

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- α -L-sorbose (**1a**) ergibt mit n-Butyllithium die bekannte 6-Desoxy-2,3-*O*-isopropyliden- β -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- α -D-glucopyranosid (**6**) beide möglichen Wittig-Umlagerungsprodukte **7a** und **7b** erhalten. Ihre Konfigurationszuordnung erfolgt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Reactions of Acetals of L-Sorbose with n-Butyllithium

2,3:4,6-Di-*O*-isopropylidene- α -L-sorbose (**1a**) gives with n-butyllithium the known 6-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene- β -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- α -D-glucopyranoside (**6**). Their configuration is established by ^1H NMR spectroscopy.

Cyclische Acetale von Kohlenhydraten reagieren mit Organolithiumverbindungen unter β -Eliminierung zu ungesättigten Zuckern, die oftmals noch gar nicht oder bisher nur schwer auf anderen Wegen zugänglich waren¹⁻⁴). 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.

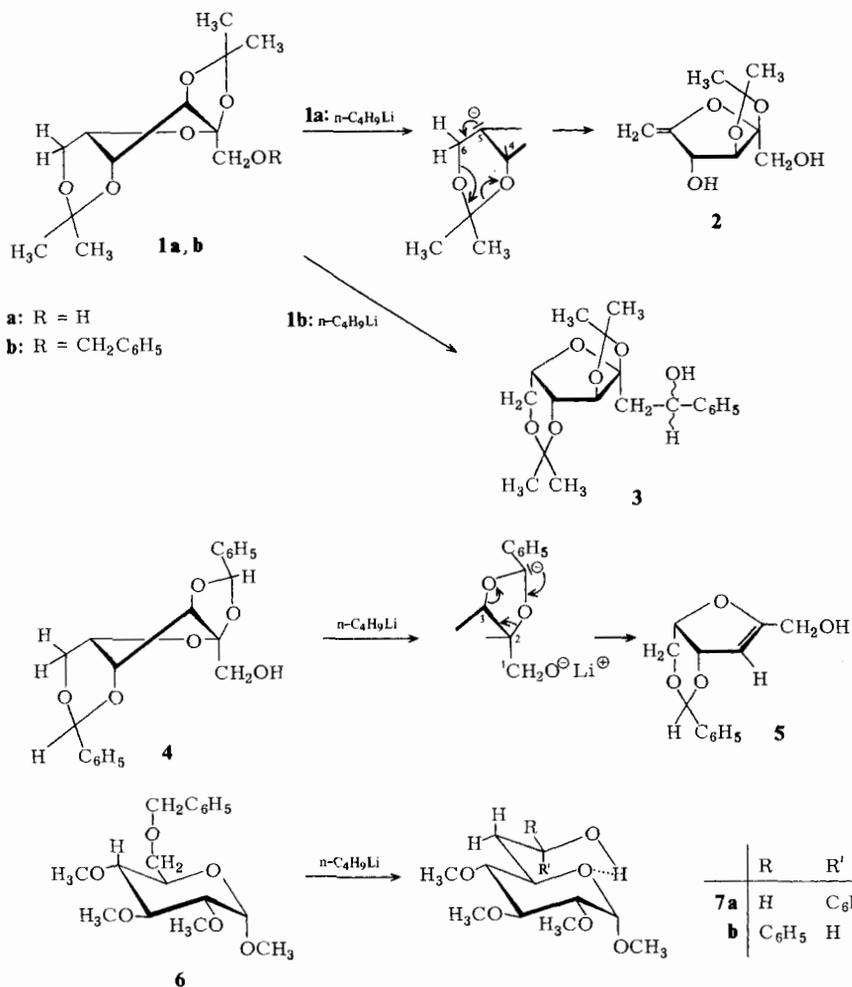
Wir berichten im folgenden über Reaktionen von Acetalen der L-Sorbose mit n-Butyllithium.

2,3:4,6-Di-*O*-isopropyliden- α -L-sorbose (**1a**) liegt in der recht gespannten $^3\text{T}_4$ -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- β -D-*threo*-hex-5-enulofuranose (**2**)⁵) 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 deuten²⁾.

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 angehören⁵⁾. In neuerer Zeit wurde eine durch β -Galactosidase katalysierte Wasseraddition an einem Kohlenhydrat dieses Typs beobachtet⁶⁾. Darüber hinaus findet man den Typ **2** mit *D*-erythro-Konfiguration in dem Antibioticum Angustmycin A⁷⁾.

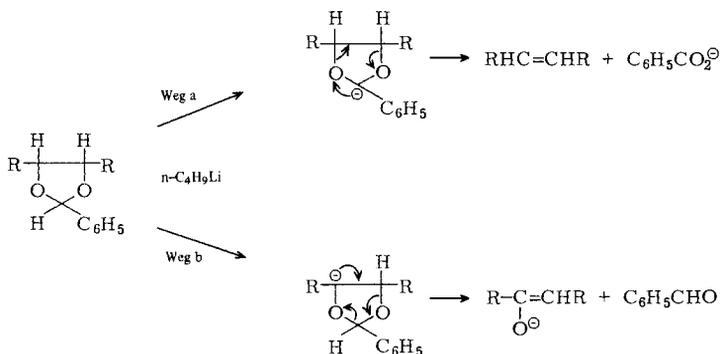


Bisher war **2** (auf dem klassischen Wege der Dehydrohalogenierung endständig halogenierter, geschützter Zucker) ebenfalls ausgehend von **1a** in einer 7stufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 29%, bezogen auf **1a**, zugänglich⁵⁾. Obgleich wir nur eine

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- α -L-sorbose (**4**) ein. Die Reaktion mit n-Butyllithium führt bereits bei -30°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 kann¹⁾.

Am häufigsten verläuft die Reaktion nach b zu den entsprechenden Carbonyl- α -desoxyzuckern^{1,8,9)}. 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 Benzoat 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 vermutet¹⁰⁾.) 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- α -L-sorbofuranose (**1b**) gegenüber n-Butyllithium. In Ether findet nur geringfügig Umsetzung zu einem Produktgemisch statt, aus dem sich 1-C-(α -Hydroxybenzyl)-2,3:4,6-di-O-isopropyliden- α -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*-fructopyranose⁸⁾. 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- α -*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*)- α -hydroxybenzyl]- α -*D*-glucopyranosid (**7b**). Letzteres konnte kristallin erhalten werden. Eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration am chiralen Hydroxybenzyl-*C*-Atom ermöglicht das ¹H-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⁻¹ 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 D₂O-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 ¹³C-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 - H₂O)-Peak und das Hydroxytropylium-Ion ($m/e = 107$), ein charakteristisches Fragment für Benzylalkohole.

Im ¹H-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_X als Triplett mit den Kopplungen $J_{AX} = J_{BX} = 6$ Hz auf. Dies läßt auf eine Konformation schließen, in der H_X genau zwischen den beiden Methylen-Protonen H_A und H_B 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 ¹H-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. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60 (60 MHz) und Varian HA 100 (100 MHz), 5-mm-Röhrchen, 35°C, Tetramethylsilan innerer Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: WH 90 der Fa. Bruker. Die Multiplizität der Signale ergab sich durch Vergleich der ¹H-breitbandentkoppelten 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 UV₂₅₄ 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- β -D-threo-hex-5-enulofuranose (**2**): 2,6 g (10 mmol) 2,3:4,6-Di-O-isopropyliden- α -L-sorbofuranose¹¹⁾ (**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.⁵⁾ 118–120°C nach Sublimation), $[\alpha]_D^{20} = +89.3^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform) (Lit.⁵⁾ $[\alpha]_D^{25} = +91.0^\circ$, $c = 2$ in Chloroform). Die Substanz ist laut IR- und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.⁵⁾ beschriebenen.

¹³C-NMR (C₅D₅N): $\delta = 27.0$ (q; CH₃), 28.1 (q; CH₃), 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- α -L-sorbofuranose**¹²⁾ (**4**) und 30 mmol n-Butyllithium werden nach allgemeiner Vorschrift²⁾ 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⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]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). – ¹³C-NMR ([D₆]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⁺), 175 (0.8), 170 (0.6), 157 (2.5), 130 (8), 128 (7), 111 (100), 105 (56), 97 (35), 77 (23).

C₁₃H₁₄O₄ (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- α -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).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.28$ –1.50 (3 s; 4 Isoprop.-CH₃), 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-CH₂), 7.32 (s; 5 Phenyl-H). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (0.3%, M⁺), 335 (22), 277 (5), 229 (10), 91 (100).

1-C-[(S)- α -Hydroxybenzyl]-2,3:4,6-di-O-isopropyliden- α -L-sorbofuranose (**3**): 3.50 g (10 mmol) **1b** und 20 mmol n-Butyllithium werden nach beschriebener Arbeitsweise²⁾ 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).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.33$ –1.49 (4 s; 4 Isoprop.-CH₃), 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⁺), 335 (10), 333 (1), 229 (15), 217 (4), 191 (100), 171 (20), 111 (15), 107 (42).

C₁₉H₂₆O₆ (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- α -D-glucopyranosid (**6**): Methyl- α -D-glucopyranosid wurde zu Methyl-6-O-triphenylmethyl- α -D-glucopyranosid trityliert¹³⁾ und methyliert¹⁴⁾. Nach Abspaltung des Tritylrestes¹⁵⁾ wurde benzyliert¹⁶⁾, wobei **6** als farbloser Sirup anfiel. $[\alpha]_D^{25} = +118.6^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform).

¹H-NMR (C₅D₅N): $\delta = 3.30$ –3.48 (4 s; 4 OCH₃), 3.16–3.80 (m; 2-, 3-, 4-, 5-H), 3.60 (s; Benzyl-CH₂), 4.88 (d; 1-H), 7.21–7.59 (m; 5H, Phenyl-H). – MS (70 eV): $m/e = 326$ (0.3%, M⁺), 225 (53), 176 (3), 101 (66), 91 (93), 88 (100), 75 (77).

C₁₇H₂₆O₆ (326.4) Ber. C 62.56 H 8.03 Gef. C 63.26 H 8.03

Methyl-6-C-[(R)- α -hydroxybenzyl]-2,3,4-tri-O-methyl- α -D-glucopyranosid (7a) und Methyl-6-C-[(S)- α -hydroxybenzyl]-2,3,4-tri-O-methyl- α -D-glucopyranosid (7b): 3.26 g (10 mmol) **6** und 20 mmol n-Butyllithium werden nach der allgemeinen Vorschrift²⁾ bei -30°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 OCH₃, 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⁺), 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 OCH₃, 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]