

38. Synthese der D-Xylo-2-desoxy-hexamethylose (III) und ihre Identifizierung mit Boivinosen.

Desoxyzucker, 29. Mitteilung¹⁾²⁾

von H. R. Bolliger und T. Reichstein.

(23. XII. 52.)

Bei der Hydrolyse von Strobosid, einem Glykosid aus *Roupelina Boivini Pichon* (Syn. *Strophanthus Boivini Baill.*) erhielten *Schindler & Reichstein*^{b)} kürzlich einen neuen Zucker $C_6H_{12}O_4$, Smp. 100°, $[\alpha]_D^{18} = +3,8^\circ$ (Wasser), den sie Boivinosen nannten. Sie vermuteten, dass es sich um einen Vertreter des noch unbekanntes vierten Paares der 2-Desoxy-hexamethylosen mit Xylo-Konfiguration handeln könnte. Die Drehung sowie Analogiegründe sprachen für das Vorliegen der D-Form III. Im folgenden wird die Synthese der D-Xylo-2-desoxy-hexamethylose (III) beschrieben, die kristallisiert erhalten werden konnte. Sie erwies sich nach Smp., Drehung und Mischprobe als identisch mit Boivinosen. Das synthetische Produkt liess sich auch durch Impfen mit natürlicher Boivinosen leicht zur Kristallisation anregen. Obwohl die Analyse einen merklich zu tiefen C-Wert gab³⁾, ist an der Identität der beiden Präparate nicht zu zweifeln. Damit ist auch die früher^{b)} für Strobosid mit Vorbehalt vorgeschlagene Strukturformel sicher bewiesen.

Wir haben zunächst versucht, Boivinosen auf einem analogen Weg zu bereiten, wie er kürzlich für die Synthese von Digitoxosen beschrieben wurde⁴⁾. Aus dem 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (VIII)^{c)4)5)} wurde durch milde saure Hydrolyse unter Abspaltung von Benzaldehyd zunächst 2,3-Anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IV) bereitet, das ohne Reinigung direkt ins krist. Ditosylat V übergeführt wurde. Dieses gab tatsächlich bei energischer Reduktion mit $LiAlH_4$ das gesuchte α -Methyl-D-xylo-2-desoxy-hexamethylid (II), doch war die Ausbeute sehr unbefriedigend. – Wir vermuten, dass die schlechte Ausbeute in diesem Fall (im Unterschied zum recht glatten Verlauf bei der analogen Synthese der Digitoxosen) folgende Ursache hat. Bei der Reduktion von V mit $LiAlH_4$ dürfte als erstes

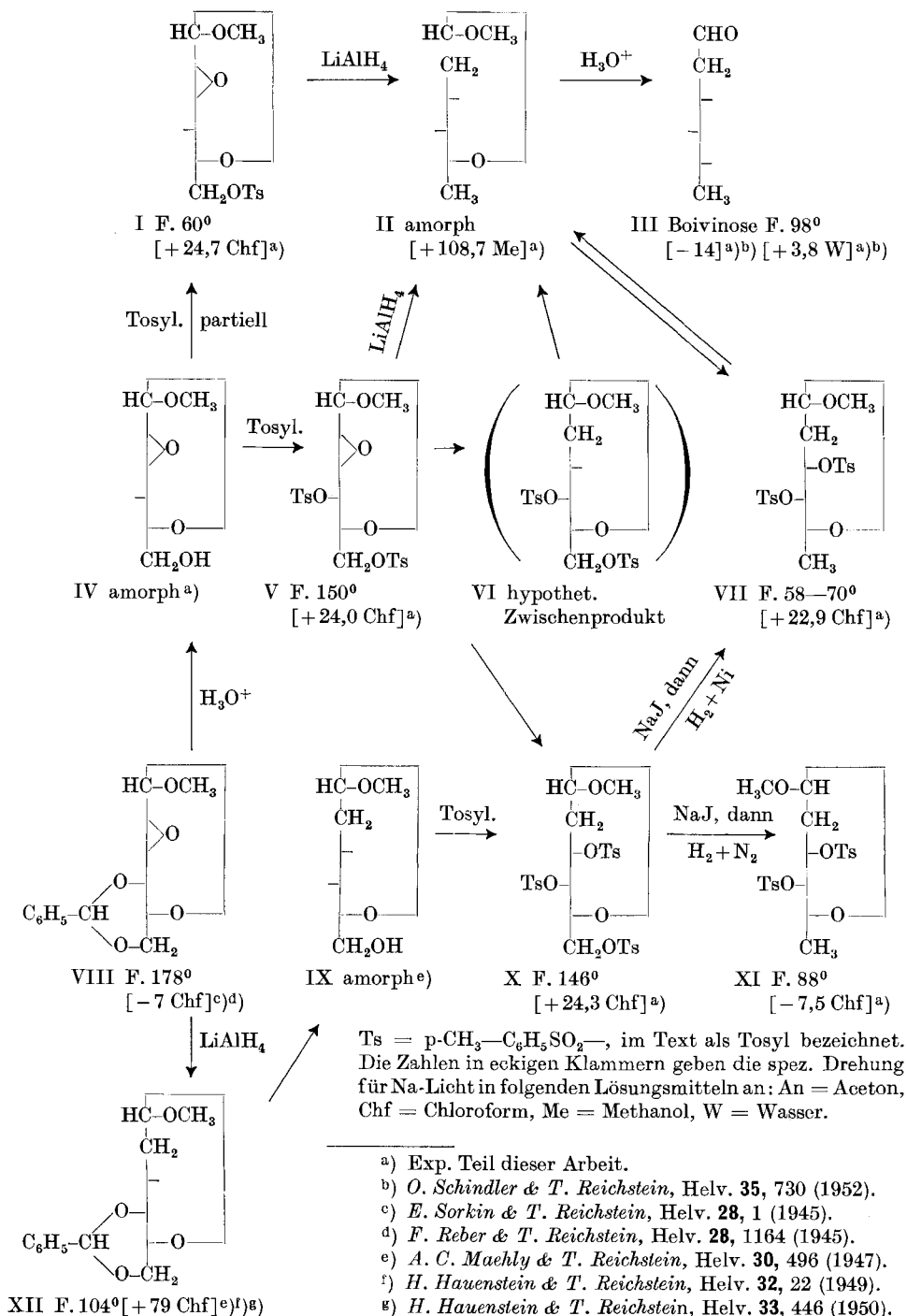
¹⁾ 28. Mitteilung: *H. R. Bolliger & M. Thürkuf*, *Helv.* **35**, 1426 (1952).

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

³⁾ Auch natürliche Boivinosen gab bei der Verbrennung einen zu tiefen C-Wert. Dies dürfte daran liegen, dass der Zucker sehr hygroskopisch ist und nur bei tiefer Temperatur getrocknet werden kann, da er sonst fortsublimiert.

⁴⁾ *H. R. Bolliger & P. Ulrich*, *Helv.* **35**, 93 (1952).

⁵⁾ Wir danken Herrn cand. chem. *I. Pataki* für die Bereitung dieses Präparates.



Zwischenprodukt das Ditosylat VI entstehen¹⁾. In diesem stehen die TsO-Gruppe an C-4 und die HO-Gruppe an C-3 zueinander in trans-Stellung. Durch das alkalische Medium kann sich hier, bevor weitere reduktive Detosylierung eintritt, ein neuer Anhydroring in 3,4-Stellung bilden, der dann in ein Bisdesoxy-Derivat übergehen wird. – Bei der Synthese der Digitoxose (l. c.) sind die zwei entsprechenden Gruppen an C-3 und C-4 cis-ständig, so dass keine Bildung eines Oxydes stattfinden kann. Ausserdem werden bei der Reduktion von V mit LiAlH_4 auch unvollständig reduzierte, in Chloroform lösliche Produkte erhalten, die bei anschliessender Tosylierung beträchtliche Mengen des Tritosylats X liefern.

Etwas besser verlief daher die analoge Reduktion des 6-Monotosylats I, das sich durch partielle Tosylierung von IV in krist. Form erhalten liess. Bei der Reduktion von I wurde die 6-ständige Tosylgruppe aber nicht nur gegen H sondern teilweise auch gegen HO ausgetauscht, so dass das rohe II noch IX enthielt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt vollständig tosyliert, worauf sich durch Chromatographie das Tritosylat X und das Ditosylat VII trennen liessen, die beide kristallisierten. VII zeigte allerdings auch nach wiederholter Chromatographie und mehrmaliger Kristallisation immer einen sehr unscharfen Smp., was möglicherweise auf Gehalt an Kristall-Lösungsmittel beruht. Reduktive Detosylierung von VII gab das reine α -Methyl-D-boivinosid (II).

Schliesslich lieferte folgender Weg die besten Resultate: Im 4,6-Benzal-2-desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XII) wurde der Benzalrest durch Hydrierung entfernt und das rohe, sirupöse 2-Desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (IX) ins Tritosylat X übergeführt. Dieses wurde mit NaJ in Aceton auf 100° erhitzt und das rohe Reaktionsgemisch katalytisch entjodet. Durch Chromatographie liessen sich neben unverändertem Tritosylat X zwei krist. isomere Ditosylate isolieren. Das eine war identisch mit dem aus den LiAlH_4 -Reduktionen erhaltenen Ditosylat VII; das andere zeigte Smp. 88° und negative Drehung. Wir vermuten daher, dass es sich bei letzterem um das β -Methyl-derivat XI handelt. Es wäre dann durch eine Isomerisierung beim Erhitzen mit NaJ entstanden, genau wie sie in einem analogen Fall bei der Synthese der D-Sarmentose⁸⁾ beobachtet wurde. – Aus äusseren Gründen musste diese Arbeit vorzeitig abgebrochen werden, sodass die Struktur des Ditosylats der vermutlichen Formel XI nicht sicher abgeklärt werden konnte.

Milde saure Hydrolyse des α -Methylderivats II gab den freien Zucker III, der aus Aceton leicht kristallisierte. Er erwies sich wie

¹⁾ Vgl. die Bildung eines analogen Stoffes bei H. R. Bolliger & M. Thürkaut, Helv. 35, 1426 (1952).

erwähnt als identisch mit natürlicher Boivinos, die mithin in Zukunft als D-Boivinos bezeichnet werden kann.

Wir danken Herrn Dr. Ch. Tamm für seine Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in hier benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden, wo nichts anderes erwähnt, 1 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschüteln mit Chloroform, Waschen mit verd. HCl (bei 0°), Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum. Alle Chromatographien wurden nach der Durchlaufmethode¹⁾ ausgeführt. Das dafür verwendete Al₂O₃ wurde ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit²⁾, aber nur bei 180° reaktiviert.

4, 6-Ditosyl-2, 3-anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (V). 2,3 g 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (VIII) wurden in 15 cm³ heissem Methanol teilweise gelöst, mit 45 cm³ 0,01-n. wässriger H₂SO₄ versetzt und 2 Std. unter Rückfluss gekocht³⁾. Nach Zusatz von 230 mg Ba(OH)₂, 8 H₂O in 50 cm³ Wasser wurde mit CO₂ neutralisiert, heiss filtriert und der verbleibende Benzaldehyd mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in abs. Alkohol aufgenommen, mit demselben Volumen Aceton versetzt und die filtrierte Lösung wieder eingedampft. Der farblose Rückstand (1,5 g rohes IV) kristallisierte auch nach längerem Stehen nicht. Er wurde bei 0,02 Torr und 30° getrocknet, in 20 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 5 g frisch gereinigtem Tosylchlorid (3 Mol) versetzt und 72 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurden 3 g Eis zugegeben und noch 2 Std. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform und Kristallisation aus Alkohol gab 3,6 g (86%) farblose Prismen, Smp. 150–151°; $[\alpha]_D^{20} = +24,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,3$ in Chloroform).

12,85 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,31^\circ \pm 0,02^\circ$.

Trocknung zur Analyse 4 Std. bei 0,04 Torr, 20°.

3,342 mg Subst. gaben 6,788 mg CO₂ und 1,660 mg H₂O (OAB)

C₂₁H₂₄O₉S₂ (484,52) Ber. C 52,08 H 4,99% Gef. C 52,30 H 5,24%

6-Monotosyl-2, 3-anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (I). 2,15 g Benzalverbindung VIII wurden wie bei V beschrieben in das amorphe 2,3-Anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (IV) übergeführt, das bei 0,01 Torr und 30° gut getrocknet wurde. Es wurde in 15 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 1,5 g (= 1,0 Mol.) frisch gereinigtem Tosylchlorid versetzt und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung gab das Rohprodukt (2,3 g) aus Äther zuerst 400 mg Ditosylat V, Smp. 150°, Mischprobe ebenso. Die Mutterlauge wurde an 40 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol eluierten Anteile gaben nochmals 300 mg Ditosylat V. Die mit Benzol-Aceton-(4:1) eluierten Anteile gaben aus Alkohol-Äther nach längerem Stehen 900 mg (33%) Monotosylat I, Smp. 58–62°. Umkristallisieren aus Alkohol-Äther gab farblose Nadeln, Smp. 60–62°; $[\alpha]_D^{20} = +24,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,3$ in Chloroform).

12,48 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,31^\circ \pm 0,02^\circ$.

Trocknung zur Analyse 8 Std. bei 0,06 Torr und 20°.

4,219 mg Subst. gaben 7,840 mg CO₂ und 2,130 mg H₂O (OAB)

C₁₄H₁₈O₇S (330,35) Ber. C 50,90 H 5,49% Gef. C 50,71 H 5,65%

Rohes α -Methyl-D-xylo-2-desoxy-hexamethylsidosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (II) und sein 3, 4-Ditosylat VII. a) *Aus Monotosylat I*. 600 mg Monotosylat I in 20 cm³ abs. Äther suspendiert, mit 1 g LiAlH₄ in 15 cm³ abs. Äther versetzt und 6 Std. unter Rückfluss ge-

¹⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Faraday Soc. **1949**, 305.

²⁾ J. v. Euw, & T. Reichstein, Helv. **27**, 1292, Fussnote 2 (1944).

³⁾ Zur Methode vgl. M. Gut & D. A. Prins, Helv. **30**, 1223 (1947).

kocht. Nach Abkühlen auf 0° wurden zuerst tropfenweise 15 cm³ Essigester, dann 30 cm³ einer 20-proz. *Seignette*-Salzlösung zugefügt und die Mischung 24 Std. im Apparat kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Extrakt (300 mg) lieferte bei der Destillation (0,02 Torr, 50—80° Badtemperatur) 250 mg rohes II als farblosen Sirup, das zur Trennung wie folgt tosyliert wurde:

Die 250 mg rohes II aus Versuch a) wurden in 5 cm³ abs. Pyridin mit 1,0 g Tosylchlorid 24 Std. bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung (mit Chloroform) gab 500 mg Rohprodukt. Aus abs. Äther nach einigem Stehen 200 mg rohes Ditosylat VII in farblosen Nadeln, Smp. 48—65° (Zers.). Die Mutterlauge (300 mg) wurde an 10 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol eluierten Anteile gaben zuerst noch 70 mg Ditosylat VII, die späteren Fraktionen lieferten 45 mg Tritosylat X in verfilzten Nadeln, Smp. 145°. Totalausbeute in diesem Versuch 270 mg (37%) Ditosylat VII.

b) Aus *Ditosylat V*. 1,5 g 4,6-Ditosyl-2,3-anhydro- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (V) in 10 cm³ abs. Tetrahydro-furan mit 400 mg LiAlH₄ in 10 cm³ abs. Äther 7 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf 0° wurde tropfenweise mit 5 cm³ Essigester, dann mit 30 cm³ 20-proz. *Seignette*-Salzlösung versetzt und dreimal mit je 50 cm³ Chloroform ausgeschüttelt (Behandlung des Chloroformextrakts siehe unten).

Die wässrige Phase wurde 24 Std. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Rückstand gab bei Destillation im Vakuum 90 mg destilliertes, rohes α -Methyl-D-boivinosid- $\langle 1,5 \rangle$ (II), das nach Tosylierung wie oben 180 mg krist. Ditosylat VII lieferte. Smp. 57—69°; Mischprobe ebenso.

Der oben erwähnte Chloroformextrakt lieferte 800 mg Sirup, der nicht kristallisierte. Er wurde in 10 cm³ abs. Pyridin mit 1,5 g Tosylchlorid nachtosyliert. Übliche Aufarbeitung gab 1,1 g Rohprodukt. Aus Chloroform-Äther 600 mg Tritosylat X, Smp. 144—146° (Zers.).

3, 4, 6-Tritosyl-2-desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (X). a) Aus *XXII*. 800 mg 4,6-Benzal-2-desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1,5 \rangle$ (XXII) (aus VIII mit LiAlH₄ bereitet^{f)}) wurden mit der Aufschlammung von frisch aus 20 g Ni-Al-Legierung bei 50° bereitetem *Raney*-Nickel in 50 cm³ 80-proz. Alkohol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration wurde im Vakuum eingengt, mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand (rohes IX) 24 Std. bei 12 Torr über P₂O₅ getrocknet. Er wog 510 mg und wurde mit 15 cm³ abs. Pyridin und 2,8 g Tosylchlorid 24 Std. bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 1,7 g (86%) rohes Tritosylat. Aus Benzol-Äther verfilzte, farblose Nadeln, Smp. 146—148°; $[\alpha]_D^{20} = +24,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,4$ in Chloroform).

b) Als Nebenprodukt aus dem rohen II. Die Präparate aus den obigen Versuchen a) und b) aus rohem II gewonnen, schmolzen gleich, Mischprobe ebenso. Das Präparat aus Versuch b), Smp. 146—147°; $[\alpha]_D^{20} = +28,8^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,83$ in Chloroform), wurde zur Analyse 4 Std. bei 0,04 Torr und 20° getrocknet.

3,750 mg Subst. gaben 7,216 mg CO₂ und 1,770 mg H₂O (OAB)

C₂₈H₃₂O₁₁S₃ (640,73) Ber. C 52,48 H 5,03% Gef. C 52,51 H 5,28%

3, 4-Ditosyl- α -methyl-D-boivinosid- $\langle 1,5 \rangle$ (VII). Dieser Stoff schmolz auch nach wiederholtem Umkristallisieren und Chromatographieren immer unscharf. Aus Äther Nadeln, Smp. ca. 58—70° unter Blasenbildung; $[\alpha]_D^{20} = +22,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,95$ in Chloroform).

9,47 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,21^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$.

Zur Analyse wurde 6 Std. bei 0,05 Torr und 20° getrocknet.

3,822 mg Subst. gaben 7,570 mg CO₂ und 2,080 mg H₂O (OAB)

3,698 mg Subst. verbr. 1,537 cm³ 0,02-n. KJO₃ (A. P.)

C₂₁H₂₆O₈S₂ Ber. C 53,60 H 5,57 S 13,63%
(470,55) Gef. „ 54,05 „ 6,09 „ 13,33%

3, 4-Ditosyl- α -methyl-D-boivinosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (VII) und vermutliches 3, 4-Ditosyl- β -methyl-D-boivinosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (XI) aus Tritosylat X. 550 mg 3, 4, 6-Tritosyl-2-desoxy- α -methyl-D-gulosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (X) und 210 mg NaJ wurden in 2,5 cm³ Aceton im Einschlußrohr 8 Std. auf 100° erhitzt, wobei sich 110 mg (ber. 166 mg) Na-Tosylat abschieden, das abfiltriert und mit Aceton und Äther gewaschen wurde. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform-Äther (1:3) gelöst, mit Na₂S₂O₃- und KHC0₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde wie in analogen Fällen⁶) mit Raney-Nickel in Alkohol hydriert, wobei 8 cm³ 0,1-n. alkoholische NaOH zugetropft wurden. Nach Aufnahme von 24,8 cm³ Wasserstoff (716 Torr und 16°) stand die Hydrierung still. Es wurde filtriert, mit CO₂ neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform-Äther (1:3) aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (360 mg) wurde an 13 g Al₂O₃ chromatographiert.

Die Fraktionen 6 und 7 (zusammen 80 mg, eluiert mit Petroläther-Benzol(1:1)) gaben aus Äther 60 mg farblose Nadeln, Smp. 88–90° (Zers.). Vermutliches β -Derivat XI.

Die Fraktionen 8 und 9 (zusammen 110 mg, eluiert mit Petroläther-Benzol (1:1)) gaben aus Äther 90 mg α -Derivat VII, Nadeln, Smp. 58–68° (Zers.), Mischprobe ebenso; $[\alpha]_D^{19} = +22,9^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,1 in Chloroform).

Die Fraktionen 10–12 (160 mg, eluiert mit reinem Benzol) gaben aus Benzol-Äther 150 mg unverändertes Ausgangsmaterial X, Smp. 145–146°, Mischprobe ebenso.

3, 4-Ditosyl- β -methyl-D-boivinosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (XI) (?). Aus Äther farblose Nadeln, Smp. 88–90° (unter Blasenbildung); $[\alpha]_D^{19} = -7,5^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,1 in Chloroform).

11,25 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0,09^\circ \pm 0,02^\circ$.

Zur Analyse wurde 2 Std. bei 0,02 Torr und 20° getrocknet.

4,081 mg Subst. gaben 7,980 mg CO₂ und 2,100 mg H₂O (OAB)

C₂₁H₂₆O₈S₂ (470,55) Ber. C 53,60 H 5,57% Gef. C 53,36 H 5,76%

α -Methyl-D-boivinosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (II) rein aus 3, 4-Ditosylat VII. 360 mg 3, 4-Ditosyl- α -methyl-D-boivinosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (II) wurden in 15 cm³ Methanol gelöst und mit 2 cm³ Wasser versetzt. Unter Schütteln in CO₂-Atmosphäre wurden innerhalb 8 Std. 10 g 2,5-proz. Na-Amalgam in 4 Portionen zugegeben und zuletzt noch weitere 10 Std. geschüttelt. Dann wurde die wässrig-methanolische Phase abgetrennt, im Vakuum auf 3 cm³ eingengt, mit 3 cm³ Wasser verdünnt und 24 Std. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der eingedampfte Extrakt gab bei der Vakuumdestillation (0,05 Torr und 50–70° Badtemperatur) 70 mg reines α -Methyl-boivinosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (II) als farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = +108,7^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,98 in Methanol).

9,78 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{20} = +1,07^\circ \pm 0,02^\circ$.

Keller-Kiliani-Reaktion: stark positiv (blau).

Bei der Vakuumdestillation blieb ein fester Kolbenrückstand. Dieser gab aus Äther 30 mg unverändertes Ditosylat VII, Smp. 58–70° (Mischprobe ebenso).

D-Boivinosose (III) aus II. 67 mg α -Methyl-D-boivinosid (II) wurden in 4 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ 40 Min. auf 70° erwärmt. Dann wurde mit frisch vorbereitetem BaCO₃ neutralisiert, die filtrierte Lösung mit einer Spur BaCO₃ versetzt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen und die filtrierte Lösung eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus wenig Aceton beim Impfen mit natürlicher Boivinosose sofort. Die Abscheidung wurde durch Zusatz von abs. Äther vervollständigt. Erhalten 28 mg Kristalle, Smp. 88–96°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Aceton-Äther gab farblose Prismen, Smp. 96–98°; $[\alpha]_D^{18} = -13,3^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,98 in Aceton); $[\alpha]_D^{18} = -3,9^\circ$ (5 Min.) $\rightarrow +3,9^\circ \pm 2^\circ$ (30 Min. konstant, c = 1,3 in Wasser).

9,71 mg Subst. zu 0,9935 cm³ (Aceton); $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,13^\circ \pm 0,02^\circ$

12,88 mg Subst. zu 0,9935 cm³ (Wasser); $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,05^\circ \rightarrow +0,05^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Tage bei 12 Torr über P_2O_5 getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,040 mg Subst. gaben 5,125 mg CO_2 und 2,310 mg H_2O (OAB)

$C_6H_{12}O_4$ (148,16) Ber. C 48,64 H 8,16%

$C_6H_{12}O_4$, 0,5 H_2O (157,17) Ber. ,, 45,85 ,, 8,34% Gef. C 46,01 H 8,50%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Labor unseres Instituts (Leitung *E. Thommen*) (OAB) und bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (*A. P.*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Synthese der D-Xylo-2-desoxy-hexamethylose auf verschiedenen Wegen wird beschrieben. Der Zucker erwies sich als identisch mit natürlicher Boivinos, die in Zukunft somit als D-Boivinos bezeichnet werden kann.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

39. Untersuchungen über asymmetrische Synthesen I.

Über den sterischen Verlauf der Reaktion von α -Ketosäure-estern optisch aktiver Alkohole mit *Grignard*'schen Verbindungen

von *V. Prelog*.

(15. XII. 52.)

Wenn Verbindungen, die ein oder mehrere asymmetrische Atome enthalten, mit symmetrischen Reagenzien¹⁾ unter Entstehung eines neuen asymmetrischen Atoms reagieren, so entstehen die beiden Stereoisomeren, die sich dabei theoretisch bilden können, in ungleichen Mengen.

Bei Verbindungen, bei welchen der aktivierende asymmetrische Teil der Molekel mit dem neu entstandenen asymmetrischen Kohlenstoffatom in einem mehr oder weniger starren cyclischen System vorliegt, lässt sich der asymmetrische Reaktionsverlauf meistens auf eine sterische Hinderung zurückführen. Oft kann man mit Hilfe der Vorstellung von der sterischen Hinderung die bevorzugte Reaktionsrichtung voraussagen und somit aus der Konfiguration des Ausgangsmaterials die Konfiguration der Reaktionsprodukte ableiten, wie zahlreiche Beispiele aus dem Gebiet der cyclischen Naturstoffe – Steroide, Terpene und Alkaloide – zeigen.

Weniger gut sind wir über den sterischen Verlauf solcher asymmetrischer Reaktionen unterrichtet, bei welchen der aktivierende

¹⁾ Als symmetrische Reagenzien bezeichnen wir solche, deren Molekeln mit ihrem Spiegelbild deckbar sind.