

NEUE SYNTHESEN VON AUREOLSÄURETRISACCHARIDEN*

JOACHIM THIEM^{§,†}, MANFRED GERKEN[§], BERNHARD SCHÖTTMER[§] UND JOACHIM WEIGAND[§]

[§]Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Orleans-Ring 23, D-4400 Münster (Bundesrepublik Deutschland) und [§]Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 29. September 1986; angenommen am 10. Dezember 1986)

ABSTRACT

The silver trifluoromethylsulfonate-promoted condensation of 4-*O*-benzoyl-2-bromo-2,6-dideoxy-3-*O*-formyl- α -D-glucopyranosyl bromide (**4**) and benzyl 4-*O*-benzoyl-2-bromo-2,6-dideoxy- β -D-glucopyranoside (**5**) yielded a disaccharide which, after ester cleavage, gave a 3',4'-diol component (**13**). By *N*-iodosuccinimide-mediated condensation of D-mycaral monoacetate with **13**, benzyl *O*-(4-*O*-acetyl-2,6-dideoxy-2-iodo-3-*C*-methyl- α -D-altropyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-2,6-dideoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-4-*O*-benzoyl-2,6-dideoxy- β -D-*arabino*-hexopyranoside (**14**) was obtained with complete regio- and stereo-specificity [only α -D-(1'' $\rightarrow$ 3')-linkage] but moderate yield; it may be transformed into an isomer of the E-D-C-trisaccharide of mithramycin. In contrast to the α -series, the methyl-branching of benzyl 4-*O*-benzoyl-2,6-dideoxy- β -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose gave the 3-*C*-methyl-D-*arabino*- and -D-*ribo*-glycosides with only little stereoselectivity. The glycosylation of benzyl 4-*O*-benzoyl-3-*O*-(4-*O*-benzoyl-2-bromo-2,6-dideoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-bromo-2,6-dideoxy- β -D-glucopyranoside (**14**), selectively unprotected at the 3' position, with **4** gave in excellent yield and stereoselectivity (β : α 10:1) preponderantly an all β -D-linked derivative. Following selective ester cleavage, reductive dehalogenation, and oxidation, the trisaccharide glycosid-ulose (**24**) was obtained. The methyl-branching with methyl lithium occurred stereospecifically and generated exclusively a terminal 3-*C*-methyl-D-*arabino*-hexopyranoside unit, thus yielding another E-D-C-trisaccharide of the aureolic acids, namely, benzyl *O*-(2,6-dideoxy-3-*C*-methyl- β -D-*arabino*-hexopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(2,6-dideoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2,6-dideoxy- β -D-*arabino*-hexopyranoside.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Silbertrifluormethansulfonat-katalysierte Kondensation von 4-*O*-Benzoyl-2-brom-2,6-dideoxy-3-*O*-formyl- α -D-glucopyranosylbromid (**4**) mit Benzyl-4-

*Dem Gedenken der hundersten Wiederkehr des Geburtstages von Burkhard Helferich gewidmet.

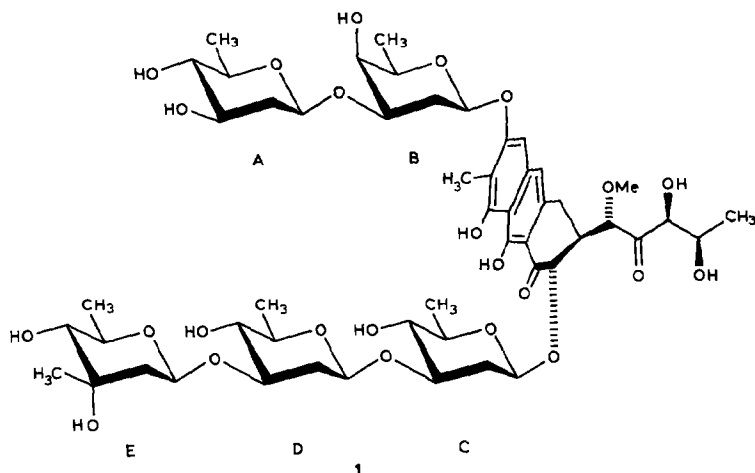
†Korrespondenzautor.

O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosid (**5**) liefert ein Disaccharid aus dem nach Esterspaltung eine 3',4'-Diolkomponente (**13**) erhalten wird. Bei der *N*-Iodsuccinimid-vermittelten Verknüpfung des D-Mycaral-acetats mit **13** wird in komplett regio- sowie stereospezifischer Verknüpfung [nur α -D-(1"→3')] mit mäßiger Ausbeute das Trisaccharid Benzyl-*O*-(4-*O*-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-3-(C-methyl- α -D-altropyranosyl)-(1→3)-*O*-(2,6-didesoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosyl)-(1→3)-4-*O*-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosid (**14**) dargestellt, das zu einem Isomer des E-D-C-Trisaccharids aus Mithramycin umgewandelt wird. Im Gegensatz zu der α -Reihe wird bei der Methyl-Verzweigung des Benzyl-4-*O*-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose zu der 3-C-Methyl-D-*arabino*- und D-*ribo*-Glycosiden nur eine geringe Stereoselektivität erzielt. Die Glycosylierung des selektiv an Stellung 3' ungeschützten Benzyl-4-*O*-benzoyl-3-*O*-(4-*O*-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosid (**12**) mit **4** führt in hoher Ausbeute mit einer Stereoselektivität von β : α wie 10:1 bevorzugt zu einem durchweg β -D-verknüpften Derivat. Nach selektiver Esterspaltung, reduktiver Dehalogenierung und Oxidation wird eine Trisaccharidglycosid-ulose (**24**) erhalten. Die Methylverzweigung mit Methyllithium verläuft stereospezifisch und erzeugt eine terminale 3-C-Methyl-D-*arabino*-hexopyranosid-Einheit. Damit ist eine vollständige Synthese des E-D-C-Trisaccharid-derivats Benzyl-*O*-(2,6-didesoxy-3-C-methyl- β -D-*arabino*-hexopyranosyl)-(1→3)-*O*-(2,6-didesoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosyl)-(1→3)-2,6-didesoxy- β -D-*arabino*-hexopyranosid aus der Aureolsäuregruppe abgeschlossen.

EINLEITUNG

Stereospezifische Glycosylierungen von Sacchariden stellen seit Beginn des Jahrhunderts zentrale Probleme in der Kohlenhydratsynthese dar. Zahlreiche Detailfragen konnten inzwischen ansprechend geklärt werden, jedoch sind generelle Lösungen bis heute gefragt¹. Fast alle Kohlenhydratchemiker haben sich bei der Lösung wichtiger Fragestellungen mit Glycosylierungen befassen müssen und können sich auch deshalb als Schüler Burkhard Helferichs bezeichnen. Bereits frühzeitig weisen seine Arbeiten wichtige Beiträge zu diesem klassischen Teilgebiet auf, und bis heute hat die Leistungsfähigkeit der Glycosylierungen unter "Helferich-Bedingungen"² anerkannten Bestand.

Versuche zur Anwendung der Königs-Knorr-Synthesen und ihrer zahlreichen Varianten, darunter auch der von Helferich eingebrachten Verbesserungen² haben trotz deutlicher Fortschritte bei der Glycosylierung normaler Saccharide in der Reihe der natürlichen 2-Desoxysaccharide nur wenig überzeugende Resultate erbracht. So gelingt z.B. die Anknüpfung der labilen Digitoxosylhalogenide nur mit mäßigen Ausbeuten und mittleren Selektivitäten an Steroidalkoholen^{3,4}. Mit der *N*-Iodsuccinimid-Glycosylierung von Glycalen konnten wir ein spezifisches Verfahren zur Darstellung der 2-Desoxy- α -glycoside



vorlegen⁵, das sich in zahlreichen Oligosaccharidsynthesen bewährt hat (vgl. z.B. Zit. 6–8). Inzwischen haben wir aufbauend auf dem Zugang zu 2-Brom-2-desoxyglycosylbromiden nach dem Dibrommethyl-methylether-Verfahren (DBE-Verfahren)⁹ auch die 2-Desoxy- β -glycosid-Synthese im Falle der *arabino*-^{10–12} sowie der *lyxo*-Verbindungen¹³ generell lösen können.

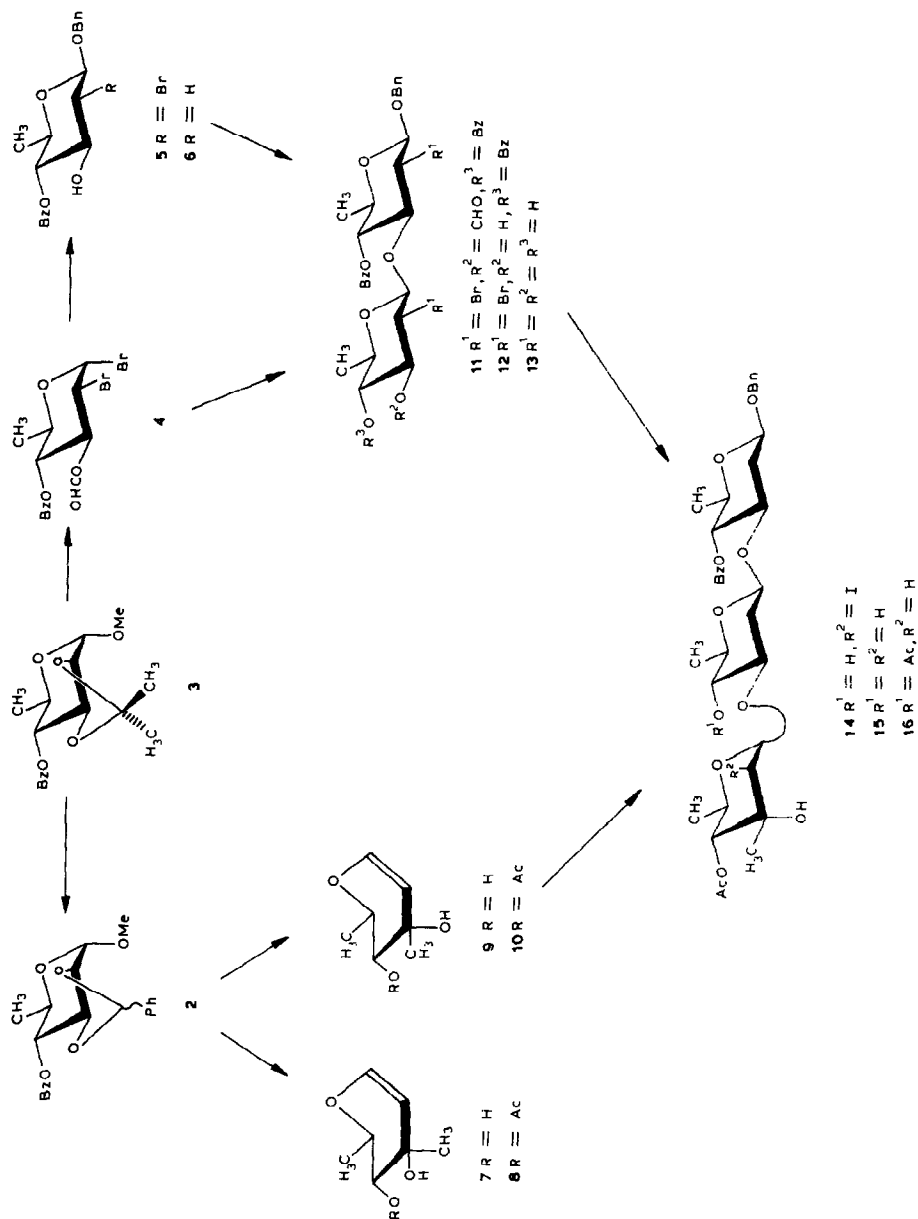
Bei den sehr wirkungsvollen, aber enorm toxischen Cytostatica der Aureolsäuregruppe¹⁴ konnten wir die Strukturen von Chromomycin A₃ und von Olivomycin A durch umfangreiche partialsynthetische und spektroskopische Untersuchungen richtigstellen^{15,16}. Kürzlich ließ sich auch die Konstitution von Mithramycin (1) endgültig sichern^{17,18}, so daß nach der Partialsynthese des B-A-Disaccharids^{17,18} großes Interesse an dem Aufbau des dort auftretenden E-D-C-Trisaccharidsegments mit endständiger D-Mycarose- sowie zwei D-Olivose-Einheiten besteht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Mithramycin (1) sind die Bausteine der Trisaccharideinheit sämtlich β -glycosidisch miteinander verknüpft. Die Zucker D und C weisen die 2,6-Didesoxy-D-*arabino*-Konfiguration auf, bei denen die β -Glycosylierung nach der DBE-Methode im Zuge der Darstellung des Chromomycin-Trisaccharids erfolgreich verlief¹⁹. Als terminaler Zucker E findet sich die ebenfalls β -glycosylierte D-Mycarose.

Erste Untersuchungen dienten der Einführung einer D-Mycarose-Einheit an ein Benzylidisaccharidglycosid, das den D-C-Block repräsentiert. Die Verknüpfung sollte nach dem *N*-Iodsuccinimid-Verfahren erfolgen und Hinweise auf die Regio-selektivität sowie die Eigenschaften modifizierter Aureolsäuretrisaccharide geben.

Zwar ließ sich das 2,3-*O*-Isopropyliden- α -D-rhamnosid¹¹ 3 mit Methylithium nach dem Verfahren von Klemer *et al.*²⁰ zu den methyl-verzweigten Glycalen 7 und 8 umsetzen, jedoch gelang auch bei beträchtlichem Reagenzüberschuß keine voll-



ständige Reaktion. Nach milder hydrolytischer Abspaltung der Isopropylidenfunktion wird mit Benzaldehyddimethylacetal durch Umacetalisierung quantitativ das *exo/endo*-Diastereomerenmisch des Benzyliden-Derivats **2** erhalten. Dessen Umsetzung mit Methyllithium in Anlehnung an Klemer und Jung²⁰ führt ohne Optimierung zu den in guter Reinheit anfallenden 3-Methyl-verzweigten Glycalen mit *D-arabino*- (**7**, *D*-Olivomycal) sowie *D-ribo*-Konfiguration (**9**, *D*-Mycaral). Diese Komponenten und ihre 4-Monoacetate **8** und **10** sind analytisch klar als die *D*-Enantiomeren der bekannten Verbindungen in der *L*-Reihe²¹ ausgewiesen.

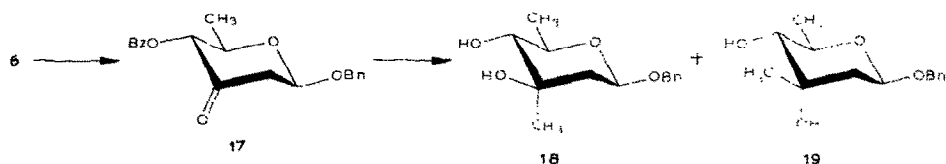
Zur Herstellung des *D*-C-Bausteins **13** wird das 4-*O*-Benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy-3-*O*-formyl- α -*D*-glucopyranosylbromid¹¹ (**4**) mit dem Benzyl-4-*O*-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy- β -*D*-glucopyranosid¹⁰ (**5**) zum Disaccharidglycosid **11** glycosyliert¹⁰. Anschließend werden die Estergruppen entfernt und die Bromfunktionen vorteilhafter reduktiv mit Palladium-Kohle zu **13** abgespalten¹⁹. Mit *N*-Iod-succinimid gelingt unter den ausgearbeiteten Bedingungen die regioselektive Glycosylierung des Tetradesoxydisaccharidglycosids **13** an der äquatorialen 3'-Hydroxygruppe unter Bildung des Trisaccharids **14**. Im ¹H-N.m.r.-Spektrum beweist die Kopplungskonstante $J_{4',5'}$ 8.6 Hz das Vorliegen des E-Rings in ⁴C₁(*D*)-Konformation. Demnach dokumentiert der Kopplungswert $J_{1',2'}$ 1.3 Hz klar die α -Verknüpfung. Nach Enthaloxygenierung zu **15** und Acetylierung wird **16** erhalten, in dem sich das Protonensignal 4'-H kräftig tieffeldverschoben (δ 4.88) findet, so daß die Interpretation der Regiochemie gesichert wird.

Die Ausbeute ist mit rein isolierten 11% **16** nach komplizierter Chromatographie nur sehr mäßig. Eine Vielzahl von Zersetzungs- und Nebenprodukten begleiten die nur schleppende Umsetzung des labilen Mycarals **10** mit dem Disaccharid **13**. Prinzipiell ist auf diesem Weg ein Zugang zum Verknüpfungsisomer des Mithramycintrisaccharids gelungen.

Während die *N*-Iodsuccinimid Methode zwar in besonderen Fällen auch Beiträge zur β -Glycosylierung der 2-Desoxyzucker geleistet hat^{22,23}, erwies sie sich doch im allgemeinen als weniger geeignet. Von Interesse war daher die Überprüfung eines neuen Grundkonzepts zur Synthese Alkyl-verzweigter Oligosaccharide. Danach war zunächst die korrekt β -*D*-verknüpfte Oligosaccharidkette zu erzeugen, dann spezifisch zu oxidieren und schließlich einem Alkyl-verzweigungsschritt zu unterziehen.

Zur Vorbereitung der Umsetzungen am terminalen Zuckerring des Trisaccharids waren Untersuchungen an einem vergleichbar konfigurierten Monosaccharid-Derivat nötig. Behandelt man das Benzylglycosid¹⁰ **5** mit Tributylzinnhydrid unter radikalischen Bedingungen, so wird eine glatte Reduktion der Bromfunktion unter Bildung des kristallinen Derivats **6** erreicht. Die Oxidation mit Pyridiniumdichromat in Gegenwart kleiner Mengen Essigsäure liefert die kristalline Glycosid-3-ulose **17**.

Bisher sind nur Verzweigungsreaktionen an α -glycosidischen 3-Ulosen bekannt, bei denen stets eine beträchtliche Stereoselektivität zugunsten des Produkts mit äquatorialer Alkyl- und axialer Hydroxygruppe beobachtet worden ist^{24,25}. So

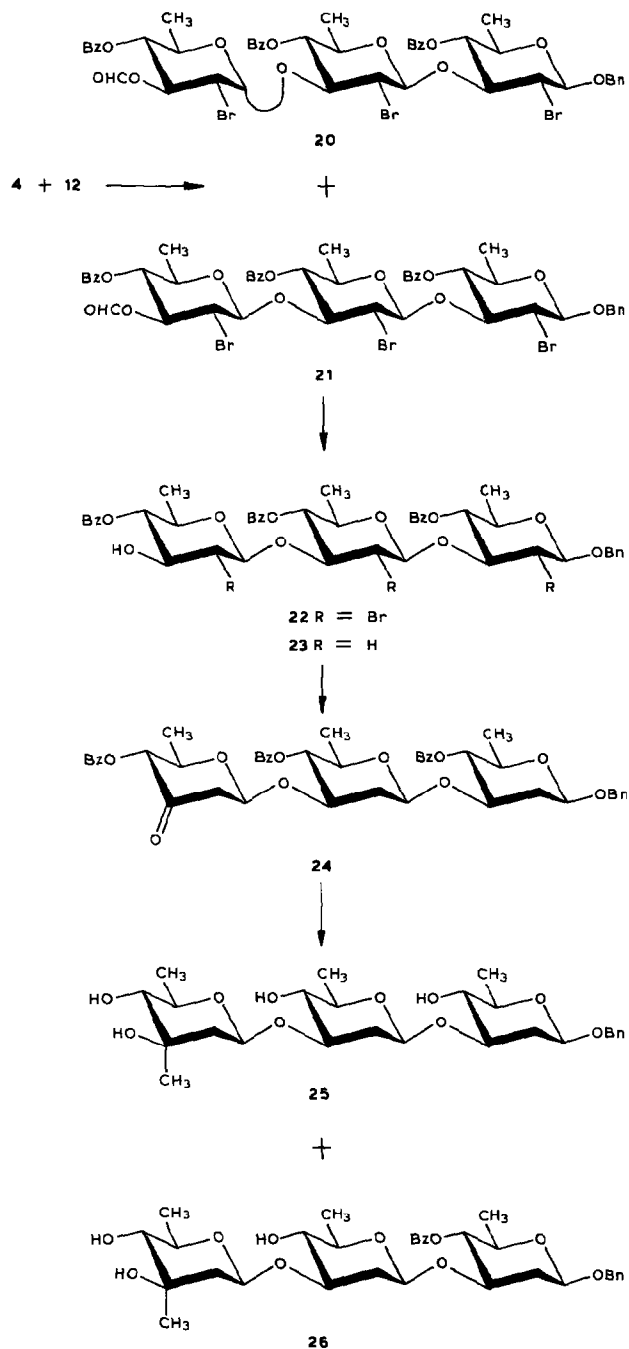


findet man bei der Methylverzweigung von Methyl-4-*O*-benzoyl-2,6-didesoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose ein Verhältnis von *ribo*:*arabino*-Komponente von 6:1 (Zit. 26). Bei dem 4-*O*-Tetrahydropyranyl-geschützten Derivat²⁶ oder den völlig unblockierten 3-Ulosen²⁷ tritt sogar ausschließlich die 3-*C*-Methyl-verzweigte *ribo*-Verbindung auf.

Überraschend führte die klassische Methylverzweigungsreaktion an der β -konfigurierten Benzyl- β -glycosid-3-ulose **17** mit Methyllithium in Oxolan bei tiefen Temperaturen oder mit Methylmagnesiumiodid in Ether-Benzol unter Rückfluß bei praktisch gleichen Ausbeuten in beiden Fällen zu einem *arabino*:*ribo*-Verhältnis **18**:**19** $\approx$ 2:1. Die Trennung des Benzyl- β -D-olivomycosids **18** von dem Benzyl- β -D-mycarosid **19** gelingt durch i.c. an Lichrosorb Si60, die Zuordnung der Konfiguration am Verzweigungspunkt durch ¹H-N.m.r.-n.O c.-Experimente²⁸. Offenbar besteht keine Präferenz zur Bildung der axialen Hydroxyfunktion, da in diesem Fall der steuernde Einfluß einer axialen anomeren Funktion fehlt, so daß der Methylcarbanion-Angriff von der "Unterseite" des Moleküls sogar begünstigt ausfällt.

Trotz dieser Befunde am Monosaccharidmodell wurde der neuartige Syntheseweg zum Trisaccharid weiterverfolgt. Ausgehend vom Benzylglycosid¹⁰ **11** wird selektiv an C-3' mit wenig konzentrierter Salzsäure in absolutem Methanol zu dem kristallinen Derivat **12** entblockiert. In einer nachfolgenden Glycosidsynthese mit dem 1,2-*cis*-Dibromid¹¹ **4** in Nitromethan-Toluol bei -78° mit Silbertrifluormethansulfonat als Promoter werden in überzeugender Ausbeute von ~70% und einem α : β -Anomerenverhältnis von **20**:**21** 1:10 die Trisaccharid-Vorläuferstufen der E-D-C-Einheit in Mithramycin gewonnen. Das gewünschte, nur β -verknüpfte Derivat **21** kann problemlos aus der aufgearbeiteten Reaktionsmischung kristallisiert werden. Die Strukturen werden durch die vollständig interpretierten 2D-COSY-Spektren belegt. Darin dokumentieren $J_{1'',2''}$ 3.6 für **20** die α -D-(1'' $\rightarrow$ 3') und $J_{1'',2''}$ 8.4 Hz für **21** die interglycosidische β -D-(1'' $\rightarrow$ 3')-Verknüpfungen.

Unter modifizierten Bedingungen kann auch in **21** die Formylgruppe an Position 3'' selektiv und quantitativ unter Bildung der kristallinen Komponente **22** abgespalten werden. Im weiteren Schritt gelingt in hoher Ausbeute (92%) die gleichzeitige Entfernung aller Bromfunktionen mit Tributylzinhydrid in absolutem Toluol unter radikalischen Bedingungen. Durch Oxidation mit Pyridiniumdichromat in wasserfreiem Dichlormethan wird glatt (78% Ausbeute) die kristalline Trisaccharidglycosid-3'-ulose **24** gewonnen, deren strukturelle Zuordnung aus den ¹H-N.m.r.- sowie 2D-COSY-Spektren eindeutig sind.



Die Verbindung **24** stellt eine geeignete Vorläuferstufe zur Einführung einer 3"-C-Methylverzweigung im E-Ring dar. Nach Umsetzungen mit Methyllithium in wasserfreiem Oxolan bei -78° werden neben zahlreichen Zersetzungsprodukten zwei durch l.c. an Lichrosorb Si60 trennbare Hauptprodukte **25** und **26** im Verhältnis **25:26** 1:1.2 isoliert. Die Interpretation der $^1\text{H-N.m.r.}$ -2D-COSY-Spektren gibt klare Hinweise darauf, daß beide Verbindungen die gleichen Trisaccharidstrukturen aufweisen. Allerdings findet sich in H-4 in **25** bei δ 2.94, während für H-4 in **26** δ 4.79 beobachtet wird, so daß offenbar an Position 4 von **26** ein Acylrest gebunden vorliegt. Nach den Massenspektren (chemische Ionisation mit Ammoniak) läßt sich an Hand der $M + 18$ Peaks erkennen, daß tatsächlich die Verbindung **26** eine um 104 Masseneinheiten höhere Masse aufweist, eine Differenz, die mit einer Benzoylgruppe vereinbar ist. Tatsächlich läßt sich **26** mit Lithiumalanat in mäßigen Ausbeuten in **25** überführen.

Offenbar wird unter den Umsetzungsbedingungen nur die Benzoatgruppe an Position 4 besonders schwierig abgespalten. Dies läßt sich nicht an Hand von Modellen verstehen, ähnliche Befunde wurden allerdings auch in früheren Fällen beobachtet. Die Konfigurationszuordnung am Verzweigungspunkt im E-Ring erfolgte durch n.O.e.-Experimente²⁸. Bei Sättigung des H-1"-Signals werden deutlich Intensitätsänderungen an H-5", H-3' und CH_3 -3" beobachtet, was durch Umkehrversuche bestätigt wird. Eine räumliche Nähe dieser Protonen wird hiermit bewiesen, so daß die CH_3 -3"-Gruppe axial angeordnet ist. Damit ist einheitlich die 3-Methyl-verzweigte *arabino*-Konfiguration im terminalen Zuckerring, d.h. ein D-Olivomycosylrest, entstanden. Das gewünschte Trisaccharid mit einer D-*ribo*-Komponente in terminaler Position, das kürzlich auf anderem Wege erhalten werden konnte²⁹, läßt sich auf diesem Weg offenbar nicht gewinnen, da gegenüber dem Monosaccharidmodell vermutlich durch die Ringe D und C ein noch weiter bevorzugter Angriff des Methylcarbanions aus axialer Richtung auftritt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die Schmelzpunkte (Reichert-Heiztisch-Mikroskop) sind unkorrigiert. Drehwerte werden mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 (10 cm Küvette) bei 589 nm bestimmt. $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren werden mit den Bruker-Geräten WM 270, WM 300 und WM 400 (270, 300 und 400 MHz) und Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Sofern nicht eindeutig, erfolgte die Zuordnung durch Aufnahme von 2-D-COSY-Spektren. Alle Reaktionen werden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Die Detektion erfolgt mit u.v.-Absorption oder Anfärbung mit 20%iger ethanolischer H_2SO_4 und Erhitzen auf 120° . Säulenchromatographie erfolgt an Kieselgel 60 (70–230 mesh, Merck); bei l.c.-Trennungen wird an LiChrosorb Si60 (7 μm , Merck) getrennt.

Benzyl-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosid (6). — Eine Lösung von **5** (508 mg, 0.87 mmol) in absol. Toluol (61 mL) wird unter N_2 -Atmo-

sphäre mit Tributylzinnhydrid (1 mL, 3.71 mmol) und α,α' -Azobis(isobutyronitril) (100 mg, 6 mmol) versetzt und 3 h bei 50° gerührt. Anschließend wird eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat, 4:1). Kristallisation erfolgt aus wenig Ether–Hexan; Ausb. 375 mg, (91%), farblose Kristalle, Schmp. 71–72°, $[\alpha]_D^{20}$ –42.9° (*c* 0.75, Dichlormethan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (CDCl_3): δ 4.63 (dd, H-1), 1.84 (ddd, H-2 α), 2.35 (ddd, H-2 e), 3.88 (mc, H-3), 4.76 (dd, H-4), 3.60 (dq, H-5), 1.26 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.60 und 4.90 (AB, 2 H, CH_2 -C $_6\text{H}_5$), 7.25–8.07 (m, 10 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 9.6, $J_{1,2e}$ 2.0, $J_{2a,2e}$ 12.6, $J_{2a,3}$ 11.6, $J_{2e,3}$ 5.1, $J_{3,4}$ 9.1, $J_{4,5}$ 9.2, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{\text{AB},\text{CH}_2\text{Ph}}$ 11.8 Hz.

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (342.4): C, 70.16; H, 6.48. Gef.: C, 70.24; H, 6.42.

Benzyl-4-O-benzoyl-3-O-(4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosyl)-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosid (12). — Eine Lösung von **11** (710 mg, 0.93 mmol) in absol. Methanol (40 mL) wird mit konz. HCl (1 Tropfen) versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird fast bis zur Trockne eingengt, mit Dichlormethan aufgenommen und mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und aus Ether kristallisiert; Ausb. 615 mg (90%); farblose Kristalle, Schmp. 202°, $[\alpha]_D^{20}$ –19.2° (*c* 0.8, Dichlormethan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (CDCl_3): δ 4.62 (d, H-1), 4.06 (dd, H-2), 4.15 (dd, H-3), 4.98 (dd, H-4), 3.72 (dq, 5-H), 1.33 (d, 3 H, CH_3 -6), 5.12 (d, H-1'), 3.65 (dd, H-2'), 3.86 (ddd, H-3'), 2.59 (d, OH-3'), 4.59 (dd, H-4'), 3.50 (dq, H-5'), 0.73 (d, 3 H, CH_3 -6'), 4.71 und 4.96 (AB, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 7.31–8.12 (m, 15 H, Aryl-H); $J_{1,2}$ 8.6, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{3,4}$ 8.9, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{1',2'}$ 8.3, $J_{2',3'}$ 10.1, $J_{3',4'}$ 9.5, $J_{4',5'}$ 10.0, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{\text{AB},\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$ 11.6, $J_{3',\text{OH}-3'}$ 3.5 Hz.

Anal. Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_9$ (734.5): C, 53.97; H, 4.67. Gef.: C, 53.86; H, 4.70.

Benzyl-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-2-iod-3-C-methyl- α -D-altropyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-(4-O-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosid (14). — Zu einer Lösung aus **13** (20 mg, 42 μmol) in absol. Acetonitril (2 mL) werden *N*-Iodsuccinimid (20 mg, 90 μmol) und aktiviertes Molekularsieb (3A) gegeben und 1 h unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Bei Raumtemp. wird eine Lösung von **10** (10 mg, 0.54 mmol) in Ether (0.5 mL) zugegeben. Jeweils nach 24 h wird noch zweimal **10** (10 mg, 540 μmol) in Ether (0.5 mL) zugegeben. Nach 3 Tagen wird abfiltriert, eingengt, mit Dichlormethan aufgenommen, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Durch plattenchromatographische Trennung (Ethylacetat–Hexan, 1:3, Zweifachentwicklung) wird das Rohprodukt gereinigt; Ausb. 4.8 mg (11%), farbl. Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +14.6° (*c* 0.24, Dichlormethan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (C_6D_6): δ 4.54 (dd, H-1), 2.07 (ddd, H-2 α), 2.39 (ddd, H-2 e), 3.83 (ddd, H-3), 5.64 (dd''', H-4), 3.21 (dq, H-5), 1.40 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.90 (dd, H-1'), 3.35 (ddd, H-3'), 2.95 (dd''', H-4'), 2.98 (dq, H-5'), 1.44 (d, 3 H, CH_3 -6'), 5.83 (d, H-1''), 4.33 (d, H-2 e ''), 4.35 (d, H-4''), 3.75 (dq, H-5''), 1.20 (d, 3 H, CH_3 -6''), 1.35 (s, 3 H, CH_3 -3''), 4.49 und 4.81 (AB, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 1.69 (s, 3 H, OAc), 7.05–8.27 (m, 10 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 12.0, $J_{1,2e}$ 2.2, $J_{2a,3}$ 11.8, $J_{2e,3}$ 5.1, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{1',2a'}$ 12.2, $J_{1',2e'}$ 1.7, $J_{2a',3'}$ 12.2, $J_{2e',3'}$ 5.2, $J_{3',4'}$ 9.2, $J_{4',5'}$ 9.4, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{1'',2e''}$ 1.3, $J_{4'',5''}$ 8.6, $J_{5'',6''}$ 6.0, $J_{\text{AB},\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$ 12.0 Hz.

Anal. Ber. für $C_{35}H_{45}IO_{12}$ (784.6): C, 53.58; H, 5.78. Gef.: C, 53.76; H, 5.61.

Benzyl-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosid (15). — Eine Lösung von **14** (4.5 mg, 5.7 μ mol) in Ethylacetat (2 mL) wird mit Palladium-Aktivkohle (eine Spatelspitze; 10%) und Triethylamin (1 Tropfen) versetzt und unter leichtem H_2 -Überdruck 4 h hydriert. Nach Abfiltrieren über Celite wird plattenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat–Hexan, 1:1); Ausb. 2.5 mg (67%); farbl. Sirup. $[\alpha]_D^{20} + 7.0^\circ$ (c 0.125, Ethylacetat); 1H -N.m.r. (C_6D_6): δ 4.36 (dd, H-1), 2.42 (ddd, H-2e), 3.75 (ddd, H-3), 5.26 (dd''t'', H-4), 3.31 (dq, H-5), 1.24 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.65 (dd, H-1'), 3.33 (ddd, H-3'), 2.89 (dd''t'', H-4'), 3.02 (dq, H-5), 1.29 (d, 3 H, CH_3 -6'), 5.25 (dd, H-1''), 4.30 (d, H-4''), 3.69 (dq, H-5''), 1.11 (d, 3 H, CH_3 -6''), 1.34 (s, 3 H, CH_3 -3''), 4.45 und 4.77 (AB, 2 H, $C_6H_5CH_2$), 1.71 (s, 3 H, OAc), 7.06–7.43 und 8.17–8.25 (m, 10 H, Aryl-H); $J_{1,2e}$ 9.8, $J_{1,2e}$ 2.0, $J_{2a,2e}$ 12.4, $J_{2a,3}$ 11.8, $J_{2e,3}$ 5.4, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.5, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{1',2a'}$ 9.9, $J_{1',2e'}$ 2.3, $J_{2a',3'}$ 11.2, $J_{2e',3'}$ 5.1, $J_{3',4'}$ 9.6, $J_{4',5'}$ 9.4, $J_{5',6'}$ 6.0, $J_{1'',2a''}$ 3.9, $J_{1'',2e''}$ 0.8, $J_{4'',5''}$ 8.8, $J_{5'',6''}$ 6.0, $J_{AB,CH_3C_6H_5}$ 12.0 Hz.

Anal. Ber. für $C_{35}H_{40}O_{12}$ (658.7): C, 63.82; H, 7.04. Gef.: C, 63.51; H, 7.34.

Benzyl-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- α -D-ribo-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(4-O-acetyl-2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-arabino-hexopyranosid (16). — Eine Lösung aus **15** (1.5 mg, 2.3 μ mol) in absol. Pyridin (1 mL) und Acetanhydrid (0.5 mL) wird 24 h bei 5° belassen und anschließend mehrfach mit Toluol abgezogen. Nach plattenchromatographischer Reinigung (Ethylacetat–Hexan, 1:2) wird 1 mg (62%) farbl. Sirup gewonnen, $[\alpha]_D^{20} + 12^\circ$ (c 0.1, Ethylacetat); 1H -N.m.r. (C_6D_6): δ 4.82 (dd, H-1), 5.27 (dd''t'', H-4), 4.72 (dd, H-1'), 4.88 (dd''t'', H-4'), 5.55 (dd, H-1''), 4.10 (d, H-4''), 4.40 und 4.89 (AB, 2 H, $C_6H_5CH_2$), 1.62 und 1.64 (je s, je 3 H, OAc), 7.05–7.37 und 8.13–8.25 (m, 10 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 8.2, $J_{1,2e}$ 2.4, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{1',2a'}$ 9.0, $J_{1',2e'}$ 2.7, $J_{3',4'}$ 9.5, $J_{4',5'}$ 9.5, $J_{1'',2a''}$ 3.6, $J_{1'',2e''}$ 0.9, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{AB,CH_3C_6H_5}$ 11.8 Hz.

Benzyl-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy- β -D-erythro-hexopyranosid-3-idose (17). — Eine Lösung von **6** (300 mg, 0.88 mmol) und Pyridiniumdichromat (800 mg, 2.73 mmol) in absol. Dichlormethan (5 mL) wird mit gepulvertem Molekularsieb 3A (0.9 g) versetzt. Anschließend wird Eisessig (100 μ L) zugegeben und es wird 2 h bei Raumtemp. bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Nach Zugabe von Celite wird filtriert und mehrfach mit Toluol kodestilliert. Es wird mit Ether aufgenommen und über eine kurze Säule mit $MgSO_4$ gereinigt. Kristallisation erfolgt aus Ether–Ethylacetat–Hexan: Ausb. 246 mg (82%), farblose Kristalle, Schmp. 74°, $[\alpha]_D^{20} - 5.3^\circ$ (c 0.45, Dichlormethan); 1H -N.m.r. ($CDCl_3$): δ 4.71 (dd, H-1), 2.81 (m, 2 H, H-2a,e), 5.10 (d, H-4), 3.80 (dq, H-5), 1.24 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.61 und 4.92 (AB, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 7.22–8.07 (m, 10 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 6.4, $J_{1,2e}$ 5.3, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{5,6}$ 6.0, J_{AB,CH_2Ph} 11.8 Hz.

Anal. Ber. für $C_{20}H_{20}O_5$ (340.4): C, 70.58; H, 5.92. Gef.: C, 70.60; H, 6.02.

Benzyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- β -D-arabino-hexopyranosid (18) und Benzyl-2,6-didesoxy-3-C-methyl- β -D-ribo-hexopyranosid (19) — (a). Verbindung **17** (140

mg, 0.41 mmol) wird in frisch destilliertem absol. Oxolan (8 mL) gelöst und unter N_2 -Atmosphäre bei -78° mit einer 5%igen etherischen Methyllithiumlösung (1.8 mL, 2.5 mmol) versetzt. Nach 1 h wird auf Eiswasser gegeben, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und getrocknet ($MgSO_4$). Die Verbindungen **18** und **19** werden durch l.c.-Trennung an Lichrosorb Si60 (Dichlormethan–Hexan–Aceton, 2:2:1) gereinigt; Ausb. 65 mg (62%), Verhältnis **18:19**, 2:1.

(b). Zu einer Methylmagnesiumiodidlösung aus Methyljodid (3.3 mL) und Mg (960 mg) in absol. Ether (25 mL) wird **17** (100 mg, 0.29 mmol) gelöst in absol. Benzol (5 mL) gegeben. Es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, auf Eiswasser gegossen, mit gesättigter NH_4Cl -Lösung neutralisiert und mehrfach mit Ether extrahiert. Das Rohprodukt wird wie bei (a) mittels l.c.-Trennung gereinigt; Ausb. 3 mg (58%), Verhältnis **18:19**, 1.8:1.

Verbindung 18. $[\alpha]_D^{20} -53.9^\circ$ (c 0.98, Dichlormethan); 1H -N.m.r. ($CDCl_3$): δ 4.52 (dd, H-1), 1.70 (dd, H-2a), 1.95 (dd, H-2e), 3.18 (dd, H-4), 2.10 (d, OH-4), 3.28 (dq, H-5), 1.16 (s, 3 H, CH_3 -3), 1.27 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.47 und 4.81 (AB, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 7.23–7.51 (mc, 5 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 9.7, $J_{1,2e}$ 2.2, $J_{2a,2e}$ 12.7, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{4,OH-4}$ 3.5, $J_{5,6}$ 5.9, J_{AB,CH_2Ph} 11.9 Hz; n.O.e.-Experiment (Einstrahlung bei H-1): 10% H-2e, 11.8% H-5, 35% CH_3 -3; (Einstrahlung bei CH_3 -3): 8.6% H-1, 4.8% H-2e, 8.1% H-5.

Anal. Ber. für $C_{14}H_{20}O_4$ (252.3): C, 66.55; H, 7.99. Gef.: C, 66.39; H, 8.13.

Verbindung 19. $[\alpha]_D^{20} -44.1^\circ$ (c 0.42, Dichlormethan); 1H -N.m.r. ($CDCl_3$): δ 4.86 (dd, H-1), 1.69 (dd, H-2a), 2.05 (dd, H-2e), 3.10 (dd, H-4), 1.91 (d, OH-4), 3.63 (dq, H-5), 1.29 (s, 3 H, CH_3 -3), 1.35 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.57 und 4.90 (AB, $CH_2C_6H_5$), 7.25–7.57 (m, 5 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 10.0, $J_{1,2e}$ 2.2, $J_{2a,2e}$ 13.8, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{4,OH-4}$ 7.4, $J_{5,6}$ 6.2, J_{AB,CH_2Ph} 11.9 Hz; n.O.e.-Experiment: Einstrahlung bei CH_3 -3 (Sättigung 100%) ergibt keine Signaländerung bei H-5 bzw. H-1.

Anal. Ber. für $C_{14}H_{20}O_4$ (252.3): C, 66.65; H, 7.99. Gef. C, 66.37; H, 8.12.

Benzyl-O-(4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy-3-O-formyl- α -D-(20) und - β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy- β -D-glucopyranosid (21). — Eine Lösung von **12** (130 mg, 0.18 mmol) in absol. Nitromethan (2 mL) und absol. Toluol (8 mL) wird mit gepulvertem, aktiviertem Molekularsieb (4A mit Feuchtigkeitsindikator, Merck) 1 h unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Nach Zugabe von **4** (120 mg, 0.28 mmol) gelöst in absol. Toluol (2 mL) wird auf -78° abgekühlt und mit Silbertrifluormethansulfonat (90 mg, 0.32 mmol) versetzt. Anschließend wird 2 Tage unter N_2 -Atmosphäre und Lichtabschluß gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Es wird filtriert, eingeeengt und mit Ethylacetat aufgenommen, mit $Na_2S_2O_3$, sowie $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingeeengt. Verbindung **21** wird aus Ethylacetat–Ether–Hexan kristallisiert. Verbindung **20** wird durch l.c.-Trennung (Dichlormethan–Toluol–Ethylacetat, 30:30:1) gewonnen; Ausb. 130 mg (69%), Anomerenverhältnis: **20:21** wie 1:10.

Verbindung 20: Sirup, $[\alpha]_D^{20} +3.2^\circ$ (c 0.8, Dichlormethan); 1H -N.m.r. ($CDCl_3$): δ 4.12 (d, H-1), 3.70 (mc, H-2), 4.20 (dd"t", H-3), 4.93 (dd"t", H-4), 3.72

(dq, H-5), 1.32 (d, 3 H, CH₃-6), 4.62 (d, H-1'), 4.07 (dd, H-2'), 4.18 (dd''t'', H-3'), 4.82 (dd, H-4'), 3.40 (dq, H-5'), 0.76 (d, 3 H, CH₃-6'), 5.22 (d, H-1''), 3.75 (dd, H-2''), 5.59 (ddd, H-3''), 4.97 (dd''t'', H-4''), 4.70 (mc, H-5''), 1.18 (d, 3 H, CH₃-6''), 4.72 und 4.94 (AB, 2 H, CH₂C₆H₅), 8.00 (d, OCHO), 7.12–8.14 (m, 20 H, Aryl-H); $J_{1,2}$ 8.4, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 9.3, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{1',2'}$ 8.8, $J_{2',3'}$ 9.7, $J_{3',4'}$ 8.9, $J_{4',5'}$ 9.6, $J_{5',6'}$ 6.0, $J_{1'',2''}$ 3.6, $J_{2'',3''}$ 10.2, $J_{3'',4''}$ 9.8, $J_{4'',5''}$ 9.4, $J_{5'',6''}$ 6.1 J_{AB,CH_2Ph} 12.0, $J_{3'',OCHO}$ 0.8 Hz.

Verbindung 21. Farblose Kristalle, Schmp. 226°, $[\alpha]_D^{20}$ –37.6° (c 0.9, Dichlormethan); ¹H-N.m.r. (CDCl₃): δ 4.09 (d, H-1), 4.67 (dd, 2-H), 4.25 (dd''t'', H-3), 5.01 (dd''t'', H-4), 3.75 (dq, H-5), 1.33 (d, 3 H, CH₃-6), 5.18 (d, H-1'), 3.85 (dd, H-2'), 4.16 (dd''t'', H-3'), 4.67 (mc, H-4'), 3.54 (dq, H-5'), 0.74 (d, 3 H, CH₃-6'), 5.20 (d, H-1''), 3.56 (dd, H-2''), 5.50 (ddd''t'', H-3''), 4.68 (mc, H-4''), 3.53 (dq, H-5''), 0.67 (d, 3 H, CH₃-6''), 4.74 und 4.99 (AB, 2 H, CH₂C₆H₅), 8.02 (d, OCHO), 7.34–8.12 (m, 20 H, Aryl-H); $J_{1,2}$ 8.4, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 9.3, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6}$ 6.1, $J_{1',2'}$ 8.5, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 9.6, $J_{4',5'}$ 9.5, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{1'',2''}$ 8.4, $J_{2'',3''}$ 10.8, $J_{3'',4''}$ 9.3, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6''}$ 6.2, J_{AB,CH_2Ph} 12.2, $J_{3'',OCHO}$ 0.8 Hz.

Anal. Ber. für C₄₇H₄₇Br₃O₁₄ (1075.6): C, 52.48; H, 4.41. Gef.: C, 52.39; H, 4.37.

Benzyl-O-(4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→3)-O-(4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→3)-4-O-benzoyl-2-brom-2,6-didesoxy-β-D-glucopyranosid (22). — Eine Lösung von **21** (160 mg, 0.15 mmol) in absol. Dichlormethan (6 mL) und absol. Methanol (9 mL) wird mit konz. HCl (ein Tropfen) versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von NaHCO₃ (1 Spatelspitze) wird eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen und mit NaHCO₃-Lösung gewaschen. Es wird getrocknet (MgSO₄), eingeeengt und aus Ether kristallisiert; Ausb. 125 mg (80%), farblose Kristalle, Schmp. 216°, $[\alpha]_D^{20}$ –27.3° (c 0.8, Dichlormethan); ¹H-N.m.r. (CDCl₃): δ 4.57 (d, H-1), 4.02 (dd, H-2), 4.13 (dd''t'', H-3), 4.89 (dd''t'', H-4), 3.66 (dq, H-5), 1.26 (d, 3 H, CH₃-6), 5.07 (d, H-1'), 3.77 (dd, H-2'), 4.07 (dd''t'', H-3'), 4.52 (mc, H-4'), 3.42 (dq, H-5'), 0.67 (d, 3 H, CH₃-6'), 5.02 (d, H-1''), 3.51 (dd, H-2''), 3.77 (dd''t'', H-3''), 4.49 (mc, H-4''), 3.40 (dq, H-5''), 0.59 (d, 3 H, CH₃-6''), 4.64 und 4.89 (AB, 2 H, CH₂C₆H₅), 7.22–8.10 (m, 20 OH, Aryl-H), 2.52 (m, OH-3''); $J_{1,2}$ 8.6, $J_{2,3}$ 9.9, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{1',2'}$ 8.6, $J_{2',3'}$ 9.9, $J_{3',4'}$ 9.5, $J_{4',5'}$ 9.5, $J_{5',6'}$ 6.1, $J_{1'',2''}$ 8.4, $J_{2'',3''}$ 10.2, $J_{3'',4''}$ 9.6, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6''}$ 6.2, J_{AB,CH_2Ph} 11.8 Hz.

Anal. Ber. für C₄₆H₄₇Br₃O₁₃ (1047.6): C, 52.74; H, 4.52. Gef.: C, 52.90; H, 4.61.

Benzyl-O-(4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-O-(4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosid (23). — Eine Lösung von **22** (170 mg, 0.16 mmol) in absol. Toluol (22 mL) wird unter N₂-Atmosphäre mit Tributylzinnhydrid (0.52 mL, 1.9 mmol) und α,α'-Azobis(isobutyronitril) (30 mg) versetzt. Dann wird 2 h auf 70° erwärmt, eingeeengt und säulenchromatographisch (Toluol–Ethylacetat, 4:1) gereinigt; Ausb. 118 mg (92%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –52.4° (c 1.1, Dichlormethan); ¹H-N.m.r. (CDCl₃): δ 4.54 (dd, H-1), 1.77 (ddd, H-2a), 2.29 (ddd, H-2e), 4.02

(mc, H-3), 4.87 (ddⁿtⁿ, H-4), 3.52 (dq, H-5), 1.27 (d, 3 H, CH₃-6), 4.56 (dd, H-1'), 1.53 (mc, H-2a'), 2.10 (ddd, H-2e), 3.92 (mc, H-3'), 4.67 (ddⁿtⁿ, H-4'), 3.37 (dq, H-5'), 0.99 (d, 3 H, CH₃-6'), 4.43 (dd, H-1''), 1.50 (mc, H-2a''), 2.02 (ddd, H-2e''), 3.69 (mc, H-3''), 4.42 (ddⁿtⁿ, H-4''), 3.33 (dq, H-5''), 0.95 (d, 3 H, CH₃-6''), 4.58 und 4.89 (AB, 2 H, CH₂C₆H₅), 7.20–8.10 (m, 20 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 9.6, $J_{1,2e}$ 1.8, $J_{2a,2e}$ 12.8, $J_{2a,3}$ 11.8, $J_{2e,3}$ 5.4, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{1',2a'}$ 9.8, $J_{1',2e'}$ 1.9, $J_{2a',2e'}$ 13.2, $J_{2e',3'}$ 4.9, $J_{3',4'}$ 9.3, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{1'',2a''}$ 9.6, $J_{1'',2e''}$ 2.0, $J_{2a'',2e''}$ 12.7, $J_{2e'',3''}$ 5.2, $J_{3'',4''}$ 8.8, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6''}$ 6.2, J_{AB,CH_2Ph} 12.0 Hz.

Anal. Ber. für C₄₆H₅₀O₁₃ (810.9): C, 68.14; H, 6.22. Gef.: C, 68.72; H, 6.31.

Benzyl-O-(4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-erythro-hexopyranosid-3-ulose)-(1→3)-O-(4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosid (24). — Eine Lösung von **23** (155 mg, 0.19 mmol) und Pyridiniumdichromat (207 mg, 0.55 mmol) in absol. Dichlormethan (10 mL) wird mit gepulvertem Molekularsieb 3A (0.5 g) 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach vollständigem Umsatz wird 15 min mit Celite gerührt, filtriert und mehrfach mit Toluol kodestilliert. Es wird in Ether aufgenommen und getrocknet (MgSO₄); anschließend wird aus Ether–Hexan kristallisiert; Ausb. 120 mg (78%), farblose Kristalle, Schmp. 102°, $[\alpha]_D^{20}$ –23.7° (c 0.85, Dichlormethan); ¹H-N.m.r. (CDCl₃): δ 4.60 (mc, H-1), 1.82 (ddd, H-2a), 2.34 (ddd, H-2e), 4.07 (ddd, H-3), 4.92 (ddⁿtⁿ, H-4), 3.58 (dq, H-5), 1.32 (d, 3 H, CH₃-6), 4.62 (mc, H-1'), 1.63 (ddd, H-2a'), 2.12 (ddd, H-2e'), 3.99 (ddd, H-3'), 4.72 (ddⁿtⁿ, H-4'), 3.43 (dq, H-5'), 1.05 (d, 3 H, CH₃-6'), 4.50 (mc, H-1''), 2.59 (mc, 2 H, H-2a'',e''), 4.85 (d, H-4''), 3.62 (dq, H-5''), 1.11 (d, 3 H, CH₃-6''), 4.62 und 4.93 (AB, 2 H, CH₂C₆H₅), 7.30–8.12 (m, 20 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 8.7, $J_{1,2e}$ 1.9, $J_{2a,2e}$ 12.6, $J_{2a,3}$ 11.8, $J_{2e,3}$ 5.4, $J_{3,4}$ 9.3, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{5,6}$ 6.4, $J_{1',2a'}$ 9.2, $J_{1',2e'}$ 1.8, $J_{2e',2a'}$ 12.5, $J_{2a',3'}$ 12.6, $J_{2e',3'}$ 5.2, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 9.6, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{4'',5''}$ 10.1, $J_{5'',6''}$ 6.2, $J_{AB,CH_2C_6H_5}$ 12.0 Hz.

Anal. Ber. für C₄₆H₄₈O₁₃ (808.9): C, 68.31; H, 5.98. Gef.: C, 68.20; H, 5.91.

Benzyl-O-(2,6-didesoxy-3-C-methyl-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-O-(2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosid (25) und Benzyl-O-(2,6-didesoxy-3-C-methyl-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-O-(2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosyl)-(1→3)-4-O-benzoyl-2,6-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosid (26). — Eine Lösung von **24** (29 mg, 36 μmol) in absol. Oxolan (3 mL) wird unter N₂-Atmosphäre auf –78° gekühlt und mit einer 5%igen Methyllithiumlösung in Diethylether (266 μL, 0.4 mmol) versetzt. Es wird 1 h gerührt und anschließend auf Eiswasser gegeben, mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und getrocknet (MgSO₄). Die Trennung erfolgt durch l.c. (Dichlormethan–Aceton–Hexan, 4:5:4) an LiChrosorb Si60; zuerst wird **25** eluiert.

Verbindung 25. Ausb. 4 mg (22%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –65.5° (c 0.5, Dichlormethan); ¹H-N.m.r. [(²H₆)Aceton]: δ 4.59 (dd, H-1), 1.52 (mc, H-2a), 2.31 (ddd, H-2e), 3.64 (mc, H-3), 2.94 (ddⁿtⁿ, H-4), 3.21 (dq, H-5), 1.28 (d, 3 H, CH₃-6), 4.66 (dd, H-1'), 1.52 (mc, H-2a'), 2.32 (ddd, H-2e'), 3.64 (mc, H-3'), 2.94 (ddⁿtⁿ, H-4'), 3.33 (dq, H-5'), 1.25 (d, 3 H, CH₃-6'), 4.72 (dd, H-1''), 1.74 (dd, H-2a''), 1.87 (dd, H-2e''), 3.15 (dd, H-4''), 3.43 (dq, H-5''), 1.24 (d, 3 H, CH₃-6''), 1.26 (s, 3 H, CH₃-

3"), 4.83 und 4.56 (AB, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.09 (d, OH-4"), 7.22–7.37 (m, 5 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 9.8, $J_{1,2e}$ 2.0, $J_{2a,2b}$ 11.7, $J_{2e,3}$ 5.3, $J_{3,4}$ 8.5, $J_{4,5}$ 9.2, $J_{5,6}$ 6.0, $J_{1',2a'}$ 9.8, $J_{1',2e'}$ 2.1, $J_{2e',2a'}$ 12.6, $J_{2e',3'}$ 5.2, $J_{3',4'}$ 8.6, $J_{4',5'}$ 9.4, $J_{5',6'}$ 6.1, $J_{1'',2e''}$ 10.0, $J_{1'',2a''}$ 2.2, $J_{2a'',2e''}$ 12.7, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{4'',\text{OH-4''}}$ 7.5, $J_{5'',6''}$ 6.2, $J_{\text{AB},\text{CH}_3,\text{CH}_3}$ 12.0 Hz; n.O.c.-Experiment (Einstrahlung bei H-1"): H-2e", 3.3%, H-2a" 3.7%, H-5" 7%, CH_3 -3" 5.2%, H-4" 1.2%, H-3–H-3' 1.5%; (Einstrahlung bei H-5"): H-1" 6.8%, CH_3 -6' 3.5%, CH_3 -3" 5.1%, H-4" 6.5%.

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$: Mol. Gew. 512.6. Found: C.i. (NH_3): m/z 531 ($\text{M}^+ + 18$).

Verbindung 26: Ausb. 6 mg (27%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -54^\circ$ (c 0.6, Dichlormethan): $^1\text{H-N.m.r.}$ [$(^2\text{H}_6)$ Aceton]: δ 4.82 (dd, H-1), 1.62 (ddd, H-2a), 2.43 (ddd, H-2e), 4.17 (mc, H-3), 4.79 (dd"t", H-4), 3.74 (dq, H-5), 1.21 (d, 3 H, CH_3 -6), 4.60 (dd, H-1'), 1.56 (dd, H-2a'), 2.27 (dd, H-2e'), 3.64 (mc, H-3'), 2.99 (dd"t", H-4'), 3.24 (dq, H-5'), 1.30 (d, 3 H, CH_3 -6'), 4.74 (dd, H-1''), 1.63 (dd, H-2a''), 1.77 (dd, H-2e''), 2.91 (d, H-4''), 3.21 (dq, H-5''), 1.05 (d, 3 H, CH_3 -6''), 1.17 (s, 3 H, CH_3 -3''), 4.57 und 4.83 (AB, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.23–8.12 (m, 10 H, Aryl-H); $J_{1,2a}$ 9.8, $J_{1,2e}$ 2.0, $J_{2a,2e}$ 12.8, $J_{2a,3}$ 10.2, $J_{2e,3}$ 5.6, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{5,6}$ 6.2, $J_{1',2a'}$ 9.9, $J_{1',2e'}$ 2.0, $J_{2a',2e'}$ 12.4, $J_{2a',3'}$ 10.0, $J_{2e',3'}$ 5.2, $J_{4',5'}$ 9.3, $J_{5',6'}$ 6.2, $J_{1'',2a''}$ 10.0, $J_{1'',2e''}$ 2.2, $J_{2a'',2e''}$ 12.6, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6''}$ 6.2, $J_{\text{AB},\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$ 12.0 Hz.

Anal. Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$: Mol. Gew. 616.7. Found: C.i. (NH_3): m/z 635 ($\text{M}^+ + 18$).

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201; R. R. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 213–233.
- 2 B. HELFERICH UND K. WEIS, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 314–321.
- 3 J. THIEM UND S. KÖPPER, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 781–782.
- 4 J. THIEM UND S. KÖPPER, *J. Carbohydr. Chem.*, 2 (1983) 75–97.
- 5 J. THIEM, H. KARL UND J. SCHWENTNER, *Synthesis*, (1978) 696–698.
- 6 J. THIEM, S. KÖPPER UND J. SCHWENTNER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1985) 2135–2150.
- 7 A. MARTIN, M. PAIS UND C. MONNERET, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 305–306.
- 8 D. HORTON UND W. PRIEBE, *Carbohydr. Res.*, 136 (1985) 391–396.
- 9 K. BOCK, C. PEDERSEN UND J. THIEM, *Carbohydr. Res.*, 73 (1979) 85–91.
- 10 J. THIEM UND M. GERKEN, *J. Carbohydr. Chem.*, 1 (1982/83) 229–249.
- 11 J. THIEM, M. GERKEN UND K. BOCK, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 462–470.
- 12 I. LUNDT, J. THIEM UND A. PRAHN, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 3063–3069.
- 13 B. SCHÖTTMEYER, Diplomarbeit, Universität Münster 1985.
- 14 W. A. REMERS, *The Chemistry of Antitumor Antibiotics*, Wiley, New York, 1979, S. 133.
- 15 J. THIEM UND B. MEYER, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1979) 1331–1336.
- 16 J. THIEM UND B. MEYER, *Tetrahedron*, 37 (1981) 551–558.
- 17 J. THIEM UND G. SCHNEIDER, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 54–55.
- 18 J. THIEM, G. SCHNEIDER UND V. SINNEWEL, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1986) 814–824.
- 19 J. THIEM UND M. GERKEN, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 954–958.

- 20 G. JUNG UND A. KLEMER, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 740–745.
- 21 J. THIEM UND J. ELVERS, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 818–822.
- 22 J. THIEM, P. OSSOWSKI UND U. ELLERMANN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 2228–2246.
- 23 J. THIEM, A. PRAHST UND I. LUNDT, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1986) 1044–1056.
- 24 J. YOSHIMURA, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 42 (1984) 69–134.
- 25 J. THIEM UND J. ELVERS, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1442–1454.
- 26 I. DYONG, H. MERTEN UND J. THIEM, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1986) 600–612.
- 27 J. THIEM UND J. ELVERS, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3514–3515.
- 28 R. RICHARZ UND K. WÜTHRICH, *J. Magn. Reson.*, 30 (1978) 147–150.
- 29 J. THIEM UND B. SCHÖTTMER, *Angew. Chem.*, im Druck.