

Arndt-Eistert-Reaktionen in der Kohlenhydratchemie. – Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 15¹⁾

Glycoside und Disaccharide aus Lactonen. – Lactonstrukturen und Ringdilatation

Ingolf Dyong*, Leo Baumeister und Herbert Bendlin

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

Eingegangen am 15. März 1978

Die Diisoamylboran-Reduktion acetylierter Aldono- γ -lactone zu Lactolen und die Glycosidierung der Zucker mit Bortrifluorid-Etherat werden untersucht. Die in einer früheren Mitteilung¹⁵⁾ postulierten Voraussetzungen für die mit der Reduktion verbundene Acetylwanderung und Ringexpansion werden bestätigt. Die Glycosidierung acetylierter Aldosen mit Bortrifluorid-Etherat scheint gegenüber Literaturangaben¹³⁾ eine allgemein anwendbare, unter sehr milden Bedingungen verlaufende Methode zu sein. Bei Abwesenheit anderer Aglycon-Precursoren reagieren die Aldosen zu Disacchariden vom Trehalose-Typ.

**Arndt-Eistert Reactions in Carbohydrate Chemistry. –
Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 15¹⁾
Glycosides and Disaccharides from Lactones. –
On the Structure of Lactones and Their Ring Enlargement**

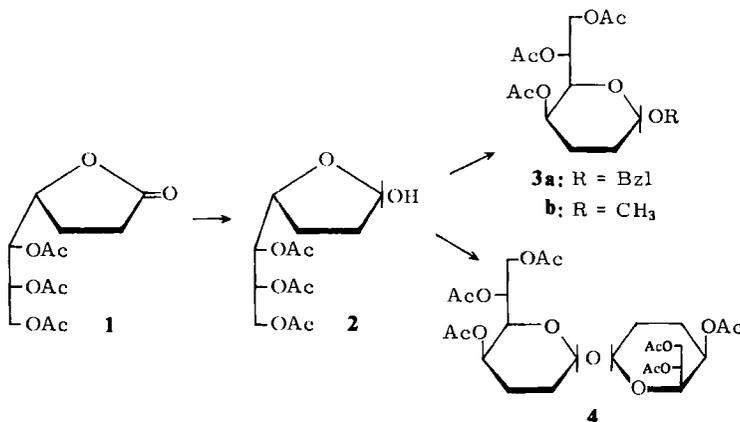
The reduction of acetylated aldono- γ -lactones with diisoamylborane and the glycosidation of the resulting sugars with boron trifluoride etherate is investigated. The prepositions for the acetyl migration and the ring expansion during the reduction, which were postulated in an earlier paper¹⁵⁾, are confirmed. In contrast to the literature¹³⁾, the glycosidation of acetylated aldoses with boron trifluoride etherate seems to be a generally applicable method which proceeds under very mild conditions. In the absence of further aglycone precursors the aldoses react with formation of disaccharides of the trehalose type.

2,3,6-Tridesoxyaldosen wie Amicetose oder Rhodnose liegen als Antibiotika-glycone *O*-gebunden (z. B. in γ -Rhodomycin^{2,3)} oder über eine *N*-Bindung (u. a. in Amicetin⁴⁻⁶⁾ oder Streptolydigin⁷⁻⁹⁾ als Pyranosen vor. Die freien Zucker bilden jedoch Gemische aus den anomeren Pyranosen und Furanosen: Amicetose ca. 1.2:1¹⁰⁾; Rhodnose ca. 1:1.7¹¹⁾.

In einer früheren Mitteilung haben wir darauf hingewiesen, daß dieses Verhalten von 2,3,6-Tridesoxyhexosen zu erheblichen Schwierigkeiten bei Synthesen von Antibiotika und Antibiotika-modellen führen könnte, die Pyranosen vom 2,3-Didesoxy-Typ enthalten.

Das Verhalten des 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*arabino*-heptono- γ -lactons (**1**) bei der Reduktion mit Diisoamylboran und bei der Glycosidierung mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-

Etherat deutete eine Möglichkeit an, die genannte Komplikation zu umgehen: **1** ließ sich fast quantitativ zu den anomeren 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-*D*-arabino-heptofuranosen (**2**) reduzieren, die im Glycosidierungsschritt wieder fast quantitativ unter Acylwanderung von C-5 nach C-4 und unter Ringerweiterung zu Benzyl-4,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -*D*-arabino-heptopyranosid (**3a**) reagierten¹²⁾.



Die Bortrifluorid-Etherat-katalysierte Glycosidierung von acetylierten Pyranosen mit freiem anomeren OH geht auf *Kuhn* und *von Wartburg*¹³⁾ zurück. Hierzu wurde ein S_N1 -Mechanismus postuliert, an dem ein stabilisiertes Carbenium-Ion des späteren Aglycons beteiligt ist: aliphatische Alkohole, Phenole und selbst Benzylalkohol sollen danach nicht reagieren. Diese Vorstellungen können nicht ganz zutreffen, da **2** sogar mit Methanol – wenn auch mit geringerer Ausbeute (44%) – zu den anomeren Methylglycosiden **3b** reagiert. Wahrscheinlich gehorcht auch diese Glycosidierungsmethode dem bekannten Mechanismus, der über ein Carboxonium-Ion des Glycons verläuft, wobei nicht auszuschließen ist, daß immer dann das Carbokation des Aglycons beteiligt ist, wenn dieses besser stabilisiert wird als das Ion des Glycons. Falls dies zutrifft, dann sollte **2** in Abwesenheit eines weiteren Nucleophils direkt und unter Ringerweiterung zu Disacchariden vom Trehalose-Typ reagieren: tatsächlich erhält man aus **2** bei -15°C mit Bortrifluorid-Etherat innerhalb 30 min und nach chromatographischer Reinigung das Disaccharid **4** (64%). Die bis-pyranoide Struktur von **4** folgt aus der massenspektrometrischen Fragmentierung (s. Exp. Teil). Vergleicht man die molaren Rotationen $[M]_D$ von Benzyl-4,6,7-tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α - (+30100) und - β -*D*-arabino-heptopyranosid (**3a**) (–34800)¹²⁾ mit der des Disaccharids **4** (+50100), dann legen die Werte nahe, daß diese sehr einfache Synthese mit hoher Selektivität zum α,α -verknüpften Disaccharid führt. Dieser Befund wird durch das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **4** unterstützt, das für beide 1-H nur ein verbreitertes Zweiprotonen-Singulett bei $\delta = 5.2$ liefert¹⁴⁾.

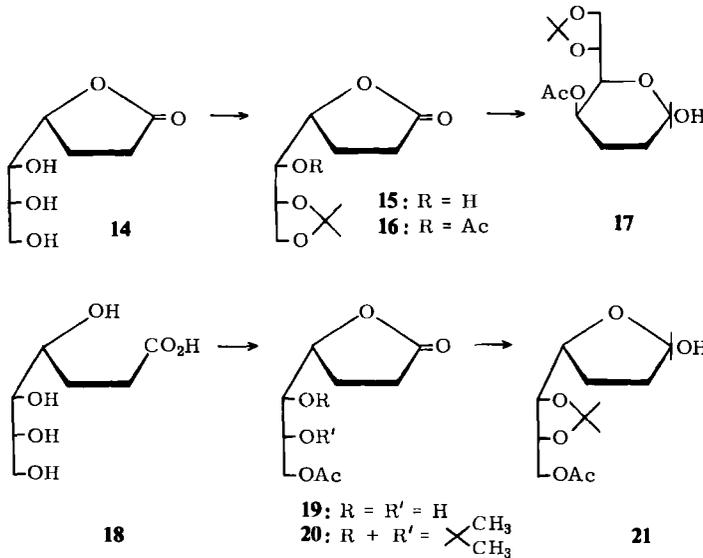
Die Überprüfung der Reaktionsfolge **1** \rightarrow **3** an biologisch wichtigen 2,3,6-Tridesoxyhexosen führte zu dem Ergebnis, daß die Ringdilatation schon beim Reduktionsschritt erfolgen kann und zu der These, daß die Bildung von Pyranosen an bestimmte strukturelle und konfigurative Voraussetzungen gebunden ist (Schema 1)¹⁵⁾.

Diese Voraussetzungen wurden aus dem Verhalten von **1** sowie aus dem des acetylierten Rhodinono- (**5**) und Amicetonolactons (DL-**10**) abgeleitet: **5** (*L-threo*-konfiguriert) zeigt (vermutlich bestimmt durch das im Gleichgewicht vorliegende *O*-(Diisoamylboryl)- α -*L*-furanosid **6**) schon bei der Reduktion die erwartete Ringdilataion unter Bildung der 4-*O*-Acetylrhodinopyranose (**9**).

Dagegen reagiert DL-**10** (mit *erythro*-Konfiguration) weder bei der Reduktion noch bei der Glycosidierung zur Pyranose bzw. zum Benzylpyranosid. Statt dessen wurden ausschließlich die Furanose **12** und nach Reaktion mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-Etherat das Furanosid **13** nachgewiesen.

Während die unter 1) genannte Voraussetzung unmittelbar einsichtig ist, erfordern die zweite und vor allem die bisher sehr hypothetische dritte Voraussetzung weitere Untersuchungen. Hierzu wurde eine Reihe von Aldonsäure- γ -lactonen synthetisiert, mit der sich die diskutierten Prämissen überprüfen lassen.

Reduktion von 5-*O*-Acetyl-2,3-didesoxy-6,7-*O*-isopropyliden- (**16**) und 7-*O*-Acetyl-2,3-didesoxy-5,6-*O*-isopropyliden-*D*-*arabino*-heptono- γ -lacton (**20**)



16 wurde aus 2,3-Dideoxy-*D*-*arabino*-heptono- γ -lacton (**14**)¹²⁾ durch Reaktion mit Aceton/Kupfersulfat zu **15** und durch anschließende Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin dargestellt. Das Substitutionsmuster ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das bei **15** das Einprotonen-Doppeldublett des 5-H bei $\delta = 3.5$ zeigt, während bei freiem 7-OH in dieser Region das ABX-System eines Zweiprotonen-Signals auftreten müßte. Das Doppeldublett des 5-H in **15** ist nach der Acetylierung zu **16** charakteristisch zu tieferem Feld verschoben ($\delta = 5.1$), und im Massenspektrum beweist das Fragment mit $m/e = 101$, daß 7-*O* zum Dioxolanring gehört. Schließlich zeigt die Carbonylabsorption bei 1775 cm^{-1} , daß ein γ -Lacton vorliegt. **16** besitzt *threo*-Konfiguration an C-4/C-5 und da nur C-5 eine Acetoxygruppe trägt, sind konkurrierende Übergangszustände bei der Reduktion ausgeschlossen (vgl. III). **16** sollte also mit Diisoamylboran unter Acyl-

wanderung und Ringdilatation zur Pyranose **17** reagieren. Tatsächlich wurde die 4-*O*-Acetyl-2,3-didesoxy-6,7-*O*-isopropyliden-*D*-arabino-heptopyranose (**17**) nach chromatographischer Reinigung mit Toluol/Methanol (20:1) mit 45% Ausbeute erhalten. Das für die Furanose **21** charakteristische Fragment mit $m/e = 115$ (C_3 -Seitenkette – Aceton) tritt beim pyranoiden **17** ebensowenig auf wie $m/e = 87$ (furanoider Ring – Seitenkette; E_1^{16}).

Erhitzt man 2,3-Didesoxy-*D*-arabino-heptonsäure (**18**)¹² 16 h in Eisessig, dann erfolgt unter gleichzeitiger Lactonisierung selektive Acetylierung des primären 7-OH unter Bildung von **19**, das mit Aceton/Kupfersulfat zum γ -Lacton **20** umgesetzt wird ($\nu_{\gamma\text{-Lacton-CO}}$: 1770 cm^{-1}). Die Acetalisierung von 5- und 6-O ergibt sich aus dem Fehlen von $m/e = 101$ im Massenspektrum von **20**. **20** besitzt ebenfalls *threo*-Konfiguration an C-4/C-5, aber keine Acetoxygruppe an C-5. Ein geeigneter Übergangszustand im *O*-(Diisoamylboron)lacton ist nicht möglich. Die Acylwanderung ist also ausgeschlossen und bei der Reduktion sollte ausschließlich die Furanose **21** entstehen. Dies stimmt mit dem Experiment überein, da das Reduktionsprodukt (67% nach chromatographischer Reinigung mit Toluol/Methanol (20:1)) die bereits erwähnten Fragmente mit $m/e = 115$ (71%, bezogen auf 43 = 100%) und 87 (20%) zeigt. In den Mutterlauge konnte kein pyranoider Zucker nachgewiesen werden. Weder **17** noch **21** ließen sich mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-Etherat zu den entsprechenden Glycosiden umsetzen. Vermutlich greift die Lewis-Säure die Dioxolanringe an, wobei zahlreiche Folgereaktionen ablaufen (Zersetzung).

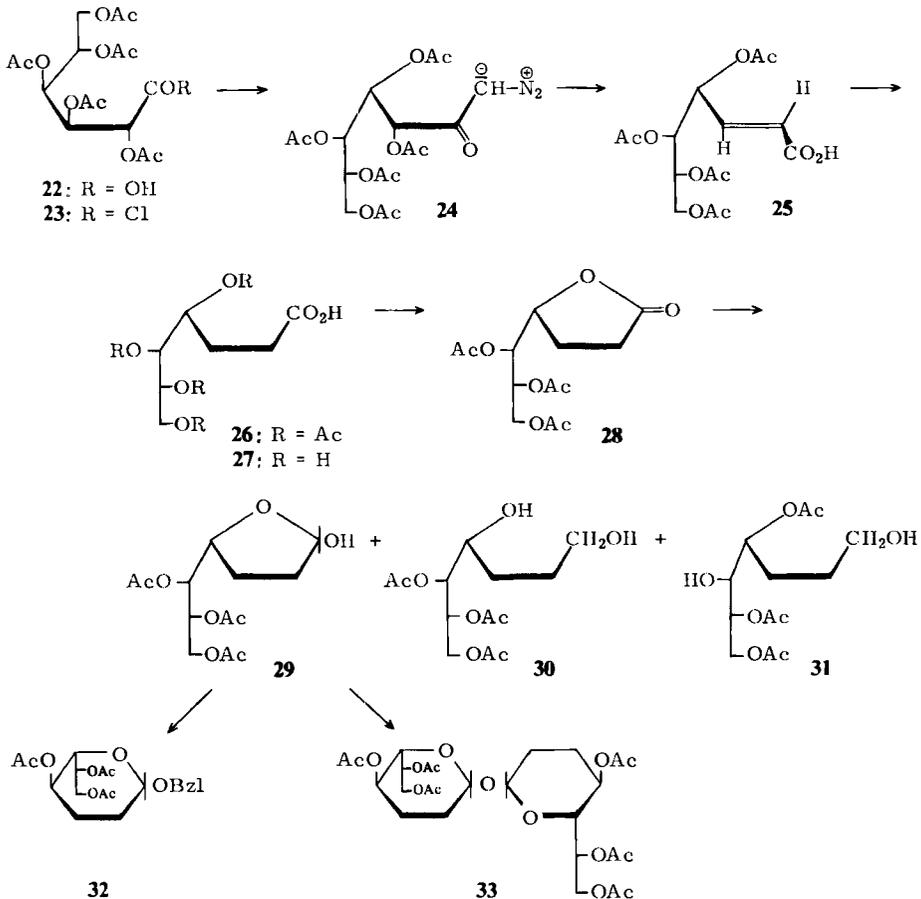
Reduktion von 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-*D*-lyxo-heptono- γ -lacton (**28**)

3,4,5,6,7-Penta-*O*-acetyl-1-desoxy-1-diazo-*D*-galacto-hept-2-ulose (**24**)¹⁷ läßt sich analog zum Diazoketon mit *gluco*-Konfiguration¹⁸ aus peracetyliertem Galactonsäurechlorid (**23**)¹⁹ darstellen. Acyloxyeliminierende Diazoketon-Umlagerung mit Silberoxid²⁰ liefert *trans*-4,5,6,7-Tetra-*O*-acetyl-*D*-lyxo-hept-2-ensäure (**25**), die nach Hydrierung zu **26** und nach *Zemplén*-Verseifung zu **27** bei der Behandlung mit Acetanhydrid/Pyridin das 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-*D*-lyxo-heptono- γ -lacton (**28**) liefert ($\nu_{\gamma\text{-Lacton-CO}}$: 1780 cm^{-1}).

28 besitzt *erythro*-Konfiguration an C-4/C-5 und schon deshalb sollte die Diisoamylboran-Reduktion ohne Ringerweiterung verlaufen. Entsprechend wurde nur die Furanose **29** (32%) und außerdem ein Gemisch der partiell acetylierten Heptite **30** + **31** (zusammen 55%) erhalten, wobei **31** offenbar durch 5-O \rightarrow 4-O-Acywanderung aus **30** entstanden ist. Die Substitutionsmuster in **30** und **31** sowie das Bildungsverhältnis (1:6) wurden durch gekoppelte GC/MS der Bis-trimethylsilyl-Derivate bestimmt²¹. Ein pyranoider Zucker konnte nicht nachgewiesen werden. Die massenspektrometrische Fragmentierung von **29** entspricht der von **2**¹². Stärkstes Fragment ist wieder das 1,3-Diacetoxyallyl-Ion – Keten mit $m/e = 115$ (57%, bezogen auf $m/e = 43$, 100%), das aus einem Strukturelement mit drei vicinalen Acetoxygruppen resultiert²².

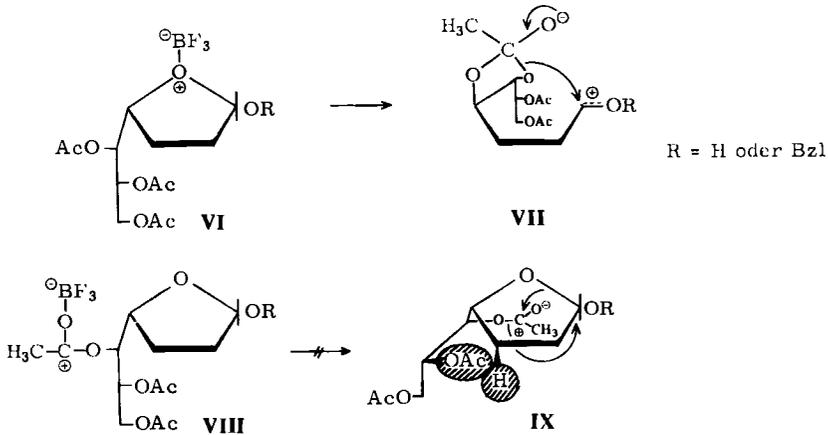
Im Gegensatz zur *O*-Isopropylidenheptopyranose **17** und -heptofuranose **21** aber in Übereinstimmung mit der Tri-*O*-acetylheptofuranose **2** läßt sich **29** glatt mit Benzylalkohol/Bortrifluorid-Etherat glycosidieren (46%). Das Glycosid **32** besitzt einen *pyranoiden* Ring, da es nach *Zemplén*-Verseifung und Silylierung im Massenspektrum das

$B_1 - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Ion ($m/e = 159$) als Basisfragment und das H_1^3 -Ion ($m/e = 116$; $\text{TMSO}^+ - \text{CH} = \text{CH}_2$) mit 28% liefert¹²⁾. Ein Fragment mit $m/e = 177$, das dem E_1 -Ion des furanoiden Glycosids entspräche, tritt nur mit 6% auf. In Abwesenheit eines geeigneten Nucleophils reagiert auch das furanoide **29** (analog den Bedingungen bei **2** → **4**) zu dem bis-pyranoiden Disaccharid **33** (64%), dessen Massenspektrum in wesentlichen Zügen dem des Benzylpyranosids **32** entspricht.

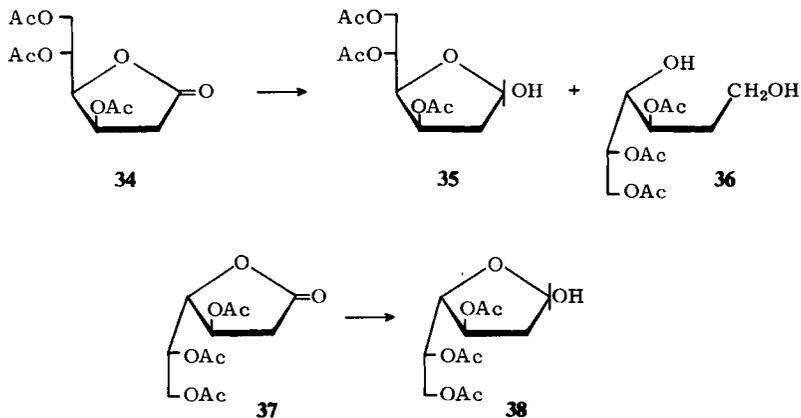


Die durch Bortrifluorid katalysierten Glycosidierungen **2** → **3** und **29** → **32** zeigen, daß die Ringdilataion im Glycosidierungsschritt nicht nur von der Anomerie an C-1¹⁵⁾, sondern auch von der Konfiguration an C-4/C-5 unabhängig ist, d. h. daß hier ein anderer Mechanismus vorliegt, der sehr wahrscheinlich über ein acyclisches Carboxonium-Ion (VII) verläuft. Nur dann würden als Folge freier Drehbarkeit die Konfigurationen an C-1, C-4 und C-5 ohne Einfluß sein, und in jedem Fall wäre Acylwanderung über ein Orthoester-Anion von 5- nach 4-O möglich. Am verständlichsten ist hierbei der Primärangriff der Lewis-Säure am Ring-O (VI → VII)^{23, 24)}, da bei Angriff des Katalysators

am Carbonylsauerstoff der wanderungsfähigen Acylgruppe (VIII \rightarrow IX) wieder sterische Faktoren zum Tragen kämen, d. h. bei C-4/C-5-*erythro*-konfiguriertem **29** sollte dann keine Ringexpansion im Glycosidierungsschritt erfolgen.



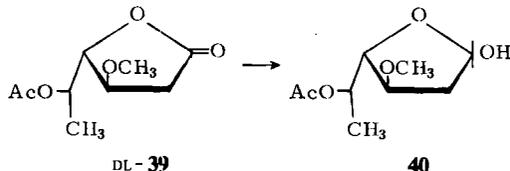
Reduktion von 3,5,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-D-*arabino*- (**34**) und -D-*lyxo*-hexono- γ -lacton (**37**)



Mit der Reduktion der Lactone **34** und **37** sollte der Einfluß einer Acetoxygruppe an C-3 untersucht werden. Beide Lactone wurden nach bekannten Verfahren durch Oxidation von „2-Desoxyglucose“ und „2-Desoxygalactose“ mit Brom in wäßriger Lösung^{25, 26)} und Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin dargestellt. Während das 2-Desoxy-D-*arabino*-lacton **34** mit C-4/C-5-*erythro*-Konfiguration bei der Diisoamylboran-Reduktion keine Pyranose liefern sollte, wäre die Ringerweiterung bei der Reduktion des C-4/C-5-*threo*-konfigurierten 2-Desoxy-D-*lyxo*-lactons **37** sterisch möglich. Überraschenderweise ließen sich beide Lactone ausgesprochen schlecht reduzieren: **34** und **37** lieferten sehr komplexe Gemische, in denen sich durch gekoppelte GC/MS nur die Furanose **35**, der

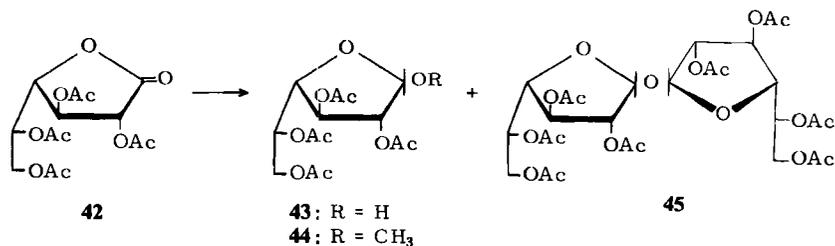
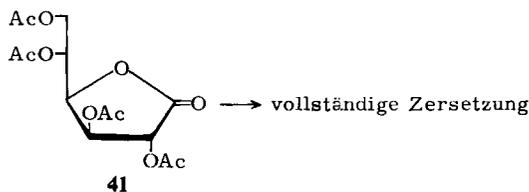
3,5,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-*D*-arabino-hexit **36** (mit 1 bzw. 5%) sowie die Furanose **38** ebenfalls mit ca. 5% nachweisen ließen.

Reduktion von 5-*O*-Acetyl-2,6-didesoxy-3-*O*-methyl-DL-ribo-hexono- γ -lacton (Cymaronsäure-lacton) (DL-39)



Um zu prüfen, ob die uneinheitlich verlaufende Reduktion der 2-Desoxyhexonsäure-lactone **34** und **37** generell die Folge eines Substituenten an C-3 oder speziell die der C-3-Acetoxygruppe ist, wurde das Lacton DL-39 mit Diisoamylboran zur 5-*O*-Acetyl-DL-cymarose (**40**) reduziert²⁷⁾. DL-39 ist an C-4/C-5 *erythro*-konfiguriert. Die Reduktion verläuft ohne wesentliche Nebenreaktionen und führt erwartungsgemäß zum 5-*O*-Acetyl-Derivat der furanoiden Cymarose (70%). In den Massenspektren von **40** und seines 1-*O*-Trimethylsilyl-Derivates treten die Fragmente mit $m/e = 117$ bzw. 189 der E₁-Ionen ($M^+ - \text{Seitenkette}$) mit 64 bzw. 25% auf.

Reduktion von 2,3,5,6-Tetra-*O*-acetyl-*D*-glucono- (**41**) und -*D*-galactono- γ -lacton (**42**)



Kohn, Samaritano und Lerner²⁸⁾ haben die Diisoamylboran-Reduktion zahlreicher perbenzoylierter Hexono- γ -lactone und die des 2,3,5,6-Tetra-*O*-acetyl-*D*-galactono- γ -lactons (**42**) beschrieben. Die Erfahrungen bei der Reduktion der acetylierten 2-Desoxyhexono- γ -lactone **34** und **37** haben uns veranlaßt, auch das Lacton **41** zu reduzieren bzw. die Reduktion von **42** zu überprüfen. **41** wurde durch Diisoamylboran unter den üblichen Bedingungen noch stärker zersetzt als **34** und **37**. Es gelang nicht, eine Aldose oder einen

partiell acetylierten Glucit nachzuweisen. Für die Reduktion von **42** zur Furanose **43** geben *Kohn, Samaritano* und *Lerner*²⁸⁾ eine Ausbeute von 83% an²⁹⁾. Trotz zahlreicher Optimierungsversuche konnte dieses Ergebnis nicht bestätigt werden. Die Furanose **43** wurde nur mit max. 14% erhalten und obwohl an C-4/C-5 *threo*-konfiguriert, verläuft die Reduktion wie bei **1** und **37** ohne Ringerweiterung (Problem der konkurrierenden Übergangszustände). Bei der Glycosidierung mit Methanol in Gegenwart von Bortrifluorid-Etherat verhält sich **43** wie die furanoide 5-*O*-Acetylamictose (**12**)¹⁵⁾: aus Gründen, die noch unbekannt sind, erfolgt keine Ringdilatation sondern nur Bildung des Methyl-2,3,5,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactofuranosids (**44**) (58%) und des bis-furanoiden Disaccharids **45** (26%). Die Ringgrößen in **44** und **45** ergeben sich aus den massenspektrometrischen Fragmentierungen (s. Exp. Teil). Vergleicht man die molaren Rotationen von **44** ($-16\ 100$) und dem bekannten Ethyl-2,3,5,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactofuranosid³⁰⁾ ($-19\ 000$) mit der des Disaccharids **45** ($-36\ 600$), dann läßt sich folgern, daß **44** und **45** in hohem Maße β - bzw. β,β -konfiguriert sind. Führt man schließlich die Glycosidierung von **43** mit Bortrifluorid in Abwesenheit von Methanol durch, dann wird das Disaccharid mit 75% erhalten.

Bei **45** handelt es sich um eines der sehr seltenen Disaccharide vom bis-furanoiden Trehalose-Typ³¹⁾, von denen das β -D-Ribofuranosyl- β -D-ribofuranosid wegen seines Vorkommens im Polyribophosphat aus *Bact. influenzae* Erwähnung verdient³²⁾.

Schließlich zeichnet sich mit der Reaktionsfolge Lacton \rightarrow Aldose \rightarrow Disaccharid die Möglichkeit ab, auf sehr einfachem Wege zu Trehalosaminen zu kommen, die wegen ihrer antimikrobiellen and antimykotischen Eigenschaften neuerdings interessant geworden sind³³⁾.

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

Experimenteller Teil

Spektren: IR-Spektrometer 157 und 177 (Perkin-Elmer). Kernresonanzspektrometer HA 100 (Varian), TMS als innerer Standard. Massenspektrometer SM-1-B und CH-7 (Varian MAT), Elektronenstoß 70 eV. GC/MS-Kopplung: Varian MAT 111, Trennungen an 4% Carbowax 2 M auf Chromosorb W/AWDMCS (100–120 mesh; Glassäulen 1.7 m \times 2 mm). — Drehwerte: Polarimeter 241 (Perkin-Elmer), 10-cm-Küvetten. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heizmikroskop. — Chromatographie: analytisch: Polygram Sil G-Fertigfolien mit Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄ (Macherey-Nagel), Entwicklung: konz. Schwefelsäure, 120°C oder UV; präparativ: Kieselgel 60 < 0.063 (Macherey-Nagel).

Methyl-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptopyranosid (**3b**): 350 mg 5,6,7-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-arabino-heptofuranose (**2**)¹²⁾ und 100 mg absol. Methanol werden in 2.5 ml 1,2-Dichlorethan bei -15°C mit 1.25 ml BF₃-Etherat versetzt. Nach 30 min werden 3 ml Pyridin/1,2-Dichlorethan (1:2) zugefügt und die Lösung wird mit 20 ml 1,2-Dichlorethan verdünnt. Es wird mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird chromatographisch mit Toluol/Methanol (35:1) getrennt. Kristalle beim Eindampfen. Ausb. 160 mg (44%) neben 120 mg Ausgangsprodukt. Schmp. 97 bis 98°C. $[\alpha]_D^{22} = +88.3^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl₃).

IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (Acetyl-CO). — NMR (100 MHz, CDCl₃): 2 dd $\delta = 5.1$ (1-H), m 4.96 (4-H), s 4.72 (6-H), dd 4.5 (7-H), dd 4.14 (7'-H), dd 4.0 (5-H), s 3.34 (OCH₃), m 2.4–1.4 (2,2'-, 3,3'-H,

Acetyl-CH₃); $^3J_{1,2} = 10$, $^3J_{1,2'} = 5$, $^4J_{1,3} = 2.5$, $^3J_{6,7} = 2.4$, $^3J_{6,7'} = 5$, $^2J_{7,7'} = 12$ Hz. – MS: $m/e = 318$ (0.3%, M⁺), 173 (6, M⁺ – Seitenkette = E₁¹⁶), 161 (46, M⁺ – (CH₂OAc + 2 Keten)), 144 (28, B₁), 101 (B₁ – Ac), 43 (100).

C₁₄H₂₂O₈ (318.3) Ber. C 52.82 H 6.96 Gef. C 52.83 H 7.00

(4,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-arabino-heptopyranosyl)-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-arabino-heptopyranosid (4): 250 mg **2** werden in 2.5 ml 1,2-Dichlorethan mit 1 ml BF₃-Etherat zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet wie bei **3b** beschrieben. Chromatographische Reinigung mit Toluol/Methanol (20:1). Kristalle beim Eindampfen. Ausb. 160 mg (64%). Schmp. 165–167°C. $[\alpha]_D^{22} = +84.9^\circ$ ($c = 0.66$ in CH₃OH).

IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (Acetyl-CO). – NMR (100 MHz, CDCl₃): s δ = 5.2 (2H; 1-H), m 5.12 (2H; 4-H), m 5.02 (2H; 6-H), dd 4.5 (2H; 7-H), dd 4.1 (2H; 7'-H), dd 4.03 (2H; 5-H), 3 s und m 2.4–1.5 (26H; Acetyl-CH₃, 2,2', 3,3'-H). – MS: $m/e = 445$ (0.7%, M⁺ – 1 Seitenkette), 287 (100, A₁¹⁶), 227 (10, A₁ – AcOH), 81 (10, A₁¹).

C₂₆H₃₈O₁₅ (590.6) Ber. C 52.88 H 6.48 Gef. C 52.75 H 6.49

2,3-Didesoxy-6,7-O-isopropyliden-D-arabino-heptono-γ-lacton (15): 1.0 g 2,3-Didesoxy-D-arabino-heptono-γ-lacton (14)¹²⁾ werden in 50 ml absol. Aceton mit 6 g wasserfreiem CuSO₄ 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird eingedampft und der Rückstand chromatographisch mit Diisopropylether/Chloroform/Ethanol (6:4:1) gereinigt. Kristalle beim Eindampfen. Ausb. 620 mg (51%). Schmp. 75–76°C. $[\alpha]_D^{22} = -47.8^\circ$ ($c = 0.94$ in CH₃OH).

IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (γ-Lacton-CO). – NMR (100 MHz, CDCl₃): dt δ = 4.73 (4-H), m 4.2–3.9 (6-, 7,7'-H), dd 3.5 (5-H), s 3.1 (OH), m 2.72–2.1 (2,2', 3,3'-H), 2 s 1.45, 1.25 (CH₃); $^3J_{3,4} = ^3J_{5,6} = 7$, $^3J_{4,5} = 2$ Hz. – MS: $m/e = 217$ (4%, M⁺ + 1), 131 (10, Seitenketten-Ion), 115 (8, M⁺ – Dimethyldioxolanyl), 101 (100, Dimethyldioxolanyl-Ion), 85 (68, E₁).

C₁₀H₁₆O₅ (216.2) Ber. C 55.54 H 7.46 Gef. C 55.47 H 7.44

5-O-Acetyl-2,3-didesoxy-6,7-O-isopropyliden-D-arabino-heptono-γ-lacton (16): 500 mg **15** in 10 ml Pyridin werden mit 5 ml Acetanhydrid 1 h bei 0°C und 15 h bei Raumtemp. wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Reinigung durch Chromatographie mit Toluol/Methanol (20:1). Sirup. Ausb. 200 mg (34%). $[\alpha]_D^{22} = -3.7^\circ$ ($c = 0.7$ in CH₃OH).

IR (NaCl): 1775 (γ-Lacton-CO) und 1730 cm⁻¹ (Acetyl-CO). – NMR (100 MHz, CDCl₃): dd δ = 5.1 (5-H), m 4.92–4.7 (4-H), q 4.3 (6-H), m 4.14–3.6 (7,7'-H), s und m 2.6–1.8 (Acetyl-CH₃, 2,2', 3,3'-H), 2 s 1.45, 1.30 (CH₃); $^3J_{5,6} = ^3J_{6,7} = 7$ Hz. – MS: $m/e = 243$ (24%, M⁺ – CH₃), 115 (10, M⁺ – (Dimethyldioxolanyl + Keten)), 101 (34, Dimethyldioxolanyl-Ion), 85 (22, E₁), 43 (100).

C₁₂H₁₈O₆ (258.3) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 55.51 H 7.16

4-O-Acetyl-2,3-didesoxy-6,7-O-isopropyliden-α/β-D-arabino-heptopyranose (17): Zur Lösung von Diisoamylboran (hergestellt bei –10°C und unter N₂ aus 4.4 ml 2-Methyl-2-buten und 20 ml 1 M BH₃/Tetrahydrofuran) werden bei Raumtemp. 400 mg **16**, gelöst in 5 ml absol. Tetrahydrofuran, gegeben. Nach 40 min werden 20 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. bei 50°C eingedampft und mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand der organischen Phase wird mit Toluol/Methanol (20:1) chromatographisch gereinigt. Farbloser Sirup. Ausb. 180 mg (45%). $[\alpha]_D^{22} = -8.0^\circ$ ($c = 0.78$ in CH₃OH).

IR (NaCl): 3425 (OH) und 1730 cm⁻¹ (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 245$ (46%, M⁺ – CH₃), 159 (12, E₁), 101 (61, Dimethyldioxolanyl-Ion), 81 (9, A₁³), 43 (100).

C₁₂H₂₀O₆ (260.3) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.45 H 7.77

7-O-Acetyl-2,3-didesoxy-5,6-O-isopropyliden-D-arabino-heptono-γ-lacton (20): 3.0 g 2,3-Didesoxy-D-arabino-heptonsäure (**18**)¹²⁾ werden in 50 ml Essigsäure 16 h auf 100°C erhitzt. Nach Entfernung

der Säure i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml Aceton mit 6 g wasserfreiem Kupfersulfat 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration und Eindampfen wird der Rückstand mit Diisopropylether/Chloroform/absol. Ethanol (6:4:1) chromatographisch gereinigt. Kristalle beim Eindampfen. Ausb. 400 mg (10%). Schmp. 144°C. $[\alpha]_D^{25} = -51.6^\circ$ ($c = 0.98$ in CH_3OH).

IR (KBr): 1770 (γ -Lacton-CO) und 1730 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 243$ (44%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 173 (11, Seitenketten-Ion), 115 (67, 173 – Aceton), 85 (40, E_1), 43 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (258.3) Ber. C 55.80 H 7.02 Gef. C 55.80 H 7.18

7-O-Acetyl-2,3-didesoxy-5,6-O-isopropyliden- α/β -D-arabino-heptofuranose (**21**): 250 mg **20** werden mit Diisoamylboran (aus 4.4 ml 2-Methyl-2-buten) reduziert, aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt wie bei **17** beschrieben. Farbloser Sirup. Ausb. 170 mg (67%). $[\alpha]_D^{25} = -48.7^\circ$ ($c = 0.23$ in CH_3OH).

IR (NaCl): 3425 (OH) und 1730 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 245$ (39%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 173 (9, Seitenketten-Ion), 115 (71, 173 – Aceton), 87 (20, E_1), 43 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260.3) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.82 H 7.55

trans-4,5,6,7-Tetra-O-acetyl-D-lyxo-hept-2-enonsäure (**25**): 6.0 g 3,4,5,6,7-Penta-O-acetyl-1-desoxy-1-diazo-D-galacto-hept-2-ulose (**24**)¹⁷⁾ in 600 ml Wasser werden bei 75°C mit 2.5 g Silberoxid versetzt. Nach 15 min werden weitere 2.5 g Silberoxid zugegeben und nach 1.5 h wird die heiße Lösung filtriert, mit Amberlite IR 120 (H^+) behandelt und nach dem Abkühlen mehrfach mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand der getrockneten organischen Phase wird mit Toluol/Methanol (12:1) + 2.8 ml Essigsäure/l Laufmittel chromatographisch gereinigt. Farbloser Sirup. Ausb. 2.9 g (55%). $[\alpha]_D^{25} = +29.9^\circ$ ($c = 0.70$ in CHCl_3).

IR (NaCl): 1750 (Acetyl-CO), 1725 (Säure-CO) und 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – NMR (100 MHz, CDCl_3): s $\delta = 9.48$ (OH), dd 7.9 (3-H), d 6.03 (2-H), m 5.65 – 5.25 (4-, 5-, 6-H), m 4.35 – 3.86 (7', 7-H), 3 s 2.2 – 2.0 (Acetyl- CH_3), $^3J_{2,3} = 16$, $^3J_{3,4} = 6$, $^4J_{2,4} = 1.5$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (360.3) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 50.40 H 5.49

5,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-lyxo-heptono- γ -lacton (**28**): 4.4 g **25** werden in absol. Methanol an 10% Pd/Kohle hydriert. Das Filtrat wird mit 10 ml 1 N Natriummethylat/Methanol versetzt. Nach 12 h wird mit Amberlite IR 120 (H^+) behandelt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wird 6 h mit 30 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:2) acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Es wird mit Diisopropylether/Chloroform/Ethanol (12:8:1) chromatographisch gereinigt. Farbloser Sirup. Ausb. 1.5 g (41%). $[\alpha]_D^{25} = +15.7^\circ$ ($c = 1.53$ in CH_3OH).

IR (NaCl): 1780 (γ -Lacton-CO) und 1750 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 345$ (0.3%, $\text{M}^+ + \text{Ac}$), 303 (2, $\text{M}^+ + 1$), 259 (0.2, $\text{M}^+ - \text{Ac}$), 217 (3, Seitenketten-Ion), 115 (18, Seitenkette – (AcOH + Keten)), 85 (49, E_1), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (302.3) Ber. C 51.65 H 6.00 Gef. C 51.65 H 6.00

5,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-lyxo-heptofuranose (**29**): 0.4 g **28** werden mit Diisoamylboran reduziert und aufgearbeitet wie bei **17** beschrieben. Chromatographische Trennung mit Diisopropylether/Chloroform/Ethanol (12:8:1). Farbloser Sirup. Ausb. 130 mg (32%). $[\alpha]_D^{25} = -21.9^\circ$ ($c = 0.59$ in CHCl_3).

IR (NaCl): 3440 (OH) und 1735 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 304$ (0.4%, M^\ddagger), 115 (57, Seitenkette – (AcOH + Keten)), 87 (11, E_1), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (304.3) Ber. C 51.31 H 6.63 Gef. C 51.01 H 6.49

5,6,7-Tri-O-acetyl- (**30**) und *4,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-lyxo-heptit* (**31**): Bei der vorstehend beschriebenen Trennung wird eine zweite Fraktion erhalten. Farbloser Sirup. Ausb. 220 mg (55%). $[\alpha]_D^{25} = +36.5^\circ$ ($c = 1.0$ in CH_3OH).

IR (NaCl): 3450 (OH) und 1735 cm^{-1} (Acetyl-CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (306.3) Ber. C 50.97 H 7.24 Gef. C 50.49 H 7.26

30 + 31 werden mit Trimethylsilylchlorid/Hexamethyldisilazan wie üblich verethert.

GC/MS: **30**: $m/e = 435$ (1%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 217 (2, $\text{Ac}\ddot{\text{O}} = \text{CH} - \text{CHOAc} - \text{CH}_2\text{OAc}$), 143 (14, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \ddot{\text{O}}\text{TMS}$), 117 (100); **31**: $m/e = 435$ (1%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 247 (9, $\text{TMS}\ddot{\text{O}} = \text{CH} - \text{CHOAc} - \text{CH}_2\text{OAc}$), 187 (58, $\text{AcO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \ddot{\text{O}}\text{TMS}$), 175 (75, $\text{H}\ddot{\text{O}} = \text{CH} - \text{CHOAc} - \text{CH}_2\text{OAc}$), 117 (100).

Benzyl-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-lyxo-heptopyranosid (32): 620 mg **29** und 250 mg Benzylalkohol werden mit 1.25 ml BF_3 -Etherat in 5 ml 1,2-Dichlorethan zur Reaktion gebracht, aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt wie bei **3b** beschrieben. Ausb. 360 mg (46%). Schmp. 60–64°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -32.0^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

(IR (KBr): 1720 cm^{-1} (Acetyl-CO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (394.4) Ber. C 60.90 H 6.64 Gef. C 60.74 H 6.70

20 mg **32** werden mit Natriummethylat/Methanol verseift und in Pyridin mit Trimethylsilylchlorid/Hexamethyldisilazan verethert.

MS: $m/e = 394$ (5%, $\text{M}^+ - \text{TMSOH}$), 177 (6), 159 (100, $\text{TMS}\ddot{\text{O}} = \text{CH} - [\text{CH}_2]_2 - \text{CHO} = \text{B}_1 - \text{Bzl}$), 116 (28, $\text{TMS}\ddot{\text{O}} - \text{CH} = \text{CH}_2 = \text{H}_1^+$), 91 (70).

(4,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-lyxo-heptopyranosyl)-4,6,7-tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-lyxo-heptopyranosid (**33**): 160 mg **29** werden zur Reaktion gebracht wie bei **4** beschrieben. Ausb. 100 mg (64%). Schmp. 104–114°C. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -37.0^\circ$ ($c = 0.70$ in CH_3OH).

MS: $m/e = 590$ (0.1%, M^+), 445 (13, $\text{M}^+ - 1$ Seitenkette), 287 (100, A_1), 227 (74, $\text{A}_1 - \text{AcOH}$), 145 (8, Seitenketten-Ion).

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_{15}$ (590.6) Ber. C 52.88 H 6.48 Gef. C 52.51 H 6.49

3,5,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy- α/β -D-glucofuranose (**35**) und 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-D-glucit (**36**): 300 mg 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-D-arabino-hexono- γ -lacton (**34**)²⁵ werden reduziert wie bei **17** beschrieben. 30 mg des Reaktionsgemisches werden mit Trimethylsilylchlorid/Hexamethyldisilazan wie üblich verethert.

GC/MS: **35**: $m/e = 347$ (0.3%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 273 (0.4, A_1), 217 (2, E_1), 145 (5, Seitenketten-Ion), 43 (100); **36**: $m/e = 421$ (1%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 291 (7, $\text{TMSO} - [\text{CH}_2]_2 - \text{CHOAc} - \text{CH} = \ddot{\text{O}}\text{TMS}$), 247 (12, $\text{TMS}\ddot{\text{O}} = \text{CH} - \text{CHOAc} - \text{CH}_2\text{OAc}$), 43 (100).

3,5,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy- α/β -D-galactofuranose (**38**): 300 mg 3,5,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-D-lyxo-hexono- γ -lacton (**37**)²⁶ werden reduziert wie bei **17** beschrieben. 30 mg des Reaktionsgemisches werden mit Trimethylsilylchlorid/Hexamethyldisilazan verethert.

GC/MS: $m/e = 347$ (0.2%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 273 (0.5, A_1), 217 (3, E_1), 145 (27, Seitenketten-Ion), 43 (100).

5-O-Acetyl-2,6-didesoxy-3-O-methyl- α/β -DL-ribo-hexofuranose (**40**): 200 mg 5-O-Acetyl-2,6-didesoxy-3-O-methyl-DL-ribo-hexono- γ -lacton (DL-**39**)²⁷ werden reduziert und aufgearbeitet wie bei **17** beschrieben. Chromatographische Reinigung mit Diisopropylether/Chloroform/Ethanol (12:8:1). Farbloser Sirup. Ausb. 130 mg (70%).

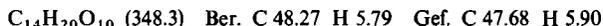
IR (NaCl): 3400 (OH) und 1730 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 205$ (0.6%, $\text{M}^+ + 1$), 117 (64, E_1 ; bzw. 189 (25, E_1 aus 1-O-TMS-**40**)), 87 (30, Seitenketten-Ion), 43 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ (204.2) Ber. C 52.91 H 7.90 Gef. C 52.73 H 7.91

2,3,5,6-Tetra-O-acetyl- α/β -D-galactofuranose (**43**): 500 mg 2,3,5,6-Tetra-O-acetyl-D-galactono- γ -lacton (**42**) werden reduziert und aufgearbeitet wie bei **17** beschrieben. Chromatographische

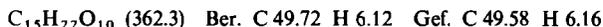
Reinigung mit Toluol/Aceton (5:1). Farbloser Sirup. Ausb. 70 mg (14%). $[\alpha]_D^{25} = -7.6^\circ$ ($c = 1.0$ in CH_3OH).

IR (NaCl): 3460 (OH) und 1740 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 347$ (1%, $\text{M}^+ + 1$), 203 (23, E_1), 145 (53, Seitenketten-Ion), 115 (100).



Methyl-2,3,5,6-tetra-O-acetyl-D-galactofuranosid (44): 800 mg **43** werden mit 300 mg absol. Methanol und 1.5 ml BF_3 -Etherat in 5 ml 1,2-Dichlorethan glycosidiert und aufgearbeitet wie bei **3b** beschrieben. Chromatographische Trennung mit Toluol/Aceton (5:1). Farbloser Sirup. Ausb. 480 mg (58%). $[\alpha]_D^{25} = -44.4^\circ$ ($c = 0.50$ in CH_3OH).

IR (NaCl): 1740 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 331$ (5%, A_1), 217 (30, E_1), 157 (23, $\text{E}_1 - \text{AcOH}$), 145 (14, Seitenketten-Ion), 115 (55, $\text{E}_1 - (\text{AcOH} + \text{Keten})$), 43 (100).

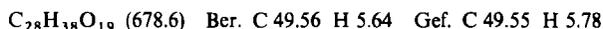


(2,3,5,6-Tetra-O-acetyl-D-galactofuranosyl)-2,3,5,6-tetra-O-acetyl-D-galactofuranosid (45)

a) Bei der vorstehend beschriebenen Trennung wird eine zweite Fraktion erhalten. Farbloser Sirup. Ausb. 210 mg (26%). $[\alpha]_D^{25} = -54.0^\circ$ ($c = 0.5$ in Methanol).

IR (NaCl): 1745 cm^{-1} (Acetyl-CO). – MS: $m/e = 618$ (1.3%, $\text{M}^+ - \text{AcOH}$), 533 (3, $\text{M}^+ - 1$ Seitenkette), 331 (98, A_1), 169 (100, $331 - (2\text{ AcOH} + \text{Keten})$), 145 (36, Seitenketten-Ion).

b) 150 mg **43** werden mit 1 ml BF_3 -Etherat zur Reaktion gebracht wie bei **4** und chromatographisch gereinigt wie vorstehend beschrieben. Ausb. 110 mg (75%).



Literatur

- ¹¹ 14. Mitteil.: I. Dyong, G. Schulte, Q. Lam-Chi und H. Friege, Carbohydr. Res., im Druck.
- ² H. Brockmann und T. Waehnel, Naturwissenschaften **48**, 717 (1961); **50**, 43 (1963).
- ³ H. Brockmann, Fortschr. Chem. Org. Naturst. **21**, 121 (1963).
- ⁴ C. DeBoer, E. L. Caron und J. W. Hinman, J. Am. Chem. Soc. **75**, 499 (1957).
- ⁵ E. H. Flynn, J. W. Hinman, E. L. Caron und D. O. Wolf, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5887 (1958).
- ⁶ T. H. Haskell, A. Ryder, R. D. Frohardt, S. A. Fusari, Z. L. Jakubowski und Q. R. Bartz, J. Am. Chem. Soc. **80**, 743 (1958).
- ⁷ K. L. Rinehart jr., J. R. Beck, D. B. Borders, T. H. Kinstle und D. Kraus, J. Am. Chem. Soc. **85**, 4035 (1963).
- ⁸ K. L. Rinehart jr., J. R. Beck, W. W. Epstein und L. D. Spicer, J. Am. Chem. Soc. **85**, 4035 (1963).
- ⁹ K. L. Rinehart jr. und D. B. Borders, J. Am. Chem. Soc. **85**, 4037 (1963).
- ¹⁰ I. Dyong und N. Jersch, Chem. Ber. **109**, 896 (1976); Diplomarbeit N. Jersch, Univ. Münster 1975.
- ¹¹ R. Knollmann und I. Dyong, Chem. Ber. **108**, 2021 (1975).
- ¹² L. Baumeister, I. Dyong und H. Luftmann, Chem. Ber. **109**, 1245 (1976).
- ¹³ M. Kuhn und A. von Wartburg, Helv. Chim. Acta **51**, 1631 (1968); **52**, 948 (1969).
- ¹⁴ Das 360-MHz-¹H-NMR-INDOR-Spektrum von α -3 führt zu einem Multipllett bei $\delta = 4.98$ mit $^3J_{1,2,3a} = 1.0$ und $^3J_{1,2,ax} = 3.2\text{ Hz}^{15)}$.
- ¹⁵ R. Knollmann, N. Jersch, I. Dyong, A. De Bruyn und M. Anteunis, Chem. Ber. **110**, 2729 (1977).
- ¹⁶ Nomenklatur: N. K. Kochetkov und O. S. Chizhov, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **21**, 39 (1966).
- ¹⁷ M. L. Wolfrom, R. L. Brown und E. F. Evans, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1021 (1943).
- ¹⁸ M. L. Wolfrom, S. W. Waisbrot und R. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1701 (1942).
- ¹⁹ R. T. Major und E. W. Cook, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2477 (1936).
- ²⁰ I. Dyong und W. von der Heydt, Liebigs Ann. Chem. **735**, 138 (1970).
- ²¹ Bei Kontrollversuchen mit dem Lacton **1** konnte neben der Furanose **2** (90%) ein Gemisch (<10%) von 5,6,7-Tri-O-acetyl- und 4,6,7-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-arabino-heptit im Verhältnis 1:5 isoliert werden.
- ²² K. Biemann, D. C. De Jongh und H. K. Schnoes, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1763 (1963).

- ²³⁾ S. S. Bhattacharjee, J. A. Schwarcz und A. S. Perlin, Carbohydr. Res. **42**, 259 (1975).
²⁴⁾ H. Lönnberg, A. Kankaanperä und K. Haapakka, Carbohydr. Res. **56**, 277 (1977).
²⁵⁾ W. Hughes, W. G. Overend und M. Stacey, J. Chem. Soc. **1949**, 2846.
²⁶⁾ W. G. Overend, F. Shafizadeh und M. Stacey, J. Chem. Soc. **1950**, 671.
²⁷⁾ Die Synthese von DL-39 und seine Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid, die unter Entacetylierung zur pyranoiden Form dieses Strophanthin-glycons führt, wird an anderer Stelle beschrieben.
²⁸⁾ P. Kohn, R. H. Samaritano und L. M. Lerner, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5475 (1965).
²⁹⁾ Durch Anthron-Reaktion bestimmt.
³⁰⁾ H. H. Schlubach und K. Meisenheimer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 429 (1934).
³¹⁾ J. Pliml und F. Sörm, Collect. Czech. Chem. Commun. **32**, 3060 (1967); dort weitere Lit.
³²⁾ E. Rosenberg und S. Zamenhof, J. Biol. Chem. **236**, 2845 (1961).
³³⁾ P. Sammes, Topics in Antibiotic Chemistry, Vol. I, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1977.

[107/78]