

Zur Synthese und ^1H -NMR-Spektroskopie von 2,3,6-Trideoxyhexosen und ihren *O*-Benzyl-glycosiden ¹⁾

Rainer Knollmann, Norbert Jersch und Ingolf Dyong*

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

André De Bruyn und Marc Anteunis*

Laboratorium für NMR-Spektroskopie, Institut für Organische Chemie der Staatsuniversität Gent,
Krijgslaan 271, B-9000 Gent

Eingegangen am 2. November 1976

Die kürzlich beschriebene Sequenz $1 \rightarrow 3^2)$, die im Glycosidierungsschritt mit einer Ringerweiterung verbunden ist, wurde an biologisch wichtigen Hexosen gleichen Typs näher untersucht. Die Ergebnisse führen zu der These, daß verschiedene Mechanismen wirksam sind und nur dann Ringexpansion im Reduktionsschritt erfolgt, wenn in den intermediären *O*-Dialkylboryl-furanosiden das Aglycon und die Seitenkette *cisoid* und C-4,C-5 *threo*-konfiguriert sind.

Mit Hilfe von Verschiebungsinkrementen der ^1H -NMR-Parameter in D_2O und CDCl_3 kann man zwischen den α - und β -Anomeren der Rhodino-furanose (**6a**) und -pyranose (**6b**) unterscheiden. Bei den Pyranosen **6b**, die Sesselkonformation besitzen, werden diese Zuordnungen durch die Kopplungskonstanten bestätigt. Für β -**6a** in D_2O folgt aus den ^1H -NMR-Parametern mit großer Wahrscheinlichkeit eine Bevorzugung der E_1 - und $^{\circ}\text{T}_1$ -Konformation.

On the Synthesis and the ^1H NMR Spectroscopy of 2,3,6-Trideoxyhexoses and their *O*-Benzyl Glycosides ¹⁾

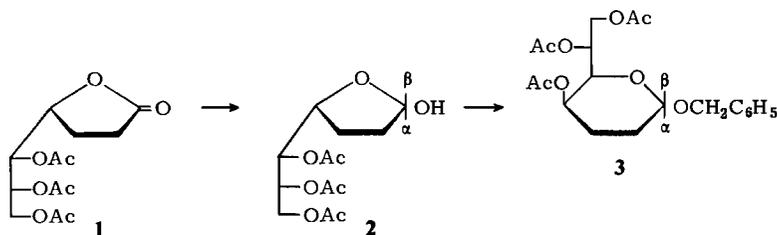
In a previous paper we described the sequence $1 \rightarrow 3^2)$ which is accompanied with ring enlargement during the glycosidation step. This reaction was further investigated with biologically important hexoses of the same type. The results lead to the thesis that different mechanisms are valid and that ring enlargement takes place only if in the intermediately formed *O*-dialkylboryl furanosides the aglycone and the side chain is *cis* orientated and C-4,C-5 possess *threo*-configuration.

On the basis of chemical shift increments obtained from ^1H NMR parameters in D_2O and CDCl_3 solution it is possible to distinguish between the α - and β -anomers of rhodino-furanose (**6a**) and -pyranose (**6b**) which possess chair conformation. For the pyranoses the coupling constants allow a confirmation of the assignments by chemical shift increments. From the ^1H NMR parameters in D_2O it is highly probable that β -**6a** exists predominantly in the E_1 and $^{\circ}\text{T}_1$ conformation.

Vor kurzem haben wir über ein Verfahren berichtet, mit dem das γ -Lacton **1** der 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-*D*-arabino-heptonsäure durch eine Kombination von Diisobutylboran-Reduktion und BF_3 -katalysierter Glycosidierung in acetylierte *O*-Benzyl-pyranoside **3** übergeführt wurde ²⁾:

¹⁾ Zugleich 9. Mittel. über Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate; 8. Mittel.: I. Dyong und D. Glittenberg, Chem. Ber. 110, 2721 (1977), vorstehend.

²⁾ L. Baumeister, I. Dyong und H. Luftmann, Chem. Ber. 109, 1245 (1976).

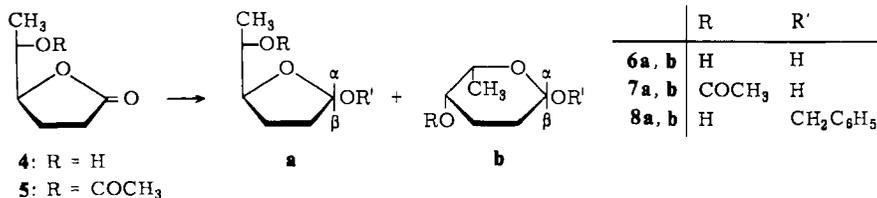


Freie Kohlenhydrate vom 2,3-Dideoxy-Typ bilden z. T. bevorzugt Furanosen^{3,4)}. Andererseits liegen sie als *O*- oder *N*-gebundene Glycone in Antibiotika ausschließlich pyranoid vor.

Das Verfahren wurde daher auf typische Antibiotikazucker des genannten Typs mit dem Ziel übertragen, Aufschlüsse über die Anwendbarkeit und Grenzen dieser Methode zu erhalten.

Reduktion und Glycosidierung von 5-*O*-Acetyl-2,3,6-trideoxy-*L*-threo-hexono- γ -lacton (5)

Bei der früher beschriebenen Synthese der *L*-Rhodinosose aus *L*-Xylose führte die Reduktion des 2,3,6-Trideoxy-*L*-threo-hexono- γ -lactons (4) mit Diisobutylaluminiumhydrid etwa im Verhältnis 1:0.6 zum Gemisch der anomeren Furanosen **6a** und Pyranosen **6b**³⁾.



Dieses Gemisch läßt sich bei -20°C mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-Etherat in Dichlorethan⁵⁾ zu den anomeren *O*-Benzyl-rhodosiden **8a, b** glycosidieren, die nach Silylierung bei GC/MS-Messungen vier Komponenten mit je zwei übereinstimmenden Fragmentierungen ergeben⁶⁾. Durch präparative Chromatographie lassen sich die Glycoside trennen und im Verhältnis **8a**:**b** = 1:0.17 erhalten, d. h. die furanoiden Rhodoside sind so stark bevorzugt, daß pyranoid Glycoside über die freien Rhodinosen praktisch nicht zugänglich sind.

Acetyliert man dagegen das Rhodinonolacton (4) zum 5-*O*-Acetyl-Derivat **5** und reduziert dieses mit Diisoamylboran in Tetrahydrofuran (THF) bei -10°C , so erhält man die acetylierten Rhodinosen **7a, b** und nach Glycosidierung mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-Etherat, Deacetylierung und präparativer Chromatographie die Ringisomeren im Verhältnis **8a**:**b** = 1:2.5, d. h. nach diesem Verfahren sind die anomeren Pyranoside **8b** mit ca. fünfzehnfach höherer Ausbeute zugänglich.

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

⁴⁾ I. Dyong und N. Jersch, Chem. Ber. **109**, 896 (1976).

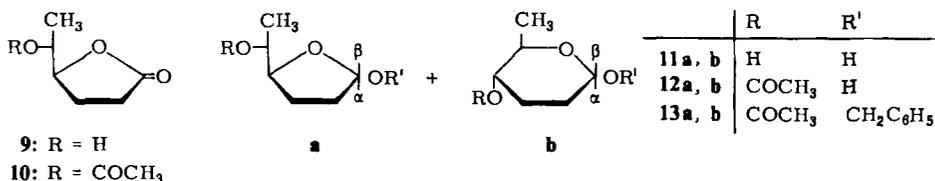
⁵⁾ M. Kuhn und A. von Wartburg, Helv. Chim. Acta **51**, 1631 (1968); **52**, 948 (1969).

⁶⁾ Die wichtigsten Fragmentierungen der Rhodoside **8a, b** sind in Lit.²⁾ angegeben.

Das Rhodinonolacton **5** verhält sich jedoch wesentlich anders als das Heptonolacton **1**: während die Ringerweiterung bei **1** nicht bei der Reduktion sondern – unter Acylwanderung – erst beim Glycosidierungsschritt **2** → **3** erfolgte²⁾, ist bei **5** schon die Reduktion – ebenfalls unter Acylwanderung – mit teilweiser Ringexpansion verbunden. Im Massenspektrum der Reduktionsprodukte **7a, b** tritt sowohl das für 6-Desoxyfuranosen charakteristische B₁-Fragment mit *m/e* = 130 auf, das durch Verlust der Methylgruppe einschließlich C-5 und des Ring-O als Acetaldehyd entsteht, als auch das E₁-Ion mit *m/e* = 87, das aus der Abspaltung der acetylierten Seitenkette aus der Furanose **7a** resultiert bzw. vom Seitenketten-Ion selbst stammt. Dieses Ergebnis wird durch kombinierte GC/MS der TMS-Derivate von **8a, b** bestätigt.

Reduktion und Glycosidierung von 5-*O*-Acetyl-2,3,6-tridesoxy-DL-erythro-hexono- γ -lacton (**10**)

Bei der Synthese der DL-Amicetose aus Sorbinsäure führte die Reduktion des 2,3,6-Tridesoxy-DL-erythro-hexono- γ -lactons (**9**)⁷⁾ mit Diisobutylaluminiumhydrid zu einem ähnlichen Ergebnis wie bei **4**. Bei Amicetose sind aber die anomeren Pyranosen **11b** gegenüber den Furanosen **11a** leicht bevorzugt⁴⁾.



Acetyliert man das Amicetonolacton (**9**) zum 5-*O*-Acetyl-Derivat **10** und reduziert auch dieses mit Diisoamylboran in Tetrahydrofuran, so lassen sich durch kombinierte GC/MS nur die acetylierten Furanosen **12a** nachweisen (E₁-Ion der TMS-Derivate von **12a** mit *m/e* = 159; kein H-Fragment). Wird **12a** unter den gleichen Bedingungen wie **7a, b** mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-Etherat glycosidiert, dann ist durch GC/MS nur furanoides *O*-Benzyl-amicetosid (**13a**) nachweisbar, d. h. bei **10** erfolgt weder im Reduktions- noch im Glycosidierungsschritt eine Ringerweiterung zur pyranoiden Hexose.

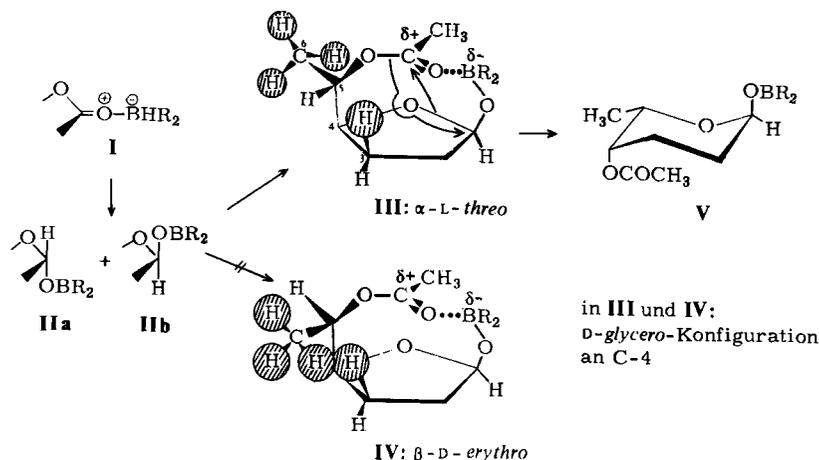
Diskussion der Ergebnisse

Das unterschiedliche Verhalten der acetylierten γ -Lactone wird verständlich, wenn man die jeweiligen Konfigurationen an C-4 und C-5 betrachtet. In den Lactonen **1** und **5**, die in Pyranoside übergeführt werden können, sind C-4 und C-5 *threo*-konfiguriert. Dagegen besitzt das Lacton **10**, bei dem die Ringerweiterung nicht gelingt, *erythro*-Konfiguration.

Bei der irreversiblen Hydridverschiebung **I** → **II** sollten die anomeren *O*-Dialkylboryl-glycoside **IIa** und **b** entstehen, in denen das Aglycon wieder Lewisäure-Charakter besitzt. Die hierdurch katalysierte Ringöffnung und Acylwanderung könnte von zwei Faktoren abhängen: der Dialkylboryloxy-Rest muß *cis* zur Seitenkette an C-4 orientiert sein, damit sich der durch **III** angedeutete Übergangszustand unter nucleophiler Beteiligung des Carbonylsauerstoffs der C-5-Acetoxygruppe bilden kann. Das setzt voraus, daß sich der

⁷⁾ Im Formelschema sind nur die D-Enantiomeren gegeben.

Acetylrest bei *D*-Konfiguration an C-4 oberhalb und bei *L* unterhalb der Ringebene anordnet. Bei *erythro*-Konfiguration (wie in Amicetose) ist eine solche Orientierung wegen sterischer Behinderung der 6-H durch das *cisoid*e 3-H nicht möglich (IV), während bei *threo*-Anordnung III (wie in Rhodinose) die C-6-Methylgruppe von 3-H entfernt steht. Bei Amicetose wäre daher im Reduktionsschritt bei keiner der anomeren Furanosen 12a eine Ringerweiterung zu erwarten, während bei Rhodinose das α -Anomere (α -7a) zum pyranoiden Ring führen kann. Die β -Form von 7a ist hierzu nicht befähigt.



Schwerer ist das Verhalten des acetylierten *D*-arabino-Heptonolactons 1 zu verstehen, das trotz *threo*-Konfiguration an C-4 und C-5 beim Reduktionsschritt keine Ringerweiterung zeigt. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Seitenkette sterisch so anspruchsvoll ist, daß nur das zur Ringexpansion nicht befähigte β -Anomere des *O*-Dialkylboryl-heptofuranosids entsteht. Stattdessen besteht die Möglichkeit, daß sich beim α -Furanosid von 2 Übergangszustände unter Beteiligung einer der übrigen Acetylgruppen bilden, die sterisch mindestens gleich wenig behindert sind. Bindungsbruch und Wanderung z. B. der Acetylgruppe an 6-O würde aber zur Septanose mit einem Siebenring führen, der nur entsteht, wenn kein alternatives Ringsomeres möglich ist.

Dagegen scheint die durch Bortrifluorid katalysierte Ringerweiterung bei der Glycosidierung der Heptofuranose 2 nach einem anderen Mechanismus zu verlaufen, da sie von der Anomerie an C-1 unabhängig ist⁸⁾. Wahrscheinlich greift die Lewisäure hier am Ringsauerstoff an⁹⁾, wobei ebenfalls Ringöffnung und Acylwanderung von C-5 nach C-4 unter Bildung der Heptopyranose bzw. ihres Glycosids 3 erfolgt. Noch ungeklärt ist aber, warum bei 5-*O*-Acetyl-amicetofuranose (12a) auch während des Glycosidierungsschrittes keine Ringdilataion erfolgt, die bei 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-*D*-arabino-heptofuranose (2) bewiesen²⁾ und bei 5-*O*-Acetyl-rhodinofuranose (7a) zusätzlich möglich ist.

⁸⁾ Die 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy- α/β -*D*-arabino-heptofuranose (2) ($[\alpha]_D^{25} = +51.2^\circ$ $\xrightarrow[18\text{h}]{\text{Methanol}}$ $+27.8^\circ$) reagiert mit Bortrifluorid/Benzylalkohol praktisch quantitativ zu den anomeren Benzyl-4,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-dideoxy-*D*-arabino-heptopyranosiden (3) (92% Ausb. nach chromatographischer Reinigung), vgl. Lit.²⁾

⁹⁾ Zu ähnlichen Vorstellungen kamen S. S. Bhattacharjee, J. A. Schwarcz und A. S. Perlin bei der Reduktion von Aldonolactonen mit Diboran (Carbohydr. Res. 42, 259 (1975)).

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen

Kürzlich wurde über einige Zusammenhänge berichtet, die – bezogen auf β -D-Glucopyranose – Voraussagen über die chemischen Verschiebungen der Protonensignale in Aldohexo-¹⁰⁾ und 2-Desoxy-aldohexopyranosen¹¹⁾ erlauben. Berücksichtigt man den Einfluß, den eine äquatorial orientierte CH_2OH -Gruppe ausübt, dann lassen sich auch 2-Ketohexopyranosen in diese empirischen Regeln einbeziehen¹²⁾. Da jetzt die chemischen Verschiebungen der Protonensignale der anomeren Rhodinopyranosen **6b** zur Verfügung stehen, ist es in Verbindung mit früher erhaltenen Daten aus Fucose (6-Desoxygalactose)¹³⁾ möglich, Inkremente für die chemischen Verschiebungen der Protonensignale in 2,3,6-Tridesoxy-aldohexopyranosen anzugeben.

L-Rhodinose liegt auch in D_2O als Gemisch der furanoiden (**6a**) und pyranoiden Anomeren **6b** vor¹⁴⁾. In CDCl_3 überwiegen zwar die Furanosen unter Bevorzugung der α -Form, aber aus dem Vergleich z.B. von ΣJ -Werten ergibt sich, daß in beiden Lösungsmitteln praktisch gleiche Konformationen vorliegen.

Obwohl sich in den Spektren der Gemische zahlreiche Signale überlagern, sind die meisten Protonen (mit Ausnahme der 2-, 3- und 4-H) der α -Anomeren α -**6a, b** gut zuzuordnen. Dagegen lassen sich nur wenige scheinbare Kopplungskonstanten bestimmen. Andererseits erhält man die meisten ΣJ -Werte aus den Abständen der Außensignale jedes Spinsystems. Da Spektrensimulationen nicht immer weiterhelfen, wurden konsekutive Homo-INDOR-Spektren aufgenommen, bei denen aber die Interpretation der Absorptions- und Emissionslinien – wenn überhaupt – nur zu scheinbaren Kopplungskonstanten führte. Hierbei wurden die Spektren, beginnend mit den gut getrennten Signalen der anomeren 1-H auf der einen und den Signalen der CH_3 -6-Dubletts auf der anderen Seite als Monitorlinien, aufgenommen. Die hierdurch erhaltenen Linien für 2- und 5-H dienen ihrerseits als Monitorlinien für die Identifizierung von 3- bzw. 4-H. Betrachtet man 1-H als X-Teil eines ABX-Systems mit den beiden 2-H als A und B, dann folgt die Zuordnung der Übergänge aus dem Energiediagramm (Abb. 1), da progressiv verbundene Übergänge zu einer Absorptions- und regressiv verbundene zu einer Emissionslinie führen.

Mit dem Übergang 9 als Monitorlinie erhält man Emissionen für die Übergänge 1 und 5, aber Absorptionen für 2 und 6. Analog liefern mit dem Übergang 10 als Monitorlinie die Übergänge 3 und 6 Emissions-, aber 4 und 5 Absorptionslinien, d. h. die Emissions-Absorptionsfolgen entsprechen den scheinbaren Kopplungen $\bar{J}_{A,X}$ oder $\bar{J}_{B,X}$, und die beiden Emissionen, die man mit 9 und 10 als Monitorlinien erhält, liefern $\bar{J}_{A,B}$. Außerdem koppeln im vorliegenden Fall die beiden gem. 2-H mit den vic. 3-H. Falls $\bar{J}_{B,X} = 0$, sollten sich die Übergänge 9/10, 11/12, 5/6 und 7/8 in den X- bzw. B-Signalen aufheben. Mit 9/10 als Monitorlinie werden vier A-Resonanzen gefunden, wobei der Abstand zwischen zwei Absorptions- oder Emissionslinien $\bar{J}_{A,B}$ entspricht. Koppelt schließlich einer der Spin-Partner A mit weiteren Nachbarn M und N und werden Fernkopplungen in erster Näherung vernachlässigt, dann wird jeder Übergang (mit vier Linien) selbst zum X-Teil eines AMN-Systems.

¹⁰⁾ A. De Bruyn, M. Anteunis und G. Verhegge, J. Acta Ciencia Indica 1, 83 (1975).

¹¹⁾ A. De Bruyn und M. Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 1201 (1975).

¹²⁾ A. De Bruyn und M. Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 831 (1975).

¹³⁾ A. De Bruyn, M. Anteunis, P. Garegg und T. Norberg, Acta Chem. Scand., Ser. B 30, 820 (1976).

¹⁴⁾ In diesem Lösungsmittel sind die Spektren am wenigsten kompliziert.

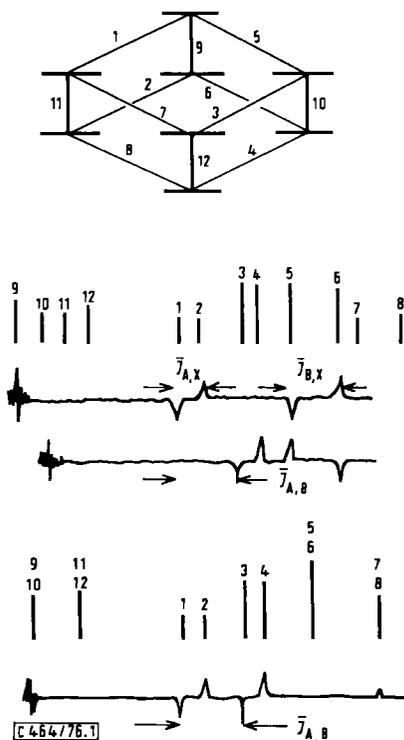


Abb. 1. Energiediagramm und INDOR-Spektrum eines ABX-Systems

Mit den in Abb. 2 angegebenen 1-H-Übergängen (X) als Monitorlinien erhält man für 2-H_A¹⁵⁾ der β -anomeren Rhodinofuranose (**β -6a**) die INDOR-Spektren ① bis ④ mit jeweils acht Signalen, d. h. jeweils vier Absorptions-Emissionsfolgen von je 5 Hz. Da ③ und ④ die Spiegelbilder von ① und ② darstellen, beträgt die scheinbare Kopplungskonstante $\bar{J}_{1,2A} \approx 5$ Hz. Die Abstände von 7 und 10 Hz zwischen den aufeinanderfolgenden Absorptions- oder Emissions-Signalen, die in allen Spektren gefunden werden, entsprechen den scheinbaren Kopplungen $\bar{J}_{2A,3A}$ und $\bar{J}_{2A,3B}$. Aus der Verschiebung aller Signale in ② und ④ gegenüber ① und ③ ergibt sich die Geminalkopplung $\bar{J}_{2A,2B} = -12.5$ Hz. Das zur Vicinalkopplung $\bar{J}_{1,2A}$ entgegengesetzte Vorzeichen folgt daraus, daß bei zunehmenden Frequenzen der Monitorlinien die beobachteten 2-H-Signale zu höherem Feld verschoben werden. Analog ergibt sich aus den Absorptions-Emissions-Sequenzen der 2-H_B-Signale von **β -6a** (Abb. 2, unten) für $\bar{J}_{1,2B} \approx 2$, $\bar{J}_{2B,3A} \approx 10$, $\bar{J}_{2B,3B} \approx 5$ und $\bar{J}_{2A,2B} \approx -12.5$ Hz.

¹⁵⁾ Bei chemisch nicht äquivalenten geminalen Kernen werden die Signale bei tieferem Feld mit dem Index A und die bei höherem mit B bezeichnet.

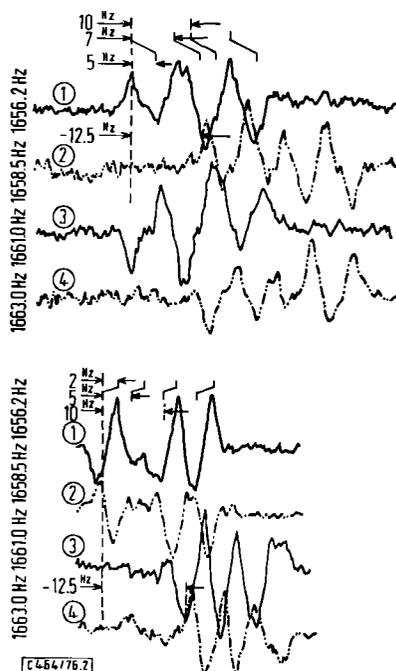
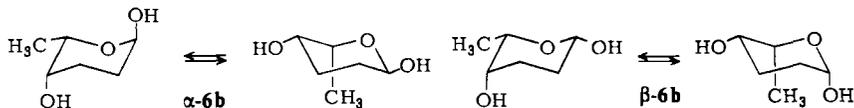


Abb. 2. INDORE-Spektren von 2- H_A (oben) und 2- H_B (unten) der β -Rhodinofuranose (β -6a) mit den 1-H-Übergängen bei 1656.2, 1658.5, 1661.0 und 1663.0 Hz als Monitorlinien (300 MHz in D_2O , TSP als innerer Standard)

Diskussion der Ergebnisse

a) α/β -*L*-Rhodinopyranosen (6b) in D_2O : Da die Signale der anomeren Protonen von Pyranosen bei $\delta \approx 5.0$ ^{10,16)} und die von Furanosen bei $\delta \approx 5.4$ ppm auftreten^{17,18)}, läßt sich das Multiplett bei $\delta = 4.81$ ($\Sigma^3 J_{1,2} = 12$ Hz) und das durch Fernkopplungen mit 3-H verbreiterte Triplett bei $\delta = 5.25$ ppm ($\Sigma^3 J_{1,2} = 4.4$ Hz), das auf eine äquatoriale Orientierung hinweist, den 1-H der anomeren Pyranosen 6b zuordnen. Das Multiplett bei $\delta = 4.81$ ppm ist bei Raumtemperatur teilweise von dem starken HDO-Signal überlagert, während es bei 55°C als gut getrenntes Doppeldublett erscheint.

Vorausgesetzt, die α - und β -*L*-Pyranosen 6b besitzen Sesselkonformation, dann läßt sich mit Hilfe der Wechselwirkungsparameter von *Angyal*¹⁶⁾ voraussagen, daß jeweils das 1C(L)-Konformere der beiden anomeren Formen um wenigstens 1.2 kcal/mol stabiler ist:



Konformeres:	α -1C(L)	α -C1(L)	β -1C(L)	β -C1(L)
kcal/mol:	1.9	3.1	1.75	3.6

¹⁶⁾ S. J. Angyal, Aust. J. Chem. **21**, 2737 (1968).

¹⁷⁾ J. D. Stevens und H. G. Fletcher Jr., J. Org. Chem. **33**, 1799 (1968).

¹⁸⁾ S. J. Angyal und V. A. Pickles, Aust. J. Chem. **25**, 1711 (1972).

Dies wird für die β -Form durch die Vicinalkopplungen $^3J_{1,2}$ bestätigt, da die Abstände der Emissions-Absorptionsfolgen $\{1\text{-H}\} 2\text{-H}_{ax}, 2\text{-H}_{\beta q}$ im INDOR-Spektrum 9.4 und 2.4 Hz betragen. Diese Werte stimmen recht genau mit denen überein, die mit 2-Desoxy- β -D-glucopyranose in der C1(D)-Konformation erhalten wurden (9.6 und 2.1 Hz)^{11, 19)} und die zu erwarten sind, da zwei *gauche*-ständige Protonen mit etwa 2.4 Hz koppeln, wenn das eine von ihnen zu einer Methylengruppe und das andere zu einem C-Atom gehört, das außerdem ein antiperiplanar orientiertes (Ring)-O-Atom trägt²⁰⁾. Da $J_{4,5}$ mit 0.8 Hz denselben Wert besitzt wie bei D-Galacto- und L-Fucopyranose, dürfte gesichert sein, daß **β -6b** in der 1C(L)-Konformation vorliegt. Dieser Wert von 0.8 Hz ist typisch für 1,2-glycolische Gruppierungen mit antiperiplanarer Orientierung von H-C-C-OH²⁰⁾.

Die Zuordnung der Signale im α -Anomeren der Rhodinopyranose (**α -6b**) gelingt erst durch Vergleich des Spektrums von Benzyl-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-arabinoheptopyranosid (**α -3**)²⁾ mit dem des Benzyl- α -L-rhodinopyranosids (**α -8b**).

Frühere Versuche an Aldohexopyranosen und Monodesoxyzuckern, Verschiebungsincrementen mit strukturellen Unterschieden zu korrelieren^{10, 11)}, lassen sich jetzt auf Tridesoxy-aldopyranosen übertragen. Da es sich bei **6b** u. a. um eine 6-Desoxypyranose handelt, kann man zunächst die Verschiebungen heranziehen, die beim Übergang von α/β -Galactose zu α/β -Fucose (6-Desoxygalactose) beobachtet wurden, d. h. 0.03 ppm für 1-, -0.18 für 4- und 0.10 ppm für 5-H (δ -Skala). Diese Korrekturen gelten auch beim Übergang von 2-Desoxy- zu 2,6-Didesoxy-aldohexopyranosen¹³⁾, so daß sich beim Übergang von 2,6-Didesoxy- zu 2,3,6-Tridesoxy-aldohexopyranosen die folgenden Verschiebungen ergeben (Tab. 1):

Tab. 1. Verschiebungsincrementen Δ beim Übergang von 2,6-Didesoxy- (a) zu 2,3,6-Tridesoxy-galactopyranose (Rhodinopyranosen **6b**) (b)

Proton	δ_a (ppm)	δ_b (ppm)	Ano- meres	Strukturelle Veränderung	Δ (ppm) ^{a)}	$\bar{\Delta}$ (ppm) ^{a)}
1-H _{ax}	4.81	→ 4.81	β	vic. 2-OH _{βq}	0.00	-0.05
1-H _{βq}	5.35	→ 5.25	α			
2-H _{ax}	1.89	→ 1.90	α	vic. 2- und 3-OH _{βq} fehlend	+0.01	-0.02
2-H _{βq}	1.61	→ 1.57	β		-0.04	
	1.81	→ 1.52	α		-0.29	
2-H _{βq}	1.98	→ 1.66	β		-0.32	
4-H _{βq}	3.69	→ 3.69	α		0.00	0.00
	3.59	→ 3.58	β		-0.01	

^{a)} Negative Werte bei Verschiebung zu höherem Feld.

Aus Tab. 1 und 2 folgt, daß die gefundenen δ -Werte für 1-H bei den 2,6-Didesoxy- und 2,3,6-Tridesoxy-hexopyranosen gleiche Größenordnung besitzen. Geht man von einer Aldopyranose zum entsprechenden 2-Desoxyzucker über, so werden die Signale von 2-H _{βq} und 2-H_{ax} um -1.8 ppm zu höherem Feld verschoben¹¹⁾. Die Zuordnung der 2- und 3-H in **β -6b** folgt aus den Kopplungskonstanten und nicht aus der allgemeinen Regel, daß bei

¹⁹⁾ In der C1(D)-Konformation sind die konfigurativen Beziehungen im Molekül dieselben wie bei 1C(L).

²⁰⁾ A. De Bruyn und M. Anteunis, Org. Magn. Reson. **8**, 228 (1976).

sechsgliedrigen Ringen und gleicher chemischer Umgebung die Signale eines äquatorial orientierten Protons zu tieferem Feld verschoben sind. Diese Zuordnung steht in Übereinstimmung mit dem „*syn*-Hochfeldverschiebungssatz“²¹⁾, mit dem sich bei **β -6b** ebenfalls zwischen den Signalen von $3\text{-H}_{\text{äq}}$ und 3-H_{ax} unterscheiden läßt, deren chemische Verschiebungen durch INDOR-Messungen (mit den Signalen von 2-H und 4-H als Monitorlinien) nur angenähert bestimmt werden konnten. Verwendet man außerdem für 3-H dieselben Verschiebungsinkremente, die für 2-H in Tab. 1 angegeben sind, und vergleicht man die Signallage von 3-H_{ax} ($\delta = 1.93$ ppm) in β -L-Rhodinopyranose (**β -6b**) mit der in 6-Desoxy- β -D-galactopyranose ($\delta = 3.64$ ppm), dann sollte man bei **β -6b** wegen des Wegfalls der äquatorialen OH-Gruppen an C-2 und C-3 eine Gesamtkorrektur für das 3-H_{ax} -Signal von $\approx -(1.8 - 0.04) = -1.76$ ppm zu höherem Feld erwarten, d. h. $\delta = 3.64 - 1.76 = 1.88$ ppm. Gefunden wurde $\delta = 1.93$ ppm (Tab. 2).

Um die chemische Verschiebung des Signals von $3\text{-H}_{\text{äq}}$ in **β -6b** vorauszusagen, kann die Signalverschiebung von $3\text{-H}_{\text{äq}}$ in Allose ($\delta = 4.17$ ppm) herangezogen werden. Hierbei muß eine Abschirmungskorrektur von -0.22 ppm berücksichtigt werden²²⁾, da $3\text{-H}_{\text{äq}}$ in **β -6b** im Gegensatz zu Allose einem *axialen* 4-OH benachbart ist. Danach sollte $3\text{-H}_{\text{äq}}$ in **β -6b** wegen der fehlenden geminalen und äquatorial-vicinalen OH-Gruppe bei $\delta = 4.17 - 1.8 - 0.32 - 0.22 = 1.83$ ppm absorbieren. Dieser Wert stimmt gut mit dem gefundenen bei $\delta = 1.75$ ppm überein.

b) α/β -L-Rhodinofuranosen (**6a**) in D_2O und CDCl_3 : Konfigurationsbestimmungen allein auf Grund von vicinalen Kopplungen sind bei fünfgliedrigen Ringen sehr unsicher¹⁷⁾.

Danneels²¹⁾ hat daher einen „*syn*-Hochfeldverschiebungssatz“ formuliert: ein Substituent in „ β “, d. h. vicinaler Position führt zu einer Verschiebung des „ α “-Protonensignals zu höherem Feld, wenn „ α “-H *syn* zum „ β “-Substituenten orientiert ist. Da jedoch bei den Rhodinofuranosen **6a** keine auf 1-H bezogenen „ β “-Effekte auftreten, müssen die „ γ “-Effekte (C-1 – Ring-O – C-4) herangezogen werden. Es ist bekannt, daß ein *cis*-„ γ “-Substituent zu einer geringen Verschiebung des „ α “-H-Signals zu tieferem Feld führt^{23, 24)}. Dies gilt sowohl für C–C- (+0.08 bis +0.26 ppm)^{24–27)} als auch für C–O-Bindungen (+0.12 bis +0.14 ppm)^{28, 29)} in Systemen wie Furanosen²³⁾, Lactonen²⁵⁾, 3-Ketotetrahydrofuranen²⁷⁾, Dioxolanen^{23, 24)}, Pyrrolidinen²⁹⁾ und Carbocyclen³⁰⁾.

Berücksichtigt man qualitativ diesen „ γ “-Effekt bei den Rhodinofuranosen **6a**, dann lassen sich die Signale bei $\delta = 5.53$ ppm in D_2O ($\Sigma J_{1,2} = 7$ Hz) bzw. bei $\delta = 5.57$ ppm in CDCl_3 ($\Sigma J_{1,2} = 6.4$ Hz) dem 1-H *cis* zu C-4 – C-5, d. h. dem anomeren Proton von **β -6a**, und das Signal bei $\delta = 5.47$ in D_2O ($\Sigma J_{1,2} = 4.6$ Hz) bzw. bei $\delta = 5.52$ ppm in

²¹⁾ D. Danneels und M. Anteunis, Org. Magn. Reson. 6, 617 (1974).

²²⁾ D. Danneels und M. Anteunis, Tetrahedron Lett. 1975, 687.

²³⁾ F. Borremans, M. Anteunis und F. Anteunis-De Ketelaere, Org. Magn. Reson. 5, 299 (1973).

²⁴⁾ M. Anteunis, R. Van Cauwenberghes und C. Becu, Bull. Soc. Belg. 82, 591 (1973).

²⁵⁾ S. A. M. T. Hussain, W. D. Ollis, C. Smith und J. F. Stoddart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 1480.

²⁶⁾ L. Maes, Dissertation, Univ. Gent 1969.

²⁷⁾ M. Anteunis und M. Vandewalle, Spectrochim. Acta, Part A 27, 2119 (1971).

²⁸⁾ A. De Bruyn, D. Danneels, M. Anteunis und E. Saman, J. Carbohydr. Nucleos.-Nucleot. 2, 227 (1975).

²⁹⁾ R. H. Andreatta, V. Nair und A. V. Robertson, Aust. J. Chem. 20, 2701 (1967).

³⁰⁾ M. Anteunis und D. Danneels, Org. Magn. Reson. 7, 345 (1975).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (δ -Werte ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den 300-MHz-¹H-NMR-Spektren von Rhodnose und Vergleichszuckern

Furanosen	Lösungsmittel	1-H	2-H _A	2-H _B	3-H _A	3-H _B	4-H	5-H	CH ₃ -6
β-6a	D ₂ O	5.53	2.12	1.81	2.02	1.67	4.07	3.76	1.15
	CDCl ₃	5.57	2.02	1.87	2.08	1.55	4.03	3.68	1.16
	D ₂ O	5.47	2.00	—	—	—	—	—	—
α-6a	CDCl ₃	5.52	—	—	—	—	3.91	3.60	1.18
Pyranosen		1-H	2-H _{eq}	2-H _{ax}	3-H _{eq}	3-H _{ax}	4-H	5-H	CH ₃ -6
β-6b	D ₂ O	4.81	1.66	1.57	1.75	1.93	3.58	3.75	1.19
	CDCl ₃	4.75	1.70	—	1.94	2.22	3.47	3.64	1.25
α-6b	D ₂ O	5.25	1.52	≈1.90 ^{a)}	—	—	3.69	4.17	1.07
	CDCl ₃	5.28	—	—	—	—	—	—	—
α-8b^{b)}	CDCl ₃	4.91	1.62	1.99	1.78	2.07	3.59	4.02	1.18
α-3^{c)}	CDCl ₃	4.98	1.66	1.97	1.83	2.14	5.04	4.16	5.11 (6-H)
Vergleichszucker									
β -D-Galactose	D ₂ O	4.58	—	3.48	—	3.65	3.93	3.71	3.75 (6,6'-H)
6-Desoxy- β -D-galactose	D ₂ O	4.55	—	3.45	—	3.64	3.76	3.80	1.25
2-Desoxy- β -D-galactose	D ₂ O	4.87	2.02	1.68	—	3.88	3.78	3.59	3.79 (6,6'-H)
2,6-Didesoxy- β -D-galactose	D ₂ O	4.81	1.98	1.68	—	3.87	3.59	3.66	1.25
2,6-Dideoxy- α -D-galactose	D ₂ O	5.35	1.81	1.89	—	4.09	3.69	4.13	1.21

Tab. 2 (Fortsetzung)

Furanosen	Lösungsmittel	$\Sigma^3J_{1,2}$	$^3J_{1,1,2A}$	$^3J_{1,2B}$	$^2J_{2A,2B}$	$^3J_{2A,3A}$	$^3J_{2A,3B}$	$^3J_{2B,3A}$	$^3J_{2B,3B}$	$^2J_{3A,3B}$	$\Sigma^3J_{3,4}$	$^3J_{4,5}$	$^3J_{5,6A}$
β -6a	D ₂ O CDCl ₃	7.0 6.4	≈ 5 4.0	≈ 2 2.0	-12.5 -	≈ 7 ≈ 6.5	≈ 10 ≈ 11	$\approx 10^{(d)}$ $\approx 9^{(d)}$	$\approx 5^{(d)}$ $\approx 4.5^{(d)}$	-12.5 -12.5	13.0 13.0	6.5 6.5	- 6.5
α -6a	D ₂ O CDCl ₃	4.6 4.4	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- 13.0	- 6.5	- 6.5
Pyranosen		$\Sigma^3J_{1,2}$	$^3J_{1,2a_1}$	$^3J_{1,2ax}$	$^2J_{2Bq,2ax}$	$^3J_{2Bq,3Bq}$	$^3J_{2ax,3ax}$	$^3J_{2ax,3ax}$	$^3J_{2ax,3Bq}$	$^2J_{3Bq,3ax}$	$^3J_{3Bq,4}$	$^3J_{3,ax,4}$	$^3J_{4,5}$
β -6b	D ₂ O CDCl ₃	12.0 10.0	2.4 -	9.4 -	-13.0 -	3.8 -	4.6 -	13.0 -	5.0 -	-13.0 -	≈ 3 -	≈ 2 -	0.8 0.8
α -6b	D ₂ O CDCl ₃	4.4 4.8	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
α -8b ^{e)}	CDCl ₃	-	1.0	3.5	-13.2	2.4	4.2	13.2	4.2	-13.2	≈ 3.2	2.2	-
α -3	CDCl ₃	-	1.0	3.2	-13.2	2.4	4.2	14.0	4.2	-13.8	≈ 3.2	2.6	1.6

^{a)} Keine eindeutige Zuordnung möglich, da teilweise Überlagerung durch 3-H_{Bq,ax}-Signale.

^{b)} Benzylprotonen: $\delta = 4.70$ und 4.50 ppm.

^{c)} $\delta_{7-H_A} = 4.53$, $\delta_{7-H_B} = 4.18$, Benzylprotonen: $\delta = 4.73$ und 4.49 ppm.

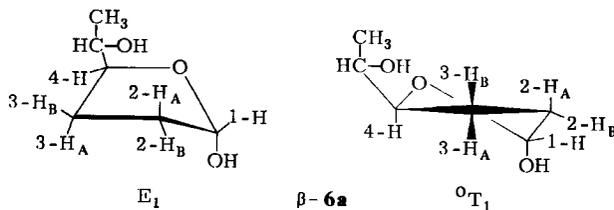
^{d)} Vertauschung der Werte ist möglich, d. h. $^3J_{2B,3A} = \approx 5$ (bzw. ≈ 4.5) und $^3J_{3B,3B} = \approx 10$ (bzw. ≈ 9) Hz, s. S. 2740.

^{e)} Angenäherte Werte durch Spektrensimulation.

CDCl_3 ($\Sigma J_{1,2} = 4.4$ Hz) dem zu C-4 „ γ^{trans} -ständigen 1-H von $\alpha\text{-6a}$ zuordnen. Analog müssen die Signale bei $\delta = 4.03$ ppm in CDCl_3 dem 4-H „ γ^{cis} zu C-1–1-O in $\beta\text{-6a}$ und die bei $\delta = 3.91$ ppm in CDCl_3 dem „ γ^{trans} -ständigen 4-H von $\alpha\text{-6a}$ zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten sind mit diesen Zuordnungen vereinbar und die relativen Intensitäten der jeweils zugehörigen 1- und 4-H-Signale entsprechen den erwarteten 1:1-Verhältnissen.

Zieht man für die Zuordnung auch der 2- und 3-H in $\beta\text{-6a}$ die *syn*-Hochfeldverschiebung heran, so müssen die jeweils bei tieferem Feld liegenden Signale von 2- H_A und 3- H_A den Protonen zugeordnet werden, die *trans* zu den Substituenten an C-1 und C-4 orientiert sind.

Die scheinbaren Kopplungen $\bar{J}_{1,2}$ und $\bar{J}_{2,3}$ aus den Spektren von $\beta\text{-6a}$ in D_2O (Tab. 2) entsprechen am besten denjenigen Torsionswinkeln τ , für die Hall³¹⁾ die E_1 - und ${}^{\text{O}}\text{T}_1$ -Konformation abgeleitet hat. Hieraus läßt sich folgern, daß auch bei $\beta\text{-6a}$ die E_1 - und ${}^{\text{O}}\text{T}_1$ -Konformation mit jeweils quasi-axial orientierter anomerer OH-Gruppe mit erheblichem Gewicht am Pseudorotations-Cyclus beteiligt sind³²⁾.



Tab. 3. Gegenüberstellung der scheinbaren Kopplungskonstanten \bar{J} (Hz) von $\beta\text{-6a}$ in D_2O mit den für die E_1 - und ${}^{\text{O}}\text{T}_1$ -Konformation abgeleiteten Torsionswinkeln τ ($^\circ$)³¹⁾

Protonen	1,2 _A	1,2 _B	2 _A ,3 _A	2 _A ,3 _B	2 _B ,3 _A	2 _B ,3 _B	3 _A ,4	3 _B ,4	Konformation
\bar{J}	5	2	7	10	10	5	Σ 13		Konformation
τ	50	70	150	30	30	90	0	120	E_1
	50	70	140	20	20	100	20	100	${}^{\text{O}}\text{T}_1$

Die Kopplungskonstanten für 2- H_A und 2- H_B stammen aus den INDOR-Spektren mit den Signalen von 1-H als Monitorlinien (Abb. 2). Da diese Spektren sehr kompliziert sind, gelang es nicht, diese Zuordnung mit Hilfe der 3-H-Signale zu bestätigen, so daß besonders bei ${}^3J_{2B,3A}$ und ${}^3J_{2B,3B}$ (aber nicht bei ${}^3J_{1,2}$) eine umgekehrte Zuordnung möglich wäre. Dies würde jedoch zu unverständlichen Werten führen, während durch die in Tab. 2 getroffene Zuordnung der besondere Beitrag von E_1 und ${}^{\text{O}}\text{T}_1$ zur Gesamtkonformation von $\beta\text{-6a}$ erkennbar wird.

Kürzlich hat Zeeck³⁵⁾ über die ${}^1\text{H-NMR}$ -Daten der Methyl-2,6-dideoxy- α - und - β -D-ribohexoside berichtet, wobei die Zuordnung der Anomeren mit Hilfe der optischen Drehungen und

³¹⁾ L. D. Hall, P. R. Steiner und C. Pedersen, Can. J. Chem. **48**, 1155 (1970).

³²⁾ Es ist unklar, ob der auch bei furanoiden Ringen diskutierte anomere Effekt^{33, 34)} in D_2O einen wesentlichen Beitrag liefert.

³³⁾ J. D. Stevens und H. G. Fletcher jr., J. Org. Chem. **33**, 1799 (1968).

³⁴⁾ J. F. Stoddart, Stereochemistry of Carbohydrates, S. 101, J. Wiley and Sons, New York 1971.

³⁵⁾ A. Zeeck, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2079.

der IR-Spektren gelang. Die von Zeeck gefundenen Summenwerte $\Sigma ^3J_{1,2}$ (α -D-Furanosid: 1.5 und 4.0 Hz ($\Sigma = 5.5$ Hz), β -D-Furanosid: 2.1 und 5.5 Hz ($\Sigma = 7.6$ Hz)), sind jedoch denen von **6a** entgegengesetzt (β -L-Furanose: $^3J_{1,2} = 2$ und 5 Hz ($\Sigma = 7.0$ Hz), α -L-Furanose: $\Sigma ^3J_{1,2} = 4.6$ Hz)³⁶⁾. Die beobachteten Unterschiede können auf verschiedenes Gewicht einzelner Konformer im Pseudorotations-Cyclus zurückgeführt werden. Dies zeigt jedoch generell, daß falsche Schlüsse möglich sind, wenn nur $^3J_{1,2}$ -Kopplungen betrachtet werden.

Die aus den Spektren abgeleiteten Vorzugs-Konformationen für **β -6a** (E_1 und 0T_1) unterscheiden sich von der 2T_3 -Konformation im Pseudorotations-Cyclus nur um wenige 18° -Vielfache des Phasenwinkels P ³⁷⁾. Tatsächlich wurde bei den meisten Ribo- und 2-Desoxyribonucleotiden sowohl in Lösung als auch in fester Phase eine starke Bevorzugung von 2T_3 und 3T_2 gefunden³⁸⁾. Dies erlaubt den Schluß, daß der Wegfall einer OH-Gruppe an C-3 einer Furanose das Energieprofil der Pseudorotation nur wenig beeinflusst. Darüber hinaus liegen Hinweise dafür vor, daß selbst bei einfachen alkyl-substituierten Tetrahydrofuranen die genannten Twistformen stark beteiligt sind³⁹⁾.

Im Spektrum der *O*-Benzyl-furanoside **8a** sind 2-H und 3-H der sehr komplexe ABCD-Teil eines XABCDY-Systems mit X = 1- und Y = 4-H. Homo-INDOR-Messungen mit den 1- oder 4-H-Übergängen als Monitorlinien führen als Folge von Fernkopplungen zwischen 1- und 3- bzw. 2- und 4-H sowohl für die 2- als auch die 3-H zu Resonanzen. Da außerdem im Gemisch der beiden Anomeren **8a** die Signale der in geringer Konzentration vorliegenden β -Form von denen der α -Form überlagert werden, gelingt es nicht, zwischen den 2- und 3-H-Resonanzen zu unterscheiden bzw. diesen bestimmte Protonen zuzuordnen.

Herrn Dr. H. Luftmann, Münster, sei für die GC/MS-Messungen und Herrn G. Verhegge, Gent, für technische Hilfe gedankt. Dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Belgischen Wissenschaftsministerium danken wir für Mittel, die bei diesen Untersuchungen verwendet wurden.

Experimenteller Teil

Spektren: IR-Spektrometer 157 (Perkin-Elmer). Kernresonanzspektrometer HR-300 mit Entkopplungseinheit SC-8525-2 (Varian). TSP als innerer Standard. Massenspektrometer SM-1-B (Varian MAT). – Drehwerte: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer). – Chromatographie: analytisch: Polygram Sil G-Fertigfolien (Macherey-Nagel), Entwicklung: konz. Schwefelsäure, 120°C ; präparativ: Kieselgel 60 < 0.063 (Merck).

Benzyl-2,3,6-tridesoxy- α/β -L-threo-hexoside (Benzyl-rhodinose) (8a, b)

1. Durch Glycosidierung von Rhodiose (**6a, b**): 220 mg **6a, b** (Gemisch der ringisomeren Rhodinosen³⁾) werden in 10 ml absol. Dichlorethan und 0.25 ml absol. Benzylalkohol gelöst und auf -20°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.7 ml BF_3 -Etherat wird 1 h bei -2 bis -15°C gerührt, tropfenweise mit 2 ml Pyridin/ CHCl_3 (1:1) versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von Wasser wird die wäbr. Phase mehrfach mit CHCl_3 extrahiert. Der Rückstand der getrockneten Chloroformauszüge wird mit Benzol/Dioxan (25:1) chromatographisch getrennt.

³⁶⁾ Die hier verglichenen furanoiden Zucker (α -D bzw. β -D und β -L bzw. α -L stimmen bezügl. ihrer Geometrie an C-1 und C-4 überein.

³⁷⁾ C. Altona und M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8205 (1972).

³⁸⁾ C. Altona und M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2333 (1973); C. Altona, persönl. Mitteil.

³⁹⁾ M. Anteunis, Bioorg. Chem. **5**, 327 (1976); M. Anteunis und A. De Bruyn, unveröffentl.

Benzyl- α/β -rhodinfuranoside (8a): Ausb. 155 mg (42%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -7.5^\circ$ ($c = 1.4$, in CHCl_3).

Benzyl- α/β -rhodinopyranoside (8b): Ausb. 25 mg (6.8%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -65.7^\circ$ ($c = 0.6$, in CHCl_3).

2. Durch Glycosidierung von 5-O-Acetyl-/4-O-Acetyl-rhodosen (7a, b)

5-O-Acetyl-2,3,6-tridesoxy-L-threo-hexono- γ -lacton (5): 540 mg 2,3,6-Tridesoxy-L-threo-hexono- γ -lacton (**4**)³⁾ werden in 1 ml absol. Pyridin unter Eiskühlung mit 2 ml Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. acetyliert. Nach Zugabe von Eiswasser wird mehrfach mit CHCl_3 extrahiert, wie üblich aufgearbeitet und eingedampft. Ausb. 580 mg (81%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = +18.0^\circ$ ($c = 1.34$, in CHCl_3). — IR (NaCl): 1775 (Lacton-CO) und 1735 cm^{-1} (Ester-CO).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 55.76 H 7.21

5-O-Acetyl-/4-O-Acetyl-rhodosen (7a, b): Zu 2.2 ml 2-Methyl-2-buten werden unter N_2 bei -10°C 10.5 ml 1 M BH_3 -THF-Lösung getropft. Die Lösung wird über Nacht bei -10°C gerührt und bei Raumtemp. tropfenweise mit der Lösung von 465 mg **5** in 6 ml THF (frisch über LiAlH_4 destilliert) versetzt. Es wird 1 h gerührt und nach vorsichtiger Zugabe von 5 ml Wasser 0.5 h auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Kühlung auf 0°C werden 1.5 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zugegeben. Hierbei wird mit 3 N KOH pH 7–8 eingehalten. Die Lösung wird eingengt und mehrfach mit CHCl_3 extrahiert. Der Rückstand wird mit Benzol/Dioxan (5:1) chromatographiert. Ausb. 200 mg (43%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -7.8^\circ$ ($c = 2.7$, in CHCl_3).

IR (NaCl): 3400 (OH) und 1730 cm^{-1} (Ester-CO). — MS: $m/e = 157$ (6%, M – OH), 131 (7, M – CH_3CO), 130 (28, B_1 -Ion), 88 (45, 130 – $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$), 87 (83, E_1 -Ion bzw. $\text{CH}_3\text{CHOCOCH}_3$), 43 (100, CH_3CO).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 Ber. C 54.99 H 8.08

Benzyl-rhodoside (8a, b): Zu 170 mg **7a, b** in 4 ml absol. Dichlorethan werden 0.4 ml absol. Benzylalkohol gegeben. Bei -20°C werden 0.5 ml BF_3 -Etherat zugefügt, und die Lösung wird 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Zugabe von 1 ml Pyridin/Chloroform (1:1) wird auf Raumtemp. erwärmt, Wasser zugegeben und die wäbr. Phase mehrfach mit CHCl_3 extrahiert. Der Rückstand wird mit Benzol/Dioxan (30:1) gereinigt. Ausb. 210 mg (82%) an *O*-Acetyl-Derivaten von **8a, b**. $[\alpha]_D^{25} = -35.7^\circ$ ($c = 2.14$, in CHCl_3). — IR (NaCl): 1730 cm^{-1} (Ester-CO).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (264.3) Ber. C 68.16 H 7.62 Gef. C 68.30 H 7.90

210 mg der *O*-Acetyl-Derivate von **8a, b** werden in 20 ml absol. Methanol mit 2 Tropfen 1 N Natriummethylat verseift. Nach 15 h wird mit IR 120 (H^+) neutralisiert und der Rückstand der Lösung mit Benzol/Dioxan (25:1) getrennt.

Benzyl- α/β -rhodinfuranoside (8a): Ausb. 40 mg (23%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -6.0^\circ$ ($c = 1.61$, in CHCl_3). — IR (NaCl): 3430 cm^{-1} (OH).

Benzyl- α/β -rhodinopyranoside (8b): Ausb. 100 mg (56%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -65.0^\circ$ ($c = 2.0$, in CHCl_3). — IR (NaCl): 3440 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222.2) Ber. C 70.24 H 8.16 **8a**: Gef. C 69.89 H 8.39

8b: Gef. C 70.19 H 8.16

GC/MS-Messungen: **8a** und **8b** werden mit Chlortrimethylsilan in Pyridin 30 min bei Raumtemp. und 5 min bei 50°C silyliert. Nach dem Eindampfen werden die Rückstände in Cyclohexan aufgenommen, danach wird filtriert. GC-Trennungen an 4% Carbowax 20 M auf Chromosorb W (100–120 mesh), Glassäulen 1.7 m \times 2 mm i. D. Trägergas: 20 ml He/min. Injektortemp. 200°C . He-Separator und Einblableitung: 260°C . Temperaturprogramm: 110– 200°C , $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Elektronenstoßdetektor: 20 eV. MS-Ionenquelle: 80 eV. — Nur diagnostisch wichtige Fragmente:

8a: 2 Komponenten (α/β -Anomere). $m/e = 187$ (1 und 4%, M – OBn), 177 (8, 8, E₁-Ion), 159 (5, 4), 117 (22, 31, CH₃CHOTMS), 116 (2, 3), 91 (100, 100, Tropylium-Ion), 85 (13, 10, E₁ – C₆H₅CH₃).

8b: 2 Komponenten (α/β -Anomere). $m/e = 187$ (5 und 3%), 159 (55, 45, B₁ – C₆H₅CH₃), 130 (11, 10, CH₃CH=CHOTMS = K₁-Ion), 117 (10, 10), 116 (32, 31, CH₂=CHOTMS = H₁³-Ion), 101 (20, 19, H₁³ – CH₃), 91 (100, 100).

5-O-Acetyl-2,3,6-tridesoxy-DL-erythro-hexono- γ -lacton (10): 4.3 g 2,3,6-Tridesoxy-DL-erythro-hexono- γ -lacton (**9**)⁴⁾ werden mit 40 ml Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und aufgearbeitet, wie bei **5** beschrieben. Ausb. 4.51 g (79%) Sirup. – IR (NaCl): 1775 (Lacton-CO) und 1737 cm⁻¹ (Ester-CO).

C₈H₁₂O₄ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 55.68 H 7.04

5-O-Acetyl-DL-amicetofuranose (12a): 3 g **10** in 35 ml THF werden mit Diisoamylboran (aus 67 ml 1 M BH₃-THF-Lösung und 14.2 ml 2-Methyl-2-buten) reduziert und aufgearbeitet, wie bei **7a, b** beschrieben. Ausb. 1.62 g (54%) Sirup. – IR (NaCl): 3430 (OH) und 1735 cm⁻¹ (Ester-CO).

C₈H₁₄O₄ (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 Gef. C 54.96 H 8.37

GC/MS nach Silylierung von **12a**, wie für **8a, b** beschrieben. GC an 4% SE 30 auf Chromosorb W/AWDMCS (100–120 mesh), Temperaturprogramm: 100–320°C, 10°C/min: 1 Peak, keine Trennung in die Anomeren von **12a**. m/e (nur diagnostisch wichtige Fragmente⁴⁰⁾) = 245 (0.7%, M – 1), 171 (14, M – (60 + 15)), 159 (64, E₁-Ion), 117 (31), 116 (4), 101 (2), 43 (100).

Benzyl-5-O-acetyl-DL-amicetofuranosid (13a): 290 mg **12a** werden in 3 ml Dichlorethan mit 0.5 ml Benzylalkohol und 0.5 ml BF₃-Etherat glycosidiert, wie bei **8a, b** beschrieben. Ausb. 350 mg (80%) Sirup. – IR (NaCl): 1738 cm⁻¹ (Ester-CO).

C₁₅H₂₀O₄ (264.3) Ber. C 68.16 H 7.62 Gef. C 67.87 H 7.65

GC/MS wie bei **12a** beschrieben: 1 Peak, keine Trennung in die Anomeren von **13a**. $m/e = 204$ (1%, M – 60), 177 (37, E₁-Ion), 157 (18, M – OCH₂C₆H₅), 97 (60, 157 – 60), 91 (100).

⁴⁰⁾ Fragmentierung von 4-O-Acetyl-1-O-TMS-L-rhodino-pyranose: $m/e = 245$ (0.5%), 171 (22), 159 (25), 117 (22), 116 (53, H₁³), 101 (34, H₁³ – CH₃), 86 (25, H₁³), 43 (100).