

## Reaktionen von Acetalen der L-Sorbose mit n-Butyllithium

Almuth Klemer\*, Günter Jung und Elke Meißner

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

Eingegangen am 31. Juli 1979

2,3:4,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbose (**1a**) ergibt mit n-Butyllithium die bekannte 6-Desoxy-2,3-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-*threo*-hex-5-enulofuranose (**2**), während die entsprechende Benzylidenverbindung **4** das Glycal-Derivat 2,5-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy-L-*threo*-hex-2-enitol (**5**) liefert. Aus dem 1-Benzylether **1b** entsteht u. a. durch Wittig-Umlagerung das Produkt **3**. Unter den gleichen Bedingungen werden aus Methyl-6-*O*-benzyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**6**) beide möglichen Wittig-Umlagerungsprodukte **7a** und **7b** erhalten. Ihre Konfigurationszuordnung erfolgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

### Reactions of Acetals of L-Sorbose with n-Butyllithium

2,3:4,6-Di-*O*-isopropylidene- $\alpha$ -L-sorbose (**1a**) gives with n-butyllithium the known 6-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene- $\beta$ -D-*threo*-hex-5-enulofuranose (**2**), while the corresponding benzylidene compound **4** yields the glycal derivative 2,5-anhydro-4,6-*O*-benzylidene-3-desoxy-L-*threo*-hex-2-enitol (**5**). The 1-benzyl ether **1b** is converted into **3** by Wittig rearrangement. Under analogous conditions both possible Wittig rearrangement products **7a** and **b** are obtained from methyl 6-*O*-benzyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside (**6**). Their configuration is established by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

Cyclische Acetale von Kohlenhydraten reagieren mit Organolithiumverbindungen unter  $\beta$ -Eliminierung zu ungesättigten Zuckern, die oftmals noch gar nicht oder bisher nur schwer auf anderen Wegen zugänglich waren<sup>1-4</sup>). Hierbei zeigte sich, daß das Reaktionsverhalten des Kohlenhydrat-acetals im hohen Maße von seiner Konformation, der Art der Reste an C-2 des Dioxolanringes und der der Schutzgruppen am Kohlenhydrat abhängt.

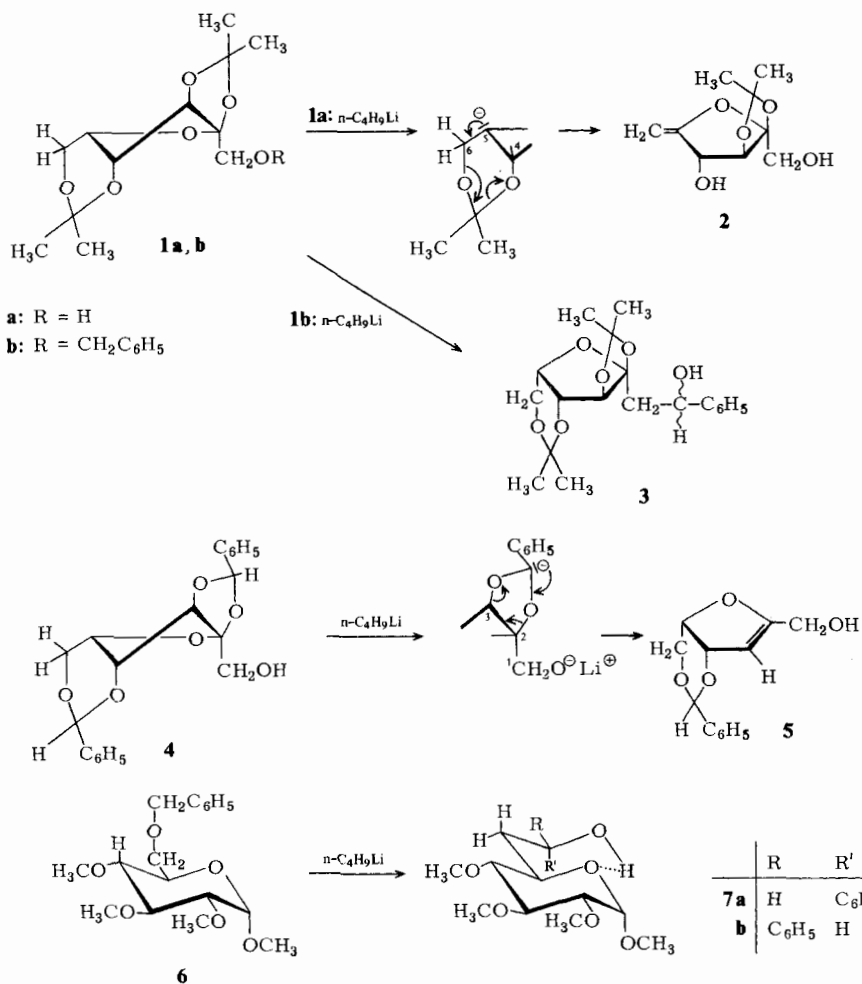
Wir berichten im folgenden über Reaktionen von Acetalen der L-Sorbose mit n-Butyllithium.

2,3:4,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbose (**1a**) liegt in der recht gespannten <sup>3</sup>T<sub>4</sub>-Konformation vor. Eliminierung von Aceton unter Ausbildung einer Doppelbindung erniedrigt die Ringspannung und bringt den Furanosering in eine fast planare Anordnung.

**1a** erweist sich unter den üblichen Bedingungen (d. h. bei Raumtemperatur in Ether oder -30°C in Tetrahydrofuran) als inaktiv gegenüber n-Butyllithium. Erst mit vierfachem Reagenzüberschuß in Toluol unter Rückfluß entsteht ein Produktgemisch, das neben viel **1a** hauptsächlich die bekannte 6-Desoxy-2,3-*O*-isopropyliden- $\beta$ -D-*threo*-hex-5-enulofuranose (**2**)<sup>5</sup>) enthält, die durch Säulenchromatographie in reiner Form erhalten wird.

Aufgrund früher gesammelter Kenntnisse zum Reaktionsablauf an Isopropylidenverbindungen des 1,3-Dioxolantyps ist die Entstehung von **2** durch Deprotonierung an C-5 und Stabilisierung der negativen Ladung durch Acetoneliminierung am besten zu deuten<sup>2)</sup>.

**2** gehört zu den biologisch interessanten Zuckern mit exocyclischer enolischer Doppelbindung. Sie sind mögliche Zwischenprodukte in der Biosynthese endständiger Desoxyzucker, die überwiegend der L-Reihe angehören<sup>5)</sup>. In neuerer Zeit wurde eine durch  $\beta$ -Galactosidase katalysierte Wasseraddition an einem Kohlenhydrat dieses Typs beobachtet<sup>6)</sup>. Darüber hinaus findet man den Typ **2** mit *D*-erythro-Konfiguration in dem Antibioticum Angustmycin A<sup>7)</sup>.

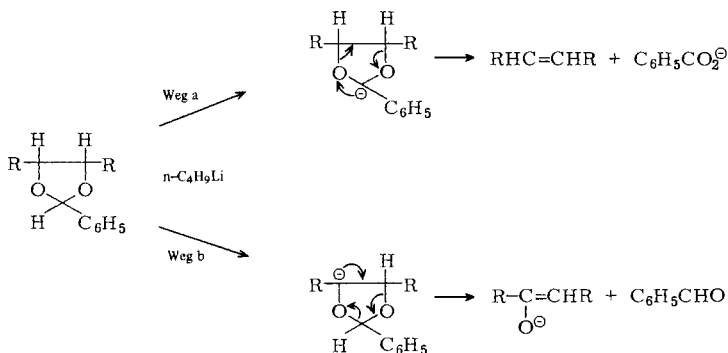


Bisher war **2** (auf dem klassischen Wege der Dehydrohalogenierung endständig halogenierter, geschützter Zucker) ebenfalls ausgehend von **1a** in einer 7stufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 29%, bezogen auf **1a**, zugänglich<sup>5)</sup>. Obgleich wir nur eine

Ausbeute von 11% erzielten, ist unsere sehr einfache Synthese zumindest eine gute Alternative in Hinblick auf den geringen Zeit-, Arbeits- und Materialaufwand. Nicht umgesetztes **1a** fällt zudem bei der Isolierung von **2** in reiner Form an und kann erneut eingesetzt werden.

Zur näheren Kenntnis des unterschiedlichen Verhaltens von Isopropyliden- und Benzylidengruppen an sonst analog strukturierten Zuckern setzten wir 2,3:4,6-Di-O-benzyliden- $\alpha$ -L-sorbose (**4**) ein. Die Reaktion mit n-Butyllithium führt bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran zu einem schwer auftrennbaren Mehrkomponentengemisch, das hauptsächlich das Ausgangsprodukt **4** enthält. Nur ein Reaktionsprodukt läßt sich rein und kristallin isolieren. Wie an Hand spektroskopischer Daten gezeigt wird (s. spektroskop. Teil), handelt es sich um 2,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-L-threo-hex-2-enitol (**5**). Das Ergebnis entspricht den Erwartungen. Denn wie sich bei unseren bisherigen Synthesen stets zeigte, sind 6-gliedrige Benzylidenringe stabil gegenüber der metallorganischen Base, während der 5-gliedrige Ring auf zweierlei Art eine electrocyclische Eliminierung eingehen kann<sup>1)</sup>.

Am häufigsten verläuft die Reaktion nach b zu den entsprechenden Carbonyl- $\alpha$ -desoxyzuckern<sup>1,8,9)</sup>. Hier wird offensichtlich Weg a beschritten, der bei Zuckern bisher nur einmal beobachtet wurde. Die Base greift in unserem Fall am unbehinderten Benzyliden-H des 2,3-O-Acetalrings an, und unter Abspaltung von Benzolat entsteht **5**. Eine Reaktion gemäß Weg b ist demgegenüber sehr ungünstig, da das 3-H durch die benachbarte C-1-Lithiumalkoholatgruppe stark behindert ist.



**5** ist der erste gesicherte Vertreter der Klasse furanoide Glycale von 2-Ketozuckern. (Nur einmal wurde die Bildung eines solchen Stoffes bei einer Reaktion des D-Glucals vermutet<sup>10)</sup>.) Bekannter sind furanoide Glycale der Aldosen, die aber nur in seltenen Fällen gezielt dargestellt wurden.

**5** ist in kristalliner Form einigermaßen stabil, zersetzt sich jedoch in Lösung, z. B. in Chloroform oder Wasser, bereits nach kurzer Zeit zu einem komplexen Produktgemisch.

Um den Einfluß der freien 1-OH-Gruppe auszuschließen, prüften wir auch das Verhalten von 1-O-Benzyl-2,3:4,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbofuranose (**1b**) gegenüber n-Butyllithium. In Ether findet nur geringfügig Umsetzung zu einem Produktgemisch statt, aus dem sich 1-C-( $\alpha$ -Hydroxybenzyl)-2,3:4,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-

sorbofuranose (**3**) rein isolieren läßt. **3** ist das Wittig-Umlagerungsprodukt von **1b**. Das Reaktionsverhalten von **1b** steht somit in Analogie zu dem der 1-*O*-Benzyl-2,3:4,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-fructopyranose<sup>8)</sup>. Da wir jedoch nur eines der beiden Isomeren fanden, untersuchten wir ergänzend die Umlagerung gezielt an Methyl-6-*O*-benzyl-2,3,4-tri-*O*-methyl- $\alpha$ -*D*-glucopyranosid (**6**), an dem keine andersartige Reaktion mit der Base stattfindet. Bei nur 32% Umsatz werden 16% umgelagertes Produkt gewonnen. Hier gelingt die Auftrennung der beiden Isomeren Methyl-2,3,4-tri-*O*-methyl-6-*C*-[(*R*)- (**7a**) und -(*S*)- $\alpha$ -hydroxybenzyl]- $\alpha$ -*D*-glucopyranosid (**7b**). Letzteres konnte kristallin erhalten werden. Eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration am chiralen Hydroxybenzyl-*C*-Atom ermöglicht das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (s. spektroskop. Teil).

## Spektroskopischer Teil

### A) Konstitutionsbestimmung des Glycols **5**

Der Molekül-Peak im Massenspektrum von **5** beweist, daß eine Benzoesäure-Eliminierung stattgefunden hat. Im IR-Spektrum zeigt ein mittelstarkes Signal bei 1660 cm<sup>-1</sup> die Existenz einer Doppelbindung an. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen ebenfalls mit der Konstitution **5** überein. Das olefinische 3-H gibt ein Dublett mit  $J_{3,4} = 5.5$  Hz bei  $\delta = 5.2$ , das von dem Doppeldublett der OH-Gruppe überlagert wird (abgesichert durch D<sub>2</sub>O-Austausch). Ebenfalls bei recht tiefem Feld liegt das 4-H-Signal ( $\delta = 4.92$ ). Die unerwartet kleine Kopplung zwischen 3- und 4-H von 5 Hz läßt auf eine deutliche Verzerrung des Furanose-Rings aus der planaren Lage heraus schließen. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestätigt in allen Punkten die übrigen Daten. Die Signale der beiden ungesättigten C-Atome liegen erwartungsgemäß bei  $\delta = 166.2$  und 96.7. Zwei Triplets bei  $\delta = 56.6$  und 66.0 zeigen das Vorhandensein der C-6- und C-1-Methylengruppe an. Neben den Signalen für das verbliebene Benzylidenacetal findet man noch die von C-4 und C-5 bei ähnlichen Verschiebungen ( $\delta = 76.0$  und 76.5).

### B) Konstitutionsbestimmung der Umlagerungsprodukte **3** und **7a, b**

Die Massenspektren von **7a** und **b** unterscheiden sich nur geringfügig in den Intensitäten. Sie besitzen den gleichen Molekül-Peak wie **6** und hauptsächlich die für methylierte Zucker typischen Fragmente. Im Gegensatz zu **6** enthalten sie einen (M - H<sub>2</sub>O)-Peak und das Hydroxytropylium-Ion ( $m/e = 107$ ), ein charakteristisches Fragment für Benzylalkohole.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man die Signale der vier Methylgruppen bei  $\delta = 3.3 - 3.6$ . Im Gegensatz zu den Phenylprotonen des Benzylethers **6** sind die aromatischen Protonen von **7a** und **b** zu einem breiten Multipllett aufgespalten, ein sicheres Indiz für die Nachbarschaft eines Asymmetriezentrums zum Phenylring. Die Signale des Hydroxybenzyl-Protons und der C-6-Methylengruppe zeigen die Aufspaltung eines ABX-Systems, wobei der AB-Teil noch zusätzlich durch das 4-H zu einem komplexen Multipllett aufgespalten wird.

Im Spektrum von **7a** taucht das Hydroxybenzyl-Proton H<sub>X</sub> als Triplett mit den Kopplungen  $J_{AX} = J_{BX} = 6$  Hz auf. Dies läßt auf eine Konformation schließen, in der H<sub>X</sub> genau zwischen den beiden Methylen-Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> steht. Eine solche Konformation ist bei dem *R*-konfigurierten Umlagerungsprodukt besonders begünstigt,

denn in dieser Anordnung kann sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und dem Ringsauerstoff des Zuckerringes ausbilden, die durch eine Sechsring-Sesselkonformation stabilisiert ist. Außerdem bewirkt diese Anordnung eine möglichst geringe sterische Hinderung der Substituenten.

Nimmt man eine ähnliche Konformation für das S-Isomere an, so ist ein Doppel-doublett mit einer diaxialen Kopplung (10–13 Hz) und einer axial-äquatorialen Kopplung (2–5 Hz) zu erwarten. Das Spektrum von **7b** bestätigt dies durch ein Doppel-doublett bei  $\delta = 5.28$  mit  $J_{AX} = 3$  und  $J_{BX} = 11$  Hz.

Aufgrund dieser Näherungslösung erster Ordnung kann man **7a** die R- und **7b** die S-Konfiguration am neuen Chiralitätszentrum zuordnen.

Die Konstitution von **3** läßt sich anhand der gleichen Kriterien als das zu **1b** Wittigumgelagerte Produkt identifizieren.

Das Massenspektrum von **3** enthält den gleichen Molekülpeak wie **1b**, unterscheidet sich aber deutlich vor allem durch den (M – OH)-Peak und das Hydroxytropylium-Ion mit Folgefragmenten.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das Phenylsignal zu einem breiten Multiplett aufgespalten. Das Hydroxybenzylproton und die C-1-Methylengruppe bilden wieder ein ABX-System bei  $\delta = 5.13$  mit  $J_{AX} = 3$  und  $J_{BX} = 11$  Hz. Eine Konfigurationszuordnung ist hier allerdings nicht möglich, da eine Wasserstoffbrückenbindung unter Ausbildung eines Sessels hier sowohl zum Ringsauerstoff des Zuckers als auch zum C-2-ketalischen Sauerstoff möglich ist.

Wir danken dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Thermopan-Heiztischmikroskop der Firma C. Reichert, Wien (unkorrigiert). – Optische Drehungen: Polarimeter PE 141, 10-cm-Küvetten, Natrium-D-Linie, 20°C. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60 (60 MHz) und Varian HA 100 (100 MHz), 5-mm-Röhrchen, 35°C, Tetramethylsilan innerer Standard. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: WH 90 der Fa. Bruker. Die Multiplizität der Signale ergab sich durch Vergleich der <sup>1</sup>H-breitbandenkoppelten mit den entsprechenden off resonance-entkoppelten Spektren. – Massenspektren: SM-1 und CH-7 Varian MAT, Elektronenstoß (70 eV). – Dünnschichtchromatographie (DC): Polygram-Fertigfolien, 0,25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator UV<sub>254</sub> der Firma Macherey & Nagel. Anfärbung: Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 120°C. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 der Firma Merck AG, Darmstadt, Laufmittel A: Toluol/Methanol 3:2, B: Toluol/Chloroform/Aceton 4:4:1, C: Toluol/Chloroform/Aceton 1:1:1.

Das Einengen von Lösungen erfolgte im Vakuum-Rotationsverdampfer bei Temperaturen bis 50°C. Alle Lösungsmittel für die Reaktionen mit n-Butyllithium wurden nach bekannten Verfahren gereinigt und wasserfrei gemacht.

6-Desoxy-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-threo-hex-5-enulofuranose (**2**): 2,6 g (10 mmol) 2,3:4,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbofuranose<sup>11)</sup> (**1a**) werden in 200 ml wasserfreiem Toluol bei 100°C unter trockenem Stickstoff mit 40 mmol n-Butyllithium umgesetzt. Nach 24 h wird mit wenig Methanol versetzt und i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und das Ungelöste abfiltriert. Durch säulenchromatographische Trennung mit Laufmit-

tel C kann **2** rein isoliert werden. Ausb. 225 mg (11%), Schmp. 116°C (Lit.<sup>5)</sup> 118–120°C nach Sublimation),  $[\alpha]_D^{20} = +89.3^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform) (Lit.<sup>5)</sup>  $[\alpha]_D^{25} = +91.0^\circ$ ,  $c = 2$  in Chloroform). Die Substanz ist laut IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.<sup>5)</sup> beschriebenen.

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta = 27.0$  (q; CH<sub>3</sub>), 28.1 (q; CH<sub>3</sub>), 62.1 (t; C-1), 75.1 (d; C-3), 85.3 (d + t; C-4, C-6), 113.1 (s; Isoprop.-C), 117.3 (s; C-2), 164.8 (s; C-5).

*2,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-L-threo-hex-2-enitol* (**5**): 3.56 g (10 mmol) **2,3:4,6-Di-O-benzyliden- $\alpha$ -L-sorbofuranose**<sup>12)</sup> (**4**) und 30 mmol n-Butyllithium werden nach allgemeiner Vorschrift<sup>2)</sup> bei –30°C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach 3.5 h wird aufgearbeitet. Bei Zugabe von wenig Laufmittel C fällt aus dem sirupösen Produktgemisch **5** kristallin an. Ausb. 1.70 g (48%) Ausgangsverbindung und 0.238 g (10%) **5**, Schmp. 163–165°C,  $[\alpha]_D^{25} = +1.57^\circ$  ( $c = 1$  in n-Butanol).

IR (KBr): 3180–3280 (OH), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.96$ –4.12 (m; 5-, 1-H, 1'-H); 4.14–4.53 (m; 6-H, 6'-H), 4.92 (dd; 4-H), 5.20 (d; 3-H), 5.10–5.25 (dd; OH), 5.52 (s; Benzyliden-H), 7.40 (s; 5 Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 56.6$  (t; C-6), 66.0 (t; C-1), 76.0 (d; C-4), 76.5 (d; C-5), 96.7 (d; C-3), 98.1 (d; Benzyliden-C), 126.0–138.5 (2 s, 2 d; Phenyl-C), 166.2 (s; C-2). – MS (70 eV):  $m/e = 234$  (9.3%, M<sup>+</sup>), 175 (0.8), 170 (0.6), 157 (2.5), 130 (8), 128 (7), 111 (100), 105 (56), 97 (35), 77 (23).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (234.2) Ber. C 66.67 H 5.97 Gef. C 65.43 H 5.73

*1-O-Benzyl-2,3,4,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbofuranose* (**1b**): 1.3 g (5 mmol) **1a** und 161 mg (0.5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid werden in 20 ml Benzylchlorid gelöst. Nach Zugabe von 20 ml 50proz. Natronlauge wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Aus der organischen Phase werden nach Einengen i. Vak. 1.8 g Rohprodukt erhalten, das durch Säulenchromatographie mit Laufmittel B gereinigt wird. Ausb. 1.65 g (92%) Sirup, Sdp. 172°C/0.3 Torr,  $[\alpha]_D^{25} = -16.9^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.28$ –1.50 (3 s; 4 Isoprop.-CH<sub>3</sub>), 3.75 (dd; 1-H, 1-H'), 4.00 (dd; 6-H, 6-H'), 4.08 (m; 4-H), 4.29 (d; 5-H), 4.50 (s; 3-H), 4.65 (dd; Benzyl-CH<sub>2</sub>), 7.32 (s; 5 Phenyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 350$  (0.3%, M<sup>+</sup>), 335 (22), 277 (5), 229 (10), 91 (100).

*1-C-[(S)- $\alpha$ -Hydroxybenzyl]-2,3:4,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-sorbofuranose* (**3**): 3.50 g (10 mmol) **1b** und 20 mmol n-Butyllithium werden nach beschriebener Arbeitsweise<sup>2)</sup> bei Raumtemp. in Ether umgesetzt. Nach 50 h wird aufgearbeitet und das erhaltene Produktgemisch an Kieselgel mit dem Laufmittel B chromatographiert. Man erhält fast die Hälfte an **1b** zurück. Die zweite Fraktion besteht aus **3**, das aus Petrolether kristallisiert. Ausb. 1.58 g (45%) Ausgangsstoff, 0.110 g (3.1%) **3**, Schmp. 78°C,  $[\alpha]_D^{25} = +7.7^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$ –1.49 (4 s; 4 Isoprop.-CH<sub>3</sub>), 2.05–2.65 (m; 1-H, 1-H'), 4.10 (m; 6-H, 6-H', 4-H), 4.31 (d; 5-H), 4.47 (s; 3-H), 5.13 (dd; Hydroxybenzyl-H), 7.12–7.52 (m; 5 Phenyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 350$  (7%, M<sup>+</sup>), 335 (10), 333 (1), 229 (15), 217 (4), 191 (100), 171 (20), 111 (15), 107 (42).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (350.4) Ber. C 65.14 H 7.43 Gef. C 65.88 H 7.37

*Methyl-6-O-benzyl-2,3,4-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (**6**): Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid wurde zu Methyl-6-O-triphenylmethyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid trityliert<sup>13)</sup> und methyliert<sup>14)</sup>. Nach Abspaltung des Tritylrestes<sup>15)</sup> wurde benzyliert<sup>16)</sup>, wobei **6** als farbloser Sirup anfiel.  $[\alpha]_D^{25} = +118.6^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N):  $\delta = 3.30$ –3.48 (4 s; 4 OCH<sub>3</sub>), 3.16–3.80 (m; 2-, 3-, 4-, 5-H), 3.60 (s; Benzyl-CH<sub>2</sub>), 4.88 (d; 1-H), 7.21–7.59 (m; 5H, Phenyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 326$  (0.3%, M<sup>+</sup>), 225 (53), 176 (3), 101 (66), 91 (93), 88 (100), 75 (77).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (326.4) Ber. C 62.56 H 8.03 Gef. C 63.26 H 8.03

*Methyl-6-C-[(R)- $\alpha$ -hydroxybenzyl]-2,3,4-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (7a) und Methyl-6-C-[(S)- $\alpha$ -hydroxybenzyl]-2,3,4-tri-O-methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (7b)*: 3.26 g (10 mmol) **6** und 20 mmol n-Butyllithium werden nach der allgemeinen Vorschrift<sup>2)</sup> bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach 1 h wird aufgearbeitet und das Produktgemisch (2.96 g) säulenchromatographisch mit dem Laufmittel B getrennt. Außer 2.01 g (68%) **6** fallen die beiden isomeren Produkte **7a** und **b** als farbloser Sirup an (0.48 g, 16%). Das Isomerengemisch wird säulenchromatographisch in die Komponenten getrennt (Laufmittel B). **7b** kristallisiert bei Zugabe von Petrolether.

**7a**: Ausb. 86 mg (2.9%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +48.1^{\circ}$  ( $c = 1$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta = 2.1 - 2.5$  (m; 6-H, 6-H'),  $1.9 - 3.7$  (m; 4 OCH<sub>3</sub>, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.79 (d; 1-H), 5.18 (t; Hydroxybenzyl-H), 7.1 – 7.5 (m; 5 Phenyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 326$  (0.7%, M<sup>+</sup>), 308 (0.2), 225 (13), 107 (13), 101 (21), 88 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6$  (326.4) Ber. C 62.56 H 8.03 **7a**: Gef. C 63.57 H 7.97

**7b**: Gef. C 62.65 H 8.02

**7b**: Ausb. 160 mg (5.4%), Schmp.  $101 - 102^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +136.2^{\circ}$  ( $c = 1$  in Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ):  $\delta = 1.6 - 2.0$  (m; 6-H),  $2.2 - 2.6$  (m; 6-H'),  $1.8 - 3.8$  (m; 4 OCH<sub>3</sub>, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.88 (d; 1-H), 5.28 (dd; Hydroxybenzyl-H), 7.1 – 7.5 (m, 5 Phenyl-H). – MS (70 eV): Bis auf Intensitätsunterschiede mit dem MS von **7a** gleich.

## Literatur

- 1) A. Klemer und G. Rodemeyer, Chem. Ber. **107**, 2612 (1974).
- 2) A. Klemer, F. J. Linnenbaum und G. Rodemeyer, Chem. Ber. **109**, 2849 (1976).
- 3) A. Klemer und D. Balkau, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 181.
- 4) A. Klemer und D. Balkau, Chem. Ber. **111**, 1514 (1978).
- 5) L. Hough, R. Khan und B. A. Otter in Deoxy Sugars (R. F. Gould), Adv. Chem. Ser. **74**, S. 120, Am. Chem. Soc., Washington 1968.
- 6) M. Brockhaus und J. Lehmann, Carbohydr. Res. **53**, 21 (1977).
- 7) H. Hoeksema, G. Slomp und E. E. van Tamelen, Tetrahedron Lett. **1964**, 1787.
- 8) A. Klemer und D. Balkau, J. Chem. Res. (M) **1978**, 3823; (S) **1978**, 303.
- 9) D. Horton und W. Weckerle, ACS Symp. Ser. **39**, 22 (1976).
- 10) A. S. Matthews, W. G. Overend, F. Shafizadeh und M. Stacey, J. Chem. Soc. **1955**, 2511.
- 11) T. Reichstein und A. Grüssner, Helv. Chim. Acta **17**, 311 (1934).
- 12) T. Maeda, K. Kimoto, S. Wakahara und K. Tokuyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 1668 (1969).
- 13) B. Helferich und J. Becker, Liebigs Ann. Chem. **440**, 1 (1924).
- 14) J. S. Brimacombe, J. Chem. Soc. C **1971**, 1363.
- 15) R. Kuhn, H. Rudy und F. Weygand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1543 (1936).
- 16) C. M. McCloskey, Adv. Carbohydr. Chem. **12**, 137 (1957).

[271/79]