

Darstellung und Reaktionen von 2-Thio-hexopyranosiden

Joachim Thiem*, Hans-Joachim Jürgens und Hans Paulsen

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

Eingegangen am 8. November 1976

Das *allo*-Epoxid **1** reagiert mit Natriumthiobenzoat oder Natriumbenzylmercaptid zu 2-Benzoylthio- oder 2-Benzylthio-Verbindungen (**5** bzw. **18**) der *altro*-Konfiguration. Saure Hydrolysen der 2-Thio-altropyranoside führen bevorzugt zu 1,6-Anhydro-2-thio-altropyranosen (**7**, **22**). Umsetzung der 2-Thio-altropyranoside mit Bromwasserstoff/Eisessig und anschließende Glycosidierung mit Alkoholen liefert 3-Brom-2-thio-glucopyranoside **11**. Die Reaktion verläuft über ein 2-Thio-glycol **8**, das einer Allylumlagerung zu **16** und Bromwasserstoffaddition zu **17** unterliegt. 3-O-Methylierte Verbindungen wie **33** sind zur Glycosidsynthese geeignet, da keine Allylumlagerung stattfinden kann.

Synthesis and Reactions of 2-Thio-hexopyranosides

The *allo*-epoxide **1** reacts with sodium thiobenzoate or sodium benzylmercaptide to yield 2-benzoylthio- or 2-benzylthio compounds (**5** or **18**) with *altro*-configuration. Acid hydrolysis of 2-thio-altropyranosides preferentially leads to the formation of 1,6-anhydro-2-thio-altropyranoses (**7**, **22**). By the reaction of 2-thio-altropyranosides with hydrogen bromide/acetic acid and subsequent glycosidation with alcohols 3-bromo-2-thio-glucopyranosides **11** are obtained. The reaction proceeds *via* a 2-thio-glycol **8** which undergoes allylic rearrangement to yield **16** and subsequent addition of hydrogen bromide to give **17**. 3-O-Methylated compounds like **33** are useful for the synthesis of glycosides, because an allylic rearrangement cannot proceed.

2-Thio-pyranoside sind wertvolle potentielle Vorstufen zur Gewinnung von 2-Desoxy-pyranosiden, die hieraus leicht durch Entschwefelung unter milden Bedingungen gewonnen werden können. Die Glycosidierung von 2-Desoxy-pyranosen ist in der Regel nur schwierig durchführbar, da die entsprechenden 2-Desoxy-pyranosylhalogenide äußerst labil sind. Glycoside von 2-Desoxy-Zuckern sind aber im Bereich der Herzglycoside, der Antibiotika und der Nucleoside von erheblicher Bedeutung. Es war daher unsere Überlegung, die eigentliche Glycosidierungsreaktion auf 2-Thio-pyranosen zu verlegen, die hierbei erheblich besser reagieren sollten. Eine Umwandlung von 2-Thio-glycosiden in 2-Desoxy-glycoside wäre ohne Glycosidspaltung leicht möglich. Ähnliche Überlegungen wurden kürzlich auch von Horton¹⁾ angestellt, der aufbauend auf frühere Arbeiten von Brigl²⁾ 2'-Desoxy-furanosylnucleoside³⁾ darstellte. Im vorliegenden Teil der Untersuchungen werden Darstellungen und Reaktionen von 2-Thio-hexopyranosen beschrieben.

¹⁾ D. Horton und M. Sakata, Carbohydr. Res. **39**, 67 (1975).

²⁾ P. Brigl, H. Mühlischlegel und H. Schinle, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2921 (1931); P. Brigl und H. Schinle, ebenda **65**, 1890 (1932).

³⁾ D. Horton, Pure Appl. Chem. **42**, 301 (1975).

Reaktionen von 2-Benzoylthio-hexopyranosen

Aus Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranosid (1) kann durch nucleophile Öffnung mit Natriumthiobenzoat Methyl-2-*S*-benzoyl-4,6-*O*-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid (5)⁴⁾ in guten Ausbeuten gewonnen werden. Die saure Abspaltung der Benzylidengruppe liefert nach anschließender Acetylierung kristallines Methyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-2-thio- α -D-altropyranosid (9).

Ein anderer Weg zu 9 eröffnet sich durch Umsetzung von 1 in 2-Propanol mit Thioharnstoff zu Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy-2,3-epithio- α -D-mannopyranosid (3)⁵⁾. Als Nebenprodukt entsteht dabei das Olefin Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (2), dessen Anteil durch kürzere Reaktionszeiten vermindert werden kann. Die Reaktion von 3 mit Salzsäure bei 65°C führt unter Abspaltung der Benzylidengruppe zum erwarteten *trans*-diaxialen Öffnungsprodukt, das nach Acetylierung Methyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-thio- α -D-altropyranosid (6) liefert. Überraschenderweise findet unter den gewählten Bedingungen keine Acetylierung der Thiolfunktion statt. Die Nachbenzoylierung führt zum auf dem zuvor beschriebenen Weg gewonnenen 9.

In einer unerwarteten Reaktion kann 3 ebenfalls gebildet werden. Tosyliert man 5 zu Methyl-2-*S*-benzoyl-4,6-*O*-benzyliden-3-*O*-*p*-toluolsulfonyl-2-thio- α -D-altropyranosid und setzt dieses mit Natriumazid um, so beobachtet man nicht die Bildung des erwarteten *altro*-Azidoderivats, sondern 3 wird in guten Ausbeuten isoliert. Die entsprechende Reaktion von Methyl-2-*S*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-3-*O*-*p*-toluolsulfonyl-2-thio- α -D-altropyranosid mit Natriumazid führt dagegen einheitlich zu Methyl-3-azido-2-*S*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid⁶⁾. Verständlich ist der hier gefundene Reaktionsablauf, wenn man die erhöhte Nachbargruppenaktivität der 2-Benzoylthio-Gruppe in Betracht zieht⁷⁾. Diese Befunde unterstreichen, daß der erste Weg zur Bereitung von 9 den anderen überlegen ist.

Die saure Abspaltung der glycosidischen Gruppe ist ein Ziel der weiteren Untersuchungen. Mit verdünnten Säuren unter milden Bedingungen läßt sich in 5 nur die Benzylidengruppe abspalten, die glycosidische Bindung jedoch bleibt stabil. Erhitzt man 5 längere Zeit mit stark saurem Ionenaustauscher in Dioxan/Wasser unter Rückfluß, so gelingt die Abspaltung der Methylgruppe. Anschließende Acetylierung führt zu 1,6-Anhydro-3,4-di-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-2-thio- β -D-altropyranose (7). Zu dem gleichen Produkt gelangt man teilweise durch Behandlung von 9 mit 6 N HCl in Dioxan bei Raumtemperatur und nachfolgende Acetylierung.

Die Struktur des 1,6-Anhydroderivats 7 der Altrose kann dem NMR-Spektrum eindeutig entnommen werden. So zeigte gegenüber 9 eine Verschiebung des 1-H-Signals um 0,7 ppm zu tieferem Feld das Vorliegen einer β -Verbindung, was auch mit der Kopplungskonstante $J_{1,2} = 1.0$ Hz übereinstimmt, die eine äquatorial-axiale Anordnung von 1- und 2-H fordert. Den Werten für eine diaxiale Kopplung $J_{2,3} = 10.0$ und dem für $J_{3,4} = 3.8$ Hz läßt sich entnehmen, daß 7 eine 1C_4 -Konformation einnimmt. Die Befunde stehen in voller Übereinstimmung mit den von uns für 2,3,4-Tri-*O*-acetyl-1,6-anhydro- β -D-altropyranose ermittelten Daten⁸⁾. Versuche zur Öffnung des 1,6-Anhydroderivats 7

⁴⁾ J. Kocourek, Carbohydr. Res. 3, 502 (1967).

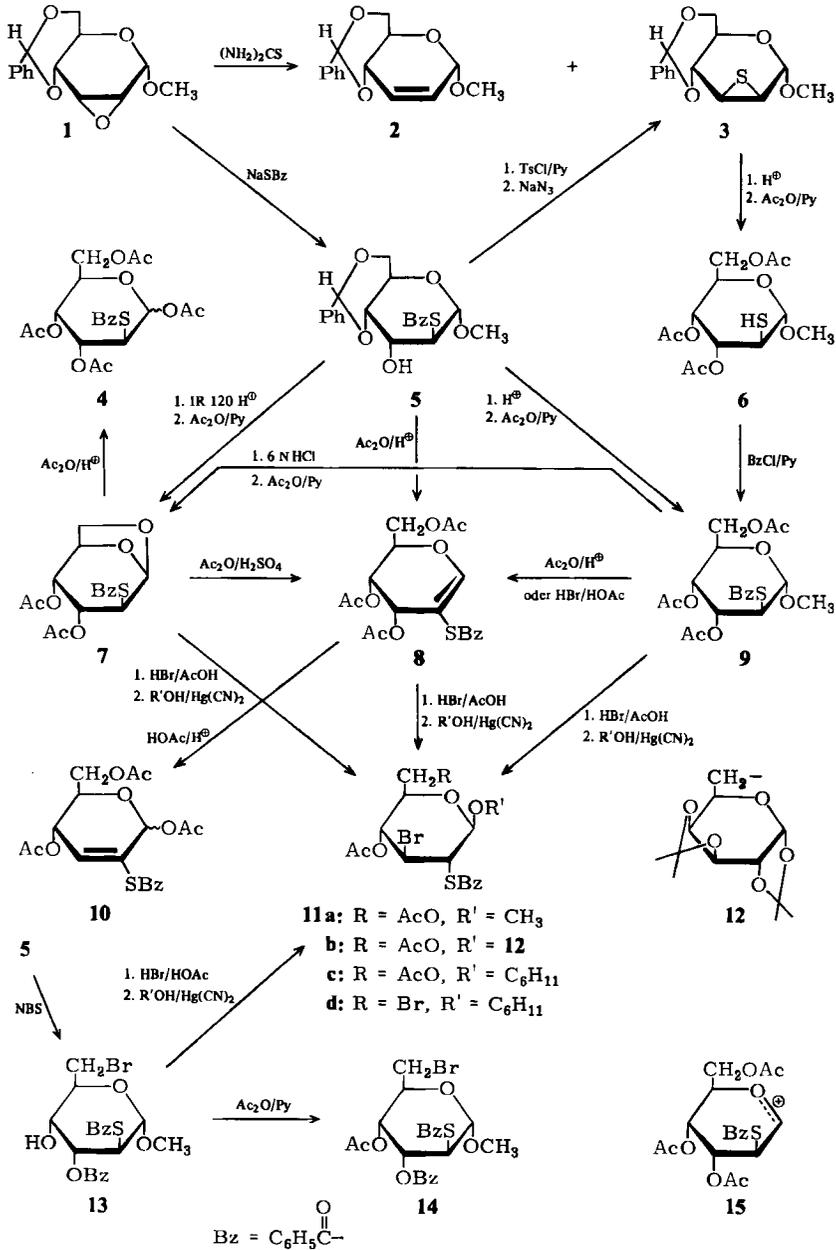
⁵⁾ R. D. Guthrie und D. Murphy, J. Chem. Soc. 1965, 6666.

⁶⁾ J. E. Christensen und L. Goodman, J. Am. Chem. Soc. 83, 3827 (1961).

⁷⁾ E. J. Reist und S. H. Cruse, Carbohydr. Res. 10, 289 (1969).

⁸⁾ P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. 107, 951 (1974).

mit Phosphorpentabromid zum 1,6-Dibromid in Anlehnung an Untersuchungen von Karrer bei Lävoglucosan⁹⁾ blieben erfolglos. Unter Bedingungen der Acetolyse sowie mit



⁹⁾ B. Karrer und A. P. Smirnoff, *Helv. Chim. Acta* **5**, 124 (1922).

Bromwasserstoff/Eisessig konnten eindeutige Öffnungen des Anhydrorings vollzogen werden.

Als Alternative zur sauren Spaltung der Glycoside wurden acetolytische Spaltungsversuche unternommen. Acetolysiert man **9** unter milden Bedingungen, so wird quantitativ 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-2-thio-*D*-ribo-hex-1-enit (**8**) in kristalliner Form isoliert. Im NMR-Spektrum zeigen sich drei Acetyl-Methylsignale und ein Singulett bei extrem tiefem Feld bei $\delta = 6.64$ ppm für 1-H. Dafür fehlt das für die 2-Benzoylthioverbindungen dieser Reihe charakteristische 2-H-Signal völlig. Die Kopplungskonstanten ($J_{3,4} = 3.6$ und $J_{4,5} = 10.5$ Hz) legen für **8** eine 4H_5 -Konformation in Lösung nahe.

Gleichermaßen wird unter ähnlichen Bedingungen auch **5** zum Hex-enit **8** umgesetzt. Schließlich reagiert ebenfalls die 1,6-Anhydroverbindung **7** bei diesen Bedingungen zu **8** (ca. 50%). Daneben lassen sich in diesem Fall auch das Allylumlagerungsprodukt von **8** 1,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-benzoylthio-2,3-dideoxy- α/β -*D*-erythro-hex-2-enopyranose (**10**) (45%) und wenig 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-2-thio- α/β -*D*-altropyranose **4** (5%) nachweisen.

Unter den Bedingungen der Acetolyse sollte in **5**, **7** und **9** die exocyclische C–O-Bindung an C-1 durch ein Acylium-Kation als angreifendes Agens gespalten werden¹⁰⁾, wobei im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bildung des Oxocarbenium-Ions **15** angenommen werden kann. In diesem ist 2-H durch Substitution an C-2 mit dem Acylthioester stärker acidifiziert als es im Falle z. B. einer Substitution mit Acyloxy- oder Alkoxyresten der Fall ist. Ein Angriff des Acetat-Ions als Base zur Deprotonierung von C-2 im Zuge einer E_2H -Reaktion überwiegt offenbar stark vor dem nucleophilen Angriff von Acetat an C-1. Das Vorliegen dieser Konkurrenzreaktion zeigt sich an der nachweisbaren, aber geringen Bildung des Acetolyseproduktes **4**.

Umsetzungen mit Bromwasserstoff/Eisessig können unter Spaltung der glycosidischen Bindung in einem Schritt zu Glycosylbromiden führen. Diese lassen sich unter den Bedingungen der Glycosidbildung nach *Helferich*¹¹⁾ mit unterschiedlichen Aglyconen ohne Isolierung des Glycosylhalogenids zu Glycosiden umsetzen. Wendet man diese Methode auf **9** an, so findet man nach der Umsetzung mit Methanol Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-3-brom-3-desoxy-2-thio- β -*D*-glucopyranosid (**11a**). Die gleiche 3-Brom-*gluco*-Verbindung wird bei einer analogen Reaktionsführung aus **8** erhalten. Ferner gelingt auch die Umsetzung von **9** nach der obigen Sequenz mit 1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden- α -*D*-galactopyranose zum Disaccharid **11b**. Schließlich kann auch **7** entsprechend zu Cyclohexyl-4,6-di-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-3-brom-3-desoxy-2-thio- β -*D*-glucopyranosid (**11c**) umgesetzt werden.

Die Öffnung von **5** mit *N*-Bromsuccinimid unter den üblichen Bedingungen führt zur Bildung von Methyl-3-*O*,2-*S*-dibenzoyl-6-brom-6-desoxy-2-thio- α -*D*-altropyranosid (**13**). Ungewöhnlich ist dabei die durch NMR-Spektren von **13** und seines Acetats **14** eindeutig nachgewiesene Stellung der *O*-Benzoylgruppe an C-3. *Foster et al.*¹²⁾ schreiben dem Reaktionsprodukt aus **5** und *N*-Bromsuccinimid die Struktur Methyl-4-*O*,2-*S*-dibenzoyl-6-brom-6-desoxy-2-thio- α -*D*-altropyranosid, d. h. mit der *O*-Benzoylgruppe wie erwartet an C-4, zu. Das von ihnen beschriebene Produkt ist jedoch nicht kristallin erhalten worden, während **13** kristallin anfällt. Ein wesentlicher Nachweis für die Hydroxylgruppe an C-4

¹⁰⁾ R. U. Lemieux, *Ad. Carbohydr. Chem.* **9**, 1 (1954).

¹¹⁾ B. Helferich und K.-F. Wedemeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 139 (1949).

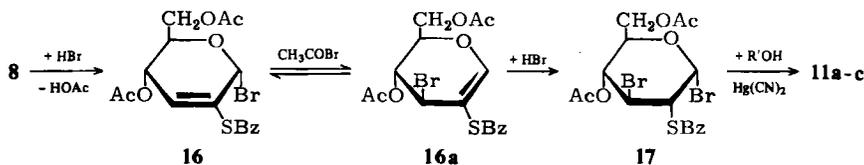
¹²⁾ A. B. Foster, J. M. Duxberry, T. D. Inch und J. M. Webber, *Chem. Commun.* **1967**, 881.

in **13** findet sich in dem Oktett von 4-H durch Kopplung mit 5-H, 3-H und 4-OH. Mit Deuteriumoxid fällt das Signal zu einem Quartett zusammen, das dem beim Acetat **14** entspricht. Noch nicht geklärt ist die Frage, ob die Bildung eines Acylwanderungsproduktes wie **13** bei der *N*-Bromsuccinimidreaktion von 4,6-Benzylidenverbindungen ein Charakteristikum der *altro*-Konfiguration ist.

Die Umsetzung von **13** mit Bromwasserstoff/Eisessig und anschließende Glycosidierung mit Cyclohexanol führt zu Cyclohexyl-4-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-3,6-dibrom-3,6-didesoxy-2-thio- β -*D*-glucopyranosid (**11 d**).

Bei allen Umsetzungen mit HBr/Eisessig und unmittelbarer Glycosidierung werden somit 2-*S*-Benzoyl-3-brom-3-desoxy-2-thio- β -*D*-glucopyranoside gewonnen. Die *gluco*-Konfiguration läßt sich leicht an Hand der großen Kopplungskonstanten erkennen. Die Hochfeldverschiebung des 2-H- und 3-H-Signals und die Intensität der Acetyl-Methylsignale stehen mit den Formeln in guter Übereinstimmung. Alle Verbindungen liegen in der 4C_1 -Konformation vor, und ihre Spektren sind vollständig analysierbar.

Der Reaktionsablauf, bei dem eine Umwandlung der *altro*- in die *gluco*-Konfiguration erfolgt, läßt sich wie folgt deuten. Die Behandlung von **9** mit Bromwasserstoff/Eisessig führt primär zur Bildung des Olefins **8**, wie durch Abbruch der Reaktion zu Beginn der Umsetzung und Isolierung von **8** gezeigt werden kann. Ferner kann die Primärstufe **8** selbst glatt zu **11 a** umgesetzt werden. Damit entspricht die erste Reaktionsstufe dem Ablauf der Acetolyse. Bei Anwesenheit von Bromwasserstoff sollte Allylumlagerung von **8** eintreten, da in **8** die austretende Acetoxygruppe an C-3 günstig, nämlich quasiaxial, angeordnet ist. Hierbei entsteht das olefinische Glycosylbromid **16**. **16** steht in Gegenwart von Acetylbromid (aus Essigsäure und Bromwasserstoff) im Gleichgewicht mit dem isomeren 3-Bromglycal, 4,6-Di-*O*-acetyl-2-*S*-benzoyl-3-brom-2-thio-1,3-didesoxy-*D*-*erythro*-hex-1-enopyranose (**16 a**)*. Aus letzterem bildet sich unter Transaddition von Bromwasserstoff das Glycosylbromid **17**, das mit Alkoholen wie erwartet zu den β -Glycosiden **11 a – c** reagiert.



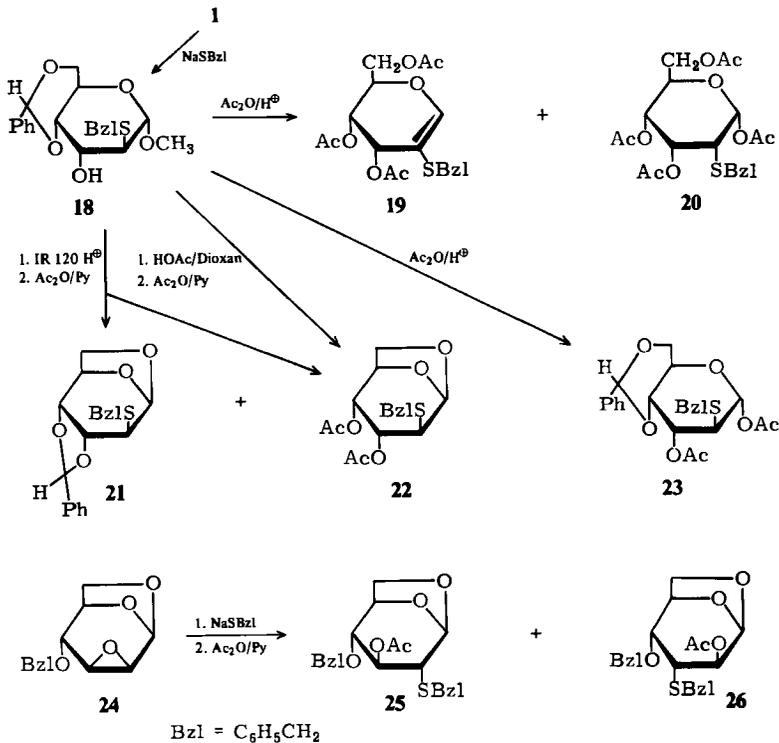
In Übereinstimmung mit diesem Reaktionsverlauf stehen Ergebnisse von *Tejima et al.*¹³⁾, die bei Umsetzungen von Triacetyl-*D*-glucal mit Bromwasserstoff/Eisessig und nachfolgender Silbercarbonat-katalysierter Hydrolyse des labilen intermediären Glycosylbromids stets nur 4,6-Di-*O*-acetyl-3-brom-2,3-didesoxy- α -*D*-*erythro*-hexopyranose erhalten haben.

*¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (26. 1. 1977): Die Formulierung des Gleichgewichtes $\mathbf{16} \rightleftharpoons \mathbf{16a}$ erfolgt in Anlehnung an noch unveröffentlichte Befunde von Prof. C. Pedersen und Dr. K. Bock, Kopenhagen, die kürzlich in mehreren Fällen Isomerisierungen dieser Art an vergleichbaren Systemen nachweisen konnten. Wir danken ihnen für diesen Hinweis.

¹³⁾ T. Maki und S. Tejima, Chem. Pharm. Bull. **15**, 1069 (1967).

Reaktionen von 2-Benzylthio-hexopyranosen

Das Epoxid **1** kann mit Benzylmercaptan und Natriumethylat leicht zu Methyl-2-*S*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid (**18**)¹⁴⁾ geöffnet werden. Die Umsetzung mit Essigsäure in Dioxan/Wasser gibt nach der Acetylierung 1,6-Anhydro-3,4-di-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-2-thio- β -D-altropyranose (**22**) entsprechend der Bildung von **7** aus **5**. Führt man eine ähnliche saure Behandlung mit Ionenaustauscher in Dioxan durch, so wird neben **22** auch 1,6-Anhydro-2-*S*-benzyl-3,4-*O*-benzyliden-2-thio- β -D-altropyranose (**21**) isoliert, bei der die Benzylidengruppe eine Umlagerung erfahren hat.



Versuche der Glycosidspaltung von **18** unter Acetolysebedingungen führen auch bei niedrigen Temperaturen überraschend wiederum zur Bildung des 1,5-Anhydro-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-2-thio-D-ribo-hex-1-enits (**19**) und dessen Essigsäureaddukt 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-2-thio- α -D-allopyranose (**20**) in mittleren Ausbeuten. Die α -D-*allo*-Konfiguration für **20** geht eindeutig aus den NMR-Daten hervor. So belegen die Kopplungen $J_{1,2} = 2.75$, $J_{2,3} = 6.5$, $J_{3,4} = 3.0$ sowie $J_{4,5} = 9.5$ Hz die äquatoriale Stellung von 1- und 3-H und die axiale Stellung von 2-, 4- und 5-H in einer ⁴C₁-Konformation. Die Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der *altro*-Verbindungen.

Wird die Acetolyse von **18** bei Raumtemperatur durchgeführt, so ist neben einer Reihe von Zersetzungsprodukten sowie dem 3-*O*-Acetat von **18** die 1,3-Di-*O*-acetyl-4,6-*O*-

¹⁴⁾ U. G. Nayak und R. K. Brown, Can. J. Chem. **44**, 591 (1966).

benzyliden-2-*S*-benzyl-2-thio- α -D-altropyranose (**23**) in 11proz. Ausbeute zu erhalten. Überraschenderweise bleibt hier die Benzylidengruppe unangegriffen, obgleich eine Spaltung der Methylglycosidgruppe erreicht wird. Optische Drehung und NMR-Daten belegen die *altro*-Konfiguration von **23**.

Die Bildung der Anhydroderivate **21** und **22** und des cyclischen Vinylethers **19** dürfte in Anlehnung an die zuvor diskutierten Reaktionsfolgen geschehen. Zusätzlich treten hier in geringem Maße Produkte auf, in denen die glycosidische Gruppe abgespalten werden kann. Offensichtlich ist die Bildung beider Produkte wesentlich an die *altro*-Konfiguration der untersuchten Derivate geknüpft. Auch Altrose selbst neigt leicht zur Bildung einer 1,6-Anhydroverbindung. Zum Vergleich wären daher Reaktionen der 2-Thio-*gluco*-Derivate von Interesse.

Kürzlich setzten wir¹⁵⁾ im Zuge von 2-Aminozuckerglycosidsynthesen das gut zugängliche Diepoxid 1,6;2,3-Dianhydro-4-*O*-benzyl- β -D-mannopyranose (**24**)¹⁶⁾ mit Natriumazid in ausgezeichnetener Ausbeute zu 1,6-Anhydro-2-azido-4-*O*-benzyl- β -D-glucopyranose um. Es ist daher naheliegend, **24** ebenfalls mit Natrium-benzylmercaptid einer Öffnungsreaktion zu unterwerfen. Die Umsetzung gibt in guten Ausbeuten ein Isomerenmisch von 1,6-Anhydro-3-*O*-acetyl-4-*O*,2-*S*-dibenzyl-2-thio- β -D-glucopyranose (**25**) und 1,6-Anhydro-2-*O*-acetyl-4-*O*,3-*S*-dibenzyl-3-thio- β -D-altropyranose (**26**), das nach Acetylierung im Verhältnis 1:9 isoliert werden kann. Das Gemisch kristallisiert aus Ether und war bislang nicht durch Chromatographie oder fraktionierte Kristallisation zu trennen.

Die hier entgegen der *Fürst-Plattner*-Regel¹⁷⁾ verlaufende überwiegend diäquatoriale Epoxidöffnung ist bereits früher bei Umsetzungen von Epoxiden mit Natrium-benzylmercaptid beobachtet worden und wurde dort auf die Art und den sterischen Raumbedarf des Nucleophils zurückgeführt¹⁸⁾.

Die z. B. bei der Glycosidierung von **7** oder **9** zu **11** intermediär auftretende Allylumlagerung sollte durch eine weniger günstige Austrittsgruppe an C-3 vermeidbar sein. Die Benzylierung von **18** nach der Methode von *Kuhn*¹⁹⁾ gibt in sehr guten Ausbeuten Methyl-3-*O*,2-*S*-dibenzyl-4,6-*O*-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid (**27**), dessen milde saure Verseifung und nachfolgende Acetylierung Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-3-*O*,2-*S*-dibenzyl-2-thio- α -D-altropyranosid (**28**) liefert. Die saure Hydrolyse von **28** ergibt jedoch entsprechend den vorherigen Befunden in mittleren Ausbeuten wiederum eine 1,6-Anhydroverbindung der Struktur **31**, deren NMR-Spektrum die geforderte inverse ¹C₄-Konformation erkennen läßt. Unter Acetolysebedingungen und bei Umsetzungen mit Bromwasserstoff/Eisessig erscheinen die 2-*S*-Benzyl-derivate dieses Typs recht labil, wie sich an der Vielzahl von Produkten im Dünnschichtchromatogramm erkennen läßt.

Die Methylierung von **18** nach *Kuhn*¹⁹⁾ gibt in guter Ausbeute Methyl-2-*S*-benzyl-4,6-*O*-benzyliden-3-*O*-methyl-2-thio- α -D-altropyranosid (**30**)²⁰⁾. Methyliert man **18** nach der *Hakomori*-Methode²¹⁾, so gewinnt man **30** und die am Schwefel umalkylierte Verbindung **29**, im Verhältnis 1:2. Milde Hydrolyse und anschließende Nachacetylierung von

¹⁵⁾ H. Paulsen, H. Koebnick, W. Stenzel und P. Köll, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1493.

¹⁶⁾ M. Cerny, T. Elbert und J. Pacak, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 1752 (1974); M. Cerny, O. Julakova und J. Pacak, ebenda **39**, 1391 (1974); T. Trnka und M. Cerny, ebenda **36**, 2216 (1971).

¹⁷⁾ A. Fürst und P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **32**, 275 (1949); vgl. auch Lit.²⁰⁾

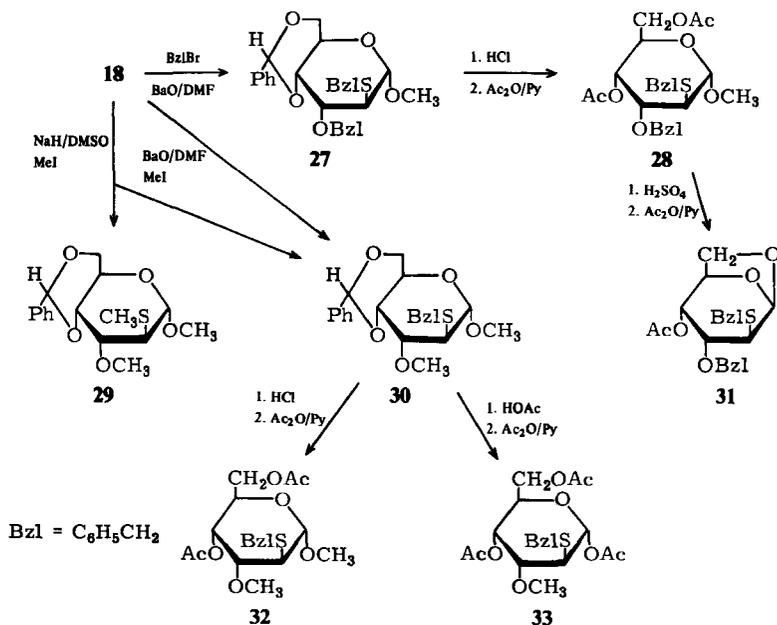
¹⁸⁾ E. Hardegger und W. Schüep, *Helv. Chim. Acta* **53**, 951 (1970).

¹⁹⁾ R. Kuhn, H. H. Baer und A. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **611**, 236 (1958).

²⁰⁾ U. G. Nayak, M. Sharma und R. K. Brown, *Can. J. Chem.* **45**, 481 (1967).

²¹⁾ S. I. Hakomori, *J. Biochem. (Tokyo)* **55**, 205 (1964).

30 gibt Methyl-4,6-di-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-3-*O*-methyl-2-thio- α -D-altropyranosid (**32**) als reinen Sirup.



Die NMR-Daten von **28** und **32** ($J_{4,5} = J_{3,4} = 5.5$ bzw. 5.0 Hz) sind am besten mit einer 1S_3 -Konformation in Übereinstimmung zu bringen. Man kann annehmen, daß diese Konformation von der *syn*-1,3-diaxialen Wechselwirkung der jeweiligen *O*-Alkylgruppen an C-1 und C-3 erzwungen wird. Diese Betrachtungsweise steht in Übereinstimmung mit ähnlichen Befunden an anderen Hexopyranosederivaten²²⁾.

Im Falle der Verbindung **30** führt die saure Behandlung in Dioxan mit Essigsäure wiederum überwiegend zu **32** und der **31** entsprechenden 1,6-Anhydro-4-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-3-*O*-methyl-2-thio- β -D-altropyranose. Daneben findet sich nach der Acetylierung des Produktgemisches und einer chromatographischen Trennung in kleinerer Menge die gewünschte 1,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-3-*O*-methyl-2-thio- α -D-altropyranose (**33**). Im NMR-Spektrum weist **33** für das anomere 1-H eine erhebliche Tieffeldverschiebung sowie eine weitere Acetylgruppe gegenüber **32** auf. Die Kopplungskonstante $J_{1,2} = 0.7$ Hz deutet auf das Vorliegen eines α -Acetats hin. **33** ist für weitere Umsetzungen²³⁾ zur Glycosidsynthese geeignet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen.

²²⁾ H. Paulsen und M. Friedmann, Chem. Ber. **105**, 705, 718 (1972).

²³⁾ J. Thiem und H.-F. Jürgens, Chem. Ber. **110**, 2852 (1977), nachstehend.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) verfolgt. Laufmittel: Essigester/Hexan (1:3, 2:3, 1:1), Methanol/Wasser (4:1), Essigester/2-Propanol/Wasser (18:6:1) und Ether. Anfärbung: 0.15proz. ethanolische Naphthoresorcinlösung und 2 N H₂SO₄ (1:1, v/v) und Wärmebehandlung (150°C). Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (70–230 mesh); Schichtchromatographie auf 20 cm × 20 cm-Platten, 2 mm Schichtdicke, Kieselgel PF₂₅₄ (Merck). – Optische Drehungen: Perkin-Elmer 141 in 1-dm-Küvetten und Roussel-Juan in 0.1-dm-Küvetten. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Schmelzpunktmikroskop. – ¹H-NMR: Varian T-60 (60 MHz), Varian-HA-100 (100 MHz), Perkin-Elmer R-32 (90 MHz). Bruker WH-270 (270 MHz), innerer Standard TMS.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-2,3-epithio- α -D-mannopyranosid (3)

a) 2.0 g (7.6 mmol) **1** werden mit 2.2 g Thioharnstoff in 30 ml 2-Propanol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Eingießen in Wasser werden 2.0 g farbloses Festprodukt isoliert, das über Kieselgel in Ether/n-Pentan (1:1) filtriert wird. Das Olefin **2** (Vergleich mit authentischem **2**, dargestellt nach Guthrie et al.⁵⁾ läuft an der Front, anschließend wird **3** mit Methanol eluiert und aus 2-Propanol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (66%) (Lit.⁵⁾ 63%), Schmp. 174°C (Lit.⁵⁾ 173–174°C), $[\alpha]_D^{20} = +128.5^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl₃) [Lit.⁵⁾ $[\alpha]_D^{20} = 130^\circ$ ($c = 0.65$)].

b) 900 mg (1.61 mmol) Methyl-2-S-benzoyl-4,6-O-benzyliden-3-O-p-toluolsulfonyl-2-thio- α -D-altropyranosid und 3.2 g (50 mmol) Natriumazid werden in 30 ml Ethylenglycol-monomethylether unter Stickstoff 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird eingedampft, in Chloroform aufgenommen und einmal mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit wenig Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird zur Trockne gedampft. **3** kristallisiert aus Chloroform/Ether in farblosen verfilzenden Nadeln. Ausb. 385 mg (85%), Schmp. 173–174°C, $[\alpha]_D^{20} = +128^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl₃).

C₁₄H₁₆O₄S (280.3) Ber. C 59.99 H 5.76 S 11.44 Gef. C 60.04 H 5.78 S 11.56

Methyl-2-S-benzoyl-4,6-O-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid (**5**): 30 g (113.6 mmol) **1** werden mit 25.5 ml Thiobenzoessäure und 9 g Pyridin auf 150–160°C gebracht, das entstandene braune Öl noch 10 min bei dieser Temp. gehalten und dann abgekühlt. Danach wird der Sirup einige Male mit Toluol abgedampft. Durch anschließenden Zusatz von 400 ml Ether erhält man 26 g (76%) (Lit.⁴⁾ 46.6%) rohes **5**. Aus Ethanol farblose, verfilzende Nadeln, Ausb. 21 g (61%), Schmp. 165°C (Lit.⁴⁾ 163–165°C), $[\alpha]_D^{20} = -28.2^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl₃) [Lit.⁴⁾ -25.2° ($c = 4.0$ in CHCl₃)].

Methyl-2-S-benzoyl-4,6-O-benzyliden-3-O-p-toluolsulfonyl-2-thio- α -D-altropyranosid: Zu 1.0 g (2.49 mmol) **5** in 15 ml Pyridin werden unter Rühren und Eiskühlung portionsweise 1.9 g (10 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid gegeben. Es wird noch 3 d bei Raumtemp. gerührt, danach auf 50 ml Eiswasser gegossen, dreimal mit 25 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit Toluol i. Ölpumpenvak. destilliert, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden ist. Aus Dichlormethan/Ether leicht gelbliche Kristalle, die sich bei längerem Aufbewahren bei Raumtemp. zersetzen. Ausb. 1.2 g (87%), Schmp. 117–118°C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +26^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl₃).

C₂₈H₂₈O₈S₂ (556.6) Ber. C 60.35 H 5.07 S 11.53 Gef. C 60.25 H 5.13 S 11.41

Methyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-thio- α -D-altropyranosid (**6**): 100 mg (0.36 mmol) **3** werden in 1 ml 1,4-Dioxan mit 0.35 ml 2 N HCl 5 h auf 65°C erwärmt. Es wird mit basischem Ionenaustauscher Amberlite IR 45 neutralisiert, vom Austauscher abfiltriert, mit Wasser abgedampft und mit Toluol i. Ölpumpenvak. zur Trockne gedampft. In 0.7 ml Pyridin aufgenommen, wird die Lösung mit 0.2 ml Acetanhydrid unter Eiskühlung versetzt, über Nacht stehengelassen und wie üblich aufge-

arbeitet. Es wurde versucht, den erhaltenen Sirup schichtchromatographisch an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (1:1) zu reinigen. Die verbrennungsanalytischen Daten des sirupösen 6 weisen Abweichungen auf. Die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 1).

1,6-Anhydro-3,4-di-O-acetyl-2-S-benzoyl-2-thio-β-D-altropyranose (7)

a) Die Lösung von 5.0 g (12.4 mmol) **5** in 100 ml Dioxan wird mit Wasser bis zur Trübung versetzt, ca. 10 ml saurer Ionenaustauscher Amberlite IR 120 werden hinzugegeben und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird vom Austauscher abfiltriert, eingeengt, in Methanol aufgenommen und mit Aktivkohle gekocht, filtriert, zweimal mit Wasser und anschließend mit Toluol i. Ölpumpenvak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 30 ml Pyridin aufgenommen und unter Eiskühlung mit 10 ml Acetanhydrid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Der dunkle Sirup wird an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert. Aus Ether/n-Hexan kristallisiert **7** farblos. Ausb. 1.6 g (35%), Schmp. 126°C, $[\alpha]_D^{20} = -94^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$ (366.4) Ber. C 55.72 H 4.96 S 8.76 Gef. C 55.70 H 4.96 S 8.95

b) 3.3 g (7.49 mmol) **9** in 10 ml Dioxan werden mit 5 ml 6 N HCl 3 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit basischem Ionenaustauscher Amberlite IR 45 neutralisiert, zur Trockne gedampft und acetyliert. Der erhaltene Sirup wird an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert. Es werden 510 mg **7** (18%) und 490 mg **9** (15%) isoliert.

Acetolyse von 7: 100 mg (0.23 mmol) **7** in 5 ml Acetanhydrid werden bei -25°C mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure in 5 ml Acetanhydrid versetzt und 18 h bei -25°C belassen. Nach weiteren 24 h bei -18°C wird auf Eis gegossen, nach 2 h in CHCl_3 aufgenommen, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockne gedampft. Von dem erhaltenen Sirup wird ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3) angefertigt.

δ [ppm] 6.80 s 1-H von **8** (ca. 50%)

6.47 d 3-H von **10** (ca. 45%)

6.10 s 1-H von **4** (ca. 5%)

1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-acetyl-2-S-benzoyl-2-thio-D-ribo-hex-1-enit (8)

a) 1.0 g (2.27 mmol) **9** in 25 ml Dichlormethan werden bei -25°C mit einer Lösung aus 10 ml Acetanhydrid und 0.01 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird, nachdem sie sich langsam auf Raumtemp. erwärmt hat, noch 2.5 h stehengelassen und dann auf Eis gegossen. Nach 2 h wird in Dichlormethan aufgenommen, die org. Phase zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Ether/n-Hexan kristallisiert **8** in farblosen Nadeln. Ausb. 900 mg (97%), Schmp. 133–135°C, $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$ (408.4) Ber. C 55.87 H 4.94 S 7.85 Gef. C 55.92 H 4.97 S 7.74

b) 200 mg (0.50 mmol) **5** werden in einem Gemisch von 5 ml Acetanhydrid, 5 ml Eisessig und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 10 min auf 70°C erhitzt und dann auf Eis gegossen. Nach 2 h wird das Produkt in Dichlormethan aufgenommen, wie oben aufgearbeitet und mit Kieselgel gerührt, um von den Zersetzungsprodukten zu befreien. Ausb. 80 mg (39%).

c) 200 mg (0.45 mmol) **9** in wenig Dichlormethan werden bei -5°C mit 2.5 ml HBr/Eisessig versetzt. Nach 15 min wird auf Natriumhydrogencarbonat/Eiswasser gegossen, in gewohnter Weise aufgearbeitet und der Sirup an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) schichtchromatographiert. Die mittlere Fraktion wird als **8** identifiziert. Ausb. 75 mg (41%).

Methyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-S-benzoyl-2-thio-α-D-altropyranosid (9): 8.0 g (19.9 mmol) **5** werden in einer ausreichenden Menge 1,4-Dioxan gelöst und mit 15 ml 0.1 N H_2SO_4 3 h auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit basischem Ionenaustauscher Amberlite IR 45 neutralisiert, vom

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte in ppm) in CDCl_3

Substanz	MHz	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	6'-H	OAc	OCH ₃	-CH<	SCH ₂	Aromat. H
3	270	5.08 s	3.07 d	3.33 dd	4.00 dd	4.28 m	3.69 bis	3.89 m	—	3.45 s	5.72 s	—	7.43–7.55 m
5- Tosyl- lat ^{a)}	100	4.64 d	4.37 dd	4.86 t	3.81 dd	3.66 m	4.16 bis	4.36 m	—	3.32 s	5.46 s	—	7.0–8.0 m
6^{b)}	60	4.90 d	3.38 dd	5.47 t	5.30 dd	4.20	bis	4.59 m	2.03–2.09 3 x s	3.43 s	—	—	—
7	100	5.52 d	4.19 d	5.24 dd	5.25 dd	4.70 m	3.79 dd ^{e)}	3.98 dd ^{d)}	2.18 s 1.94 s	—	—	—	7.32–7.96 m
8	270 ^{a)}	6.64 s	—	6.13 d	5.71 dd	4.27 ddd	4.37 dd	4.18 dd	1.74 s 1.71 s 1.66 s	—	—	—	6.93–7.87 m
9	100	4.78 d	4.19 dd	5.35 t	5.11 dd	4.39 ddd	4.37 dd	4.30 dd	2.01 s 2.11 s 2.13 s	3.42 s	—	—	7.44–7.65 m
11 a	100	4.64 d	3.80 dd	4.37 dd	5.24 t	3.68 ddd	4.09 dd	4.29 dd	2.04 s 2.11 s	3.42 s	—	—	7.30–7.97 m
11 b^{f)}	100	4.90 d	3.92 dd	4.37 dd	5.27 t	3.59	bis	4.08 m	2.06, 2 x s	—	—	—	7.32–8.00 m
11 c^{g)}	100	4.84 d	3.77 dd	4.43 dd	5.21 t	3.50 bis 3.73 m	3.95 bis	4.30 m	2.02, 2 x s	—	—	—	7.28–7.90 m
11 d^{h)}	60	5.02 d	3.86 dd	4.69 dd	5.35 t	3.37	bis	4.04 m	2.13 s	—	—	—	7.37–8.13 m
13ⁱ⁾	270	4.84 d	4.37 dd	5.48 t	4.02 ddd	4.26 ddd	3.81 dd	3.63 dd	—	3.49 s	—	—	7.45–7.65 m
14	100	4.83 d	4.27 dd	5.60 t	5.10 dd	4.45 ddd	3.30 bis	3.70 m	1.89 s	3.45 s	—	—	7.30–8.17 m
19	100 ^{e)}	6.40 s	—	5.87 d	5.20 dd	3.84	bis	4.32 m	1.60 s 1.66 s 1.68 s	—	—	3.40 s	7.10 mc
20	90	6.10 d	3.06 dd	5.53 dd	4.52 dd	4.08	bis	4.39 m	1.99–2.20 4 x s	—	—	3.82 s	7.30 mc
21	100	5.29 d	2.78 dd	4.44 t	4.09 dd	4.86 m	3.81 bis	3.86 m ^{v,d)}	—	—	5.88 s	3.78 s	7.18 u. 7.39 mc
22	270	5.41 d	2.92 dd	5.12 dd	5.17 dd	4.60 ddd	3.77 dd ^{e)}	3.92 dd ^{d)}	2.13 s 2.16 s	—	—	3.82 s	7.33 mc
23	100	5.98 d	3.20 dd	5.29 t	4.12 dd	4.21 bis	4.49 m	3.68 dd	2.00 s 2.04 s	—	5.54 s	3.88 s	7.22–7.54 m

Tab. 1 (Fortsetzung)

Substanz	MHz	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	6'-H	OAc	OCH ₃	-CH<	SCH ₂	Aromat. H
27 ^{b)}	100	4.52 d	3.01 dd	3.79 t	3.90 dd	4.05	bis	4.41 m	—	3.20 s	5.47 s	3.56 s	7.11–7.50 m
28 ^{k)}	100	4.74 d	3.12 dd	3.85 dd	4.08 t	5.25 ddd	4.32 dd	4.03 dd	1.94 s 1.96 s	3.23 s	—	3.65 s	7.22 und 7.24 mc
28 ^{l)}	100 ^{e)}	4.67 d	3.13 dd	3.89 dd	4.05 t	5.35 ddd	4.29 dd	4.08 dd	1.60 s 1.65 s	3.02 s	—	3.42 s	7.01 und 7.05 mc
29 ^{m)}	60	4.55 s	2.99 d	3.56	bis	bis	bis	4.31 m	—	3.27 s (1) 3.40 s (3)	5.35 s	—	7.20 mc
30	100	4.53 s	3.02 d	3.56 t	3.89 dd	4.10 bis	4.38 m	3.60 m	—	3.19 s (1) 3.26 s (3)	5.44 s	3.73 s	7.20–7.38 m
31 ⁿ⁾	100	5.28 d	2.84 dd	3.57 bis 3.75 m	5.11 dd	4.34 bis 4.67 m	3.57 bis	3.75 m ^{e-d)}	2.02 s	—	—	3.78 s	7.18 und 7.23 mc
32	100	4.70 d	3.04 dd	3.60 dd	3.98 t	5.26 ddd	4.34 dd	4.08 dd	1.97 s 2.01 s	3.16 (1) 3.20 (3)	—	3.73 s	7.22 mc
33	100	6.11 d	3.09 dd	3.63 dd	4.13 dd	5.23 ddd	4.34 dd	4.03 dd	1.98 s 2.03 2 × s	3.13 s	—	3.81 s	7.24 mc

a) Methyl-2-S-benzoyl-4,6-O-benzyliden-3-O-p-toluolsulfonyl-2-thio- α -D-altropyranosid: p -CH₃C₆H₄SO₂ δ = 2.24 ppm s. — ^{b)} SH δ = 1.33 ppm d. — ^{c)} 6-H = 6_{endo}-H. — ^{d)} 6'-H = 6_{endo}-H. — ^{e)} Lösungsmittel: C₆D₆. — ^{f)} Gegeben sind hier die Protonen des nicht reduzierenden Ringes. Ferner im reduzierenden Ring: 1-H δ = 5.37 d, 2-H 4.17 dd, 4- bis 6'-H 3.59–4.08 m, C(CH₃)₂ 1.08–1.38 ppm m. — ^{g)} Cyclohexyl δ = 1.05–1.85 ppm m. — ^{h)} Cyclohexyl δ = 1.10–2.03 ppm m. — ⁱ⁾ 4-OH δ = 2.50 ppm d. In CDCl₃ + D₂O: 4-OH-Signal fehlend und 4-H 4.02 ppm dd. — ^{j)} OCH₂Ph δ = 4.51 ppm s. — ^{k)} OCH₂Ph δ = 4.42 ppm s. — ^{l)} OCH₂Ph δ = 4.22 ppm s. — ^{m)} SCH₂ δ = 2.15 ppm s. — ⁿ⁾ OCH₂Ph δ = 4.34–4.67 ppm m.

Tab. 2. Kopplungskonstanten (Hz)

Substanz	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$	$J_{5,6'}$	$J_{6,6'}$
3	—	6.6	2.1	9.6			
5-Tosylat^{a)}	0.5	2.5	2.5	10.0			
6^{b)}	1.8	3.8	3.8	10.5			
7	1.0	10.0	3.8	1.8	4.2 ^{c)}	0.8 ^{d)}	6.8 ^{c, d)}
8	—	—	3.6	10.5	2.0	4.0	12.3
9	1.2	3.4	3.4	9.8	2.4	5.0	12.0
11a	8.5	12.0	10.0	10.0	3.0	5.0	12.0
11b^{e)}	8.5	12.0	10.0	10.0			
11c	8.5	12.0	10.0	10.0	3.0	5.0	12.0
11d	8.5	12.0	9.5	9.5			
13^{f)}	0.8	3.0	3.0	9.6	2.4	6.8	11.2
14	0.8	3.0	3.0	10.0	3.0	6.5	11.0
19	—	—	3.5	11.0			
20	2.75	6.5	3.0	9.5			
21	2.0	6.5	6.5	1.5			
22	1.2	10.4	4.4	2.3	5.6 ^{c)}	0.8 ^{d)}	8.2 ^{c, d)}
23	0.8	2.75	2.75	9.9	5.0	9.9	11.0
27	0.7	2.5	3.0	9.0			
28	1.0	3.0	5.5	5.5	3.5	6.5	12.0
29		2.5					
30		2.5	2.5	9.0			
31	1.25	10.0	4.5	2.75			
32	1.0	2.5	5.0	5.0	3.5	6.5	12.0
33	0.7	2.0	4.5	5.5	3.5	6.5	12.5

^{a)} Methyl-2-S-benzoyl-4,6-O-benzyliden-3-O-p-toluolsulfonyl-2-thio- α -D-altropyranosid.

^{b)} $J_{2,SH} = 3.8$ Hz.

^{c)} 6-H = 6_{exo} -H.

^{d)} 6'-H = 6_{endo} -H.

^{e)} Gegeben sind die Kopplungskonstanten des nicht reduzierenden Ringes. Ferner im reduzierenden Ring: $J_{1,2} = 5.0$, $J_{2,3} = 2.5$, $J_{3,4} = 8.0$ Hz.

^{f)} $J_{4,4-OH} = 6.4$ Hz.

Austauscher abfiltriert und solange mit Wasser abgedampft, bis kein Geruch von Benzaldehyd mehr zu bemerken war. Danach wird an der Ölpumpe das restliche Wasser mit Toluol abgedampft, der Rückstand in 50 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 10 ml Acetanhydrid versetzt. Nach einer Nacht wird auf Eis gegossen, mindestens 2 h stehengelassen, in Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit verd. Schwefelsäure, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser je einmal ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingengt, der an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert wird. Aus Chloroform/Ether/n-Pentan farblose Nadeln, Ausb. 5.75 g (66%), Schmp. 73.5°C, $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$ (440.4) Ber. C 54.53 H 5.50 S 7.28 Gef. C 54.44 H 5.49 S 7.41

Methyl-4,6-di-O-acetyl-2-S-benzoyl-3-brom-3-desoxy-2-thio- β -D-glucopyranosid (**11a**)

a) 200 mg (0.45 mmol) **9** in 20 ml Dichlormethan werden bei -25°C mit 1 ml einer HBr/Eisessig-Lösung 12 h stehengelassen. Danach wird eingedampft, einmal mit Toluol destilliert, in

4 ml Benzol aufgenommen, mit 350 mg Quecksilbercyanid, 250 mg Drierite und 1.5 ml Methanol versetzt und 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird filtriert, eingedampft, in Chloroform aufgenommen, je einmal mit 0.1 N KI und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne eingedampft und der Sirup an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) schichtchromatographiert. **11a** kristallisiert aus Ether/n-Pentan in farblosen Nadeln. Ausb. 55 mg (26%), Schmp. 151.5°C, $[\alpha]_D^{20} = +48^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrO}_7\text{S}$ (461.3) Ber. C 46.86 H 4.59 Br 17.32 S 6.95
Gef. C 46.90 H 4.60 Br 17.39 S 6.97

b) 170 mg (0.42 mmol) **8** in wenig Dichlormethan werden mit 1 ml HBr/Eisessig bei -5°C versetzt. Nach 1 h wird zweimal mit Toluol i. Ölpumpenvak. zur Trockne destilliert, in Methanol aufgenommen, mit 350 mg Quecksilbercyanid und 250 mg Drierite bei Raumtemp. 12 h stehengelassen, filtriert, eingeengt, in Chloroform aufgenommen und je einmal mit 0.1 N KI und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne gedampft. **11a** kristallisierte aus dem in Ether aufgenommenen Sirup auf Zusatz von n-Pentan in farblosen Nadeln, Ausb. 150 mg (78%).

6-O-(4,6-Di-O-acetyl-2-S-benzoyl-3-brom-3-desoxy-2-thio- β -D-glucopyranosyl)-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranose (**11b**): 500 mg (1.13 mmol) **9** werden unter Eiskühlung in 10 ml HBr/Eisessig gegeben. Es wird 12 h im Kühlschrank stehengelassen, anschließend dreimal mit Toluol i. Ölpumpenvak. zur Trockne gedampft, in 10 ml Benzol aufgenommen, zu einer Lösung von 280 mg (1 mmol) 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden- α -D-galactopyranose, 500 mg Quecksilbercyanid und 300 mg Drierite gegeben, 12 h bei Raumtemp. stehengelassen, filtriert, eingeengt, in Chloroform aufgenommen, je einmal mit 0.1 N KI und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Sirup an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) schichtchromatographiert. **11b** kristallisiert aus Ether in farblosen Nadeln. Ausb. 170 mg (25%, bezogen auf den Galactozucker), Schmp. 141–145°C, $[\alpha]_D^{20} = -11^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrO}_{12}\text{S}$ (689.6) Ber. C 50.51 H 5.41 Br 11.58 S 4.65
Gef. C 50.52 H 5.40 Br 12.36 S 4.90

Cyclohexyl-4,6-di-O-acetyl-2-S-benzoyl-3-brom-3-desoxy-2-thio- β -D-glucopyranosid (**11c**): 580 mg (1.58 mmol) **7** werden unter Eiskühlung in 10 ml HBr/Eisessig (40proz.) gegeben. Nach einer Nacht im Kühlschrank hat sich eine homogene, tiefgrüne Reaktionsmischung gebildet. Es wird i. Ölpumpenvak. dreimal mit Toluol und einmal mit CHCl_3 zur Trockne gedampft, der Sirup in 30 ml Benzol aufgenommen, mit 1 g (4 mmol) Quecksilbercyanid und 1.4 ml (1.3 mmol) Cyclohexanol versetzt, zunächst bei Raumtemp. stehengelassen, dann 1 h auf 70°C erwärmt. Nach vollständigem Umsatz wird abfiltriert, zur Trockne gedampft, in CHCl_3 aufgenommen, zweimal mit 0.1 N KI-Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Sirup wird an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) schichtchromatographiert. Aus Ether farblose Kristalle, Ausb. 236 mg (28%), Schmp. 124°C , $[\alpha]_D^{20} = +36^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{BrO}_7\text{S}$ (529.4) Ber. C 52.18 H 5.52 Br 15.09 S 6.06
Gef. C 52.42 H 5.58 Br 15.15 S 6.39

Cyclohexyl-4-O-acetyl-2-S-benzoyl-3,6-dibrom-3,6-didesoxy-2-thio- β -D-glucopyranosid (**11d**): 500 mg (1.04 mmol) **13** werden unter Eiskühlung in 10 ml HBr/Eisessig eingetragen. Es wird 12 h im Kühlschrank stehengelassen, dann dreimal mit Toluol i. Ölpumpenvak. zur Trockne destilliert, in 25 ml Benzol aufgenommen, mit 350 mg Quecksilbercyanid, 200 mg Drierite und 2.12 ml (20 mmol) Cyclohexanol versetzt, 12 h bei 50°C stehengelassen, filtriert, eingeengt, in Chloroform aufgenommen, je einmal mit 0.1 N KI und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Sirup an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (1:4) säulenchromatographiert.

Aus Ether/n-Hexan farblose Nadeln, Ausb. 150 mg (26%), Schmp. 122–124°C, $[\alpha]_D^{20} = +4.4^\circ$ ($c = 1.5$ in CHCl_3). Es gelang nicht, **11 d** analysenrein darzustellen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ (550.3) Ber. C 45.83 H 4.76 S 5.83 Br 29.04
Gef. C 52.00 H 4.69 S 5.44 Br 27.52

Methyl-3-O,2-S-dibenzoyl-6-brom-6-desoxy-2-thio- α -D-altropyranosid (**13**): 8.2 g (20.4 mmol) **5** und 5.1 g (28.7 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden mit 2 Spatelspitzen Bariumcarbonat in 400 ml Tetrachlorkohlenstoff 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird über Celite filtriert, zur Trockne gedampft, in Chloroform aufgenommen, je einmal mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne gedampft und der Sirup an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (1:3) säulenchromatographiert. Aus Ether farblose Nadeln, Ausb. 4.73 g (48%), Schmp. 148–149°C, $[\alpha]_D^{20} = -32^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrO}_6\text{S}$ (481.3) Ber. C 52.40 H 4.40 Br 16.61 S 6.66
Gef. C 52.57 H 4.46 Br 16.44 S 6.61

Methyl-4-O-acetyl-3-O,2-S-dibenzoyl-6-brom-6-desoxy-2-thio- α -D-altropyranosid (**14**): 500 mg (1.04 mmol) **13** in 10 ml Pyridin werden in der Kälte mit 5 ml Acetanhydrid versetzt und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird i. Ölpumpenvak. mehrmals mit Toluol destilliert. Man erhält ein amorphes, farbloses Pulver, Kristallisationsversuche schlugen fehl. Ausb. 530 mg (98%), Schmp. 49–52°C, $[\alpha]_D^{20} = -20.6^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrO}_7\text{S}$ (523.4) Ber. C 52.78 H 4.43 Br 15.27 S 6.13
Gef. C 53.02 H 4.45 Br 15.40 S 6.17

1,5-Anhydro-3,4,6-tri-O-acetyl-2-S-benzyl-2-thio-D-ribo-hex-1-enit (**19**) und *1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-S-benzyl-2-thio- α -D-allopyranose* (**20**): 500 mg (1.3 mmol) **18**¹⁴⁾ werden in einem Gemisch aus 5 ml Acetanhydrid, 5 ml Eisessig und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Raumtemp. gelöst. Die Lösung färbt sich dunkel und wird 12 h bei -25°C stehengelassen. Dann wird auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Es wird einmal in Methanol mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und zur Trockne gedampft. Man erhält 240 mg eines Sirups, der an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (1:3) säulenchromatographiert wurde. Es werden 2 Fraktionen als farblose Sirupe isoliert:

140 mg (28%) **19** (obere Fraktion), $[\alpha]_D^{20} = +152.2^\circ$ ($c = 0.82$ in CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}$ (394.4) Ber. C 57.86 H 5.62 S 8.13 Gef. C 56.50 H 5.61 S 7.72

60 mg (10%) **20** (untere Fraktion), $[\alpha]_D^{20} = +20.0^\circ$ ($c = 0.5$ in CHCl_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{S}$ (454.4) Ber. C 55.50 H 5.77 S 7.06 Gef. C 56.66 H 6.51 S 7.50

1,6-Anhydro-2-S-benzyl-3,4-O-benzyliden-2-thio- β -D-altropyranose (**21**): 1.0 g (2.57 mmol) **18**¹⁴⁾ in 10 ml Dioxan werden mit ca. 0.5 ml saurem Ionenaustauscher Amberlite IR 120 15 h zum Rückfluß erhitzt. Es wird vom Austauscher abfiltriert, eingeengt, mit Wasser abgedampft und mit Toluol i. Ölpumpenvak. zur Trockne gedampft, der Rückstand in 20 ml Pyridin aufgenommen und unter Eiskühlung mit 4 ml Acetanhydrid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Der Sirup wird an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert. Es werden 2 Fraktionen erhalten: 165 mg **21** (18%) und 214 mg **22** (23%). **21** kristallisiert aus Chloroform/Ether in farblosen verzweigten Nadeln, Schmp. 148–150°C, $[\alpha]_D^{20} = -35^\circ$ ($c = 2.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (356.4) Ber. C 67.38 H 5.66 S 9.00 Gef. C 67.43 H 5.64 S 8.97

1,6-Anhydro-3,4-di-O-acetyl-2-S-benzyl-2-thio- β -D-altropyranose (**22**): 1.0 g (2.57 mmol) **18**¹⁴⁾ werden in einem Gemisch aus 5 ml 1,4-Dioxan, 5 ml Essigsäure und 5 ml Wasser zunächst 14 h zum Rückfluß erhitzt und anschließend auf dem siedenden Wasserbad eingedampft. Es wird in Methanol aufgenommen, mit Aktivkohle gekocht, filtriert, mit Wasser und anschließend mit Toluol

im Ölpumpenvak. zur Trockne gedampft, in 20 ml Pyridin aufgenommen und unter Eiskühlung mit 4 ml Acetanhydrid versetzt. Nach einer Nacht wird wie üblich aufgearbeitet. Der erhaltene dunkle Sirup wird an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert. **22** wird als farbloser Sirup isoliert, der nicht ganz vom Lösungsmittel befreit werden konnte. Ausb. 360 mg (40%), $[\alpha]_D^{20} = -32.5^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ (352.4) Ber. C 57.94 H 5.72 S 9.10 Gef. C 53.26 H 5.39 S 9.15

1,3-Di-O-acetyl-2-S-benzyl-4,6-O-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranose (**23**): 2.0 g (5.1 mmol) **18**¹⁴⁾ werden in einem Gemisch von 25 ml Acetanhydrid und 125 ml Eisessig gelöst und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Es wird 3.5 h bei Raumtemp. gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet. Der erhaltene Sirup wird an Kieselgel in Eisessig/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt sieben Flecken. Als Hauptfraktion werden 260 mg reines **23** isoliert. Es kristallisierte aus Ether in farblosen Nadeln. Ausb. 260 mg (11%), Schmp. 122 bis 125°C, $[\alpha]_D^{20} = +119.6^\circ$ ($c = 1.045$ in CHCl_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}$ (458.5) Ber. C 62.86 H 5.71 S 6.99 Gef. C 62.95 H 5.72 S 7.29

Weiteres Produkt der Umsetzung ist Methyl-3-O-acetyl-2-S-benzyl-4,6-O-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid, das nicht weiter isoliert wurde. Zum chromatographischen Vergleich wurde es durch übliche Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin aus **18**¹⁴⁾ erzeugt.

1,6-Anhydro-3-O-acetyl-4-O,2-S-dibenzyl-2-thio- β -D-glucopyranose (**25**) und *1,6-Anhydro-2-O-acetyl-4-O,3-S-dibenzyl-3-thio- β -D-altropyranose* (**26**): 2.0 g (8.5 mmol) 1,6;2,3-Dianhydro-4-O-benzyl- β -D-mannopyranose (**24**) werden zu einer Lösung von 50 ml Methanol, 17 ml 0.1 N Natrium-methylatlösung und 1.08 ml (9 mmol) Benzylmercaptan gegeben und 14 h unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Es wird mit Amberlite IR 120 (H^\oplus) neutralisiert, filtriert, zur Trockne gedampft, mit Toluol i. Ölpumpenvak. destilliert, der Rückstand in 25 ml Pyridin aufgenommen, mit 5 ml Acetanhydrid in der Kälte versetzt und anschließend 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird auf Eis gegossen, 2 h stehengelassen, in Dichlormethan aufgenommen, mit 2 N H_2SO_4 gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne gedampft. Das Isomerengemisch aus **25** und **26** kristallisiert zusammen aus Ether in farblosen Nadeln. Ausb. 2.72 g (80%), Schmp. 153 und 174°C (im Gemisch der Kristalle werden beim Schmelzen nacheinander beide Schmp. beobachtet; wechselseitige Beeinflussung der Schmp. durch Schmelzpunktsdepression ist nicht auszuschließen), $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$ (400.5) Ber. C 65.98 H 6.04 S 8.01 Gef. C 65.69 H 6.04 S 8.27

In mehreren Laufmitteln geben **25** und **26** chromatographisch nur einen Fleck, trotz mehrmaliger Umkristallisation wird keine Isomerentrennung erreicht. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H (**26**) $\delta = 5.56$ d, 1-H (**25**) 5.29 s ppm, $J_{1,2}$ (**26**) = 1.2 Hz. Integral 1-H (**26**): 1-H (**25**) = 9:1. Das Mischspektrum ist nicht weiter interpretierbar.

Methyl-3-O,2-S-dibenzyl-4,6-O-benzyliden-2-thio- α -D-altropyranosid (**27**): 4.6 g (11.8 mmol) **18**¹⁴⁾ werden zu einer Lösung von 1.5 ml Benzylbromid in 80 ml DMF, in der 2.16 g Bariumhydroxid und 7.2 g Bariumoxid suspendiert sind, gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert, die Lösung eingeengt und i. Ölpumpenvak. das restliche DMF abdestilliert. Der farblose Sirup kristallisiert nicht. Ausb. 5.36 g (95%), $[\alpha]_D^{20} = +35.6^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$ (478.6) Ber. C 70.27 H 6.32 S 6.70 Gef. C 69.80 H 6.30 S 6.57

Methyl-4,6-di-O-acetyl-3-O,2-S-dibenzyl-2-thio- α -D-altropyranosid (**28**): 5.0 g (10.4 mmol) **27** in 150 ml Methanol werden mit 2 ml 2 N HCl 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wird mit Amberlite IR 45 (OH^\ominus) neutralisiert, filtriert, mehrmals mit Wasser abgedampft, i. Ölpumpenvak. mit Toluol destilliert, in 50 ml Pyridin aufgenommen, unter Eiskühlung mit 10 ml Acetanhydrid

versetzt und 12 h stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wird der erhaltene Sirup an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (1:3) säulenchromatographisch gereinigt. Der isolierte farblose Sirup kristallisiert nicht. Ausb. 3.6 g (73%), $[\alpha]_D^{20} = +44.2^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{S}$ (474.6) Ber. C 63.27 H 6.37 S 6.76 Gef. C 63.29 H 6.36 S 6.72

Methyl-4,6-O-benzyliden-3-O,2-S-dimethyl-2-thio- α -D-altropyranosid (29) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2-S-benzyl-3-O-methyl-2-thio- α -D-altropyranosid (30): 450 mg (29 mmol) Natriumhydrid werden unter Stickstoff mit 10 ml DMSO versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird eine Lösung von 1.0 g (2.57 mmol) **18**¹⁴⁾ in 10 ml DMSO zuge tropft und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 23.7 g (167 mmol) Methyljodid während 30 min zugegeben und bei Raumtemp. 12 h gerührt. Da noch keine vollständige Umsetzung stattgefunden hat, wird noch 1 h auf 80°C erhitzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Der Ansatz wird auf Eis gegossen und 1 h stehengelassen. Es fällt ein dunkelbraunes Öl aus, das von der wäßrigen Phase getrennt, noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft wird. Die Lösung des Rückstands in Methanol wird zweimal mit Aktivkohle gekocht und zur Trockne gedampft. Der farblose Sirup enthält die Produkte **29** und **30** im Verhältnis 2:1. Gesamtausb. 580 mg (56%).

Ein Teil des Sirups wird an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) schichtchromatographiert. Es werden **29**, $R_F = 0.55$, und **30**, $R_F = 0.65$, isoliert und die tiefer laufende Fraktion als **29**¹ H-NMR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Tab. 1).

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-S-benzyl-3-O-methyl-2-thio- α -D-altropyranosid (30): 1.15 g (2.96 mmol) **18**¹⁴⁾ werden zu einer Lösung von 0.3 ml Methyljodid in 20 ml DMF, in der 540 mg Bariumhydroxid und 1.8 g Bariumoxid suspendiert sind, gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann wie üblich aufgearbeitet. Aus Ether farblose Kristalle, Ausb. 1.14 g (96%) (Lit.²⁰⁾ 95%), Schmp. 71–73°C (Lit.²⁰⁾ 68–69°C), $[\alpha]_D^{20} = +78.5^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3) (Lit.²⁰⁾ $[\alpha]_D^{25} = +90^\circ$, $c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$ (402.5) Ber. C 65.64 H 6.51 S 7.97 Gef. C 65.79 H 6.56 S 8.00

1,6-Anhydro-4-O-acetyl-3-O,2-S-dibenzyl-2-thio- β -D-altropyranose (31): 1.0 g (2.11 mmol) **28** werden in wenig Aceton mit 50 ml 0.1 N H_2SO_4 3 d auf 70°C erhitzt. Danach wird mit Amberlite IR 45 (OH^\ominus) neutralisiert, zur Trockne gedampft, in 10 ml Pyridin aufgenommen und unter Eiskühlung mit 2 ml Acetanhydrid versetzt und 12 h stehengelassen. Es wird wie üblich aufgearbeitet. Der erhaltene braune Sirup wird mit Aktivkohle und Kieselgel geklärt. Aus Ether farblose Kristalle, Ausb. 310 mg (37%), Schmp. 94–96°C, $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$ (400.5) Ber. C 65.98 H 6.04 S 8.01 Gef. C 66.19 H 6.11 S 8.00

Methyl-4,6-di-O-acetyl-2-S-benzyl-3-O-methyl-2-thio- α -D-altropyranosid (32): 5.0 g (12.4 mmol) **30** werden in 150 ml Methanol mit 1 ml 2 N HCl 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird mit Amberlite IR 45 (OH^\ominus) neutralisiert, mehrmals mit Wasser abgedampft, anschließend mit Toluol i. Ölpumpenvak. destilliert, der Rückstand in 50 ml Pyridin aufgenommen, unter Eiskühlung mit 10 ml Acetanhydrid versetzt und 12 h stehengelassen. Es wird wie üblich aufgearbeitet. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (1:3) erhält man **32** als farblosen Sirup, der nicht kristallisiert. Ausb. 3.46 g (70%), $[\alpha]_D^{20} = +10.9^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}$ (398.4) Ber. C 57.28 H 6.58 S 8.05 Gef. C 56.26 H 6.49 S 7.83

1,4,6-Tri-O-acetyl-2-S-benzyl-3-O-methyl-2-thio- α -D-altropyranose (33): Die Lösung von 6.0 g (14.9 mmol) **30** in 25 ml Dioxan wird, bis zur Trübung mit Wasser versetzt und mit 2 ml Eisessig 2 h zum Rückfluß erhitzt. Es wird mit Wasser abgedampft, anschließend mit Toluol i. Ölpumpenvak. destilliert. Die ca. 5 g Sirup werden in 25 ml Pyridin aufgenommen und unter Eiskühlung mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Der Ansatz wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ca. 6 g braunen Sirup, der an Kieselgel in Essigester/n-Hexan (2:3) säulenchromatographiert wird. Aus

dem Produktgemisch kann **33** als farbloser Sirup, der nicht kristallisiert, isoliert werden. Ausb. 250 mg (4%), $[\alpha]_D^{20} = -40.4^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3). Es gelang nicht, **33** analysenrein darzustellen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}$ (410.5) Ber. C 58.52 H 6.38 S 7.35 Gef. C 54.76 H 6.10 S 7.47

Als weitere Produkte werden bei der Säulentrennung 1.31 g (22%) **32** und 1.63 g (34%) 1,6-Anhydro-4-*O*-acetyl-2-*S*-benzyl-3-*O*-methyl-2-thio- β -D-altropyranose isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3) dieser Verbindung stimmt mit dem von **31** (s. Tab. 1 und 2) nahezu überein (es fehlt in der Intensität eine OCH_2Ph -Gruppe, zusätzlich zeigt sich eine OCH_3 -Gruppe mit $\delta = 3.22$ ppm s).

[475/76]