

Darstellung der Oligodesoxydisaccharide Phenyl-4-O- β -D-Tyvelosyl- α -D-rhamnosid und Methyl-4-O- β -D-Tyvelosyl- α -D-olivolid durch Modifizierung von Mannbiose

Joachim Thiem* und Axel Sievers

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

Eingegangen am 19. Februar 1980

Zur Darstellung bestimmter im Stoffwechsel von Mikroorganismen vorkommender Tri- und Tetra-desoxy-disaccharidbausteine werden ausgehend von Mannbiose-Derivaten Modifizierungsreaktionen unternommen. Durch Reaktion der 6,6'-Didesoxyverbindung **2** mit 2-Acetoxyisobuttersäurebromid wird das 3'-Bromid **5** erhalten, dessen Reduktion die Titelverbindung **10** ergibt. Entsprechend kann aus dem 2,6,6'-Tridesoxy-Derivat **8** das Bromid **11** gewonnen und reduktiv zum Tetra-desoxydisaccharid **13** umgesetzt werden. Die Strukturklärung wird NMR-spektroskopisch mit den Peracetaten der β ,1 \rightarrow 4-verknüpften Oligodesoxydisaccharide vorgenommen.

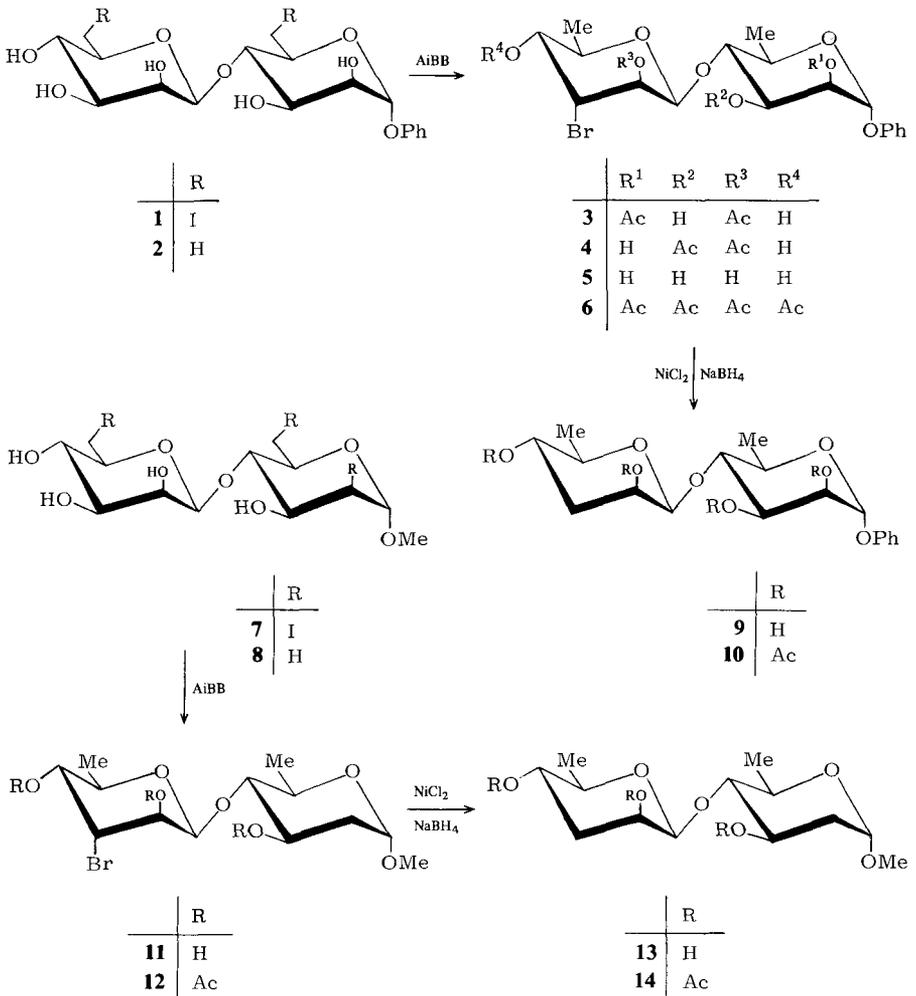
Preparation of the Oligodeoxy Disaccharides Phenyl 4-O- β -D-Tyvelosyl- α -D-rhamnoside and Methyl 4-O- β -D-Tyvelosyl- α -D-olivoside by Modification of Mannbiose

Modification reactions with mannbiose derivatives lead to the synthesis of certain tri- and tetra-deoxy disaccharide units which occur in the metabolism of microorganisms. The reaction of the 6,6'-dideoxy compound **2** with 2-acetoxyisobutryl bromide yields the 3'-bromide **5**, by reduction of which the title compound **10** is obtained. Starting with the 2,6,6'-trideoxy derivative **8** by a corresponding approach the bromide **11** is achieved, which is reductively transformed into the tetra-deoxy disaccharide **13**. The structures of the peracetylated β ,1 \rightarrow 4-linked oligodeoxy disaccharide derivatives are confirmed by NMR spectroscopy.

Tridesoxydisaccharideinheiten finden sich in den Lipopolysacchariden von Bakterien¹⁾, und Tetra-desoxydisaccharidbausteine kommen in verschiedenen Antibiotica vor^{2, 3)}. Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist die Ausarbeitung von Darstellungen derartiger Bausteine aus gut zugänglichen, natürlichen Disacchariden durch Halogenierungs- und Reduktionsverfahren.

Neuerdings ist über Synthesen verschiedener β ,1 \rightarrow 4-verknüpfter Disaccharide aus Mannoseeinheiten berichtet worden^{4, 5)}. Daneben steht, ausgehend von dem durch selektive Acetolyse aus Mannan präparativ gut zugänglichem Mannbiose-octaacetat⁶⁾ ein Verfahren zur Verfügung, dem wir zur Darstellung bestimmter β ,1 \rightarrow 4-verknüpfter Oligodesoxydisaccharide den Vorzug geben. In Fortsetzung unserer Untersuchungen zur Modifizierung der Mannbiose⁷⁾ stellten wir uns die Frage, ob mit dem Einsatz von α -Acetoxyisobuttersäurebromid (AiBB)⁸⁾ eine gezielte Halogenierung⁹⁾ der *cis*-ständigen Hydroxylgruppen in Mannbiosiden erreicht werden kann.

Zur Vermeidung unklarer Substitutionen an primären Hydroxylfunktionen wurde als Ausgangsmaterial Phenyl-4-O- β -D-rhamnosyl- α -D-rhamnosid (**2**) gewählt, das reaktiv glatt aus dem 6,6'-Diiodid **1**⁷⁾ herzustellen ist. Bei der Umsetzung mit α -Acetoxyisobuttersäurebromid in Dioxan/Acetonitril (2:1) bei -10°C nebst nachfolgender Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat gibt die anschließende chromatographische Trennung zwei Hauptprodukte **3** und **4**, die NMR-spektroskopisch zugeordnet werden können. Beide Verbindungen weisen jeweils zwei Acetoxygruppen auf, und während chemische Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten in den nicht-reduzierenden Ringen nahezu übereinstimmen und eine 2'-Acetoxy-3'-brom-*altro*-Konfiguration beweisen, findet sich die zweite Acetoxygruppe in **3** an C-2 (2-H: $\delta = 5.34$) und in **4** an C-3 (3-H: $\delta = 5.44$). Die Kopplungskonstanten belegen in beiden Derivaten einheitlich die *manno*-Konfiguration für die reduzierenden Ringe.



Spaltet man im neutralisierten Produktgemisch sogleich die Acylgruppen mit verd. methanolischer Chlorwasserstofflösung ab, so gewinnt man das kristallisierte Produkt **5**, das durch Peracetylierung zum Tetraacetat **6** umgesetzt werden kann. Das NMR-Spektrum belegt die Struktur (s. Exp. Teil).

Das vorliegende Ergebnis läßt sich mit den Befunden über die Umsetzung von Diolen mit 2-Acetoxyisobuttersäurehalogeniden in Einklang bringen, wonach bei *trans*-Diolen sowie singulären Hydroxylgruppen nur unterschiedliche, komplexe Veresterungsprodukte, bei *cis*-Diolen dagegen mit hoher Stereo- und Regioselektivität die acetylierten *trans*-Halohydrine anfallen^{8, 10}. Nach Untersuchungen der Reaktion an Furanose-Derivaten wird der Mechanismus über die vorgelagerte Ausbildung eines gemischten Orthoesters, dessen Spaltung in α -Acetoxyisobuttersäure sowie ein Acetoxonium-Intermediat und seine nachfolgende nucleophile *trans*-Substitution mit Halogenid zum Produkt verstanden.

Folgt man diesen Vorstellungen, so wird bei der hier erstmals an Mannose-Derivaten untersuchten Reaktion sowohl im reduzierenden als auch im nicht-reduzierenden Ring von **2** die Ausbildung von Orthoestern und Acetoxonium-Intermediaten erwartet. Deren nucleophile *trans*-Öffnung¹¹⁻¹³ mit Bromid sollte, wie in anderen Fällen wiederholt gezeigt werden konnte^{14, 15}, einheitlich zur Bildung des *trans*-diaxialen 2,2'-Diacetoxy-3,3'-dibrom-Derivats Anlaß geben. Überraschend wird jedoch der Eintritt von Brom nur im nicht-reduzierenden Ring beobachtet. Der Nachweis der Isomeren **3** und **4** weist darauf hin, daß auch im reduzierenden Ring ein Acetoxonium-Intermediat vorgelegen haben dürfte. Aus Gründen, die nur mit der sterischen Abschirmung des Eintritts von Bromid erklärt werden können, erfolgt hier bei der wäßrigen Aufarbeitung ein für Wasser als bevorzugt nachgewiesener *cis*-Angriff (am Acetoxonium-Kohlenstoffatom)¹¹⁻¹³ zum 2,3-Essigsäureorthoester-Derivat. Dieses spaltet mit gleicher Wahrscheinlichkeit zum 2- bzw. 3-Acetat, so daß **3** bzw. **4** anfallen. Versuche zur erneuten Umsetzung von **5** mit dem Reagenz stützen diese Vorstellungen, da ebenfalls nicht die Ausbildung eines 3,3'-Dibromids eintritt, sondern sich dünnschichtchromatographisch wiederum die Bildung der isomeren Acetate **3** und **4** nachweisen läßt.

Abschließend wird die Halogenfunktion in **5** reduktiv mit Nickelchlorid/Natriumboranat¹⁶ entfernt und das anfallende Tridesoxyderivat **9** als Tetraacetat **10** charakterisiert. Neben der *D-rhamno*-Konfiguration im reduzierenden Ring, die im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen⁷ gedeutet werden kann, ergibt sich die β -*D-arabino*-Konfiguration des nicht-reduzierenden Didesoxyringes eindeutig aus der Lage und dem Aufspaltungsmuster der Protonen 2'-, 3a'-, 3e'- und 4'-H. Mit **9** ist die Synthese eines interglycosidischen Desoxydisaccharid-Isomeren aus der iterierenden Saccharideinheit O-spezifischer Ketten in Lipopolysacchariden der Salmonella-Gruppen D₁ und D₂¹ erreicht.

Von Interesse war die Überprüfung der Reaktion an dem aus dem Triiodid **7** reduktiv erhältlichen 2,6,6'-Tridesoxyderivat **8**⁷. In diesem Fall liegen nur im nicht-reduzierenden Ring die gleichen stereochemischen Bedingungen wie beim Edukt **2** vor, so daß mit α -Acetoxyisobuttersäurebromid eine Bromsubstitution an C-3' erwartet und mit der Bildung von **11** auch gefunden wird. Das ¹H-NMR-Spektrum der Triacetylverbindung **12** weist im reduzierenden Ring vergleichbare chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf, wie sie vom Pentaacetat von **8** bekannt sind⁷. Im nicht-reduzierenden Ring spiegeln die NMR-Daten die bereits bei **6** diskutierte 2'-Acetoxy-3'-

brom-*altro*-Konfiguration wider. Durch Reduktion mit Nickelchlorid/Natriumborantat konnte das 2,6,3',6'-Tetradesoxydisaccharid **13** glatt dargestellt werden, dessen Triacetat **14** NMR-spektroskopisch eindeutig zu charakterisieren war. Mit **13** ist die Synthese des Methylglycosids der $\beta,1 \rightarrow 4$ -Tyvelosyl-olivose abgeschlossen, die ein Isomeres der Tetradesoxydisaccharideinheiten aus Chlorothricin ($\beta,1 \rightarrow 4$ -Olivosyl-olivose)²⁾ sowie aus Flambamycin ($\beta,1 \rightarrow 4$ -Olivosyl-digitoxose)³⁾ darstellt.

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

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgelfolie GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Detektion: UV-Fluoreszenz und/oder Ansprühen mit konz. Schwefelsäure nebst nachfolgender Wärmebehandlung (150 °C). Säulenchromatographie: Kieselgel G 60 (Merck) und Sephadex LH-2 (Pharmacia). ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 270 (270 MHz) mit TMS als innerem Standard. Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (korrigiert). Optische Drehungen: Perkin-Elmer 241 MC bei Na-D-Linie in 1-dm-Küvetten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Reduktion von Halogenzuckern: Eine Lösung aus 1 mmol Halogenzucker und 20 mg Nickelchlorid-hexahydrat in 10 ml Ethanol wird bei -20 °C tropfenweise mit einer Lösung von 500 mg (13 mmol) Natriumborantat in 4 ml Wasser versetzt. Durch Zugabe von Eisessig/Ethanol (1 : 1) wird der pH-Wert bei 7–8 gehalten. Nach 1 h wird verd. Essigsäure bis zur Auflösung des schwarzen Niederschlags zugegeben. Der Ansatz wird i. Vak. zur Trockne eingengt, in 10 ml Methanol aufgenommen, bis zur vollständigen Lösung mit Methanol/Eisessig (1 : 1) versetzt und an Sephadex LH-20 mit Methanol chromatographiert.

Phenyl-6-desoxy-4-O-(6-desoxy- β -D-mannopyranosyl)- α -D-mannopyranosid (2): 1.28 g (2.0 mmol) **1**⁷⁾ werden nach der AAV reduziert und das Produkt als farbloser Schaum isoliert. Ausb. 580 mg (75 %), $[\alpha]_D^{20} = 28.1^\circ$ ($c = 1.0$ in Methanol).

$C_{18}H_{26}O_9$ (386.4) Ber. C 55.95 H 6.78 Gef. C 56.21 H 7.01

Phenyl-2-O-acetyl-4-O-(2-O-acetyl-3-brom-3,6-dideoxy- β -D-altropyranosyl)-6-desoxy- α -D-mannopyranosid (3) und Phenyl-3-O-acetyl-4-O-(2-O-acetyl-3-brom-3,6-dideoxy- β -D-altropyranosyl)-6-desoxy- α -D-mannopyranosid (4): 100 mg (0.26 mmol) **2** werden wie bei dem Ansatz zur Darstellung von **5** umgesetzt und vor der Zugabe methanolischer Chlorwasserstofflösung an Kieselgel (Laufm. Aceton/n-Hexan 1 : 1) chromatographiert.

Ausb. an **3**: 47 mg (32 %). – ¹H-NMR (CDCl₃): 1-H $\delta = 5.42$ d, 2-H 5.34 dd, 3-H 4.10–4.19 m, 4-H 3.49 dd, 5-H 3.94 dq, CH₃-6 1.25 d, 1'-H 5.20 d, 2'-H 5.38 dd, 3'-H 4.47 dd, 4'-H 4.10–4.19 m, 5'-H 3.76 dq, CH₃-6' 1.41 d, OAc 2.13 s, 2.17 s, Aryl-H 7.13 mc. $J(1,2) = 1.8$, $J(2,3) = 3.4$, $J(3,4) = 9.6$, $J(4,5) = 9.2$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2') = 1.4$, $J(2',3') = 3.2$, $J(3',4') = 4.0$, $J(4',5') = 9.6$, $J(5',6') = 6.2$ Hz.

Ausb. an **4**: 47 mg (32 %). – ¹H-NMR (CDCl₃): 1-H $\delta = 5.48$ d, 2-H 4.20 mc, 3-H 5.44 dd, 4-H 3.75 dd, 5-H 3.71–3.91 m, CH₃-6 1.29 d, 1'-H 5.18 d, 2'-H 5.29 dd, 3'-H 4.49 dd, 4'-H 3.51 mc, 5'-H 3.71–3.91 m, CH₃-6' 1.38 d, OAc 2.15 s, 2.18 s, Aryl-H 7.19 mc. $J(1,2) = 1.8$, $J(2,3) = 3.2$, $J(3,4) = 9.4$, $J(4,5) = 10.0$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2') = 1.0$, $J(2',3') = 4.0$, $J(3',4') = 4.0$, $J(5',6') = 6.2$ Hz.

3 und **4** werden anschließend weiter zu **5** umgesetzt wie dort beschrieben.

Phenyl-4-O-(3-brom-3,6-dideoxy- β -D-altropyranosyl)-6-desoxy- α -D-mannopyranosid (5): Eine Lösung aus 190 mg (0.49 mmol) **2** in einem Gemisch aus 2 ml absol. Dioxan und 1 ml absol. Acetonitril wird bei -10 °C mit 0.4 ml (2.7 mmol) α -Acetoxyisobuttersäurebromid in mehreren Chargen über 15 min versetzt. Nach weiteren 5 min bei -10 °C wird mit Natriumhydrogencarbo-

natl6sung neutralisiert, i. Vak. eingengt und mit Dichlormethan extrahiert. Die 6ber Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird eingedampft und anschlie6end mit 10 ml 0.3N methanol. HCl 24h bei Raumtemp. belassen. Anschlie6end wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit Dichlormethan aufgenommen, getrocknet, i. Vak. eingengt und an Kieselgel (Laufm. Aceton/n-Hexan 4:3) chromatographiert. Ausb. 120 mg (63%), Schmp. 150°C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = 57.3^\circ$ ($c = 0.5$ in Methanol).

$C_{18}H_{25}BrO_8$ (449.3) Ber. C 48.12 H 5.61 Gef. C 48.33 H 5.91

Phenyl-2,3-di-O-acetyl-4-O-(2,4-di-O-acetyl-3-brom-3,6-didesoxy-β-D-altropyranosyl)-6-desoxy-α-D-mannopyranosid (6): 45 mg (0.1 mmol) 5 werden wie 6blich acetyliert und aufgearbeitet. 6 wird als trockener Schaum erhalten. Ausb. 60 mg (97%), $[\alpha]_D^{20} = 38.2^\circ$ ($c = 0.5$ in Dichlormethan).

¹H-NMR (CDCl₃): 1-H δ = 5.41 d, 2-H 5.38 dd, 3-H 5.53 dd, 4-H 3.68 dd, 5-H 3.91 dq, CH₃-6 1.30 d, 1'-H 5.23 d, 2'-H 5.27 dd, 3'-H 4.55 dd, 4'-H 4.74 dd, 5'-H 4.02 dq, CH₃-6' 1.31 d, OAc 2.07 s, 2.13 s, 2.16 s, 2.19 s, Aryl-H 7.19 mc. $J(1,2) = 1.8$, $J(2,3) = 3.6$, $J(3,4) = 9.6$, $J(4,5) = 9.5$, $J(5,6) = 6.0$, $J(1',2') = 1.5$, $J(2',3') = 4.9$, $J(3',4') = 3.8$, $J(4',5') = 7.8$, $J(5',6') = 6.4$ Hz.

$C_{26}H_{33}BrO_{12}$ (617.5) Ber. C 50.58 H 5.39 Gef. C 50.91 H 5.70

Phenyl-6-desoxy-4-O-(3,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-α-D-mannopyranosid (9): 90 mg (0.2 mmol) 5 werden nach der AAV reduziert, das Produkt wird als trockener Schaum erhalten. Ausb. 42 mg (57%), $[\alpha]_D^{20} = 72.6^\circ$ ($c = 0.5$ in Methanol).

$C_{18}H_{26}O_8$ (370.4) Ber. C 58.37 H 7.08 Gef. C 57.98 H 7.21

Phenyl-2,3-di-O-acetyl-4-O-(2,4-di-O-acetyl-3,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-6-desoxy-α-D-mannopyranosid (10): 37 mg (0.1 mmol) 9 werden wie 6blich acetyliert und aufgearbeitet, das Produkt wird als trockener Schaum erhalten. Ausb. 52 mg (97%), $[\alpha]_D^{20} = 65.5^\circ$ ($c = 0.25$ in Dichlormethan).

¹H-NMR (CDCl₃): 1-H δ = 5.40 d, 2-H 5.38 dd, 3-H 5.54 dd, 4-H 3.68 dd, 5-H 3.94 dq, CH₃-6 1.29 d, 1'-H 4.71 d, 2'-H 5.13 mc, 3a'-H 2.14 ddd, 3e'-H 2.28 ddd, 4'-H 4.76 ddd, 5'-H 3.60 dq, CH₃-6' 1.30 d, OAc 2.07 s, 2.08 s, 2.13 s, 2.18 s, Aryl-H 7.17 mc. $J(1,2) = 1.8$, $J(2,3) = 3.3$, $J(3,4) = 9.5$, $J(4,5) = 9.5$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2') = 1.6$, $J(2',3a') = 3.2$, $J(2',3e') = 5.1$, $J(3a',3e') = -13.8$, $J(3a',4') = 9.8$, $J(3e',4') = 4.5$, $J(4',5') = 8.0$, $J(5',6') = 6.5$ Hz.

$C_{26}H_{34}O_{12}$ (538.6) Ber. C 57.98 H 6.37 Gef. C 57.66 H 6.59

Methyl-2,6-didesoxy-4-O-(6-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-α-D-arabino-hexopyranosid (8): 690 mg (1.0 mmol) 7⁷⁾ werden nach der AAV reduziert und aufgearbeitet. Das Produkt wird aus Chloroform kristallisiert. Ausb. 210 mg (68%), Schmp. 188.5°C, $[\alpha]_D^{20} = 29.2^\circ$ ($c = 2.23$ in Methanol).

¹H-NMR (CD₃CN): 1-H δ = 4.69 dd, 2a-H 1.52 ddd, 2e-H 1.96 ddd, 3-H 3.51 ddd, 4-,5-H 3.21–3.65 m, CH₃-6 1.25 d, 1'-H 4.52 d, 2'-H 3.90 dd, 3'-H 3.30 mc, 4'-H 3.03 dd, 5'-H 3.82 dq, CH₃-6' 1.22 d, OCH₃ 3.26 s. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 1.2$, $J(2a,2e) = -13.0$, $J(2a,3) = 11.6$, $J(2e,3) = 5.6$, $J(3,4) = 8.7$, $J(5,6) = 5.8$, $J(1',2') = 0.8$, $J(2',3') = 2.6$, $J(3',4') = 9.0$, $J(4',5') = 9.2$, $J(5',6') = 6.4$ Hz.

$C_{13}H_{24}O_8$ (308.3) Ber. C 50.64 H 7.85 Gef. C 50.36 H 7.60

Methyl-4-O-(3-brom-3,6-didesoxy-β-D-altropyranosyl)-2,6-didesoxy-α-D-arabino-hexopyranosid (11): Eine L6sung von 90 mg (0.29 mmol) 8 in einem Gemisch aus 1 ml absol. Dioxan und 1 ml absol. Acetonitril wird bei -7°C mit 0.25 ml (1.6 mmol) α-Acetoxyisobuttersäurebromid in mehreren Chargen w6hrend 15 min versetzt. Nach weiteren 5 min bei -10°C wird mit Natriumhydrogencarbonatl6sung neutralisiert, i. Vak. abgezogen, mit Dichlormethan extrahiert, 6ber Na-

triumsulfat getrocknet und eingeengt. Man beläßt mit 10 ml 0.3N methanol. HCl 48h bei Raumtemp., neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonatlösung, nimmt in Dichlormethan auf, engt ein und chromatographiert an Kieselgel (Laufm. Aceton/n-Hexan 1:1). Ausb. 45 mg (46%), farbloser Schaum, $[\alpha]_D^{20} = 32.8^\circ\text{C}$ ($c = 0.85$ in Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BrO}_7$ (371.3) Ber. C 42.06 H 6.24 Gef. C 42.64 H 6.02

Methyl-3-O-acetyl-4-O-(2,4-di-O-acetyl-3-brom-3,6-didesoxy-β-D-altropyranosyl)-2,6-didesoxy-α-D-arabino-hexopyranosid (12): 37 mg (0.1 mmol) **11** werden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet, das Produkt wird als trockener, farbloser Schaum erhalten. Ausb. 49 mg (98%), $[\alpha]_D^{20} = 23.2^\circ$ ($c = 1.2$ in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.71$ dd, 2a-H 1.69 ddd, 2e-H 2.22 mc, 3-H 5.19–5.34 m, 4-H 3.29 dd, 5-H 3.73 dq, CH_3 -6 1.31 d, 1'-H 5.22 d, 2'-H 5.28 dd, 3'-H 4.56 dd, 4'-H 4.74 dd, 5'-H 3.99 dq, CH_3 -6' 1.32 d, OAc 2.15 s, 2.19 s, 2.21 s, OCH_3 3.33 s. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 1.2$, $J(2a,2e) = -13.0$, $J(2a,3) = 11.4$, $J(3,4) = 9.0$, $J(4,5) = 9.0$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2') = 1.6$, $J(2',3') = 4.6$, $J(3',4') = 3.7$, $J(4',5') = 8.0$, $J(5',6') = 6.4$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrO}_{10}$ (497.4) Ber. C 45.88 H 5.88 Gef. C 45.35 H 6.30

Methyl-2,6-didesoxy-4-O-(3,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-α-D-arabino-hexopyranosid (13): 37 mg (0.1 mmol) **11** werden nach der AAV reduziert, das Produkt wird als trockene, glasige Masse gewonnen. Ausb. 17 mg (58%), $[\alpha]_D^{20} = 17.2^\circ$ ($c = 0.25$ in Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (292.4) Ber. C 53.41 H 8.28 Gef. C 53.43 H 7.92

Methyl-3-O-acetyl-2,6-didesoxy-4-O-(2,4-di-O-acetyl-3,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-α-D-arabino-hexopyranosid (14): 29 mg (0.1 mmol) **13** werden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet, das Produkt wird als trockener Schaum erhalten. Ausb. 41 mg (98%), $[\alpha]_D^{20} = 19.7^\circ$ ($c = 0.35$ in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1-H $\delta = 4.40$ mc, 2a-H 1.57 ddd, 2e-H 2.14 ddd, 3-H 5.69 ddd, 4-H 3.27 dd, 5-H 3.83 dq, CH_3 -6 1.19 d, 1'-H 4.54 d, 2'-H 5.28 ddd, 3a'-H 1.39 ddd, 3e'-H 2.21 ddd, 4'-H 4.94 ddd, 5'-H 3.36 dq, CH_3 -6' 1.31 d, OAc 1.60 s, 1.81 s, 1.88 s, OCH_3 2.98 s. $J(1,2a) = 3.6$, $J(1,2e) = 1.2$, $J(2a,2e) = -12.7$, $J(2a,3) = 11.6$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.2$, $J(4,5) = 9.4$, $J(5,6) = 6.1$, $J(1',2') = 1.6$, $J(2',3a') = 3.6$, $J(2',3e') = 5.4$, $J(3a',3e') = -13.6$, $J(3a',4') = 9.6$, $J(3e',4') = 4.4$, $J(4',5') = 8.0$, $J(5',6') = 6.2$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (418.5) Ber. C 54.54 H 7.23 Gef. C 54.23 H 7.12

Literatur

- ¹ O. Lüderitz, *Angew. Chem.* **82**, 708 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 649 (1970).
- ² R. Muntwyler und W. Keller-Schierlein, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2071 (1972).
- ³ W. D. Ollis, C. Smith und I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 350.
- ⁴ P. J. Garegg und T. Iversen, *Carbohydr. Res.* **70**, C 13 (1979).
- ⁵ H. Paulsen und O. Lockhoff, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4027.
- ⁶ J. Thiem, A. Sievers und H. Karl, *J. Chromatogr.* **130**, 305 (1977).
- ⁷ J. Thiem und A. Sievers, *Chem. Ber.* **112**, 1035 (1979).
- ⁸ A. F. Russel, S. Greenberg und J. G. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4025 (1973).
- ⁹ A. R. Mattocks, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1918.
- ¹⁰ S. Greenberg und J. G. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4016 (1973); T. C. Jain, A. F. Russell und J. G. Moffat, *J. Org. Chem.* **38**, 3179 (1973).
- ¹¹ C. B. Andersen, E. C. Friedrich und S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 2037.
- ¹² S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 548 (1964).
- ¹³ H. Paulsen, *Adv. Carbohydr. Chem.* **26**, 127 (1971).
- ¹⁴ S. Jacobsen und C. Pedersen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **28**, 866, 1024 (1974).
- ¹⁵ J. Thiem und J. Elvers, *Carbohydr. Res.* **60**, 63 (1978).
- ¹⁶ R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie und D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 654.