

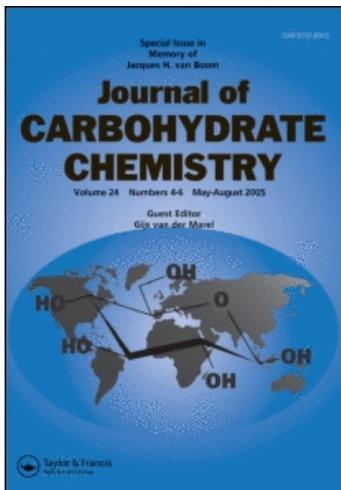
This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Reaktionen Mit Trimethylsilylhalogeniden an Derivaten Der Digitoxose

Joachim Thiem^a; Sabine Köpper^a

^a Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

To cite this Article Thiem, Joachim and Köpper, Sabine(1983) 'Reaktionen Mit Trimethylsilylhalogeniden an Derivaten Der Digitoxose', Journal of Carbohydrate Chemistry, 2: 1, 75 – 97

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308308058810

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308308058810>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN MIT TRIMETHYLSILYLHALOGENIDEN AN DERIVATEN DER DIGITOXOSE

Joachim Thiem* und Sabine Köpper

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

Received December 31, 1982

ABSTRACT

Treatment of methyl 3,4-di-0-acyl-2,6-dideoxy- α -D-ribo-hexopyranoside 1 or 2 with trimethylsilyl halide leads to the formation of a complex mixture of α -D-ribo-hexopyranosyl halides 3 or 5 together with the educts 1 or 2 as well as their β -anomers 8 or 9. The bromides 3 and 5, suitable for glycosidations, are preferably obtained by reaction of the digitoxose acetate derivatives 6 and 7, respectively, which in turn are prepared from 1 and 2 by mild acetolysis. Further reaction of the halides 3 to 5 with trimethylsilyl halides gives rise to a quantitative formation of the 2,3,6-trideoxy-4-0-acyl-3-halo- α -D-arabino-hexopyranosyl halides 10 to 12. In another reaction sequence starting with the olivose triacetate 20 the formation of 10 via the halide 13 is demonstrated. Structural evidence for the halides 10 to 12 is given by ^1H NMR data as well as by analyses of their gly-

cosides 14 to 19. The results support a mechanistic interpretation for the formation of 10 to 12 via a 3,4-acetoxonium ion as the key intermediate obtained from 3 by an S_N1 and from 13 by an S_N2 step. Final conversion into the terminal halodeoxy compounds 10 to 12 proceeds by an S_N2 reaction with the halide ion.

EINFÜHRUNG

Kürzlich haben wir in einer breiteren Untersuchung die vorteilhafte Anwendung von Halogentrimethylsilan zur Herstellung der bei Glycosidsynthesen erforderlichen Glycosylhalogenide unter milden und neutralen Bedingungen beschrieben.¹ Während diese Darstellungen bei "normalen" Sacchariden mit den klassischen Verfahren nicht konkurrieren können, tritt ihr besonderer Wert dann hervor, wenn extrem labile Kohlenhydratderivate in ihre Glycosylhalogenide zu überführen sind. Zu diesen zählen in erster Linie Derivate der 2,6-Didesoxyzucker, bei denen das Verfahren zuerst mit besonderem Erfolg in der lyxo-Reihe zum Einsatz gekommen ist.² Im Zuge der Synthese von Herzglycosiden³ war die Verfügbarkeit von 3,4-Di-O-acetyl-2,6-didesoxy- α -D-ribo-hexopyranosylbromid (3:3,4-Di-O-acetyl- α -D-digitoxosylbromid)⁴ erwünscht. Erste Versuche haben wir daher mit dem Methyl-diacetyl- α -D-digitoxosid 1⁵ und Trimethylsilylbromid in Anlehnung an unsere früheren Arbeiten vorgenommen. Dabei zeigten sich unklare Ergebnisse, so daß wir nähere Untersuchungen angestellt haben.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Setzt man das Methyl- α -D-digitoxosid 1 in Deuterobenzol mit 2.5 Moläquivalenten Trimethylsilylbromid bei Raumtemperatur um und verfolgt den Reaktionsablauf ¹H NMR-spektroskopisch, so beobachtet man bereits nach nur 10 min lediglich ca. 25 % Edukt im Ansatz. Wie erwartet findet

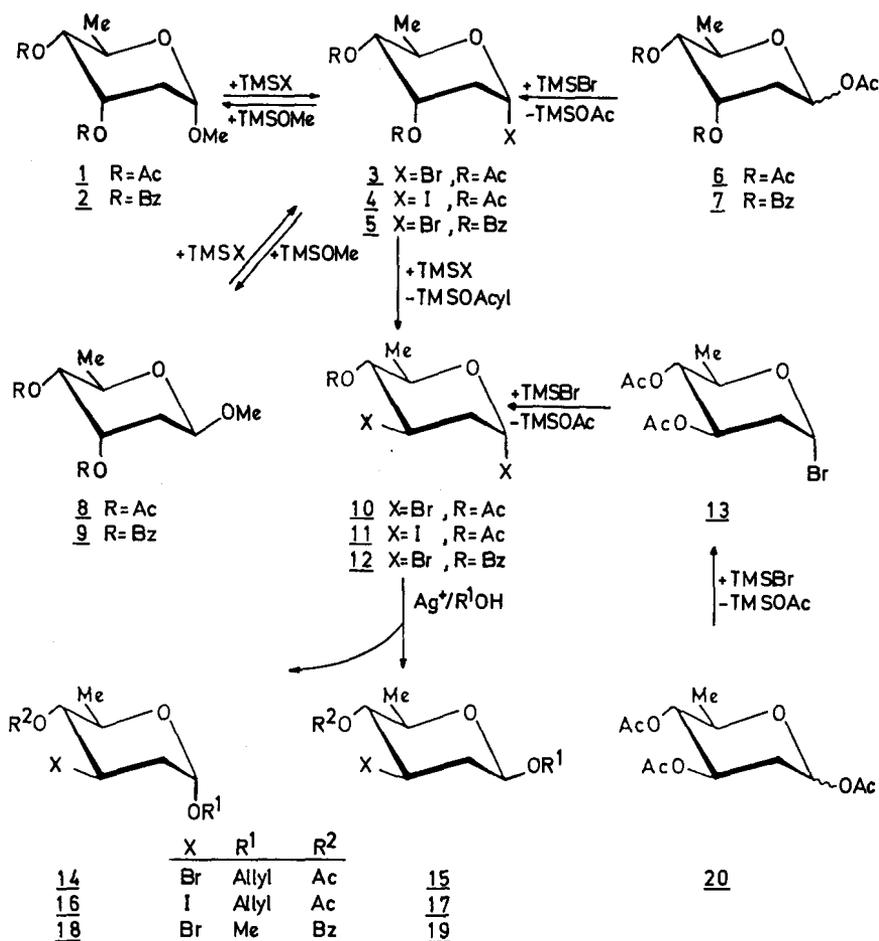
sich bereits gebildetes Glycosylbromid 3 allerdings in nur knapp 40 % und daneben überraschend in etwa gleicher Menge das anomere Methyl- β -D-digitoxosid 8, das zur Überprüfung der Struktur und der Ermittlung der physikalischen Daten auch aus einem präparativen Ansatz isoliert wurde. Im weiteren Reaktionsverlauf bleibt der Anteil an Edukt 1 nahezu unverändert, während der an Bromid 3 etwas zu- und der an β -Glycosid 8 etwas abnimmt. Nach ca. vier Stunden bei Raumtemperatur tritt als neues Produkt zusätzlich 4-O-Acetyl-3-brom-2,3,6-tridesoxy- α -D-arabino-hexopyranosylbromid (10) auf, das durch seine großen Kopplungskonstanten $J(2a,3)=12.0$, $J(3,4)=10.6$ und $J(4,5)=9.4$ Hz als all-äquatorial-substituiertes Derivat deutlich von den ribo-Verbindungen unterschieden werden kann. Dieses Bromid 10 erreicht nach acht Stunden bei Raumtemperatur einen Anteil von knapp 30 %, während die Glycoside 1 und 8 sowie das Bromid 3 der Digitoxose bei knapp 25 % verbleiben. Die weitere, vollständige Umsetzung zu 10 bei allerdings niedrigeren Temperaturen geht dann sehr langsam vonstatten.

Die unter diesen Reaktionsbedingungen auftretende Glycosidomerisierung und vor allem die Substitution der Acetoxyfunktion an C-3 haben uns zu Versuchen mit dem 1 analogen Methyl-3,4-di-O-benzoyl-2,6-didesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (2)⁶ veranlaßt. Beläßt man dies mit Trimethylsilylbromid zunächst zwei Stunden bei Raumtemperatur, so wird keine Umsetzung beobachtet. Nach weiteren eineinhalb Stunden bei 50°C finden sich neben etwa 70 % Edukt 2 bereits jeweils ca. 15 % Glycosylbromid 5 und β -Glycosid 9. Im weiteren Reaktionsverlauf tritt dann auch die Bildung des 3-Brom-3-desoxy-bromids 12 mit D-arabino Konfiguration auf Kosten der anderen Komponenten auf. Dies Produkt erreicht nach etwa achteinhalb Stunden einen Anteil von annähernd 50 %, während das D-ribo Bromid 5 sowie das Edukt 2 ca. 20 % und das

β -Glycosid 9 ca. 10 % ausmachen. Bei Raumtemperatur wird anschließend keine wesentliche Änderung der Verhältnisse in diesem Produktgemisch beobachtet.

In einem ergänzenden Versuch war zu überprüfen, ob mit dem reaktiveren Trimethylsilyliodid die Umsetzung des Glycosids 1 vollständig abläuft. In der Tat findet sich bei dieser bereits bei Raumtemperatur raschen Reaktion nach kurzer Zeit kein Edukt und auch nicht die Bildung des entsprechenden β -Glycosids. Anzunehmen ist in einem ersten Reaktionsschritt die Umsetzung zu dem 3 entsprechenden α -D-ribo Iodid 4, das hier nicht nachgewiesen wurde. Nach vier Stunden ist ein 1 : 1 Gemisch aus 4-O-Acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-iod- α -D-arabino-hexopyranosyl-iodid (11) und seinem Isomer, der 1-O-Acetyl-2,3,4,6-tetradesoxy-3,4-diiod- α -D-arabino-hexopyranose (21), entstanden.

Von Interesse war damit die Umsetzung von 1,3,4-Tri-O-acetyl-D-digitoxose (6), die aus dem Glycosid 1 acetylytisch glatt dargestellt werden konnte. Bei dem acetylytischen Abbau von Pyranosiden mit Nachbargruppenfunktionen an der Position 2 werden durchweg die α -Pyranoseacetate erhalten.⁷ Mit den hier umgesetzten 2,6-Didesoxyderivaten ist eine derartige Selektivität nicht unbedingt zu erwarten (vgl. Lit.⁸) und wird auch nicht gefunden : α - (6 α) und β -Anomer (6 β) entstehen im Verhältnis 1 : 1. Ihre schichtchromatographische Trennung diente dem Vergleich mit Literaturdaten (im Falle des kristallisierten β -Anomers 6 β ⁹) und der spektroskopischen Charakterisierung. Die Reaktion des Anomerengemisches 6 mit Trimethylsilylbromid in der üblichen Weise unter Inertgas bei Raumtemperatur war bereits nach sieben Minuten quantitativ zur α -Acetobromdigitoxose 3 abgelaufen. Das auf diese Weise erstmals verfügbare Glycosylbromid konnte kürzlich in Synthesen von Steroidglycosiden der Digitoxose eingesetzt werden.^{4,10} Kühlt



man die Reaktionsmischung nach der Umsetzung zu 3 ohne Aufarbeitung auf -25°C so ist unter diesen Bedingungen die vollständige Bildung von 10 erst nach vier Tagen abgeschlossen.

Acetolytisch läßt sich 2 zu dem Anomerengemisch der 1-O-Acetyl-3,4-di-O-benzoyl- α/β -D-digitoxose (7) umsetzen. Dessen Reaktion mit Trimethylsilylbromid bei Raumtemperatur geht ebenfalls über die Bildung des α -D-Digitoxosylbromids 5 hinaus, und zwar findet man nach

24 Stunden ein Gemisch aus 5 und dem 3-brom-substituierten α -D-Arabino-pyranosylbromid 12 im Verhältnis 3 : 2.

Nach den hier durchgängig beobachteten nucleophilen Substitutionen in der ribo-Reihe erhebt sich die Frage, ob ähnliche Umsetzungen bei den arabino-Derivaten auftreten. Kürzlich gelang uns die Darstellung ¹¹ von 3,4-Di-O-acetyl-2,6-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosylbromid (13; zur Synthese der L-Verbindung siehe Lit. ^{12,13}) durch Umsetzung der 1,3,4-Tri-O-acetyl- α / β -D-olivose (20) ¹¹ mit Trimethylsilylbromid. Während die Umsetzung zu 13 nach zwei Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen ist, findet man bei weiterer Reaktion nach acht Stunden ein 1 : 1 Gemisch aus 13 und dem 3-Brom-3-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosylbromid 10; nach elf Stunden sind noch 20 % 13 und bereits 80 % 11 vorhanden. Bei 50°C findet sich ein annähernd ähnlicher, jedoch beschleunigter Reaktionsverlauf, wonach die vollständige Umsetzung von 20 über 13 zu 10 nach sieben Stunden erfolgt ist.

Der Nachweis der hochreaktiven Digitoxosylhalogenide 3 und 5 wurde nach der Umsetzung in deuterierten Lösungsmitteln ¹H NMR-spektroskopisch vorgenommen. Durchweg hat ihr Einsatz in Glycosidsynthesen (z.B. Lit. ⁴) unmittelbar *in situ* zu erfolgen. Das Methyl- β -digitoxosid 8 und auch sein Analogon 9 wurden direkt aus den Umsetzungen von 1 mit Trimethylsilylbromid bzw. nach einfacher Glycosidsynthese aus 5 durch Schichtchromatographie in mäßiger Ausbeute erhalten.

Entsprechend wurden die reaktiven 3-Desoxy-3-halogen- α -D-arabino-hexopyranosylhalogenide 10 bis 12 umfassend ¹H NMR-spektroskopisch charakterisiert und anschließend in verschiedenartige, einfache Glycoside übergeführt. So ließen sich aus dem Bromid 10 mit Allylalkohol und Silbersilikat-Katalyse ¹⁴ das sirupöse α -(14) und das kristalline

β -Allylglycosid (15) in nur mäßigen Ausbeuten gewinnen und $^1\text{H-NMR}$ - sowie massenspektroskopisch charakterisieren. In der gleichen Weise wurden die an C-3 iodierten Allylglycoside aus dem Glycosyliodid 11 erhalten, wobei das α -Glycosid 16 als Sirup anfiel und das β -Glycosid 17 im Gemisch NMR-spektroskopisch zugeordnet werden konnte. Dagegen wurde aus dem Glycosylbromid 12 mit Methanol und Silbercarbonat vorwiegend das kristallisierte β -Glycosid 19 gewonnen und sein α -Anomer 18 nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen. In allen Fällen entnimmt man den eindeutig großen Kopplungskonstanten für $J(2a,3)$, $J(3,4)$ und $J(4,5)$ bei den 3-Halogenderivaten 10 bis 12 und 14 bis 19 eine äquatoriale Anordnung der Substituenten an C-3, C-4 und C-5 und somit eine arabino Konfiguration.

Während wir bisher nur vollständige Umsetzungen von Methylglycosiden der 2,6-Didesoxy-D-lyxo-hexopyranose ² sowie der D-Galactopyranose zu den entsprechenden Glycosylhalogeniden beobachtet hatten, ¹ stellen wir hier in der Reihe der 2,6-Didesoxy-D-ribo-hexopyranose bei Einsatz der Methylglycoside nur mäßige Umsetzungen zu den Glycosylhalogeniden fest. Vor allem die Bildung der anomeren Methyl- β -glycoside ist überraschend und läßt die Deutung zu, daß die reaktiven α -Halogenether der Digitoxose 3 sowie 5 mit dem bei der Darstellung abgespaltenen Trimethylsilylmethylether teilweise nucleophile Reaktionen zu den Edukten 1 sowie 2 bzw. ihren β -Anomeren 8 sowie 9 eingehen. Bei Reagenzzugabe im Überschuß sowie höheren Reaktionstemperaturen lassen sich ebenfalls keine weiteren Ausbeutesteigerungen an Digitoxosylbromiden ausgehend von den Glycosiden erzwingen, da dann die Glycosylhalogenide 3 sowie 5 zu den 3-Halogen-Produkten weiterreagieren.

Von Problemen hinsichtlich der Ausbeute an Glycosylbromid bei der Anwendung des Trimethylsilylhalogenid-Verfahrens ¹ im Falle der

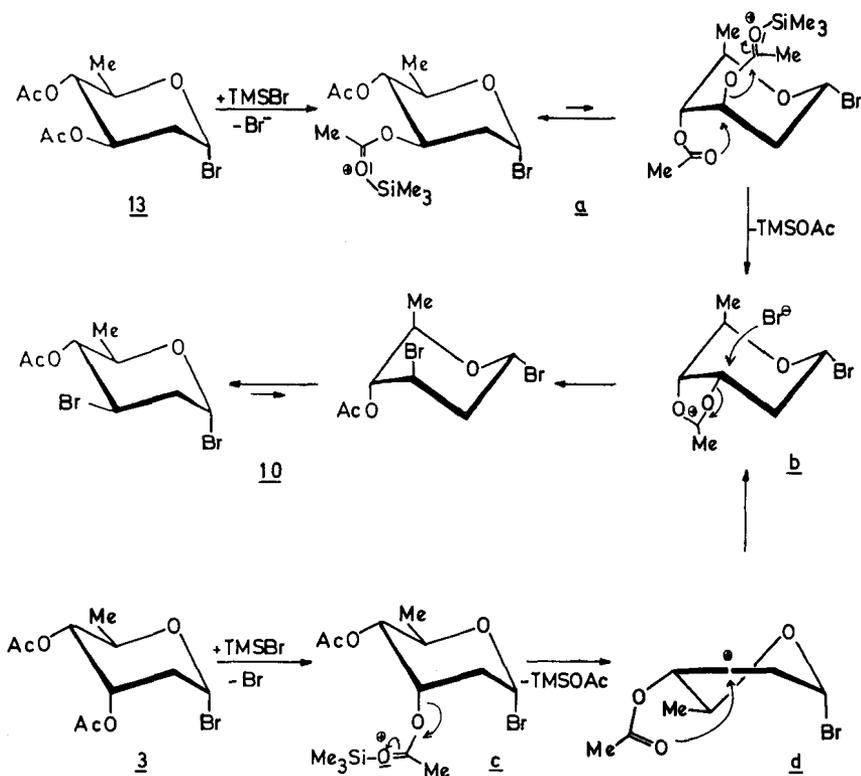
Reaktion eines bestimmt substituierten Methyl-2,6-dideoxy- β -L-lyxohexopyranosids ist kürzlich berichtet worden.^{15,16} Während dazu zur Zeit keine genaueren analytischen Untersuchungen vorliegen, dürfte entsprechend eine teilweise eingetretene dynamische Anomerisierung zu einem Methyl- α/β -glycosid-Gemisch wahrscheinlich sein. Dagegen ist uns bisher in den eigenen Untersuchungen und gemäß Literaturangaben kein Fall bekannt, bei dem das Trimethylsilylhalogenid-Verfahren¹ bei Einsatz der anomeren Acetoxyderivate zu Schwierigkeiten Anlaß gegeben hätte. Auch hier geben die Umsetzungen der anomeren Digitoxose-acetate 6 sowie 7 einheitlich und rascher als bei der Olivose (20 \rightarrow 13)¹¹ die Glycosylbromide 3 sowie 5.

Aus diesen Befunden läßt sich ableiten, daß die Darstellung der hochreaktiven Glycosylhalogenide von 2-Desoxy- und 2,6-Dideoxy-zuckern aus den entsprechenden niederen Alkylglycosiden empfindlich von dem vorliegenden Schutzgruppenmuster abhängt. Keine Probleme treten dagegen bei Einsatz der 1-Acyloxyderivate im Trimethylsilylhalogenid-Verfahren auf. Schließlich zeigt sich, ohne daß eine detaillierte Quantisierung vorgelegt wird, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit in erster Linie von der Konfiguration und dann ebenfalls von den Substituentenfunktionen beeinflußt wird.

Die Halogensubstitution an der Position 3 der 2,6-Dideoxy- α -D-ribo- (3 bis 5) und -arabino-hexopyranosylhalogenide (13) ist einerseits unter dem Aspekt der präparativen Anwendung des Trimethylsilylhalogenid-Verfahrens sowie andererseits mechanistisch auch unter Berücksichtigung verschiedener früherer Arbeiten bemerkenswert.

Der synthetische Aspekt betrifft die Reaktionskontrolle bei der Umsetzung verschieden konfigurierter Derivate. Während beispielsweise die Umsetzung des D-ribo-Derivats 6 zum entsprechenden Glycosyl-

bromids rasch (7 min bei Raumtemperatur) erfolgt, erfordert die Reaktion der isomeren D-arabino-Komponente 20 zum Bromid 13 deutlich länger (2 Stunden bei Raumtemperatur). In jedem Fall erwiesen sich diese Halogenide als isolierbar und gut in Glycosidierungsreaktionen einsetzbar. ^{4,11} Verwendet man jedoch einen Reagenzüberschuß, und bricht man die Umsetzung nach diesem ersten Reaktionsschritt nicht ab, so tritt in beiden Fällen die weitere Umsetzung zu dem gleichen 3-Brom-3-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosylbromid (10) auf. Die Versuche zeigen hier wiederum eine ausgesprochen rasche Reaktion der ribo-Verbindung 3 offenbar unter Inversion an C-3 und eine wesentlich langsamere Um-



setzung der arabino-Komponente 13 anscheinend unter Retention an C-3 zum Derivat 10.

Zweifellos ist hier die seinerzeit von uns ¹ aufgrund der vorliegenden Literaturbefunde ^{17,18} vorhergesagte und für acylierte Saccharide als Hauptreaktionsweg erwartete Umsetzung eingetreten. Danach führt der wegen der Nachbarstellung der 2-Desoxygruppe regio-selektive, elektrophile Angriff des Trimethylsilylhalogenids an der 3-Acetoxyfunktion in 13 zum Oxoniumintermediat a und bei 3 zum isomeren Intermediat c. Aus dem Zwischenprodukt c kann Essigsäuretrimethylsilylester günstig axial austreten und das Carbeniumion d bilden. Dieses erfährt einen intramolekularen Angriff der 4-Acetoxy-Nachbargruppe zum 3,4-Acetoxoniumintermediat b in der bevorzugten ¹C₄(D)-Konformation. Mit der vorteilhaften axialen trans-Öffnung des Acetoxoniumions b durch das Nucleophil Bromid wird 10 in der ¹C₄(D)-Konformation erhalten, die zur begünstigten ⁴C₁(D)-Sesselform umklappt. Bei dem Intermediat a dürfte in der im Gleichgewicht z.T. vorliegenden ¹C₄(D)-Sesselform die besseren axialen Austrittsmöglichkeiten für die Fluchtgruppe vorhanden sein. Unter Austritt von Trimethylsilylacetat mit gleichzeitigem intramolekularem Angriff der 4-Acetoxygruppe wird so ebenfalls das Acetoxoniumintermediat b erreicht.

Im Falle der ribo-Verbindung 3 dürfte mithin ein vorgelagerter S_N1i- und bei der arabino-Komponente 13 ein S_N2i-Schritt zum zentralen Acetoxoniumintermediat b führen, das in Folge einer S_N2-Reaktion mit Bromid als einkommendem Nucleophil zu 10 reagiert. Da beim Syntheseweg von 3 nach 10 kein Isomer gefunden worden ist, sollte das Carbeniumintermediat d als enges Ionenpaar zu formulieren sein. Ebenso folgt aus dieser mechanistischen Interpretation beim Weg von 13 nach 10 keine Retention sondern ein doppelter Inversionsschritt.

Im Zusammenhang mit diesen Befunden ist ein Blick auf ältere Untersuchungen von Interesse. Bereits früher fanden Zorbach et al.⁹ nach der Behandlung von benzyliertem D-Digitoxosid mit Bromwasserstoff nebst Aufarbeitung ein halogenhaltiges Produkt, dessen Struktur nicht ermittelt wurde, dem jedoch hiernach eine 3-Brom-3-desoxy-D-arabino-Struktur zukommen dürfte. Horton et al.¹⁹ beschrieben die Bildung von 4-O-Acetyl-3-chlor-2,3,6-tridesoxy- α -D-arabino-hexopyranosylchlorid durch Behandlung der peracetylierten D-Digitoxose mit Chlorwasserstoff und formulierten einen Mechanismus über Pseudoglycale (Hex-2-enopyranosen). In allen unseren Untersuchungen haben wir stets besonders sorgfältig auf die Bildung möglicher Eliminierungs- sowie deren Umlagerungsprodukte geachtet, zumal bekannt ist, daß Pseudoglycalderivate Halogenwasserstoff nahezu ausschließlich zu den 3-Halogenverbindungen mit äquatorialer Halogenfunktion addieren.²⁰ Glycale oder Hex-2-enopyranose-Derivate, die erhebliche oder zumindest dem Bromid 3 vergleichbare Stabilitäten aufweisen und mithin bei unseren Versuchen nachgewiesen worden wären, sind jedoch keinmal aufgetreten. Demnach dürfte der von Horton et al. vorgeschlagene Mechanismus nur wenig wahrscheinlich sein. Ebenso wie in den obigen Reaktionen kann man vielmehr auch hier ohne Schwierigkeiten eine regioselektive Protonierung der 3-Acetoxygruppe annehmen und unter Austritt von Essigsäure das Intermediat d und letztlich über den o.g. Weg das 10 entsprechende Chlorderivat erreichen.

Abschließend sei noch die ungewöhnliche Bildung des 3,4-Diodderivats 21 erwähnt. Als einzige plausible Vorstufe kommt dafür das isomere 3-Desoxy-3-iod- α -D-arabino-hexopyranosyliodid 11 in Frage. Unter Annahme einer Nachbargruppenreaktion der 4-Acetoxygruppe und Ausbildung eines 1,4-Acetoxoniumions in $B_{1,4}^{(D)}$ -Bootkonformation führt dessen nucleophile trans-Öffnung mit Iodid an C-1 zum Edukt 11 und an

C-4 zu 21. Weitere Versuche zum Nachweis eines solchen Intermediats und dieser plausiblen mechanistischen Erläuterung sind vorgesehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben: Alle Reaktionen werden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgelfolie GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Die Detektion erfolgt durch UV-Absorption und/oder Ansprühen mit conc. Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen auf ca. 140°C. Präparative Schichtchromatographie (PSC) wird auf Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.25 und 0.5 mm (Merck) durchgeführt, Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 (Merck). Schmelzpunkte werden am Leitz-Heiztischmikroskop (unkorrigiert) und am Mettler FP 61 (korrigiert) ermittelt. Optische Drehungen: Perkin-Elmer 241 und 243 Polarimeter in 1-dm-Küvetten bei 589 nm. ¹H NMR-Spektren: Bruker WH 270 (270 MHz) und Bruker WM 400 (400 MHz). ¹³C NMR-Spektren: Bruker WH 270 (67.89 MHz) und Bruker WM 400 (100.62 MHz). Massenspektren: Varian MAT CH 7, Direkteinlaß.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen mit Trimethylsilylbromid (AAV) : 0.5 mmol Glycosylacetat werden unter Stickstoff bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß in 2 ml absol. Benzol gelöst und mit 1.0 mmol Trimethylsilylbromid wie angegeben umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird gefriergetrocknet, zweimal in absol. Benzol aufgenommen und erneut gefriergetrocknet.

Umsetzung von 1 mit Trimethylsilylbromid : 30.9 mg (0.12 mmol) 1 werden in 1 ml Deuterobenzol gelöst und wie in der AAV mit 40 µl (0.32 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt. Der Reaktionsverlauf wird ¹H NMR-spektroskopisch in ca. einstündigem Abstand verfolgt. Die Anteile an α-(1) und β-Glycosiden (8) sowie Digitoxosylbromiden 3 und 10 werden jeweils anhand der Signale von 1-H, 3-H und 6-CH₃ bestimmt:

<u>Reaktionsdauer (min)</u>	<u>Anteil an: 1</u>	<u>8</u>	<u>3</u>	<u>10 (in %)</u>
10	25	37	38	0
65	28	35	37	0
120	30	33	37	0
180	27	33	40	0
255	28	32	29	11
300	24	27	29	20
370	23	26	29	22
420	23	24	27	26
480	22	25	25	28

Nach 8 h bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf -25°C gekühlt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich erst nach einer Gesamtreaktionszeit von 32 h die quantitative Bildung von 10.

Umsetzung von 2 mit Trimethylsilylbromid : 23 mg (0.07 mmol) 2 werden in 0.5 ml Deuterobenzol gelöst und wie in der AAV mit Trimethylsilylbromid umgesetzt. Die Lösung wird zunächst 2 h bei Raumtemperatur belassen, anschließend auf 50°C im Ölbad erwärmt. Wie zuvor erfolgt die Aufnahme der ^1H NMR-Spektren jeweils unter gleichen Bedingungen und zunächst etwa stündlich. Der Gehalt an den Verbindungen 2, 9, 5 und 12 wird anhand der bekannten Signale von 1-H,3-H und 6- CH_3 bestimmt:

<u>Temperatur($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>Reaktionszeit (h)</u>	<u>2</u>	<u>9</u>	<u>5</u>	<u>12 (in %)</u>
20	0.6	100	0	0	0
20	2	100	0	0	0
50	3.5	71	13	16	0
50	4.8	59	19	22	0
50	10.5	22	12	20	46

Die Lösung wird anschließend bei Raumtemperatur aufbewahrt, zeigt aber auch nach weiteren 16 h keine Veränderungen.

Umsetzung von 6 mit Trimethylsilylbromid: 50 mg (0.19 mmol) 6 werden wie in der AAV in 1 ml Deuterobenzol gelöst und mit Trimethyl-

silylbromid versetzt. Es setzt sich sofort (ca. 7 min) 6 vollständig zu 3 um. Der Ansatz wird anschließend bei -25°C aufbewahrt. Hier bildet sich erst nach 3 d 10, das an den bekannten Signalen von 1-H und 3-H erkannt wird. Die quantitative Bildung von 10 ist unter diesen Bedingungen erst nach weiteren 4 d abgeschlossen.

Umsetzung von 20 mit Trimethylsilylbromid : Jeweils 30 mg (0.1 mmol) 20 werden in 1 ml Deuterobenzol gelöst und wie in der AAV mit der 2.5 molaren Menge an Trimethylsilylbromid versetzt. Die Spektren werden stündlich jeweils unter gleichen Bedingungen aufgenommen; die Anteile an 10 und 13 lassen sich anhand der bekannten Signale von 1-H, 3-H und 6- CH_3 ermitteln.

a) Umsetzung bei Raumtemperatur: Schon nach 2 h ist die Reaktion zu 13 quantitativ. Hiernach erst setzt die Bildung von 10 ein. Nach ca. 8 h liegt ein 1 : 1 Gemisch der beiden Komponenten vor. Die weitere Reaktion vollzieht sich sehr langsam, so daß man nach 11 h ein Gemisch aus 20 % 13 und 80 % 10 ermittelt.

b) Umsetzung bei 50°C : Nach 15 min bei Raumtemperatur finden sich 20 % 13 neben 80 % unumgesetztem Edukt 20. Nach Aufnahme des Spektrums wird der Ansatz auf 50°C erwärmt. Hier benötigt die Bildung eines 1 : 1 Gemisches aus 10 und 13 3 h, die quantitative Bildung von 10 ist nach 7 h abgeschlossen.

3,4-Di-O-acetyl-2,6-dideoxy- α -D-ribo-hexopyranosylbromid (3) : 100 mg (0.37 mmol) 6 werden wie in der AAV mit 100 μl (0.8 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt. Die Reaktion ist bei Raumtemperatur sofort quantitativ. Zur Aufarbeitung wird wie in der AAV vorgegangen. Das Bromid wird ^1H NMR-spektroskopisch charakterisiert und sofort weiter umgesetzt.

3,4-Di-O-benzoyl-2,6-dideoxy- α -D-ribo-hexopyranosylbromid (5):
 100 mg (0.25 mmol) 7 werden wie in der AAV mit 47 μ l (0.375 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt. Die dünnschichtchromatographische Überwachung wird in Essigester/n-Hexan 1 : 2 vorgenommen. Nach 24 h wird wie in der AAV aufgearbeitet. Im ^1H NMR-Spektrum ergibt sich ein Verhältnis von 5 und 12 wie 1.6 : 1. Aufgrund der Instabilität der Bromide wird der Ansatz nach der spektroskopischen Charakterisierung sofort weiter umgesetzt.

1,3,4-Tri-O-acetyl-2,6-dideoxy- α - und - β -D-ribo-hexopyranose (6 α und 6 β) : 500 mg (2.0 mmol) 1 werden in 10 ml einer vorgekühlten Mischung aus Acetanhydrid und Trifluoressigsäure (20 : 1) gelöst und 24 h bei 5°C belassen. Die Lösung wird eingeengt und mehrfach mit Toluol abgezogen. Zur Nachacetylierung wird in 5 ml absol. Pyridin gelöst und mit 1 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 3 h bei 5°C ist die Umsetzung beendet (DC in Chloroform/Ether 8:1). Es wird wiederum eingeengt und azeotrop mit Toluol abgezogen. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Chloroform/Ether 8 : 1). Ausb.: 397 mg (72 %), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +85.0$ (c=1.25 in Chloroform). Das Anomerenverhältnis ermittelt sich nach ^1H NMR zu 6 α : 6 β = 1 : 1. Eine analytische Probe wird durch PSC getrennt (Chloroform/Ether 8:1).

6 α : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +108.7$ (c=0.4 in Chloroform).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (274.3) Ber. C 52.55 H 6.61
 Gef. C 52.60 H 6.69

6 β : Schmp. 90.5°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +37.0$ (c=1.0 in Chloroform); [Lit.⁹: Schmp. 86.5-87.5°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +36.2$ (c=2.06 in Chloroform), Lit.²¹: ^1H NMR bei 100 MHz in CDCl_3].

1-O-Acetyl-3,4-di-O-benzoyl-2,6-dideoxy- α - und - β -D-ribo-hexopyranose (7) : 600 mg (1.62 mmol) 2 werden in der Kälte in 10 ml einer

Mischung aus Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäure (20 : 1) gelöst und 2 h bei 5°C belassen. Anschließend wird mit Toluol azeotrop abgezogen und chromatographisch (Essigester/n-Hexan 1 : 3) gereinigt.

Ausb.: 387 mg (60 %) eines Gemisches aus $\underline{7\alpha}$: $\underline{7\beta}$ = 2 : 3 ($^1\text{H NMR}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_7$	(398.4)	Ber. C 66.32	H 5.57
		Gef. C 66.57	H 5.73

Methyl-3,4-di-O-acetyl- β -D-ribo-hexopyranosid (8): 100 mg (0.40 mmol) 1 werden nach der AAV mit 120 μl (0.92 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt und 8 h bei Raumtemperatur sowie 2 h bei 50°C belassen. Anschließend wird nach der AAV aufgearbeitet. NMR-spektroskopisch ergibt sich ein Verhältnis von 1 : 8 : 10 = 1 : 1.3 : 1. Nach dem Einengen wird schichtchromatographisch (Essigester/n-Hexan 1:1) 8 als farbloser Sirup isoliert. Ausb.: 27 mg (27 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8.2$ (c=1.3 in Chloroform).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$	(246.2)	Ber. C 53.65	H 7.37
		Gef. C 53.70	H 7.35

Methyl-3,4-di-O-benzoyl- α - und - β -D-ribo-hexopyranosid (2 und 9): 97 mg eines Gemisches aus 5 und 12 im Verhältnis 1.6 : 1 werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit einem ml Methanol sowie einer Spatelspitze Silbercarbonat versetzt und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, mit Essigester nachgewaschen und durch zweifache Entwicklung schichtchromatographisch getrennt (Essigester/n-Hexan 1:6).

Ausb. an 2: 5 mg (10 % bezogen auf 5), Schmp. 81 -82°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +230.0$ (c=0.5 in Chloroform) [Lit.⁶: Schmp. 80-82°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +228$ (c=1.0 in Chloroform)].

Ausb. an 9: 17 mg (32 % bezogen auf 5), farbloser Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +75.2$ (c=0.79 in Dichlormethan).

$C_{21}H_{22}O_6$ (370.4) Ber. C 68.09 H 5.98

Gef. C 68.93 H 6.05

4-O-Acetyl-3-brom-2,3,6-tridesoxy- α -D-arabino-hexopyranosylbromid
(10) : 140 mg (0.5 mmol) 6 werden gemäß AAV mit 130 μ l (1.0 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt und 5 h auf 50°C erwärmt. Anschließend wird nach der AAV aufgearbeitet, die Verbindung analytisch charakterisiert und wegen ihrer Labilität sofort weiter umgesetzt. $[\alpha]_D^{20} = 140.0$ (c=2.0 in Benzol).

4-O-Acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-iod- α -D-arabino-hexopyranosyliodid
(11) : 54 mg (0.2 mmol) 1 werden in Anlehnung an die AAV mit 100 μ l (0.8 mmol) Trimethylsilyliodid versetzt. Nach 4 h bei Raumtemperatur wird gemäß AAV aufgearbeitet. Es verbleiben 94 mg Sirup aus 11 und 21 im Verhältnis 1 : 1. Es wird unmittelbar 1H NMR-spektroskopisch charakterisiert und anschließend weiter umgesetzt.

4-O-Benzoyl-3-brom-2,3,6-tridesoxy- α -D-arabino-hexopyranosylbromid
(12) : 97 mg (0.24 mmol) 7 werden wie in der AAV mit 76 μ l (0.61 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt. Es wird 24 h bei Raumtemperatur und anschließend 8 h bei 50°C stehen gelassen. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion erfolgt in Essigester/n-Hexan 1:2. Nach der Aufarbeitung gemäß AAV wird 1H NMR-spektroskopisch charakterisiert und sofort weiter umgesetzt.

Propen-3-yl- 4-O-acetyl-3-brom-2,3,6-tridesoxy- α - und - β -D-arabino-hexopyranosid (14 und 15) : 134 mg (0.45 mmol) 10 werden in 2 ml absol. Dichlormethan gelöst, mit 3 Tropfen Allylalkohol und einer Spatelspitze Silbersilikat versetzt und 5 d unter Lichtabschluß gerührt. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, mit Essigester nachgewaschen und eingengt. Die Trennung erfolgt schichtchromatographisch (Essigester/ n-Hexan 1 : 5) durch Zweifachentwicklung.

TABELLE 1. ^1H NMR Chemische Verschiebungen (CDCl_3 , 270 MHz, δ -Werte)

Proton	<u>2</u>	<u>3</u> a)	<u>5</u> a)	<u>6α</u>	<u>7α</u> b)	<u>7β</u> b)	<u>8</u>	<u>9</u>
1-H	4.80 dd	5.96 dddd=dq	6.02 dddd=dq	6.06 dd	6.25 dd	6.24 dd	4.54 dd	4.93 dd
2a-H	2.18 ddd=dt	1.70 mc	1.73 ddd	2.04 mc	2.32 ddd	2.19 ddd	1.80 ddd	2.05 ddd
2e-H	2.30 ddd	2.19 ddd	2.18 ddd	2.18 ddd	2.41 ddd	2.37 ddd	2.05 ddd	2.31 ddd
3-H	5.66 ddd=q	5.27 dddd=dq	5.74 dddd=dq	5.31 dddd=dq	6.06 dddd=q	5.89 ddd	5.24 dddd=q	5.82 dddd=q
4-H	5.01 dd	4.60 dd	4.99 dd	4.65 dd	5.07 dd	5.06 dd	4.56 dd	5.04 dd
5-H	4.51 dq	4.49 ddq	4.75 ddq	4.28 dq	4.65 dq	4.43 dq	3.91 dq	4.26 dq
6-CH ₃	1.28 d	1.03 d	1.10 d	1.18 d	1.31 d	1.36 d	1.20 d	1.35 d
OCH ₃	3.53 s	-	-	-	-	-	3.45 s	3.57 s
OAc	-	1.56,	-	2.02, 2.06, 2.02 s	2.13 s	1.98,	-	-
		1.61 s	2.08 s			2.07 s		
Aryl-H	7.34-7.73 m	-	7.16-7.24 m,	-	7.33-7.64 m,	-	7.39-7.75 m,	
	7.92-7.99 m,		8.14-8.24 m		7.88-8.16 m		7.95-8.03 m,	
	8.08-8.17 m						8.10-8.15 m	

TABELLE 1. (Fortsetzung)

Proton	<u>10</u>	<u>11</u> b)	<u>12</u> a)	<u>14</u> c)	<u>15</u> d)	<u>16</u> e)	<u>17</u> f)	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>21</u> a)
1-H	6.48 dd	6.68 dd	5.80 dddd=q	4.77 dd	4.46 dd	4.62 dd	4.44 dd	4.84 dd	4.44 dd	4.54 dd
2a-H	2.67 ddd	2.54 ddd	1.96 ddd	2.24 ddd	2.19 ddd	2.43 ddd	2.34 ddd		2.22 ddd	1.96-
2e-H	2.84 ddd	2.83 ddd	2.31 ddd	2.49 ddd	2.52 ddd	2.58 ddd	2.60 ddd		2.59 ddd	2.13 m
3-H	4.48 ddd	4.42 ddd	4.57 dddd	4.33 ddd	3.97 ddd	4.40 ddd	4.06 ddd		4.18 ddd	4.20 ddd
4-H	4.96 dd=t	4.89 dd	5.21 dd=t	4.86 dd=t	4.85 dd=t	4.89 dd	4.85 dd	5.13 dd=t	5.11 dd=t	5.04 dd
5-H	4.05 dq	3.64 dq	4.05 ddq	3.79 dq	3.39 dq	3.81 dq	3.39 dq		3.58 dq	3.84 dq
6-CH ₃	1.24 d	1.15 d	1.05 d	1.15 d	1.21 d	1.15 d	1.21 d	1.25 d	1.30 d	1.08 d
OCH ₃	-	-	-	-	-	-	-	3.57 s	3.51 s	-
OAc	2.01 s	2.07 s	-	2.11 s	2.12 s	2.10 s	2.10 s	-	-	1.78 s
Ary1-H	-	-	7.15-7.23 m,	-	-	-	-	7.44-7.65 m,	-	-
			8.16-8.27 m					8.04-8.10 m		

a) in C₆D₆, 270 MHz; b) in CDCl₃, 400 MHz;

c) Aglycon: 1a-H 5.18 dddd=q, 1b-H 5.27 dddd=q, 2-H 5.88 dddd, 3a-H 3.92 dddd=ddt, 3b-H 4.10 dddd=ddt;

d) Aglycon: 1a-H 5.18 dddd=q, 1b-H 5.26 dddd=q, 2-H 5.88 dddd, 3a-H 4.02 dddd=ddt, 3b-H 4.32 dddd=ddt;

e) Aglycon: 1a-H 5.18 dddd=q, 1b-H 5.27 dddd=q, 2-H 5.88 dddd, 3a-H 3.91 dddd=ddt, 3b-H 4.10 dddd=ddt;

f) Aglycon: 1a-H 5.18 dddd=q, 1b-H 5.26 dddd=q, 2-H 5.88 dddd, 3a-H 4.02 dddd=ddt, 3b-H 4.31 dddd=ddt.

TABELLE 2. Kopplungskonstanten (Hz)

	<u>2</u>	<u>3^{a)}</u>	<u>5^{b)}</u>	<u>6_α</u>	<u>7_α</u>	<u>7_β</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
J(1,2a)	3.5	4.9	4.8	4.0	3.9	9.1	9.1	9.2	3.5
J(1,2e)	1.3	0.8	0.6	1.6	1.2	2.6	2.3	2.2	1.0
J(2a,2e)	-15.0	-16.2	-16.0	-10.4	-15.5	-13.7	-14.3	-14.2	-14.1
J(2a,3)	4.0	3.0	3.6	3.4	3.4	2.9	4.1	3.0	12.0
J(2e,3)	3.4	2.9	2.8	3.2	3.0	4.5	3.0	4.0	4.8
J(3,4)	3.2	3.0	3.1	3.0	3.0	2.9	3.0	3.1	10.6
J(4,5)	9.7	10.2	10.2	9.7	10.0	9.2	9.4	9.5	9.4
J(5,6)	6.2	6.1	6.3	6.2	6.2	6.3	6.3	6.3	6.2
	<u>11</u>	<u>12^{c)}</u>	<u>14^{d)}</u>	<u>15^{e)}</u>	<u>16^{f)}</u>	<u>17^{g)}</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>21</u>
J(1,2a)	3.8	3.6	3.5	7.4	3.3	9.4	3.4	9.5	3.4
J(1,2e)	1.0	1.0	1.2	2.0	1.3	2.0	1.2	2.1	1.5
J(2a,2e)	-14.3	-14.2	-13.0	-13.0	-13.2	-13.2		-13.0	
J(2a,3)	12.3	12.3	12.6	12.9	12.8	13.0		12.8	12.2
J(2e,3)	4.5	4.8	4.9	4.9	4.9	4.4		4.9	5.7
J(3,4)	10.7	10.3	10.3	10.0	10.7	10.4	10.1	10.1	10.8
J(4,5)	9.4	9.6	9.4	9.2	9.4	9.1	10.1	9.2	9.4
J(5,6)	6.2	6.4	6.3	6.2	6.3	6.2	6.2	6.2	6.2

a) $J(1,3)=J(1,5)=0.7$; b) $J(1,3)=J(1,5)=0.7$; c) $J(1,3)=0.6, J(1,5)=0.8$;
d) $J(1a,1b)=1.4, J(1a,2)=10.2, J(1b,2)=17.0, J(1a,3a)=J(1b,3a)=J(1a,3b)=$
 $J(1b,3b)=1.4, J(2,3a)=6.2, J(2,3b)=5.2, J(3a,3b)=12.9$; e) $J(1a,1b)=1.5,$
 $J(1a,2)=10.3, J(1b,2)=17.1, J(1a,3a)=J(1b,3a)=J(1a,3b)=J(1b,3b)=1.4,$
 $J(2,3a)=6.2, J(2,3b)=5.1, J(3a,3b)=12.8$; f) $J(1a,1b)=1.5, J(1a,2)=10.3,$
 $J(1b,2)=17.1, J(1a,3a)=J(1b,3a)=J(1a,3b)=J(1b,3b)=1.4, J(2,3a)=6.1,$
 $J(2,3b)=5.2, J(3a,3b)=12.9$; g) $J(1a,1b)=1.5, J(1a,2)=10.3, J(1b,2)=17.1,$
 $J(1a,3a)=J(1b,3a)=J(1b,3a)=J(1b,3b)=1.4, J(2,3a)=6.3, J(2,3b)=5.1,$
 $J(3a,3b)=12.7.$

Ausb. an 14: 18 mg (12 %), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +80.3$ (c=0.87 in Chloroform).

Ausb. an 15: 25 mg (16 %), Schmp. 54°C, $[\alpha]_D^{20} = -19.0$ (c=0.61 in Chloroform).

MS (70 eV): m/e = 291/293 (M^+-1), 235/237 (2.1/1.9 %, (M^+-1)- C_3H_4O), 175/177 (2.4/2.4 %, m/e 235/237- CH_3CO_2H), 169 (58 %, (M^+-1)-Br, C_2H_3O), 43 (100 %, CH_3CO^+).

$C_{11}H_{17}BrO_4$	(293.2)	Ber.	C 45.07	H 5.85
		<u>14</u> Gef.	C 45.13	H 5.90
		<u>15</u> Gef.	C 45.11	H 5.89

Propen-3-yl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-iod- α - und - β -D-arabino-hexopyranosid (16 und 17): Der bei der Herstellung von 11 angefallene Sirup wird in 3 ml absol. Dichlormethan gelöst, mit katalytischen Mengen Silbersilikat und zwei Tropfen Allylalkohol versetzt und drei Tage unter Lichtabschluß gerührt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird eingeengt und schichtchromatographisch (Essigester/n-Hexan 1 : 4) getrennt. Eluiert werden nacheinander 16, 16+17 und 21.

Ausb. an 16: 6.8 mg (18 %), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +61.0$ (c=0.18 in Chloroform).

Weiterhin fallen 6.0 mg (16 %) eines Anomerengemisches von 16 und 17 im Verhältnis 1: 3.5 (1H NMR) an. 17 konnte trotz Mehrfachentwicklung nur im Gemisch mit 16 erhalten und 1H NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

$C_{11}H_{17}IO_4$	(340.3)	Ber.	C 38.84	H 5.04
		<u>16</u> Gef.	C 38.78	H 5.00
		<u>16+17</u> Gef.	C 38.82	H 5.07

Methyl-4-O-benzoyl-3-brom-2,3,6-tridesoxy- α - und - β -D-arabino-hexopyranosid (18 und 19): 45 mg (0.12 mmol) 12 werden in 5 ml Dichlor-

methan gelöst und mit 0.5 ml Methanol sowie einer Spatelspitze Silbercarbonat 2 d unter Lichtabschluß bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert, mit Essigester nachgewaschen, eingengt und schichtchromatographisch (Essigester/n-Hexan 1:4) getrennt. Ausb. an 19: 20.6 mg (53 %), Schmp. 104-107°C, $[\alpha]_D^{20} = -31.5$ (c=1.03 in Dichlormethan).

MS (70 eV): m/e = 327/329 (M^+-1), 105 (100 %, $C_7H_5O^+$), 77 (34 %, $C_6H_5^+$).

$C_{14}H_{17}BrO_4$ (329.1) Ber. C 51.08 H 5.20

Gef. C 51.82 H 5.75

Weiterhin fallen 5.4 mg eines Gemisches an, das 18 enthält. Es ließ sich nicht rein isolieren, jedoch z.T. NMR-spektroskopisch charakterisieren.

1-O-Acetyl-2,3,4,6-tetradesoxy-3,4-diod- α -D-arabino-hexopyranose

[(2R,4R,5R,6R)-2-Acetoxy-4,5-diod-6-methyl-tetrahydropyran] (21) :

Die bei der Herstellung von 11 aus 1 anfallende Komponente 21 wird nach der Umsetzung von 11 zu 16 und 17 chromatographisch isoliert.

Ausb.: 21 mg (24 %), Schmp. 130°C Zers., $[\alpha]_D^{20} = +101.7$ (c=0.59 in Chloroform).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100.62 MHz): C-1 $\delta = 92.6$, C-2 42.7, C-3 und C-4 21.8 und 29.7, C-5 68.4, C-6 18.3, $OCOCH_3$ 20.9, $OCOCH_3$ 169.5.

MS (70 eV): m/e = 411 (M^++1), 283 (86 %, M^+-I), 223 (100 %, m/e 283- CH_3CO_2H), 96 (52 %, m/e 223 -I), 43 (80 %, CH_3CO^+).

$C_8H_{12}IO_3$ (410.0) Ber. C 23.43 H 2.95

Gef. C 23.50 H 2.90

DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. J. Thiem und B. Meyer, Chem. Ber., 113, 3075 (1980).
2. J. Thiem und B. Meyer, Chem. Ber., 113, 3058 (1980).
3. J. Thiem, P. Ossowski und U. Ellermann, Liebigs Ann. Chem., 1981, 2228.
4. J. Thiem und S. Köpper, Angew. Chem., 94, 781 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 779 (1982).
5. M. Gut und D. A. Prins, Helv. Chim. Acta, 30, 1223 (1947).
6. D. Horton, T. M. Cheung und W. Weckerle, Meth. Carbohydr. Chem., 8, 195 (1980).
7. R. D. Guthrie und J. F. McCarthy, Advan. Carbohydr. Chem., 22, 11 (1967).
8. J. Janson und B. Lindberg, Acta Chem. Scand., 14, 877 (1960).
9. W. W. Zorbach und T. A. Payne, J. Am. Chem. Soc., 80, 5564 (1958).
10. J. Thiem und S. Köpper, Veröffentlichung in Vorbereitung.
11. J. Thiem und G. Schneider, Angew. Chem., im Druck.
12. H. S. El Khadem, D. S. Swartz, J. K. Nelson und L. A. Berry, Carbohydr. Res., 58, 230 (1977).
13. M. Gerken, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1980.
14. H. Paulsen, Angew. Chem., 94, 184 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 155 (1982).
15. C. Monneret, persönliche Mitteilung.
16. A. Martin, C. Monneret und M. Païs, X èmes Journees sur la Chimie et la Biochimie des Glucides, Paris 5. - 7.7.1983, Abstract III/13.
17. T. L. Ho und G. A. Olah, Synthesis, 1977, 417.
18. M. E. Jung und M. A. Lyster, J. Am. Chem. Soc., 99, 968 (1977).
19. E. F. Fuchs, D. Horton, W. Weckerle und E. Winter-Mihaly, J. Med. Chem., 22, 407 (1979).
20. K. Bock, I. Lundt und C. Pedersen, Acta Chem. Scand., 23, 2083 (1969).
21. M. Chmielewski, Tetrahedron, 25, 2067 (1979).