

Synthesen und Reaktionen 3-C-methylverzweigter Glycale der D-Reihe. Darstellungen von Isomeren der endständigen Disaccharide aus Olivomycin A und Mithramycin

Joachim Thiem* und Jürgen Elvers

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

Eingegangen am 2. September 1980

Ausgehend von D-Rhamninal (4) bzw. D-Digitoxal (5) werden D-Olivomycal (6) und D-Mycaral (9) dargestellt. Mit der Umsetzung von 9 zu Methyl- α -D-mycarosid (12) gelingt die Konfigurationszuordnung am Verzweigungspunkt. Aus der 1-En-3-ulose 13 lassen sich mit Methylolithium die isomeren 3-C-methylverzweigten Glycale 14 und 15 herstellen. In mehreren Stufen wird aus 14 Methyl-3,4-O-carbonyl- α -D-mycarosid (22) erhalten. Mit den D-arabino-Glycalen 7 und 15 werden auf unterschiedlichen Synthesewegen nach dem N-Iodosuccinimid-Verfahren Disaccharid-Derivate dargestellt und diese in die 3'-C-methylverzweigten Tetradesoxydisaccharide 28 bzw. 29 übergeführt. Ferner wird entsprechend mit dem D-ribo-Glycal 10 das Tetradesoxydisaccharid-Derivat 32 synthetisiert. Die Verbindungen 28 bzw. 29 und 32 sind Isomere der terminalen E-D-Disaccharideinheiten der Saccharid-Cytostatica Olivomycin A bzw. Mithramycin.

Syntheses and Reactions of 3-C-Methyl-branched Glycals of the D-Series.

Preparations of the Isomers of Terminal Disaccharides in Olivomycin A and Mithramycin

Syntheses of D-olivomycal (6) and D-mycaral (9) are achieved starting with D-rhamninal (4) or D-digitoxal (5), respectively. The transformation of 9 to methyl α -D-mycaroside (12) represents a configurational assignment at the branching point. With methylolithium the 1-en-3-ulose 13 yields the isomeric 3-C-methyl-branched glycals 14 and 15. In a reaction sequence 14 is transformed to methyl 3,4-O-carbonyl- α -D-mycaroside (22). By application of the N-iodosuccinimide procedure and use of the D-arabino glycals 7 and 15 different synthetic steps lead to disaccharide derivatives by reaction of which the 3'-methyl-branched tetradeoxy disaccharides 28 or 29 are obtained. Similarly, the corresponding D-ribo glycal 10 is used for the preparation of the tetradeoxy disaccharide derivative 32. The compounds 28 or 29, and 32 represent isomers of the terminal E-D-disaccharide units of the saccharide cytostatics olivomycin A and mithramycin, respectively.

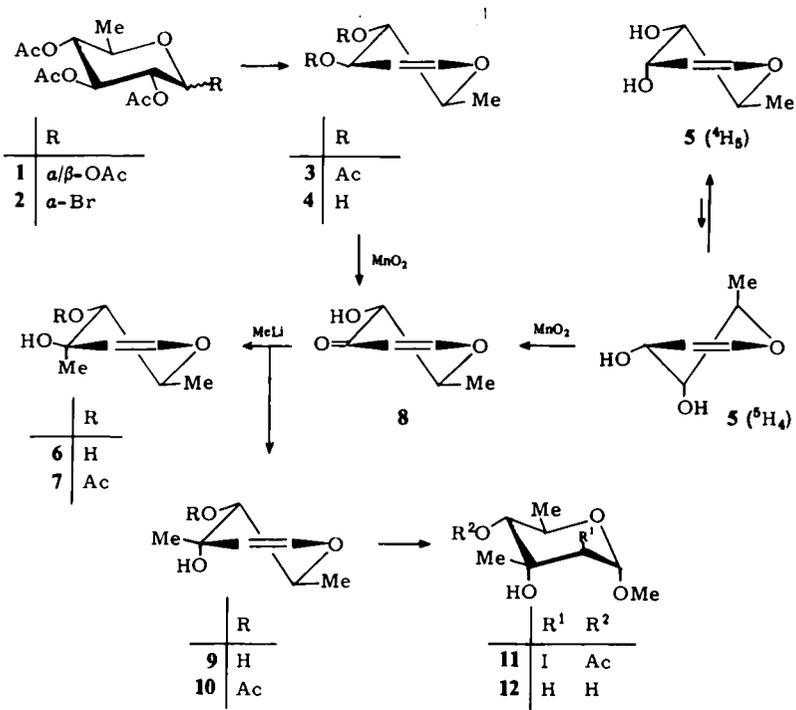
Im Zuge unserer Arbeiten¹⁾ zum Aufbau der Saccharideinheiten in den als Cytostatica eingesetzten Oligodesoxyoligosaccharid-Antibiotica Chromomycin A₃^{2,3)}, Olivomycin A^{4,5)} und Mithramycin^{5,6)} (Konstitutionsformeln siehe Lit.⁷⁾ haben wir kürzlich über die Darstellung von α -L-Olivomycosyl-D-olivose, dem E-D-Disaccharid aus Chromomycin A₃ berichtet⁸⁾. Wir stellten uns jetzt die Frage, ob mit einem vergleichbaren synthetischen Ansatz die Herstellung von E-D-Isomeren des Olivomycins A und des Mithramycins zu erreichen wäre.

Chem. Ber. 114(1981)

Darstellungen von D-Olivomycal (D-Evermicidal) und D-Mycaral sowie von Methyl- α -D-mycarosid

Im Hinblick auf den bisher mit Erfolg eingesetzten Disaccharid-Verknüpfungsschritt nach dem *N*-Iodsuccinimid-Verfahren⁹⁾ wurden jeweils als Vorstufen für die nicht-reduzierenden Saccharideinheiten der E-D-Isomeren des Olivomycins A bzw. des Mithramycins Glycale benötigt. Erforderlich wurden somit die Bereitstellung der 3-C-methylverzweigten Glycale mit *D-arabino*- (D-Olivomycal, D-Evermicidal) bzw. mit *D-ribo*-Konfiguration (D-Mycaral).

Nach den kürzlich vorgestellten Synthesen von D-Evermicose^{10,11)}, dem in Everninomycin B und D vorkommenden Zucker^{12,13)}, ist eine klassische Darstellung von D-Evermicidal zu erwägen. Gleichermäßen könnte D-Mycaral aus D-Mycarose¹⁴⁾ hergestellt werden. Wir haben jedoch mit der 1,2-Addition von Methylolithium an 1-En-3-uloen bereits in der L-Reihe auf einem wesentlich kürzeren und ergiebigeren Syntheseweg die entsprechenden verzweigten Glycale gewinnen können¹⁵⁾, so daß dieses Verfahren attraktiver erschien.



Zur Darstellung der verzweigten Glycale gingen wir zunächst von dem einfach verfügbaren D-Digitoxal (5)¹⁶⁾ aus und unterwarfen es der Allyl-Oxidation mit aktivem Mangandioxid¹⁷⁾. In sehr langsamer Reaktion gelingt so in der Tat die Synthese der 1-En-3-uloen mit *D-erythro*-Konfiguration 8, jedoch ließ sich auch nach einer verbesserten reduktiven Abtrennung überschüssigen Mangandioxids die Ausbeute nicht über

40% steigern. D-Digitoxal liegt in Lösung praktisch ausschließlich in der ${}^4\text{H}_5(\text{D})$ -Konformation vor, bei der die allylische Hydroxylgruppe quasiauxial steht¹⁶. Bekanntermaßen ist aber die Allyl-Oxidation nur für quasiäquatorial-ständige Hydroxylfunktionen ausgelegt, so daß die Umsetzung von **5** mit Braunstein ausschließlich aus der jeweils nur in geringer aktueller Gleichgewichtskonzentration vorliegenden ${}^5\text{H}_4(\text{D})$ -Konformation erfolgen kann.

Wegen der langsamen Reaktion und der mäßigen Ausbeute an **8** haben wir einen weiteren Syntheseweg erprobt. Dazu wurde ausgehend von 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- α/β -chinovose (**1**)¹⁸ über die α -Acetobromchinovose (**2**) und D-Rhamninal-diacetat (**3**) die Herstellung von D-Rhamninal (**4**) vorgenommen. In diesem steht die allylische Hydroxylgruppe quasiäquatorial, so daß dessen Allyl-Oxidation mit Mangandioxid rasch und problemlos kristallisiertes **8** in guter Ausbeute (70%) lieferte.

Die Reaktion der 1-En-3-ulose **8** mit Methylithium in Tetrahydrofuran bei -70°C führte zur Darstellung des kristallisierten Gemisches aus **6** und **9** (90%), dessen chromatographische Trennung ohne Schwierigkeiten D-Olivomycal (**6**, 62%) und D-Mycaral (**9**, 28%) jeweils kristallisiert ergab. Die für die weiteren Umsetzungen benötigten Monoacetate **7** bzw. **10** fielen beide sirupös an. Zur Absicherung der konfigurativen Zuordnung wurde 4-O-Acetyl-D-mycaral (**10**) nach dem *N*-Iodsuccinimid-Verfahren zum Methyl-2-iodglycosid **11** umgesetzt, dessen Reduktion mit Nickelborid Methyl- α -D-mycarosid (**12**)¹⁴ ergab. Damit ist die konfigurative Zuordnung am Verzweigungspunkt bei beiden aus **8** gebildeten Glycalen bewiesen.

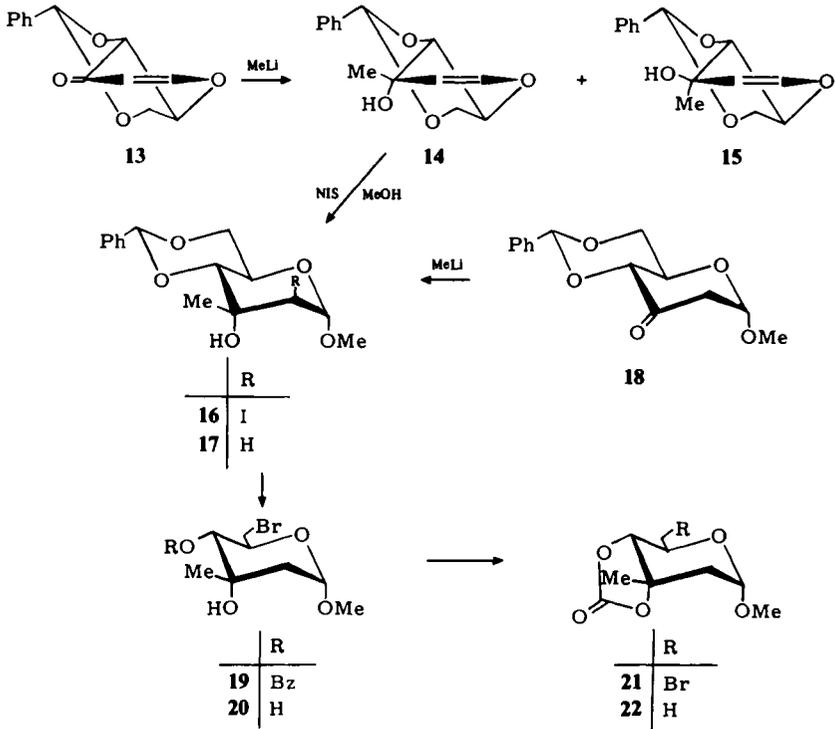
Synthesen und Reaktionen von 1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-1,2-didesoxy-3-C-methyl-D-arabino- und -D-ribo-hex-1-eniten

Ebenfalls für die geplante Verknüpfung kommen 3-C-methylverzweigte Glycale in Frage, die ausgestattet mit einer 4,6-O-Benzyliden-Schutzgruppe eine Kryptodesoxyfunktion in die spätere C-6'-Position im Disaccharid einbringen. Als geeignete Ausgangsverbindung zur Herstellung solcher Glycale kam daher die *D-erythro*-konfigurierte 1-En-3-ulose mit 4,6-O-Benzylidenschutz **13**¹⁹ in Betracht. Die Erzeugung der Methyl-Verzweigung an C-3 wurde wie üblich bei -70°C in Tetrahydrofuran mit Methylithium bewirkt und in 90proz. Ausbeute ein Gemisch der isomeren Glycale mit *D-ribo*- (**14**) und *D-arabino*-Konfiguration **15** im Verhältnis 2:1 erhalten. Nach einfacher Extraktion und Säulentrennung fielen **14** als farbloser Sirup und das Isomere **15** kristallisiert an. Während wesentliche Merkmale der Konstitution beider Isomere aus den analytischen Daten (siehe Exp. Teil) abgeleitet werden konnten, blieb zunächst die Konfiguration am Verzweigungspunkt unbekannt.

Zum chemischen Beweis der Konfiguration wurde das Isomere mit dem größeren R_F -Wert (**14**) mit *N*-Iodsuccinimid und Methanol in die 2-Iodverbindung **16** und diese nachfolgend durch reduktive Deiodierung mit Nickelborid in das kristallisierte Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl- α -D-*ribo*-hexopyranosid (**17**)¹⁴ übergeführt.

Alternativ konnte **17** durch Addition von Methylithium an die 3-Ulose **18**, deren elegante Darstellung auf *Klemer* et al.²⁰ zurückgeht, in sehr guter Ausbeute (94%) gewonnen werden. Hierbei fiel stereoselektiv nur die *D-ribo*-Verbindung **17** mit axialständiger Hydroxylgruppe an; ein axialer Angriff des Methylcarbanions wird offenbar

auf Grund der 1,3-diaxialen Wechselwirkung mit der anomeren *O*-Methylgruppe nicht beobachtet. Demgegenüber fand sich bei der Umsetzung des Enons **13** zwar eine Bevorzugung des äquatorialen Angriffs durch das Methylcarbanion mit überwiegender Bildung der *D-ribo*-Verbindung **14**, jedoch war dort wegen des Fehlens einer glycosidischen Gruppe die Stereoselektivität der 1,2-Addition weit weniger ausgeprägt.

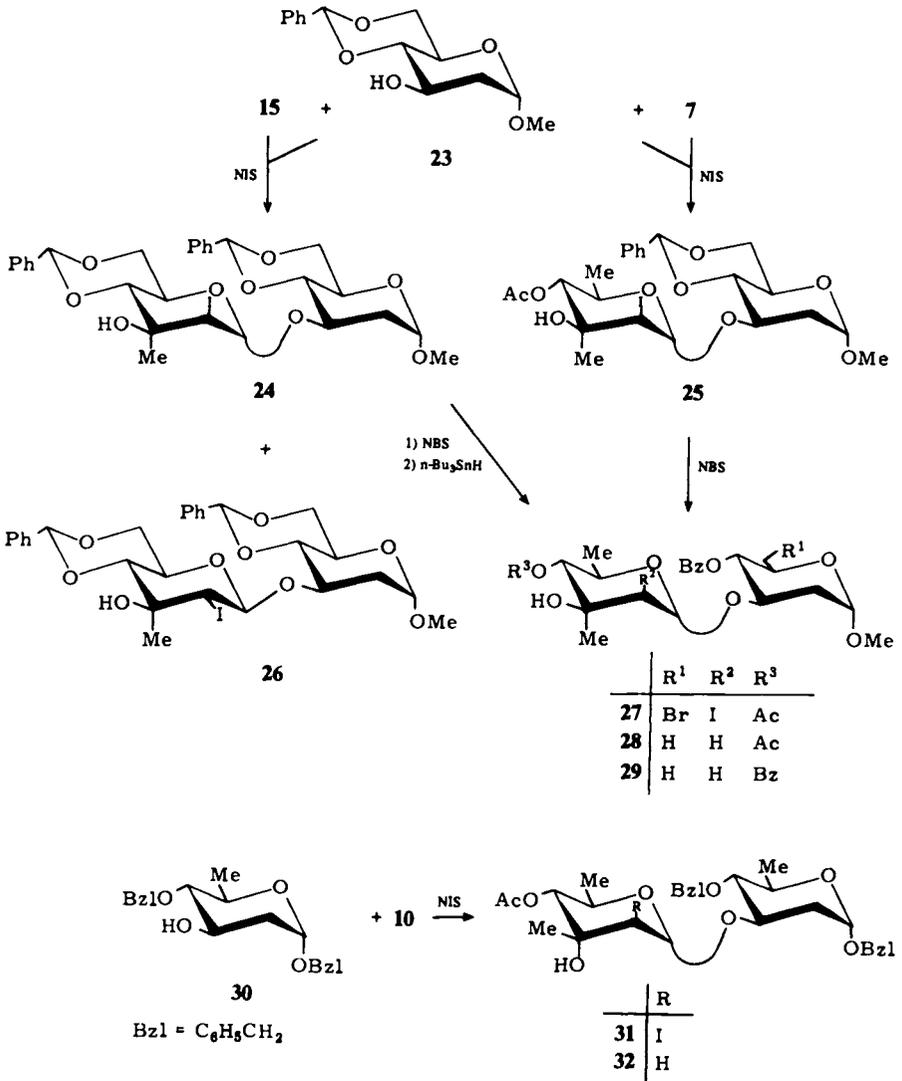


Die physikalischen Daten des auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Derivats **17** stimmen mit den beschriebenen Werten¹⁴⁾ überein. Zum weiteren chemischen Beweis der *D-ribo*-Konfiguration aller vom Glycal **14** abgeleiteten Verbindungen wurde die Überführung in ein Derivat der *D*-Mycarose angestrebt. Durch bromierende Benzylidenringöffnung mit *N*-Bromsuccinimid²¹⁾ gelangte man zum kristallisierten **19** und nachfolgend durch Verseifung zum 6-Brom-Derivat **20**. Dessen Umsetzung mit Phosgen lieferte ein kristallisiertes Carbonat **21**, womit die *cis*-Stellung der Hydroxylgruppen an C-3 und C-4 und weiterhin die *D-ribo*-Konfiguration eindeutig bewiesen ist. Abschließend wurde mit in situ erzeugtem Tri-*n*-butylstannan²²⁾ die Reduktion zum kristallisierten Methyl-3,4-*O*-carbonyl- α -*D*-mycarosid (**22**) vorgenommen.

Aufbau von Isomeren der 3'-C-methylverzweigten Tetradesoxydisaccharide aus Olivomycin A und Mithramycin nach dem *N*-Iodsuccinimid-Verfahren

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Versuche haben die Konfiguration des *D-arabino*-Glycals **15** indirekt gesichert. Sein Einsatz in der Disaccharidsynthese sollte somit

zur Bildung von nicht-reduzierenden D-Olivomycosyl-Einheiten Verwendung finden können. Die einfache Umsetzung mit dem 4,6-O-Benzyliden-2-desoxy-Derivat **23**²³⁾ in Gegenwart von *N*-Iodsuccinimid gab somit in mäßiger Ausbeute das erwartete $\alpha,1 \rightarrow 3$ -verknüpfte Disaccharid **24**. Überraschend fand sich daneben auch ein geringer Anteil des interglycosidischen Anomeren **26** mit $\beta,1 \rightarrow 3$ -Bindung (**24**:**26** = 3:1 nach NMR). Zur Zeit kann die bei dieser Umsetzung beobachtete erhebliche Bildung des β -Isomeren nicht befriedigend erklärt werden, jedoch haben wir bereits in einer Reihe anderer Versuche die überaus bedeutsame Bildung *trans*-diäquatorialer 2-Iodglycoside aus Glycalen beobachtet^{1,16)} und sind mit der Klärung dieses Problems befaßt.



Das chromatographisch reine $\alpha,1 \rightarrow 3$ -Disaccharid **24** wurde in beiden Ringen der bromierenden Benzylidenringöffnung²¹⁾ unterzogen und anschließend das nicht isolierte 6,6'-Dibrom-2'-iod-Derivat mit Tri-n-butylstannan zum Tetradesoxydisaccharid **29** reduziert.

In einem alternativen Syntheseweg konnten wir **23** direkt mit 4-O-Acetyl-D-olivomycal (**7**) und N-Iodsuccinimid erwartungsgemäß ohne Auftreten von Nebenprodukt ausschließlich zum $\alpha,1 \rightarrow 3$ -verknüpften Disaccharid-Derivat **25** kondensieren. Die bromierende Benzylidenringöffnung im reduzierenden Saccharidring führte glatt zur 6-Brom-2'-iod-Verbindung **27**, und durch reduktive Dehalogenierung mit Tri-n-butylstannan wurde das Tetradesoxydisaccharid **28** kristallisiert erhalten.

Die NMR-spektroskopischen Daten der beiden auf verschiedenen Synthesewegen gewonnenen Ester-Derivate fallen ähnlich aus (siehe Exp. Teil). Mit den Synthesen des 4'-Acetats **28** bzw. des 4'-Benzoats **29** von Methyl-3-O-(α -D-olivomycosyl)- α -D-olivosid ist die Darstellung des terminal D-konfigurierten Isomeren der E-D-Disaccharideinheit aus Olivomycin A⁴⁾ abgeschlossen.

Abweichend von Chromomycin A₃^{2,3)} sowie von Olivomycin A^{4,5)}, bei denen als terminales 3-C-methylverzweigtes Saccharid Olivomycose vorliegt, findet sich in Mithramycin^{5,6)} als endständiger 3-C-methylverzweigter Zucker die D-Mycarose gebunden an D-Olucose. Wir haben demnach noch versucht, das N-Iodsuccinimid-Verfahren mit dem Ziel der Darstellung von D-Mycarosyl-D-olivosid einzusetzen. Dies gelang in der Tat sehr einfach, indem das 4-O-Acetyl-D-mycaral (**10**) mit dem selektiv benzylierten 2,6-Didesoxysaccharid **30**²⁴⁾ und N-Iodsuccinimid zum 2'-Iod-substituierten Disaccharid **31** kondensiert wurde. Nach der abschließenden Dehalogenierung konnte das selektiv blockierte Tetradesoxydisaccharid **32** kristallisiert dargestellt werden. Dieses Derivat von Benzyl-3-O-(α -D-mycarosyl)- α -D-olivosid ist ein interglycosidisches Verknüpfungsisomeres der terminalen E-D-Disaccharideinheit in Mithramycin.

Wir danken Frau H. Nommsen und Herrn J. P. Lorentzen für die Mithilfe bei präparativen Arbeiten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Für allgemeine Bemerkungen siehe Lit.⁸⁾

1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-D-erythro-hex-1-enit-3-ulose (**8**)

a) Eine Lösung aus 1.0 g (7.69 mmol) **5** in 100 ml Chloroform wird mit 10.0 g Mangan(IV)-oxid 7 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit einer Mischung aus 10proz. Essigsäure und gesättigter Oxalsäure so lange gewaschen, bis der überschüssige Braunstein reaktiv gelöst ist. Anschließend wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt, wobei die reine Substanz kristallisiert anfällt. Ausb. 396 mg (40%).

b) Eine Lösung aus 1.0 g (7.69 mmol) **4** in 100 ml Dichlormethan wird mit 10.0 g Mangan(IV)-oxid 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Hauptmenge überschüssigen Braunsteins wird abfiltriert, und die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 700 mg (71%), Schmp. 87°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +231.0^\circ$ ($c = 1.02$ in Methanol).

Chem. Ber. 114 (1981)

¹H-NMR (CDCl₃): 1-H δ = 7.39 d, 2-H 5.47 d, 4-H 3.98 d, 5-H 4.21 dq, CH₃-6 1.59 d. *J*(1,2) = 6.0, *J*(4,5) = 13.0, *J*(5,6) = 6.2 Hz.

C₆H₈O₃ (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29 Gef. C 56.01 H 6.18

1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-3-C-methyl-D-arabino-hex-1-enit (D-Olivomycol, D-Evermicol) (6) und 1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-3-C-methyl-D-ribo-hex-1-enit (D-Mycaral) (9): Eine unter Stickstoffatmosphäre bereitete Lösung aus 690 mg (5.39 mmol) **8** in 100 ml frisch destilliertem Tetrahydrofuran wird auf -70°C gekühlt und mit 3.7 ml frischer 5proz. Methylithiumlösung (5.93 mmol) versetzt. Nach 10 min wird das Reaktionsgemisch auf 150 ml Eiswasser gegeben, Tetrahydrofuran abgezogen und die wäßrige Lösung 24 h kontinuierlich mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherphase wird zu 700 mg (90%) kristallinem Gemisch aus **6** und **9** eingengt. Die Trennung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel Ether), wobei zuerst **9** und dann **6** eluiert wird.

Ausb. an **9**: 218 mg (28%), Schmp. 71–73°C, [α]_D²⁰ = +73.8° (*c* = 0.6 in Tetrahydrofuran). – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 6.12 d, 2-H 4.49 d, 4-H 3.12 d, 5-H 3.50 dq, CH₃-6 1.37 d, 3-CH₃ 1.14 s. *J*(1,2) = 6.0, *J*(4,5) = 10.0, *J*(5,6) = 6.0 Hz.

Ausb. an **6**: 482 mg (62%), Schmp. 109–111°C, [α]_D²⁰ = +51.2° (*c* = 0.8 in Tetrahydrofuran). – ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 6.02 d, 2-H 4.48 d, 4-H 3.38 d, 5-H 3.67 dq, CH₃-6 1.29 d, 3-CH₃ 1.18 s. *J*(1,2) = 6.0, *J*(4,5) = 10.0, *J*(5,6) = 6.0 Hz.

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.32 H 8.39

9 Gef. C 58.06 H 8.32

6 Gef. C 58.03 H 8.27

4-O-Acetyl-1,5-anhydro-2,6-didesoxy-3-C-methyl-D-arabino-hex-1-enit (7): Eine Lösung von 277 mg (1.92 mmol) **6** in 10 ml absol. Pyridin wird mit 0.22 ml (2.3 mmol) Acetanhydrid 2 d im Kühlschrank (5°C) und 8 h bei Raumtemp. belassen. Nach azeotroper Destillation mit Toluol wird die etherische Lösung des verbleibenden Öls durch Filtrieren über alkalisiertes Kieselgel gereinigt. Ausb. 314 mg (88%), farbloser Sirup, [α]_D²⁰ = +68.5° (*c* = 0.13 in Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): 1-H δ = 6.25 d, 2-H 4.78 d, 4-H 4.92 d, 5-H 3.98 dq, CH₃-6 1.30 d, 3-CH₃ 1.31 s, OAc 2.20 s. *J*(1,2) = 6.0, *J*(4,5) = 9.9, *J*(5,6) = 6.3 Hz.

4-O-Acetyl-1,5-anhydro-2,6-didesoxy-3-C-methyl-D-ribo-hex-1-enit (10): Eine Lösung aus 154 mg (1.07 mmol) **9** in 6 ml absol. Pyridin wird mit 0.12 ml (1.3 mmol) Acetanhydrid 12 h bei 5°C belassen. Nach azeotroper Kodestillation mit Toluol verbleibt ein farbloser Sirup. Ausb. 150 mg (77%), [α]_D²⁰ = +56.5° (*c* = 1.0 in Ether). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1-H δ = 6.33 d, 2-H 4.79 d, 4-H 4.84 d, 5-H 4.17 dq, CH₃-6 1.24 d, 3-CH₃ 1.23 s, OAc 2.17 s. *J*(1,2) = 6.0, *J*(4,5) = 10.0, *J*(5,6) = 6.0 Hz.

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58

7 Gef. C 58.16 H 7.60

10 Gef. C 57.92 H 7.52

Methyl-4-O-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-3-C-methyl-α-D-altropyranosid (11): Eine Lösung aus 55 mg (0.30 mmol) **10**, 100 mg (0.44 mmol) *N*-Iodsuccinimid und 25 mg absol. Methanol in 2 ml absol. Acetonitril wird 12 h bei Raumtemp. belassen. Nach Aufnehmen in Dichlormethan wird mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Ausb. 79 mg (77%), farbloser Sirup, [α]_D²⁰ = +27.6° (*c* = 1.4 in Dichlormethan). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1-H δ = 5.08 d, 2-H 4.18 d, 4-H 5.22 d, 5-H 4.00 dq, CH₃-6 1.23 d, 3-CH₃ 1.38 s, OAc 2.14 s, OCH₃ 3.46 s, *J*(1,2) = 3.3, *J*(4,5) = 10.0, *J*(5,6) = 6.2 Hz.

C₁₀H₁₇IO₅ (344.1) Ber. C 34.90 H 4.98 Gef. C 35.02 H 4.93

Methyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl-α-D-ribo-hexopyranosid (Methyl-α-D-mycarosid) (12): Eine Lösung aus 60 mg (0.17 mmol) **11** und 112 mg (0.45 mmol) Nickelchlorid-hexahydrat in 5 ml

Ethanol wird tropfenweise mit einer Lösung aus 106 mg (2.74 mmol) Natriumborant in 3 ml Wasser versetzt. Mit dem schwarzen Niederschlag wird 15 min gerührt, dann abfiltriert, in Wasser aufgenommen, mit Dichlormethan extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen wird in 5 ml absol. Methanol aufgenommen und 2d mit 10 mg Natriumcarbonat gerührt. Die Lösung wird mehrfach mit Essigester extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, eingengt und schichtchromatographisch (Essigester/n-Hexan 2:1) gereinigt. Ausb. 20 mg (67%), Schmp. 56–58°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +138.8^\circ$ ($c = 0.45$ in Dichlormethan) (Lit. ¹⁴): Schmp. 56–57°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +136^\circ$ ($c = 1.0$ in Chloroform). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1-H $\delta = 4.31$ ddd, 2a-H 1.35 dd, 2e-H 1.68 dd, 4-H 4.77 d, 5-H 3.99 dq, CH_3 -6 1.21 d, 3- CH_3 1.16 s, OCH_3 2.83 s. $J(1,2a) = 3.9$, $J(1,2e) = 1.1$, $J(1,5) = 0.5$, $J(2a,2e) = -14.3$, $J(4,5) = 10.0$, $J(5,6) = 6.2$ Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ (176.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.32 H 9.01

1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl-D-ribo-hex-1-enit (**14**) und 1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl-D-arabino-hex-1-enit (**15**): Die unter Stickstoff bereitete Lösung aus 500 mg (2.02 mmol) **13** in 30 ml frisch destilliertem Tetrahydrofuran wird auf -70°C gekühlt und solange mit einer 5proz. Methylithiumlösung versetzt, bis das Edukt vollständig umgesetzt ist. Anschließend wird auf Eiswasser gegeben, mehrmals mit Ether extrahiert, getrocknet und eingengt. Rohausb. 480 mg (90%) Gemisch aus **14** und **15**. Die Trennung erfolgt säulenchromatographisch an alkalisierendem Kieselgel mit Ether/n-Hexan (1:2), wobei zuerst **14**, dann **15** eluiert wird.

Ausb. an **14**: 250 mg (47%), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +108.4^\circ$ ($c = 1.8$ in Ether). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 6.33$ d, 2-H 4.84, 4-H 3.64 d, 5-H 4.18 ddd, 6a-H 4.45 dd, 6b-H 3.81 dd, 3- CH_3 1.41 s, Ph-CH 5.66 s, Aryl-H 7.33–7.63 m. $J(1,2) = 6.0$, $J(4,5) = 10.0$, $J(5,6a) = 5.2$, $J(5,6b) = 10.6$, $J(6a,6b) = -10.6$ Hz.

Ausb. an **15**: 130 mg (24%), Schmp. 130–131°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +27.2^\circ$ ($c = 0.9$ in Ether). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 6.24$ d, 2-H 4.80 d, 4-H 4.00 d, 5-H 3.94 ddd, 6a-H 4.38 dd, 6b-H 3.82 dd, 3- CH_3 1.50 s, Ph-CH 5.64 s, Aryl-H 7.33–7.63 m. $J(1,2) = 6.0$, $J(4,5) = 10.0$, $J(5,6a) = 4.2$, $J(5,6b) = 10.4$, $J(6a,6b) = -10.4$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50
14 Gef. C 67.40 H 6.49
15 Gef. C 67.78 H 6.48

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-2-iod-3-C-methyl- α -D-altropyranosid (**16**): Eine Lösung von 160 mg (0.65 mmol) **14** und 32 mg (0.98 mmol) absol. Methanol in 3 ml absol. Acetonitril wird auf 0°C gekühlt und mit 174 mg (0.78 mmol) *N*-Iodsuccinimid 3h bei Raumtemp. belassen. Anschließend wird zur Trockne eingengt, in Dichlormethan aufgenommen und nacheinander mit Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Einengen wird ein leicht bräunliches Öl erhalten, das chromatographisch an Kieselgel (Essigester/Petrolether 1:1) gereinigt wird. Ausb. 120 mg (46%), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13.5^\circ$ ($c = 0.27$ in Dichlormethan). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 5.17$ d, 2-H 4.23 d, 4-, 5-H 4.07–4.13 m, 6a-H 4.34 dd, 6b-H 3.88 dd, 3- CH_3 1.61 s, OCH_3 3.51 s, Ph-CH 5.65 s, Aryl-H 7.33–7.56 m. $J(1,2) = 0.6$, $J(5,6a) = 3.4$, $J(5,6b) = 10.0$, $J(6a,6b) = -10.0$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{IO}_3$ (406.2) Ber. C 44.35 H 4.71 I 19.69 Gef. C 44.30 H 4.69 I 19.53

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosid (**17**)

a) Eine Lösung aus 80 mg (0.2 mmol) **16** und 95 mg (0.32 mmol) Nickelchlorid-hexahydrat in 5 ml Ethanol wird unter Rühren mit einer Lösung von 95 mg (2.4 mmol) Natriumborant in 2 ml Wasser versetzt. Nach 1h wird vom schwarzen Niederschlag abfiltriert, mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen und Einengen wird das kristalline Produkt erhalten. Ausb. 40 mg (73%).

b) Eine Lösung von 1.0 g (3.8 mmol) **18** in 40 ml frisch destilliertem Tetrahydrofuran wird unter Stickstoffatmosphäre bei -70°C mit einem 3 molaren Überschuß an 5proz. Methylolithiumlösung versetzt und 15 min gerührt. Dann wird auf Eiswasser gegeben, das Tetrahydrofuran abgezogen und die wäßrige Lösung mehrfach mit Dichlormethan ausgezogen. Es wird getrocknet, eingeengt und die Rohkristalle aus Dichlormethan/Ether/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (94%), Schmp. $121-123^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +134.0^{\circ}$ ($c = 1.0$ in Ethanol) (Lit.¹⁴): Schmp. $125.5-126^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +121^{\circ}$ ($c = 0.2$ in Ethanol).

¹H-NMR (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.79$ dd, 2a-H 1.88 dd, 2e-H 2.08 dd, 4-H 3.42 d, 5-H 4.11 ddd, 6a-H 4.33 dd, 6b-H 3.76 dd, OCH_3 3.41 s, 3- CH_3 1.30 s, Ph-CH 5.59 s, Aryl-H 7.26–7.56 m. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 0.8$, $J(2a,2e) = -14.7$, $J(4,5) = 10.0$, $J(5,6a) = 5.0$, $J(5,6b) = 10.0$, $J(6a,6b) = -10.0$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (280.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.30 H 7.28

Methyl-4-O-benzoyl-6-brom-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosid (19): Eine Lösung von 2.0 g (7.14 mmol) **17** und 1.5 g (8.43 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff wird mit 2.0 g trockenem Bariumcarbonat 45 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom Bariumcarbonat abfiltriert, das Filtrat nacheinander mit Natriumhydrogensulfid- und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Der anfallende Sirup wird in Ether/n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.0 g (78%), Schmp. 71°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.2^{\circ}$ ($c = 4.5$ in Dichlormethan). – ¹H-NMR (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.95$ d, 2a-H 1.98 dd, 2e-H 2.10 d, 4-H 4.99 d, 5-H 4.29 ddd, 6a-H 3.54 dd, 6b-H 3.46 dd, OCH_3 3.50 s, 3- CH_3 1.34 s, Aryl-H 7.40–8.22 m. $J(1,2a) = 3.6$, $J(2a,2e) = -14.6$, $J(4,5) = 10.0$, $J(5,6a) = 2.1$, $J(5,6b) = 7.8$, $J(6a,6b) = -11.2$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_5$ (359.2) Ber. C 50.15 H 5.33 Br 22.24 Gef. C 50.01 H 5.31 Br 22.61

Methyl-6-brom-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosid (20): 200 mg (0.56 mmol) **19** in 20 ml absol. Methanol werden mit einer katalytischen Menge methanolischer Natriummethylatlösung versetzt. Nach 3 d bei Raumtemp. wird mit saurem Ionenaustauscher (Amberlite IR 120 H⁺) neutralisiert, anschließend über Kieselgel filtriert und eingeengt. Ausb. 130 mg (92%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +115^{\circ}$ ($c = 1.18$ in Methanol). – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 1-H $\delta = 4.80$ dd, 2a-H 1.82 dd, 2e-H 1.95 dd, 4-H 3.64 d, 5-H 3.78 ddd, 6a-H 3.85 dd, 6b-H 3.59 dd, OCH_3 3.36 s, 3- CH_3 1.16 s. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 1.1$, $J(2a,2e) = -14.8$, $J(4,5) = 9.3$, $J(5,6a) = 2.0$, $J(5,6b) = 7.0$, $J(6a,6b) = -9.3$ Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ (255.1) Ber. C 37.67 H 5.93 Br 31.32 Gef. C 37.59 H 5.90 Br 31.23

Methyl-6-brom-3,4-O-carbonyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosid (21): Eine Lösung aus 500 mg (1.96 mmol) **20** in einem Gemisch aus 25 ml absol. Pyridin und 50 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren mit 15 ml toluolischer Phosgenlösung (20proz.) versetzt. Nach 15 min wird unter Kühlung 20 ml Methanol hinzugefügt, wobei sich der entstandene Niederschlag löst. Anschließend wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach Einengen der getrockneten Dichlormethanphase fällt das Produkt kristallin an. Die Umkristallisation erfolgt aus Ether/n-Hexan. Ausb. 500 mg (91%), Schmp. $107-109^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +137.6^{\circ}$ ($c = 0.6$ in Dichlormethan). – ¹H-NMR (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.82$ dd, 2a-H 2.16 dd, 2e-H 2.23 dd, 4-H 4.20 d, 5-H 4.03 ddd, 6a-H 3.68 dd, 6b-H 3.51 dd, OCH_3 3.44 s, 3- CH_3 1.57 s. $J(1,2a) = 3.6$, $J(1,2e) = 3.6$, $J(2a,2e) = -14.8$, $J(4,5) = 9.6$, $J(5,6a) = 3.0$, $J(5,6b) = 6.0$, $J(6a,6b) = -11.4$ Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}_5$ (281.1) Ber. C 38.48 H 4.66 Br 28.43 Gef. C 38.36 H 4.64 Br 28.51

Methyl-3,4-O-carbonyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosid (22): Zu einer Lösung von 125 mg (0.45 mmol) **21** in 15 ml absol. Toluol wird unter Stickstoff 300 mg Bis(tri-n-butylzinn)oxid sowie 60 mg Polyhydrogenmethylsiloxan gegeben und 4 h auf 100°C erhitzt. An-

schließend wird eingengt und das anfallende leicht viskose Öl über Kieselgel zunächst mit n-Hexan und dann mit Dichlormethan eluiert. Die Dichlormethanolösung wird eingengt und die verbleibenden Kristalle aus Ether/n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 70 mg (78%), $[\alpha]_D^{20} = +157.4^\circ$ ($c = 0.78$ in Dichlormethan). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1-H $\delta = 4.07$ dd, 2a-H 1.52 dd, 2e-H 1.79 dd, 4-H 3.18 d, 5-H 3.56 dq, CH_3 -6 1.02 d, 3- CH_3 0.83 s, OCH_3 3.01 s. $J(1,2a) = 6.6$, $J(1,2e) = 5.6$, $J(2a,2e) = -14.6$, $J(4,5) = 8.8$, $J(5,6) = 6.2$ Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ (202.2) Ber. C 53.36 H 6.98 Gef. C 53.05 H 6.90

Methyl-4,6-O-benzyliden-3-O-(4,6-O-benzyliden-2-desoxy-2-iod-3-C-methyl- α -D-mannopyranosyl)-2-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (24): Eine Lösung von 230 mg (0.93 mmol) **15** in 15 ml absol. Acetonitril wird auf 0°C gekühlt und mit 400 mg (1.5 mmol) **23** sowie 270 mg (1.2 mmol) *N*-Iodsuccinimid versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemp. belassen, dann zur Trockne eingengt, mit Dichlormethan versetzt und nacheinander mit Natriumthiosulfatlösung und mit Wasser gewaschen. Die getrockneten Dichlormethanphasen werden eingengt und das anfallende Öl schichtchromatographisch (Dichlormethan/Essigester 20:1, dreifache Entwicklung) gereinigt. Ausb. 170 mg (29%), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +61^\circ$ ($c = 0.4$ in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1-H $\delta = 4.39$ dd, 2a-H 1.45 ddd, 2e-H 1.86 ddd, 3-H 4.20 ddd, 4-H 3.32 dd, 5-H 3.69 ddd, 6a-H und 6a'-H 4.07 dd und 4.10 dd, 6b-H und 6b'-H 3.49 dd und 3.53 dd, 1'-H 5.29 d, 2'-H 4.41 d, 4'-H 4.01 d, 5'-H 3.91 ddd, 3'- CH_3 1.67 s, OCH_3 2.96 s, Ph-CH 5.34 s und 5.95 s, Aryl-H 7.11–7.70 m. $J(1,2a) = 3.4$, $J(1,2e) = 1.0$, $J(2a,2e) = -13.2$, $J(2a,3) = 11.3$, $J(2e,3) = 5.3$, $J(3,4) = 9.4$, $J(4,5) = 9.4$, $J(5,6a) = 4.7$, $J(5,6b) = 9.4$, $J(6a,6b) = -9.8$, $J(1',2') = 0.7$, $J(4',5') = 9.4$, $J(5',6a') = 4.7$, $J(5',6b') = 9.4$, $J(6a',6b') = -9.8$ Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{IO}_9$ (640.5) Ber. C 52.51 H 5.19 I 19.81 Gef. C 52.82 H 5.19 I 19.73

Vom β -interglycosidischen Isomeren *Methyl-4,6-O-benzyliden-3-O-(4,6-O-benzyliden-2-desoxy-2-iod-3-C-methyl- β -D-glucopyranosyl)-2-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (26)* sind im Spektrum des Rohgemisches erkennbar: 3'- CH_3 1.61 s, OCH_3 3.13 s. Aus der Integration der OCH_3 -Signale ergibt sich ein Verhältnis von **24**:**26** = 3:1.

Methyl-3-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-3-C-methyl- α -D-mannopyranosyl)-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (25): Zu einer Lösung von 223 mg (1.20 mmol) **7** in 7 ml absol. Acetonitril fügt man 446 mg (1.68 mmol) **23** sowie 379 mg (1.68 mmol) *N*-Iodsuccinimid unter Eiskühlung hinzu. Man beläßt über Nacht bei 5°C , engt dann zur Trockne ein, nimmt in Dichlormethan auf und wäscht nacheinander mit Natriumthiosulfatlösung sowie mit Wasser. Nach Trocknen wird eingengt und das anfallende Öl säulenchromatographisch (Ether/n-Pentan 2:1) gereinigt. Ausb. 430 mg (62%), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +66.7^\circ$ ($c = 1.3$ in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.79$ dd, 2a-H 1.82 ddd, 2e-H 2.20 ddd, 3-H 4.23 ddd, 4-H 3.70 dd, 5-, 6b-H 3.79 mc, 6a-H 4.24 dd, 1'-H 5.70 d, 2'-H 4.38 d, 4'-H 4.94 d, 5'-H 3.93 dq, CH_3 -6' 1.26 d, 3'- CH_3 1.47 s, OCH_3 3.33 s, OAc 2.11 s, Ph-CH 5.61 s, Aryl-H 7.33–7.60 m. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1-H $\delta = 4.43$ dd, 2a-H 1.60 ddd, 2e-H 2.06 ddd, 3-H 4.33 ddd, 4-, 5-H 3.67–3.80 m, 6a-H 4.14 dd, 6b-H 3.33 dd, 1'-H 5.87 d, 2'-H 4.44 d, 4'-H 5.19 d, 5'-H 3.95 dq, CH_3 -6' 1.18 d, 3'- CH_3 1.51 s, OCH_3 2.96 s, OAc 1.67 s, Ph-CH 5.41 s, Aryl-H 7.21–7.75 m. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 1.4$, $J(2a,2e) = -13.2$, $J(2a,3) = 11.4$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.2$, $J(4,5) = 8.6$, $J(5,6a) = 4.8$, $J(5,6b) = 7.0$, $J(6a,6b) = -9.8$, $J(1',2') = 2.8$, $J(4',5') = 8.0$, $J(5',6') = 6.4$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{IO}_9$ (578.4) Ber. C 47.76 H 5.40 Gef. C 47.48 H 5.22

Methyl-3-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-3-C-methyl- α -D-mannopyranosyl)-4-O-benzoyl-6-brom-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (27): Eine Lösung von 85 mg (0.15 mmol) **25** in

20 ml Tetrachlormethan wird mit 40 mg (0.22 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 100 mg wasserfreiem Bariumcarbonat 15 min unter Rückfluß bei kräftigem Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Bariumcarbonat abfiltriert, mit Dichlormethan nachgespült und nacheinander mit Natriumhydrogensulfid-, Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Schichtchromatographie (Essigester/*n*-Hexan 1:1). Ausb. 62 mg (63%), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +45.7^{\circ}$ ($c = 0.3$ in Dichlormethan).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.89$ dd, 2a-H 1.89 ddd, 2e-H 2.31 ddd, 3-H 4.21 ddd, 4-H 5.12 dd, 5-H 4.03 ddd, 6a-H 3.52 dd, 6b-H 3.44 dd, 1'-H 5.34 d, 2'-H 4.04 d, 4'-H 4.87 d, 5'-H 3.90 dq, CH_3 -6' 1.25 d, 3'- CH_3 1.35 s, OCH_3 3.43 s, OAc 2.09 s, Aryl-H 7.44–8.10 m. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 1.4$, $J(2a,2e) = -13.0$, $J(2a,3) = 11.6$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.2$, $J(4,5) = 9.9$, $J(5,6a) = 2.6$, $J(5,6b) = 7.5$, $J(6a,6b) = -11.2$, $J(1',2') = 2.8$, $J(4',5') = 8.4$, $J(5',6') = 6.2$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{BrIO}_9$ (657.3) Ber. C 42.03 H 4.60 Gef. C 41.72 H 4.49

Methyl-3-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-arabino-hexopyranosyl)-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (28): Eine Lösung von 36 mg (0.055 mmol) **27** in 10 ml absol. Toluol wird unter Stickstoff mit 100 mg Bis(tri-*n*-butylzinn)oxid und 20 mg Polyhydrogenmethylsiloxan 30 min auf 100°C erhitzt. Nach Einengen zur Trockne wird das Rohgemisch auf Kieselgel gegeben und mit 150 ml *n*-Hexan und anschließend 300 ml Ether eluiert. Die Etherlösung wird eingengt und das verbleibende Öl schichtchromatographisch (Ether/*n*-Hexan 1:2, zweifache Entwicklung) gereinigt. Ausb. 14 mg (58%), Schmp. 152–155°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +60.5^{\circ}$ ($c = 0.2$ in Ether).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.91$ dd, 2a-H 1.93 ddd, 2e-H 2.18 ddd, 3-H 4.10 ddd, 4-H 4.96 dd, 5-H 3.80 dq, CH_3 -6' 1.27 d, 1'-H 4.79 dd, 2a'-H 1.66 dd, 2e'-H 1.73 dd, 4'-H 4.51 d, 5'-H 3.91 dq, CH_3 -6' 1.15 d, 3'- CH_3 1.59 s, OCH_3 3.37 s, OAc 2.12 s, Aryl-H 7.41–8.09 m. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1-H $\delta = 4.47$ dd, 2a-H 1.32 mc, 2e-H 2.20 ddd, 3-H 4.22 ddd, 4-H 5.24 dd, 5-H 3.79 dq, CH_3 -6' 1.24 d, 1'-H 4.83 dd, 2a'-, 2e'-H 1.54–1.71 m, 4'-H 4.71 d, 5'-H 3.91 dq, CH_3 -6' 1.13 d, 3'- CH_3 1.40 s, OCH_3 3.07 s, OAc 1.63 s, Aryl-H 7.00–7.35 m und 8.10 mc. $J(1,2a) = 3.8$, $J(1,2e) = 1.4$, $J(2a,2e) = -12.8$, $J(2a,3) = 11.2$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.4$, $J(4,5) = 9.6$, $J(5,6) = 5.8$, $J(1',2a') = 4.0$, $J(1',2e') = 1.6$, $J(2a',2e') = -13.8$, $J(4',5') = 9.8$, $J(5',6') = 6.2$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_9$ (452.5) Ber. C 61.05 H 7.13 Gef. C 61.21 H 7.16

Methyl-4-O-benzoyl-3-O-(4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-arabino-hexopyranosyl)-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (29): Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) **24** in 10 ml Tetrachlormethan wird mit 30 mg wasserfreiem Bariumcarbonat und 20 mg (0.11 mmol) *N*-Bromsuccinimid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird vom Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das so gewonnene Öl wird in 5 ml absol. Toluol gelöst, unter Stickstoff mit 70 mg Bis(tri-*n*-butylzinn)oxid und 15 mg Polyhydrogenmethylsiloxan versetzt und 1.5 h auf 100°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird zur Trockne eingengt, das anfallende Öl auf Kieselgel gegeben und mit 100 ml *n*-Hexan eluiert. Anschließend wird mit 50 ml Ether nachgespült, die Etherlösung eingengt und das so erhaltene Öl schichtchromatographisch (Essigester/*n*-Hexan 2:1) gereinigt. Ausb. 4 mg (25%), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +86^{\circ}$ ($c = 0.5$ in Ether).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.96$ dd, 2a-H 1.89 ddd, 2e-H 2.33 ddd, 3-H 4.15 ddd, 4-H 4.97 dd, 5-, 5'-H 3.88–4.03 m, CH_3 -6' 1.29 d, 1'-H 4.79 dd, 2a'-, 2e'-H 1.66–1.87 m, 4'-H 4.77 d, CH_3 -6' 1.18 d, 3'- CH_3 1.40 s, OCH_3 3.39 s, Aryl-H 7.41–8.15 m. $J(1,2a) = 3.0$, $J(1,2e) = 1.0$, $J(2a,2e) = -12.4$, $J(2a,3) = 11.2$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.6$, $J(4,5) = 9.6$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2a') = 3.2$, $J(1',2e') = 1.0$, $J(4',5') = 9.8$, $J(5',6') = 6.2$ Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_9$ (514.6) Ber. C 65.36 H 6.66 Gef. C 65.01 H 6.51

Benzyl-3-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-3-C-methyl- α -D-altropyranosyl)-4-O-benzyl-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (31): Eine eisgekühlte Lösung von 83 mg (0.45 mmol) **10** und 123 mg (0.37 mmol) *Benzyl-4-O-benzyl-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (30)*²⁴⁾ in 3 ml absol. Acetonitril wird 45 min mit Molekularsieb 4 Å gerührt. Dann werden 113 mg (0.5 mmol) *N*-Iodsuccinimid hinzugefügt und die Mischung 30 min bei Raumtemp. und 15h bei 5°C belassen. Nach Filtration wird eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumthio-sulfatlösung sowie mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu 240 mg Rohprodukt eingeeengt. Die Reinigung erfolgt mit 60 mg Rohprodukt schichtchromatographisch (Dichlormethan/Essigester 10:1). Ausb. 41 mg (57%), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +102.2^{\circ}$ ($c = 1.0$ in Dichlormethan).

¹H-NMR (CDCl₃): 1-H $\delta = 4.75$ dd, 2a-H 1.76 ddd, 2e-H 2.27 ddd, 3-H 4.13 ddd, 4-H 3.08 dd, 5-H 3.77 dq, CH₃-6 1.20 d, 1'-H 5.44 d, 2'-H 4.40 d, 4'-H 4.90 d, 5'-H 4.04 dq, CH₃-6' 1.29 d, 3'-CH₃ 1.34 s, Ph-CH₂(1) 4.67 d und 5.25 d, Ph-CH₂(2) 4.42 d und 4.63 d, OAc 2.12 s, Aryl-H 7.11–7.39 m. $J(1,2a) = 3.6$, $J(1,2e) = 1.2$, $J(2a,2e) = -12.4$, $J(2a,3) = 11.4$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.0$, $J(4,5) = 9.4$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2') = 1.4$, $J(4',5') = 9.4$, $J(5',6') = 6.2$, $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A,B})(1)) = -10.0$, $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A,B})(2)) = -12.0$ Hz.

C₂₉H₃₇IO₈ (640.5) Ber. C 54.38 H 5.82 Gef. C 54.09 H 5.42

Benzyl-3-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosyl)-4-O-benzyl-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (32): Eine Lösung aus 30 mg (0.047 mmol) **31** in 4 ml Methanol wird mit 2 Tropfen Triethylamin und 30 mg Palladium/Kohle (10proz.) versetzt und über Nacht bei leichtem Überdruck hydriert. Anschließend wird abfiltriert, eingeeengt und schichtchromatographisch (Ether) gereinigt. Ausb. 17 mg (70%), Schmp. 93–95°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +118.3^{\circ}$ ($c = 0.35$ in Dichlormethan).

¹H-NMR (CDCl₃): 1-H $\delta = 4.91$ dd, 2a-H 1.79 ddd, 2e-H 2.29 ddd, 3-H 4.12 ddd, 4-H 3.08 dd, 5-H 3.79 dq, CH₃-6 1.16 d, 1'-H 5.17 dd, 2a'-H 1.82 dd, 2e'-H 1.92 dd, 4'-H 4.62 d, 5'-H 4.08 dq, CH₃-6' 1.28 d, 3'-CH₃ 1.11 s, OAc 2.16 s, Ph-CH₂(1) 4.67 d und 4.76 d, Ph-CH₂(2) 4.43 d und 4.65 d, Aryl-H 7.32 mc. $J(1,2a) = 3.6$, $J(1,2e) = 1.2$, $J(2a,2e) = -12.8$, $J(2a,3) = 11.4$, $J(2e,3) = 5.4$, $J(3,4) = 9.0$, $J(4,5) = 9.4$, $J(5,6) = 6.2$, $J(1',2a') = 3.7$, $J(1',2e') = 1.2$, $J(2a',2e') = -14.5$, $J(4',5') = 10.0$, $J(5',6') = 6.2$, $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A,B})(1)) = -11.2$, $J(\text{Ph-CH}_2(\text{A,B})(2)) = -12.0$ Hz.

C₂₉H₃₈O₈ (514.6) Ber. C 67.69 H 7.44 Gef. C 67.21 H 7.39

- 1) J. Thiem und B. Meyer, Chem. Ber. **113**, 3067 (1980).
- 2) M. Miyamoto, Y. Kawamatsu, K. Kawashima, M. Shinohara, K. Tanaka, S. Tatsuoka und K. Nakanishi, Tetrahedron **23**, 421 (1967).
- 3) J. Thiem und B. Meyer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1979**, 1331.
- 4) Yu. A. Berlin, S. E. Esipov und M. N. Kolosov, Khim. Priir. Soedin. **5**, 567 (1969) [Chem. Abstr. **73**, 25823r (1970)].
- 5) J. Thiem und B. Meyer, Tetrahedron, im Druck.
- 6) G. P. Bakhaeva, Yu. A. Berlin, E. F. Boldyreva, O. A. Chuprunova, M. N. Kolosov, V. S. Soifer, T. E. Vasiljeva und I. V. Yartseva, Tetrahedron Lett. **1968**, 3595.
- 7) J. Thiem und H. Karl, Chem. Ber. **113**, 3039 (1980).
- 8) J. Thiem und J. Elvers, Chem. Ber. **113**, 3049 (1980).
- 9) J. Thiem, H. Karl und J. Schwentner, Synthesis **1978**, 696.
- 10) I. Dyong und D. Glittenberg, Chem. Ber. **110**, 2721 (1977).
- 11) M. Funabashi, N. G. Hong, H. Kodama und J. Yoshimura, Carbohydr. Res. **67**, 139 (1978).
- 12) H. L. Herzog, E. Meseck, S. De Lorenzo, A. Murawski, W. Charney und J. P. Roselet, Appl. Microbiol. **13**, 515 (1965).

- 13) A. K. Ganguly und O. Z. Sarre, Chem. Commun. **1969**, 1149.
- 14) B. Flaherty, W. G. Overend und N. R. Williams, J. Chem. Soc. C **1966**, 398.
- 15) J. Thiem und J. Elvers, Chem. Ber. **112**, 818 (1979).
- 16) J. Thiem, P. Ossowski und J. Schwentner, Chem. Ber. **113**, 955 (1980).
- 17) B. Fraser-Reid, D. L. Walker, S. Y.-K. Tam und N. L. Holder, Can. J. Chem. **51**, 3950 (1973).
- 18) M. E. Evans und F. W. Parrish, Meth. Carbohydr. Chem. **6**, 177 (1972).
- 19) P. M. Collins, Carbohydr. Res. **11**, 25 (1969).
- 20) A. Klemer und G. Rodemeyer, Chem. Ber. **107**, 2612 (1974).
- 21) S. Hanessian und N. R. Plessas, J. Org. Chem. **34**, 1035 (1969).
- 22) G. L. Grady und H. G. Kuivila, J. Org. Chem. **34**, 2014 (1969).
- 23) I. W. Hughes, W. G. Overend und M. Stacey, J. Chem. Soc. **1949**, 2846.
- 24) J. Thiem, J. Elvers und J. P. Lorentzen, Chem. Ber. **113**, 2827 (1980).

[287/80]