ml CHCl<sub>3</sub> auf und rührt 1 h mit 20 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Die Chloroformphase wird mit wenig Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zum Sirup eingengt. Ausb. 55.6 g (98.6%). Der Sirup kann aus Ether als Monohydrat kristallisiert werden. Schmp. 58–62°C.  $[\alpha]_D^{20} = -21.7^\circ$  ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>). DC: Ether.

<sup>18)</sup> J. Minsas, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **51**, 475 (1932).

<sup>19)</sup> H. Paulsen und H. Redlich, Chem. Ber. **107**, 2992 (1974).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H δ = 3.68–4.10 m, 6-H 1.37 d, OH 2.85 d, OMe 3.46 s, Isoprop. 1.47 s, 1.30 ppm s.  $J_{5,6} = 6.5$  Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O (236.3) Ber. C 50.84 H 8.53 Gef. C 50.80 H 8.57

*Methyl-3,4-O-isopropyliden-2-O-p-tolylsulfonyl-β-L-fucopyranosid* (7): 55.6 g (0.25 mmol) **6** werden in 500 ml absol. Pyridin gelöst, portionsweise mit 165 g Tosylchlorid versetzt und bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 4 d gibt man weitere 25 g Tosylchlorid zu. Nach insgesamt 6 d wird der Reaktionsansatz langsam unter Rühren auf 3 Liter Eiswasser gegeben, das kristalline Tosylat abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 82.6 g (89%). Schmp. 96 bis 98 °C.  $[\alpha]_D^{20} = -26.4^\circ$  ( $c = 0.98$  in CHCl<sub>3</sub>). DC: Ether.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 4.06 d, 2-H 4.38 q, 3-H 4.07 t, 4-H 3.93 q, 5-H 3.76 m, 6-H 1.30 d, OMe 3.14 s, Isoprop. 1.45 s, 1.23 s, OTs 7.18–7.77 ppm m.  $J_{1,2} = 8.0$ ,  $J_{2,3} = 6.8$ ,  $J_{3,4} = 5.5$ ,  $J_{4,5} = 2.0$ ,  $J_{5,6} = 6.5$  Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>S (372.4) Ber. C 54.82 H 6.50 S 8.61 Gef. C 54.79 H 6.54 S 8.68

*Methyl-2-O-p-tolylsulfonyl-β-L-fucopyranosid* (8): 82 g (0.22 mmol) **7** werden mit 1.4 Liter 50proz. Essigsäure 3 d bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert ab und engt das Filtrat an der Ölpumpe ein, wobei der Rückstand kristallisiert. Ausb. 73 g (100%). Schmp. 141–142 °C.  $[\alpha]_D^{20} = +39.6^\circ$  ( $c = 1.06$  in CHCl<sub>3</sub>). DC: Ether.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): 1-H δ = 4.13 d, 2-H, 3-H, 4-H, 5-H 3.46–4.64 m, 6-H 1.20 d, OMe 3.04 s, OTs 7.24–7.82 ppm m.  $J_{1,2} = 7.8$ ,  $J_{5,6} = 6.4$  Hz.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>S (332.4) Ber. C 50.58 H 6.06 S 9.65 Gef. C 50.63 H 6.00 S 9.72

*Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy-β-L-talopyranosid* (9): 30 g (0.09 mol) **8** werden in 260 ml Ethanol aufgenommen und unter Rühren auf 80–90 °C erwärmt. Dann gibt man portionsweise 2 N NaOH (ca. 46 ml) dazu, bis der Indikator (Phenolphthalein) nicht mehr umschlägt. Die Lösung wird mit festem CO<sub>2</sub> neutralisiert und zur Trockene eingengt. Man nimmt in 1 Liter Chloroform auf, rührt über Nacht, filtriert, wäscht das Filtrat mit wenig Wasser, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt ein, wobei der Rückstand kristallisiert. Ausb. 14 g (97%). Schmp. 100–101 °C.  $[\alpha]_D^{20} = +130.6^\circ$  ( $c = 1.02$  in CHCl<sub>3</sub>). DC: Ether/CHCl<sub>3</sub> (1:1). (Die Verbindungen **8** und **9** haben den gleichen R<sub>F</sub>-Wert, das Epoxid **9** ist aber nicht UV-aktiv.)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 4.66 d, 2-H 3.28 q, 3-H 3.26–3.68 m, 4-H 3.70 q, 5-H 3.46 m, 6-H 1.21 d, OH 2.43 d, OMe 3.52 ppm s.  $J_{1,2} = 0.5$ ,  $J_{2,3} = 3.8$ ,  $J_{3,4} = 5.0$ ,  $J_{4,5} = 2.3$ ,  $J_{5,6} = 6.4$  Hz.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (160.2) Ber. C 52.48 H 7.55 Gef. C 52.39 H 7.59

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-anhydro-β-L-talopyranosid* (10): 22.0 g (0.14 mmol) **9** werden in 200 ml absol. Pyridin mit 35 ml Acetanhydrid versetzt und 4 d bei Raumtemp. stehengelassen. Man zieht an der Ölpumpe das überschüssige Acetanhydrid und Pyridin mit Toluol ab und kristallisiert aus Ether/Hexan. Ausb. 27.8 g (98%). Schmp. 108 °C.  $[\alpha]_D^{20} = +200^\circ$  ( $c = 1.09$  in CHCl<sub>3</sub>). DC: Ether/CHCl<sub>3</sub> (1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 4.68 d, 2-H 3.19 q, 3-H 3.44–3.79 m, 4-H 4.80 q, 5-H 3.44–3.79 m, 6-H 1.15 d, OAc 2.09 s, OMe 3.48 ppm s.  $J_{1,2} = 0.5$ ,  $J_{2,3} = 3.8$ ,  $J_{3,4} = 4.8$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = 6.8$  Hz.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.43 H 7.02

*Methyl-4-O-acetyl-3,6-didesoxy-3-iod-β-L-idopyranosid* (11): 15 g (0.074 mol) **10** werden in 700 ml Aceton gelöst und 63 g Natriumiodid, 3.6 g Natriumacetat und 91 ml Eisessig hinzugefügt. Dieses Gemisch wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. zum Sirup eingengt und fünfmal mit Dioxan nachdestilliert. Der Rückstand wird in 150 ml CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit 10 ml gesättigter Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, 20 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 20 ml Wasser gewaschen. Es wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und aus Ether/Hexan um-

krystallisiert. Ausb. 25 g (98%). Schmp. 75–77°C.  $[\alpha]_D^{20} = -7.9^\circ$  ( $c = 0.97$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC:  $\text{CHCl}_3/\text{Ether}/\text{Hexan}$  (3:1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.92$  d, 2-H 3.89 m, 3-H 4.42 t, 4-H 4.92 m, 5-H 4.39 m, 6-H 1.23 d, OH 2.72 d, OAc 2.08 s, OMe 3.51 ppm s.  $J_{1,2} = 1.8$ ,  $J_{2,3} = 4.3$ ,  $J_{3,4} = 4.3$ ,  $J_{4,5} = 2.5$ ,  $J_{5,6} = 6.5$ ,  $^4J_{2,4} = 0.7$  Hz. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $J_{1,2} = 2.2$ ,  $J_{2,3} = 5.3$ ,  $J_{3,4} = 5.3$ ,  $J_{4,5} = 3.3$ ,  $J_{5,6} = 6.7$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{IO}_5$  (330.1) Ber. C 32.74 H 4.58 I 38.48 Gef. C 32.71 H 4.54 I 38.61

*Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy- $\beta$ -L-threo-hex-2-enopyranosid* (**12**): 24.0 g (0.073 mmol) **11** werden in 360 ml absol. Pyridin gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man tropft unter Rühren 26.4 ml frisch dest.  $\text{POCl}_3$  hinzu und läßt 4.5 h bei  $0^\circ\text{C}$  stehen. Danach wird der Reaktionsansatz auf 2 Liter Eiswasser gegossen und 45 min gerührt. Das Hydrolysat wird viermal mit je 200 ml  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und die Chloroformphase mit 100 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und mit 100 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer zum Sirup eingengt. Nach säulenchromatographischer Trennung (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:1) erhält man einen chromatographisch einheitlichen Sirup. Ausb. 11.9 g (88%).  $[\alpha]_D^{20} = +302^\circ$  ( $c = 0.95$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.78$  m, 2-H, 3-H 5.62–6.02 m, 4-H 4.82–5.00 m, 5-H 3.55 m, 6-H 1.22 d, OAc 1.69 s, OMe 3.31 ppm s.  $J_{4,5} = 2.9$ ,  $J_{5,6} = 6.5$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.05 H 7.55

*Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\beta$ -L-threo-hex-2-enopyranosid* (**13**): 12.0 g (0.065 mmol) **12** werden in 200 ml absol. Methanol gelöst, mit 10 ml 2 N  $\text{NaOCH}_3$  versetzt und über Nacht stehengelassen. Dann entfernt man das  $\text{NaOCH}_3$  mit Trockeneis und engt den Reaktionsansatz bei  $30^\circ\text{C}$  Badtemp. im Rotationsverdampfer ein. Der erhaltene Sirup wird in 300 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit 50 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer zu einem chromatographisch einheitlichen Sirup eingengt. Ausb. 9.1 g (97%).  $[\alpha]_D^{20} = +228^\circ$  ( $c = 0.96$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.94$  m, 2-H 5.77 d, 3-H 6.12 m, 4-H, 5-H 3.31–3.91 m, 6-H 1.26 d, OH 2.60 d, OMe 3.47 ppm s.  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $J_{3,4} = 4.7$ ,  $J_{5,6} = 6.6$ ,  $^4J_{1,3} = 1.5$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  (144.2) Ber. C 58.30 H 8.39 Gef. C 57.95 H 8.46

*Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\beta$ -L-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulose* (**14**): 8.5 g (0.059 mol) **13** werden in 4 Liter Chloroform gelöst, dann wird mit 102 g  $\text{MnO}_2$  (Merck Nr. 805958) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird vom  $\text{MnO}_2$  abfiltriert und im Rotationsverdampfer (Badtemp.  $20^\circ\text{C}$ ) eingengt. Nach Destillation unter vermindertem Druck erhält man ein chromatographisch einheitliches Produkt. Ausb. 6.3 g (75%). Sdp. 78– $80^\circ\text{C}/17$  Torr.  $[\alpha]_D^{20} = +49.5^\circ$  ( $c = 1.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1-H  $\delta = 5.12$  m, 2-H 6.76 q, 3-H 5.99 q, 5-H 4.09 q, 6-H 1.39 d, OMe 3.45 ppm s.  $J_{1,2} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.3$ ,  $J_{5,6} = 6.7$ ,  $^4J_{1,3} = 1.4$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.52 H 6.92

*Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\beta$ -L-erythro-hexopyranosid-4-ulose* (**16**) und *Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\alpha$ -D-threo-hexopyranosid-4-ulose* (**18**): Zu 0.794 ml (5.5 mmol) Diisopropylamin werden unter  $\text{N}_2$  bei  $4^\circ\text{C}$  5 mmol n-Butyllithium und 890 mg (5 mmol) 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester, gelöst in 3 ml absol. THF, hinzugefügt und 20 min stehengelassen. Dann kühlt man auf  $-78^\circ\text{C}$  ab, gibt langsam unter Rühren 650 mg (4.57 mmol) **14** in 8 ml absol. THF zu und läßt den Reaktionsansatz innerhalb von 4 h auf  $-20^\circ\text{C}$  auftauen. Danach gießt man auf 100 ml gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, extrahiert dreimal mit je 100 ml Chloroform, wäscht mit 50 ml Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , filtriert und engt zum Sirup ein. Bei der anschließenden Säulentrennung auf Kieselgel 60 (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:1) lagert sich das 1,4-Addukt **16** teilweise in das isomere 1,4-Addukt **18** um.

Ausb. an **16** (untere Fraktion) 650 mg (44%).  $[\alpha]_D^{20} = +52.7^\circ$  ( $c = 1.05$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.59$  d, 2-H 3.19 m, 3-H' 2.68 m, 3-H 2.95 m, 5-H 4.09 q, 6-H 1.36 d, OMe 3.45 ppm s.  $J_{1,2} = 6.5$ ,  $J_{2,3'} = 8.8$ ,  $J_{2,3} = 6.7$ ,  $J_{3,3'} = 16.6$ ,  $J_{5,6} = 6.9$ ,  $^4J_{3,5} = 0.6$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$  (320.3) Ber. C 48.71 H 6.29 S 20.02 Gef. C 48.60 H 6.23 S 19.98

Ausb. an **18** (obere Fraktion) 200 mg (13%).  $[\alpha]_D^{20} = +135.7^\circ$  ( $c = 1.03$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.72$  d, 2-H 2.96 m, 3-H', 3-H 2.50–2.81 m, 5-H 4.18 q, 6-H 1.32 d, OMe 3.35 ppm s.  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{2,3'} = 7.8$ ,  $J_{2,3} = 6.5$ ,  $J_{5,6} = 7.0$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$  (320.3) Ber. C 48.71 H 6.29 S 20.02 Gef. C 48.53 H 6.19 S 19.52

*Isomerisierung von 16 mit Triethylamin:* Zur Lösung von 100 mg (0.31 mmol) **16** in 5 ml Ethanol gibt man 0.5 ml Triethylamin und läßt 5 h bei Raumtemp. stehen. Danach zieht man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, nimmt mit 100 ml  $\text{CHCl}_3$  auf, wäscht mit 20 ml Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , filtriert, engt zum Sirup ein und erhält 90 mg chromatographisch einheitliches **18**. Ausb. 90 mg (90%). Die analytischen Daten sind identisch mit den oben angegebenen Daten von **18**.

*Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\beta$ -L-ribo-hexopyranosid (19) und Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\beta$ -L-xylo-hexopyranosid (20):* 500 mg (1.6 mmol) **16** werden in 10 ml 70proz. Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 200 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 10 ml 70proz. Methanol, versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemp., verdünnt mit 100 ml Wasser und extrahiert viermal mit je 100 ml  $\text{CHCl}_3$ , wäscht die Chloroformphase mit 50 ml Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , filtriert und engt zum Sirup ein. Der erhaltene Sirup wird in 15 ml absol. Pyridin mit 3 ml Acetanhydrid versetzt und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann zieht man das Lösungsmittel und das Acetanhydrid an der Ölpumpe ab, entfernt Acetanhydridreste durch wiederholtes Abziehen des Sirups mit Toluol und trennt das Gemisch der Acetate (Produktverteilung 4:1) dickschichtchromatographisch (Laufmittel Ether/Hexan 1:1).

Ausb. an **19** (obere Fraktion) 300 mg (51%).  $[\alpha]_D^{20} = +36.6^\circ$  ( $c = 1.02$  in  $\text{CHCl}_3$ ). Schmp. 109–112°C. DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.19$  d, 2-H 2.79 m, 3-H' 1.60 m, 3-H 2.68 m, 4-H 4.56 m, 5-H 3.47 m, 6-H 1.20 d, OAc 2.04 s, OMe 3.39 ppm s.  $J_{1,2} = 8.3$ ,  $J_{2,3'} = 12.8$ ,  $J_{2,3} = 4.0$ ,  $J_{3,3'} = 12.6$ ,  $J_{3',4} = 12.6$ ,  $J_{3,4} = 4.6$ ,  $J_{4,5} = 9.3$ ,  $J_{5,6} = 6$  Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$  (364.5) Ber. C 49.42 H 6.64 S 17.59 Gef. C 49.45 H 6.72 S 17.64

Ausb. an **20** (untere Fraktion) 80 mg (13%).  $[\alpha]_D^{20} = +127.7^\circ$  ( $c = 1.04$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.19$  d, 2-H 2.85 m, 3-H' 1.88 m, 3-H 2.55 m, 4-H 4.94 m, 5-H 3.68 m, 6-H 1.20 d, OAc 2.13 s, OMe 3.41 ppm s.  $J_{1,2} = 8.4$ ,  $J_{2,3'} = 13.0$ ,  $J_{2,3} = 4.0$ ,  $J_{3,3'} = 14.5$ ,  $J_{3',4} = 3.2$ ,  $J_{3,4} = 3.0$ ,  $J_{4,5} = 1.3$ ,  $J_{5,6} = 6.4$  Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$  (364.5) Ber. C 49.24 H 6.64 S 17.59 Gef. C 49.21 H 6.81 S 17.31

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-allopyranosid (22):* 10.0 g (0.063 mol) Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-allopyranosid<sup>20)</sup> werden in 200 ml absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 15 ml Acetanhydrid versetzt. Man läßt 2 d bei Raumtemp. stehen, gießt den Reaktionsansatz auf 1 Liter Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 300 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und zum Sirup eingengt, der aus Ether/Hexan kristallisiert. Ausb. 10.7 g (84%). Schmp. 61°C.  $[\alpha]_D^{20} = +226^\circ$  ( $c = 1.13$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (2:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.65$ –4.95 m, 2-H, 3-H 3.37–4.17 m, 4-H 4.65–4.95 m, 5-H 3.37–4.17 m, 6-H 1.14 d, OAc 2.12 s, OMe 3.45 ppm s.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.37 H 6.48

<sup>20)</sup> St. Hanessian und N. R. Plessas, J. Org. Chem. **34**, 1045 (1969).

**Öffnung von 22 mit NaI in Aceton zu 23:** Zur Lösung von 10.0 g (0.049 mol) **22** in 450 ml Aceton gibt man 40 g NaI, 2.4 g NaOAc (wasserfrei) und 61 ml Eisessig und erhitzt 5 h unter Rückfluß. Man engt den Reaktionsansatz im Rotationsverdampfer zum Sirup ein, der an der Ölpumpe fünfmal mit je 50 ml Dioxan abgezogen wird. Der Rückstand wird mit 300 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit 20 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, 30 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 50 ml Wasser gewaschen. Die  $\text{CHCl}_3$ -Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und eingengt. Man erhält 14.8 g eines Isomerengemisches der Iodhydrinzucker, das ohne weitere Auftrennung weiter umgesetzt wird.

**Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy- $\alpha$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid (24):** 20.0 g (0.06 mol) des Iodhydringemisches **23** werden in 200 ml absol. Pyridin gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man gibt tropfenweise unter Rühren 20 ml frisch dest.  $\text{POCl}_3$  zu und hält den Reaktionsansatz 4 h im Kühlschrank. Man gießt den Ansatz auf 1.5 Liter Eiswasser und rührt 40 min. Das Hydrolysat wird viermal mit je 200 ml Chloroform extrahiert und die Chloroformphase mit 100 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 100 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und bei  $30^\circ\text{C}$  Badtemp. im Rotationsverdampfer eingengt. Der resultierende Sirup wird säulenchromatographisch gereinigt (Elutionsmittel Essigester/Hexan 2:5). Ausb. 5.1 g Sirup (45%).  $[\alpha]_D^{20} = +163^\circ$  ( $c = 1.2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1-H  $\delta = 4.82$  m, 2-H, 3-H 5.57–6.03 m, 4-H 5.02 m, 5-H 3.67–4.16 m, 6-H 1.23 d, OAc 2.07 s, OMe 3.42 ppm s.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 57.47 H 7.36

**Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\alpha$ -D-glycero-hex-2-enopyranosid-4-ulose (26):** 4.7 g (0.025 mol) **24** werden in 200 ml absol. Methanol gelöst, mit 10 ml 0.2 N  $\text{NaOCH}_3$  versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Man zerstört das  $\text{NaOCH}_3$  mit Trockeneis, engt im Rotationsverdampfer zum Sirup ein, nimmt mit 300 ml  $\text{CHCl}_3$  auf, wäscht mit 20 ml Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und zieht das Lösungsmittel ab. Man erhält 2.9 g (80%) chromatographisch einheitliches **Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\alpha$ -D-erythro-hex-2-enopyranosid (25)**, das in 3 Liter Chloroform (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  dest.) gelöst, mit 38 g aktiviertem  $\text{MnO}_2$  (Merck No. 805958) versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt wird. Das  $\text{MnO}_2$  wird abfiltriert und das Filtrat bei  $30^\circ\text{C}$  Badtemp. im Rotationsverdampfer zum Sirup eingengt, der beim Stehenlassen in der Tiefkühltruhe kristallisiert. Ausb. 1.8 g (65%). Schmp.  $48^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{20} = +19.8^\circ$  ( $c = 2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1-H  $\delta = 4.92$  d, 2-H 6.65 q, 3-H 5.92 d, 5-H 4.38 q, 6-H 1.32 d, OMe 3.45 ppm s.  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{2,3} = 10.4$ ,  $J_{5,6} = 7$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.76 H 6.89

**Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\alpha$ -D-threo-hexopyranosid-4-ulose (18):** Zu 0.95 ml (6.8 mmol) Diisopropylamin werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $4^\circ\text{C}$  6.2 mmol n-Butyllithium, gelöst in 3.1 ml n-Hexan, gegeben. Man läßt 20 min stehen, verdünnt das gebildete Lithiumdiisopropylamid mit 5 ml absol. THF, kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  ab und gibt 1.07 g (6 mmol) 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester in 4 ml absol. THF zu. Nach weiteren 20 min werden bei  $-78^\circ\text{C}$  800 mg (5.6 mmol) **26**, gelöst in 10 ml THF, langsam zugetropft, und man läßt die Reaktionstemperatur innerhalb von 3 h auf  $-10^\circ\text{C}$  steigen. Man gießt den Ansatz auf 100 ml Wasser, extrahiert dreimal mit je 100 ml Chloroform, wäscht mit 50 ml Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und engt zum Sirup ein, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:2). Ausb. 1.3 g (72%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +131^\circ$  ( $c = 2.5$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Ether/Hexan (1:2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_2$  (320.3) Ber. C 48.71 H 6.29 S 20.02 Gef. C 48.65 H 6.18 S 19.88

**Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\alpha$ -D-lyxo-hexopyranosid (21):** 200 mg (0.63 mmol) **18** werden in 6 ml 70proz. Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 50 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 6 ml 70proz. Methanol, versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemp., arbeitet den

Ansatz wie bei **19** und **20** auf und trennt die beiden entstandenen Alkohole (Produktverhältnis 5:1) mit präparativer Dickschichtchromatographie (Laufmittel Ether). Das Hauptprodukt (unterer Fleck) wird isoliert und mit 1 ml Pyridin und 0.5 ml Acetanhydrid acetyliert. Ausb. 100 mg (43%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$  ( $c = 0.72$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.61$  d, 2-H 2.61 m, 3-H<sub>a</sub> 1.68 m, 3-H<sub>c</sub> 2.38 m, 4-H 5.03 m, 5-H 4.09–4.17 m, 6-H 1.19 d, OCH<sub>3</sub> 3.34 s, OAc 2.09 ppm s.  $J_{1,2} = 6.7$ ,  $J_{2,3a} = 12.8$ ,  $J_{2,3c} = 4.2$ ,  $J_{3a,3c} = 12.9$ ,  $J_{3a,4} = 9.2$ ,  $J_{3c,4} = 6.9$ ,  $J_{4,5} = 4.7$ ,  $J_{5,6} = 6.6$  Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$  (364.5) Ber. C 49.42 H 6.64 S 17.59 Gef. C 49.31 H 6.60 S 17.48

*Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(glycoloyl-ethylendithioacetel)- $\beta$ -L-erythro-hexopyranosid-4-ulose* (**28**): Zu 113 ml (8.7 mmol) Diisopropylamin werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei  $4^\circ\text{C}$  3.85 mmol n-Butyllithium, gelöst in 7.7 ml n-Hexan, gegeben. Man läßt 20 min stehen, verdünnt mit 7 ml absol. THF, kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  ab, gibt unter  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 1.37 g (7.7 mmol) 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester in 5 ml absol. THF zu und läßt 15 min stehen. Dann werden bei  $-78^\circ\text{C}$  1.0 g (7.04 mmol) **14**, gelöst in 10 ml THF, langsam unter Rühren zugegeben, und man hält die Reaktionstemperatur 3 h auf  $-20^\circ\text{C}$ . Der kalte Reaktionsansatz wird jetzt unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in eine auf  $-40^\circ\text{C}$  vorgekühlte Lösung von 300 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml THF gegeben. Man läßt den Ansatz auf Raumtemp. auftauen und erwärmt für 1 h auf  $50^\circ\text{C}$ . Der Überschuß an  $\text{LiAlH}_4$  wird mit Essigester und Wasser zerstört, dann gibt man 500 ml Ether zu und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und zum Sirup eingengt, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:1). Ausb. 1.37 g (70%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -10.3^\circ$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$  (278.4) Ber. C 47.45 H 6.52 S 23.04 Gef. C 47.81 H 6.61 S 22.83

*Methyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-glycoloyl- $\beta$ -L-erythro-hexopyranosid-4-ulose* (**29**): 500 mg (1.8 mmol) **28** werden in 25 ml 80proz. Acetonitril gelöst und mit 1.2 g  $\text{HgO}$  versetzt. Es wird unter Eiskühlung 1 ml  $\text{BF}_3$ -Etherat zugegeben und 1 h gerührt. Man neutralisiert mit festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , filtriert, engt ein und nimmt den Rückstand mit säurefreiem Chloroform auf, wäscht mit etwas Wasser, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Der zurückbleibende Sirup wird über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert (Laufmittel Essigester). Ausb. 200 mg (55%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +86.7^\circ$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (2:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.68$  d, 2-H 3.04–3.34 m, 3-H', 3-H 2.30–2.88 m, 5-H 4.01 q, 6-H 1.28 d, 8-H', 8-H 4.20 s, 4.27 s, OMe 3.36 ppm s.  $J_{1,2} = 7.0$ ,  $J_{2,3'} = 10.1$ ,  $J_{2,3} = 6.0$ ,  $J_{3,3'} = 16.4$ ,  $J_{5,6} = 6.5$  Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 52.91 H 6.88

*Methyl-4,2<sup>2</sup>-di-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-glycoloyl- $\beta$ -L-ribo-hexopyranosid* (**30**): Zur Lösung von 40 mg (0.2 mmol) **29** in 3 ml Wasser gibt man unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 12.2 mg  $\text{NaBH}_4$  in 10 ml Wasser und verfolgt den Verlauf der Reduktion dünn-schichtchromatographisch (Laufmittel Essigester). Nachdem 2 ml der  $\text{NaBH}_4$ -Lösung verbraucht sind, ist das Ausgangsmaterial verschwunden. Man säuert mit etwas Essigsäure an, versetzt mit etwas saurem Ionenaustauscher IR 120 H<sup>®</sup>, rührt 15 min, filtriert und neutralisiert das Filtrat mit basischem Ionenaustauscher. Man filtriert ab, engt ein und acetyliert den Rückstand mit Acetanhydrid/Pyridin. Nach plattenchromatographischer Trennung (Laufmittel Ether/Hexan 1:2) erhält man 5.6 mg (9%) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.38$  d, 2-H 2.84 m, 3-H' 1.79 m, 3-H 2.17 m, 4-H 4.47 m, 5-H 3.56 m, 6-H 1.22 d, 8-H, 8-H' 4.73 s, OAc 2.14 s, 2.03 s, OMe 3.44 ppm s.  $J_{1,2} = 8.2$ ,  $J_{2,3'} = 13.0$ ,  $J_{2,3} = 4.1$ ,  $J_{3,3'} = 13.0$ ,  $J_{3',4} = 11.2$ ,  $J_{3,4} = 4.9$ ,  $J_{4,5} = 9.6$ ,  $J_{5,6} = 6.2$  Hz.

*Methyl-4,2<sup>1</sup>,2<sup>2</sup>-tri-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-2-C-(R oder S)-(1,2-dihydroxyethyl)- $\beta$ -L-ribo-hexopyranosid* (**31**): Zur Lösung von 200 mg (1 mmol) **29** in 10 ml Wasser tropft man unter Eiskühlung

50 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 3 ml Wasser, rührt 40 min, säuert mit etwas Essigsäure an und arbeitet wie bei 30 auf. Das reduzierte Produkt wird mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Der beim Einengen erhältliche Sirup kristallisiert im Kühlschrank. Ausb. 180 mg (54%). Schmp. 81.5–82.5°C.  $[\alpha]_D^{20} = +16.3^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.30$  d, 2-H, 3-H', 3-H 1.96–2.18 m, 4-H 4.47 m, 5-H 3.42 m, 6-H 1.19 d, 7-H 5.15 m, 8-H, 8-H' 4.24 q, 4.14 q, OAc 2.00 s, 2.01 s, 2.06 s, OMe 3.46 ppm s.  $J_{1,2} = 8.0$ ,  $J_{3',4} = 11.0$ ,  $J_{3,4} = 4.8$ ,  $J_{4,5} = 9.3$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{2,7} = 3.6$ ,  $J_{7,8} = 3.8$ ,  $J_{7,8'} = 8.0$ ,  $J_{8,8'} = 12.0$  Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$  (332.4) Ber. C 54.20 H 7.28 Gef. C 54.34 H 7.35

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-anhydro-β-D-ribofuranosid* (32): 55 g (0.38 mol) Methyl-2,3-anhydro-β-D-ribofuranosid<sup>21)</sup> werden mit 500 ml absol. Pyridin aufgenommen, in der Kälte mit 100 ml Acetanhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Der Ansatz wird bei Raumtemp. an der Ölpumpe zum Sirup eingengt, in 500 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit Eiswasser, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der zurückbleibende Sirup aus Ether/Hexan kristallisiert. Ausb. 57 g (79%). Schmp. 75°C.  $[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$  ( $c = 1.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Ether/Hexan (2:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.86$  s, 2-H, 3-H<sub>a</sub>, 3-H<sub>b</sub> 3.08–4.08 m, 4-H 4.97 m, 5-H, 5-H' 3.08 bis 4.08 m, OAc 2.13 s, OMe 4.37 ppm s.  $J_{3,4} = 2.4$ ,  $J_{4,5} = 4.1$ ,  $J_{4,5'} = 4.1$  Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 51.20 H 6.47

*Methyl-4-O-acetyl-3-desoxy-3-iod-β-D-xylopyranosid* (33): 50 g (0.27 mol) 32 werden in 2 Liter Aceton gelöst und 300 ml Eisessig, 200 g NaI und 12 g Natriumacetat zugefügt. Dieses Gemisch wird 10 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen und engt unter vermindertem Druck bis zum Sirup ein. Der Sirup wird an der Ölpumpe fünfmal mit jeweils 50 ml Dioxan abgezogen. Der Rückstand wird mit 500 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit 20 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit 50 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und aus Chloroform/Hexan kristallisiert. Ausb. 57 g (68%). Schmp. 150°C.  $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ$  ( $c = 1.3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.17$  d, 2-H 3.65 q, 3-H 3.98 t, 4-H 5.11 m, 5-H' 3.23 q, 5-H 4.10 q, OAc 2.12 s, OMe 3.56 ppm s.  $J_{1,2} = 5.7$ ,  $J_{2,3} = 10.1$ ,  $J_{3,4} = 9.7$ ,  $J_{4,5} = 5.0$ ,  $J_{4,5'} = 9.7$ ,  $J_{5,5'} = 11.3$  Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{IO}_5$  (316.0) Ber. C 30.38 H 4.15 I 40.16 Gef. C 30.36 H 4.16 I 40.08

*Methyl-4-O-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-glycero-pent-2-enopyranosid* (34): 57 g (0.18 mol) 33 werden in 600 ml absol. Pyridin gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu der gekühlten Lösung gibt man tropfenweise unter Rühren 60 ml frisch dest.  $\text{POCl}_3$  und bewahrt 4 h bei  $0^\circ\text{C}$  auf. Danach wird der Reaktionsansatz auf 3 Liter Eiswasser gegossen und 45 min gerührt. Das Hydrolysat wird viermal mit je 300 ml Chloroform extrahiert und die Chloroformphase mit 100 ml gesättigter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, mit 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit 100 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und bei  $40^\circ\text{C}$  Badtemp. im Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene Sirup wird an der Ölpumpe destilliert. Ausb. 23 g (72%). Sdp. 55–58°C/0.003 Torr.  $[\alpha]_D^{20} = +160^\circ$  ( $c = 1.1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.71$ , 2-H, 3-H 6.70–6.10 m, 4-H 4.58–4.95 m, 5-H' 3.22 q, 5-H 3.75 m, OAc 1.73 s, OMe 3.22 ppm s.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (172.2) Ber. C 55.81 H 7.03 Gef. C 55.74 H 7.08

*Methyl-2,3-dideoxy-β-D-glycero-pent-2-enopyranosid* (35): Man löst 22.7 g (0.13 mol) 34 in 300 ml absol. Methanol, gibt 20 ml 0.2 N  $\text{NaOCH}_3$  zu und läßt über Nacht bei Raumtemp. stehen.

<sup>21)</sup> J. K. N. Jones, P. W. Kent und M. Stacey, J. Chem. Soc. 1947, 1341.

Man entfernt das  $\text{NaOCH}_3$  mit Trockeneis und engt den Reaktionsansatz bei  $40^\circ\text{C}$  Badtemp. im Rotationsverdampfer ein. Der Sirup wird mit 500 ml Chloroform aufgenommen, mit 50 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der zurückbleibende farblose Sirup wird aus Ether/Hexan kristallisiert. Ausb. 14.6 g (86%). Schmp.  $45^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +104^\circ$  ( $c = 1.9$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.62$  d, 2-H 5.60 q, 3-H 5.85 q, 4-H 3.48 m, 5-H 3.95 q, 5-H' 3.62 q, OMe 3.22 ppm s.  $J_{1,2} = 2.7$ ,  $J_{2,3} = 10.0$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.02 H 7.61

6-(*R*)-Methoxy-2*H*-pyran-3-(6*H*)-on (36): Zur Lösung von 13.6 g (0.11 mmol) 35 in 4 Liter Chloroform (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  dest.) gibt man 163.2 g aktiviertes  $\text{MnO}_2$  (Merck Nr. 805958) und rührt 8 h bei Raumtemp. Das  $\text{MnO}_2$  wird abfiltriert und das Filtrat bei  $30^\circ\text{C}$  Badtemp. im Rotationsverdampfer zum Sirup eingeeengt, der beim Stehenlassen in der Tiefkühltruhe kristallisiert. Ausb. 9.7 g (72%). Schmp.  $42-43^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19.8^\circ$  ( $c = 4.7$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 1-H  $\delta = 4.96$  d, 2-H 6.69 q, 3-H 5.96 d, 5-H' 3.88 d, 5-H 4.32 d, OMe 3.43 ppm s.  $J_{1,2} = 3.1$ ,  $J_{2,3} = 10.4$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29 Gef. C 56.11 H 6.45

Methyl-2,3-didesoxy-2-*C*-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\beta$ -*D*-glycero-pentopyranosid-4-ulose (37): Zu 0.65 ml (5 mmol) Diisopropylamin werden unter  $\text{N}_2$  bei  $4^\circ\text{C}$  4.5 mmol *n*-Butyllithium, gelöst in 2.5 ml *n*-Hexan, gegeben. Man läßt 15 min stehen, verdünnt mit 3 ml absol. THF, kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  ab, gibt unter  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 760 mg (4.3 mmol) 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester in 3 ml absol. THF zu und läßt weitere 15 min stehen. Dann werden bei  $-78^\circ\text{C}$  500 mg (3.9 mmol) 36 langsam unter Rühren zugetropft. Man läßt den Reaktionsansatz innerhalb von 3 h auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmen und gibt 20 ml Wasser zu, extrahiert dreimal mit je 50 ml Chloroform, wäscht mit Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und engt zum Sirup ein, der säulenchromatographisch gereinigt wird. Als Elutionsmittel dient Essigester/Hexan (2:6). Das gewünschte Produkt hat einen etwas kleineren  $R_F$ -Wert als das Ausgangsmaterial und ist UV-aktiv. Ausb. 0.68 g (57%).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -95.7^\circ$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Essigester/Hexan (2:6).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.73$  d, 2-H 2.92 m, 3-H, 3-H' 2.60–2.79 m, 5-H' 4.10 d, 5-H 4.24 d, OMe 3.34 s, Dithiolan 3.16–3.48 ppm m.  $J_{1,2} = 3.2$ ,  $J_{2,3} = 6.8$ ,  $J_{2,3'} = 6.8$ ,  $J_{3,3'} = 17.1$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$  (306.4) Ber. C 47.04 H 5.92 S 20.92 Gef. C 47.95 H 6.06 S 20.68

Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-2-*C*-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\beta$ -*D*-erythro-pentopyranosid (38): Zur Lösung von 200 mg (0.65 mmol) 37 in 10 ml 70proz. wäßrigem Methanol werden unter Eiskühlung und Rühren 50 mg  $\text{NaBH}_4$ , gelöst in 2 ml 70proz. wäßrigem Methanol, langsam zugetropft. Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit 100 ml Wasser und extrahiert viermal mit je 100 ml Chloroform, wäscht mit 50 ml Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und engt zum Sirup ein. Ausb. 150 mg (75%). Es hat sich nur ein Produkt gebildet (DC, Essigester/Hexan 2:1). Der Sirup wird an der Ölpumpe zweimal mit absol. Pyridin abgezogen, in 8 ml absol. Pyridin gelöst, mit 2 ml Acetanhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Dann gießt man den Ansatz auf 200 ml Eiswasser, rührt 0.5 h, extrahiert zweimal mit je 200 ml Chloroform und wäscht die Chloroformextrakte mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und engt zum Sirup ein. Die Reinigung des schwach verunreinigten Acetats erfolgt mittels präparativer Schichtchromatographie (Laufmittel: Ether/Hexan 1:1). Ausb. 120 mg (69%).  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -66.2^\circ$  ( $c = 0.65$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.24$  d, 2-H 2.49–2.86 m, 3-H' 1.65 m, 3-H 2.49–2.86 m, 4-H 4.90 m, 5-H' 3.06–3.46 m, 5-H 4.04 m, OAc 2.01 s, OMe 3.34 s, Dithiolan 3.06–3.46 ppm m.



$J_{1,2} = 7.2$ ,  $J_{2,3} = 12.8$ ,  $J_{3,4} = 11.0$ ,  $J_{3,4} = 5.5$ ,  $J_{4,5} = 5.5$ ,  $J_{4,5} = 8.5$ ,  $J_{5,5} = 10.7$ ,  ${}^4J_{3,5} = 1.7$  Hz.

$C_{14}H_{22}O_6S_2$  (350.5) Ber. C 47.98 H 6.33 S 18.30 Gef. C 47.91 H 6.65 S 18.01

*Methyl-2,3-didesoxy-2-C-(glycoloyl-ethylendithioacetal)- $\beta$ -D-glycero-pentopyranosid-4-ulose-hemiacetal* **41**: 1.3 ml (10 mmol) Diisopropylamin werden unter  $N_2$  bei  $4^\circ C$  mit 9 mmol n-Butyllithium, gelöst in 5.3 ml n-Hexan, versetzt und 15 min stehengelassen. Man verdünnt mit 3 ml absol. THF, kühlt auf  $-78^\circ C$  und gibt 1.52 g (8.6 mmol) 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester in 6 ml absol. THF unter  $N_2$ -Gegenstrom zu und läßt weitere 15 min stehen. Dann tropft man unter Rühren langsam 1.0 g (7.8 mmol) **36** zu und läßt den Reaktionsansatz innerhalb von 3 h auf  $-10^\circ C$  erwärmen. Der kalte Reaktionsansatz wird jetzt unter  $N_2$  in eine auf  $-40^\circ C$  vorgekühlte Lösung von 150 mg  $LiAlH_4$  in 20 ml absol. THF eingetragen. Die Kühlung wird entfernt, und man rührt 1 h bei Raumtemp. und 1 h bei  $45^\circ C$ , zerstört den Überschuß von  $LiAlH_4$  mit Essigester und Wasser, verdünnt den Ansatz mit 500 ml Ether, filtriert vom  $Al(OH)_3$  ab, wäscht das Filtrat mit Wasser, trocknet mit  $MgSO_4$  und engt im Rotationsverdampfer zum Sirup ein. Der Sirup wird säulenchromatographisch gereinigt. Elutionsmittel: Essigester/Hexan (2:6). Man erhält einen chromatographisch einheitlichen Sirup, der aus Ether/Hexan kristallisiert. Ausb. 1.2 g (58.2%). Schmp.  $74^\circ C$ .  $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$  ( $c = 2.5$  in  $CH_3OH$ ). DC: Essigester/Hexan (2:5).

${}^1H$ -NMR ( $C_5D_5N$ ): 1-H  $\delta = 4.98$  s, 2-H, 3-H', 3-H 1.90–2.64 m, 8-H' 3.98 d, 8-H 5.11 d, OMe 3.24 s, Dithiolan 2.94–3.20 ppm m.

$C_{10}H_{16}O_4S_2$  (264.4) Ber. C 45.43 H 6.10 S 24.26 Gef. C 45.76 H 6.18 S 24.18

*Methyl-2-O-acetyl-3,4-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -L-talopyranosid* (**42**): 12.0 g (68.1 mmol) Methyl-3,4-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -L-talopyranosid<sup>9)</sup> werden in 500 ml absol. Pyridin mit 100 ml Acetanhydrid versetzt und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **10**. Ausb. 11.9 g (80%). Schmp.  $46^\circ C$ .  $[\alpha]_D^{20} = -169^\circ$  ( $c = 1.11$  in  $CHCl_3$ ). DC: Ether/Hexan (2:1).

${}^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1-H  $\delta = 4.45$  s, 2-H 4.75 q, 3-H 3.53 t, 4-H 3.11 q, 5-H 4.08 q, 6-H 1.39 d, OAc 2.11 s, OMe 3.31 ppm s.  $J_{1,2} = 1.4$ ,  $J_{2,3} = 3.8$ ,  $J_{3,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 1.0$ ,  $J_{5,6} = 6.4$  Hz.

$C_9H_{14}O_5$  (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.38 H 6.83

*Reaktion von 42 mit Natriumiodid*: 10.0 g (49 mmol) **42** werden in 400 ml Aceton gelöst, mit 60 ml Eisessig, 42 g Natriumiodid und 2.4 g Natriumacetat versetzt und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung erfolgt wie bei **11**. Man erhält 15 g eines Isomerengemisches der Iodhydrinprodukte **43**, das unmittelbar zum Olefinzucker **44** weiterverarbeitet wird. DC: Toluol/Ethanol/ $H_2O$  (3:1:3.2).

*Methyl-2-O-acetyl-3,4,6-tridesoxy- $\alpha$ -L-threo-hex-3-enopyranosid* (**44**): Man löst 15.0 g (43.3 mmol) des Isomerengemisches **43** in 150 ml absol. Pyridin, tropft bei  $-30^\circ C$  15 ml frisch dest.  $POCl_3$  zu und läßt 4 h bei  $0^\circ C$  stehen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **12**. Nach säulenchromatographischer Trennung (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:1) erhält man beim Einengen farblose Kristalle. Ausb. 3.5 g (43%). Schmp.  $36^\circ C$ .  $[\alpha]_D^{20} = -290^\circ$  ( $c = 1$  in  $CH_3OH$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

${}^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ): 1-H  $\delta = 4.75$  s, 2-H, 3-H, 4-H 4.95–5.91 m, 5-H 4.14 m, 6-H 1.12 d, OAc 1.69 s, OMe 3.23 ppm s.  $J_{5,6} = 6.8$  Hz.

$C_9H_{14}O_4$  (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.17 H 7.49

*Methyl-3,4,6-tridesoxy- $\alpha$ -L-glycero-hex-3-enopyranosid-2-ulose* (**47**): 3.0 g (16.1 mmol) **44** werden in 50 ml absol. Methanol mit 2 ml 2 N  $NaOCH_3$  versetzt und 3 h bei Raumtemp. stehengelassen. Man zerstört das  $NaOCH_3$  mit Trockeneis, engt zum Sirup ein, nimmt mit 300 ml Chloroform auf, wäscht mit 20 ml Wasser, trocknet mit  $MgSO_4$  und zieht das  $CHCl_3$  i. Vak. ab. Man erhält 1.9 g (81%) Sirup von **45**.  $[\alpha]_D^{20} = -74^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ ).

1.9 g (13 mmol) **45** werden in 2 Liter  $CHCl_3$  gelöst, mit 30 g aktiviertem  $MnO_2$  versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert das  $MnO_2$  ab, zieht das  $CHCl_3$  im Rotationsverdampfer ab

(Badtemp. 30°C) und erhält 1.2 g (69%, bezogen auf 45) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). DC: Ether/Hexan (1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.69$  d, 3-H 6.04 m, 4-H 6.90 m, 5-H 4.59–4.69 m, 6-H 1.37 d,  $\text{OCH}_3$  3.52 ppm s.  $J_{3,4} = 10.4$ ,  $J_{4,5} = 1.9$ ,  $^4J_{3,5} = 2.6$ ,  $^4J_{1,3} = 0.9$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 58.46 H 6.72

*Methyl-3,4,6-tridesoxy-4-C-methyl- $\alpha$ -L-threo-hexopyranosid-2-ulose* (46): Zu 880 mg (4.6 mmol) CuI in 15 ml absol. THF tropft man bei 0°C im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 4.6 ml (9.2 mmol) 2 N Methyl-lithium-Lösung. Man erhält eine klare hellgelbe Lösung. Nach 5 min werden bei  $-78^\circ\text{C}$  600 mg (4.2 mmol) 47, gelöst in 7 ml absol. THF, zugetropft. Man läßt 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  stehen, gießt den Reaktionsansatz auf 50 ml gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und arbeitet wie bei 5 auf. Nach säulenchromatographischer Trennung (Elutionsmittel Essigester/Hexan 2:7) erhält man einen farblosen Sirup. Ausb. 290 mg (43%).  $[\alpha]_D^{20} = -138^\circ$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ). DC: Essigester/Hexan (2:7).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.40$  s, 3-H' 2.73 q, 3-H 1.35 m, 4-H 1.48–1.82 m, 5-H 4.22 m,  $\text{CH}_3$  0.76 d, 0.95 d, OMe 3.13 ppm s.  $J_{2,3'} = 5.7$ ,  $J_{2,3} = 2.4$ ,  $J_{3,3'} = 13.8$ ,  $J_{4,5} = 2.1$ ,  $J_{5,6} = 6.6$ ,  $^4J_{3,1} = 1.2$  Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.46 H 8.83

*Methyl-2-O-acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-C-methyl- $\alpha$ -L-xylo-hexopyranosid* (49) und *Methyl-2-O-acetyl-3,4,6-tridesoxy-4-C-methyl- $\alpha$ -L-lyxo-hexopyranosid* (50): Man löst 140 mg (0.9 mmol) 46 in 10 ml 70proz. Methanol, gibt unter Eiskühlung 50 mg  $\text{NaBH}_4$  zu und rührt 1.5 h. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, mit 300 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Einengen resultiert ein Sirup, der mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert wird. Das Gemisch der Acetate 49 und 50 (Isomerenverhältnis 1:1) wird säulenchromatographisch getrennt (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:5). Gesamtausb. 130 mg (71%).

Langsamere Zone 49:  $[\alpha]_D^{20} = -141^\circ$  ( $c = 0.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.91$  d, 2-H 5.11 m, 3-H' 2.21 m, 3-H 1.60 m, 4-H 1.41–1.52 m,  $\text{CH}_3$  0.91 d, 0.97 d, OAc 1.74 s, OMe 3.19 ppm s.  $J_{1,2} = 3.6$ ,  $J_{2,3'} = 12.6$ ,  $J_{2,3} = 4.8$ ,  $J_{3,3'} = 12.4$ ,  $J_{3',4} = 4.8$ ,  $J_{3,4} = 2.6$ ,  $J_{4,5} = 2.6$ ,  $J_{5,6} = 6.5$ ,  $^4J_{1,3} = 0.8$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (202.3) Ber. C 59.39 H 8.97 Gef. C 59.23 H 8.90

Schnellere Zone 50:  $[\alpha]_D^{20} = -85.5^\circ$  ( $c = 0.9$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.61$  s, 2-H 4.92 m, 3-H' 2.03 m, 3-H 1.58 m, 4-H 1.24 bis 1.37 m, 5-H 3.90 m,  $\text{CH}_3$  1.02 d, 1.05 d, OAc 1.68 s, OMe 3.14 ppm s.  $J_{1,2} < 0.5$ ,  $J_{2,3} = 3.2$ ,  $J_{2,3'} = 4.0$ ,  $J_{3,3'} = 14.6$ ,  $J_{3,4} = 3.2$ ,  $J_{3',4} = 4.8$ ,  $J_{4,5} = 3.0$ ,  $J_{5,6} = 6.4$ ,  $^4J_{1,3} = 1.3$  Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (202.3) Ber. C 59.39 H 8.97 Gef. C 59.27 H 8.92

*Methyl-3,4,6-tridesoxy-2-C-(ethoxalyl-ethylendithioacetal)- $\alpha$ -L-erythro-hex-3-enopyranosid* (48): Zu 0.25 ml (1.5 mmol) Diisopropylamin werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 4°C 0.98 ml (1.4 mmol) n-Butyllithium, gelöst in n-Hexan, gegeben. Man läßt 20 min stehen, verdünnt mit 2 ml absol. THF, kühlt auf  $-78^\circ\text{C}$  ab, gibt unter  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 320 mg (1.5 mmol) 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester in 2 ml absol. THF zu und läßt 15 min stehen. Dann werden bei  $-78^\circ\text{C}$  170 mg (1 mmol) 47, gelöst in 2 ml absol. THF, unter Rühren zugetropft. Nach 5 h bei  $-40^\circ\text{C}$  hydrolysiert man den Ansatz mit 10 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und arbeitet wie bei 47 auf. Nach säulenchromatographischer Trennung (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:1) erhält man einen farblosen Sirup. Ausb. 120 mg (38%).  $[\alpha]_D^{20} = -41.2^\circ$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.39$  s, 3-H, 4-H 5.54 m, 6.33 m, 5-H 4.25–4.39 m, 6-H 1.15 d, OH 3.51 s, OMe 3.12 s,  $\text{CH}_2$  4.03 q,  $\text{CH}_3$  1.03 t, Dithiolan 1.77–3.05 ppm m.  $J_{3,4} = 10.4$ ,  $J_{5,6} = 6.8$  Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$  (320.4) Ber. C 48.73 H 6.29 S 20.02 Gef. C 48.25 H 6.22 S 19.65

*Methyl-2<sup>2</sup>-O-acetyl-3,4,6-tridesoxy-2-C-(glycoloyl-ethylendithioacetal)- $\alpha$ -L-erythro-hex-3-enopyranosid (51)*: 20 mg LiAlH<sub>4</sub> werden in 3 ml absol. THF auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt, dazu tropft man eine Lösung von 40 mg (0.13 mmol) **48** in 2 ml absol. THF und läßt 1.5 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  stehen. Der Überschuß von LiAlH<sub>4</sub> wird mit Essigester und Wasser zerstört, und man arbeitet wie bei **28** auf. Es ergibt sich ein Sirup, der mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Elutionsmittel Ether/Hexan 1:1) erhält man das Acetat als Sirup. Ausb. 4 mg (10%). DC: Ether/Hexan (1:1). Die Substanz wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H  $\delta$  = 5.23 s, 3-H und 4-H 5.44 m, 6.04 m, 5-H 3.92–4.03 m, 6-H 1.14 d, 2<sup>2</sup>-H und 2<sup>2</sup>-H' 4.78 d, 4.98 d, OH 3.40 s, OAc 1.77 s, OMe 3.07 s, Dithiolan 2.73 bis 2.99 ppm m.  $J_{3,4}$  = 10.4,  $J_{5,6}$  = 6.8,  $J_{2^2,2^2'}$  = 11.8 Hz.

[389/76]