

**(+)-Biotin aus D-Arabinose \*\*)**

Friedrich G. M. Vogel\*), Joachim Paust und Axel Nürrenbach

Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft,  
D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 18. März 1980

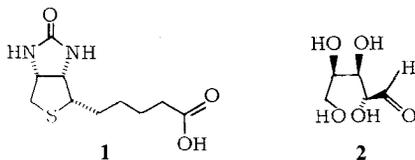
Aus D-Arabinose wird über eine Wittig-Reaktion des teilgeschützten Derivates **8** das Zwischenprodukt **17** gewonnen, das in (+)-Biotin (**1**) übergeführt werden kann.

**(+)-Biotin from D-Arabinose**

Starting from D-arabinose, Wittig-reaction of the partially protected derivative **8** afforded the intermediate **17** which can be transformed into (+)-biotin (**1**).

Die Darstellung chiraler Moleküle aus leicht zugänglichen Naturstoffen gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Interesse<sup>1)</sup>. Auch zur Synthese von Vitaminen wurde bereits auf diesen „chiral pool“ zurückgegriffen. So veröffentlichten kürzlich japanische Autoren drei Synthesen für Biotin (**1**), bei denen das Grundgerüst dieses Vitamins aus natürlich vorkommenden Hexosen aufgebaut wird<sup>2-4)</sup>. Trotz einer recht hohen Anzahl von mehr als 15 Synthesestufen erscheint ein solches Konzept auch vom industriellen Standpunkt beachtenswert, da die technisch ausgeübten Verfahren zur Herstellung von **1**, die auf Arbeiten von *Goldberg* und *Sternbach*<sup>5)</sup> zurückgehen, eine umständliche und verlustreiche Racematspaltung erfordern. Bei Verwendung von entsprechenden Hexosen als Ausgangsmaterial wird allerdings die Verkürzung des ursprünglichen Kohlenstoffgerüsts um ein C-Atom notwendig. Ein solcher Schritt erschien uns vom Konzept und von der Wirtschaftlichkeit her noch nicht optimal, wir suchten daher nach anderen Möglichkeiten.

Bei Verwendung entsprechender Pentosen wäre ein derartiger Abbau nicht erforderlich. Unter den leicht zugänglichen Pentosen besitzt jedoch nur die D-Arabinose (**2**) die erforderliche Konfiguration zur leichten Umwandlung in **1**.



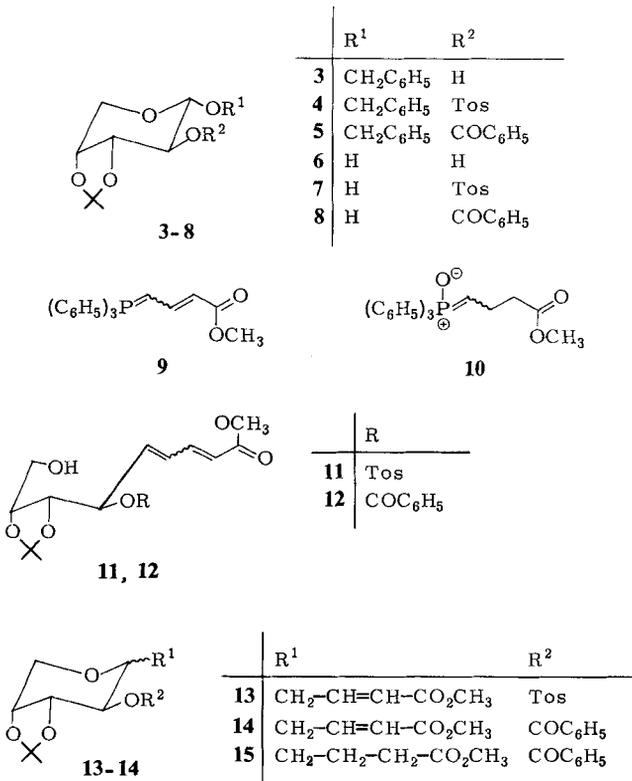
Aus Arabinose sind die Derivate **3** und **6** leicht zugänglich<sup>6)</sup>. Aus **3** wurden **7** und **8** in Anlehnung an bekannte Verfahren<sup>7)</sup> durch Veresterung der freien Hydroxygruppe und nachfolgende hydrogenolytische Abspaltung des Benzylrestes in guter Ausbeute darge-

\*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

\*\*) Herrn Prof. Dr. *Matthias Seefelder* zum 60. Geburtstag gewidmet.

stellt. Obwohl **6** – **8** ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach vollständig als cyclische Halbacetale vorliegen, erschien uns die Alkylierung der latenten Aldehydfunktion mit Wittig-Reagenzien untersuchenswert. Wittig-Reaktionen von Halbacetalen sind zwar publiziert, jedoch für ungeschützte Zucker unseres Wissens unbekannt und für teilweise geschützte Zuckerderivate kaum beschrieben<sup>8)</sup>.

Erste Versuche zur Umsetzung von **6** mit den Phosphoryliden **9**<sup>9)</sup> und **10**<sup>10)</sup> ergaben wenig ermutigende Resultate. Mit dem Tosylat **7** erreichten wir zwar einen vollständigen Umsatz, erhielten jedoch ein außerordentlich komplexes Reaktionsgemisch, das neben dem gewünschten **11** auch noch **13** sowie wechselnde Mengen eines Anhydroribitolderivates enthielt, dessen Entstehung mit einer intramolekularen Substitution des Tosylatrestes durch die 5-Hydroxygruppe im Anschluß an die Wittig-Reaktion zu erklären ist.

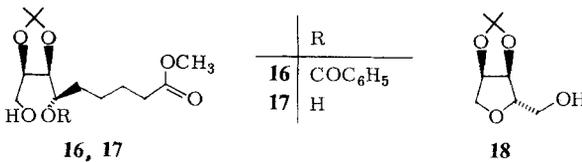


Die Neigung zur Cyclisierung zu Anhydroribitolderivaten scheint eine spezifische Eigenschaft entsprechend substituierter 2-Tosylarabinosederivate zu sein. So fanden wir bei der Reduktion von **7** mit NaBH<sub>4</sub> als einziges Produkt das Anhydroribitol **18**. Ganz ähnliche Beobachtungen sind bereits von Gero und anderen beschrieben worden<sup>11)</sup>.

Mit dem Benzoat **8** gelang uns schließlich eine erfolgreichere Umsetzung. In Methylendichlorid setzte sich dieses mit **9** vollständig zu einem [1 : 1]-Gemisch von **12** und **14** um. Zwar bereitete die Trennung durch das Vorhandensein zahlreicher Isomeren

Schwierigkeiten, doch gelang es durch wiederholte Säulenchromatographie, die Komponenten **12** und **14** zumindest als Diastereomerenmische weitgehend rein zu erhalten. Die Bildung von **14** erklärt sich aus einer intramolekularen Michael-Addition der freien Hydroxygruppe von **12** an das  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte System. Diese Folgereaktion verläuft im übrigen nicht stereospezifisch; die beiden Epimeren des nach der katalytischen Hydrierung von **14** erhaltenen Produktes **15** lassen sich chromatographisch auftrennen, wobei erwartungsgemäß das äquatorial substituierte  $\alpha$ -Epimere überwiegt. Sowohl der Umsatz als auch die Produktverteilung zwischen **12** und **14** sind stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. So wird z. B. die Michael-Addition nicht nur von der Temperatur und dem Lösungsmittel beeinflusst, sondern auch von der Qualität der Phosphorankomponente **9**.

Bei der Umsetzung in Benzol erhielten wir z. B. ausschließlich das cyclische Produkt **14**; damit eröffnet sich ein interessanter Zugang zu 1-Desoxyalkylarabinosederivaten. Die Umsetzung von **8** mit den entsprechenden Phosphonestern **10** wurde auch untersucht, jedoch konnten wir dabei nur unbefriedigende Umsätze erzielen. Eine Reaktion mit dem entsprechenden Acetalphosphoran<sup>12)</sup> erscheint als Variante interessant. Erste orientierende Versuche ergaben bisher nur geringe Mengen Alkylierungsprodukt, jedoch erscheint uns die weitere Untersuchung dieser Variante lohnenswert.



Die Überführung von **12** in die bekannte Verbindung **17** gelang ohne Schwierigkeiten: Nach katalytischer Hydrierung der Doppelbindungen in **12** kann das Produkt **16** durch Chromatographie leicht gereinigt werden. Die Benzoatgruppe wurde schließlich durch Umesterung mit Natriummethylat entfernt, wobei in guter Ausbeute **17** erhalten wurde, das sich als identisch mit einem Vergleichspräparat<sup>2)</sup> erwies. Dieses Zwischenprodukt kann in bekannter Weise in **1** umgewandelt werden, so daß dadurch (+)-Biotin auf einem alternativen Weg aus D-Arabinose zugänglich ist.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden von Filmen mit einem Spektrometer Beckman Aculab, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einem Spektrometer Perkin-Elmer R 24 oder Varian HR 220 (in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard) und die Massenspektren mit einem Gerät Varian SM1 gemessen. Die optischen Drehwerte wurden mit einem Polarimeter Perkin-Elmer 241 und die (unkorrigierten) Schmelzpunkte mit einer Apparatur der Fa. Büchi bestimmt. – Als Trockenmittel wurde MgSO<sub>4</sub> benutzt. – Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck verwendet.

*3,4-O-Isopropyliden-D-arabinose* (**6**): Verbindung **6** wird nach Lit.<sup>6)</sup> dargestellt.  $[\alpha]_D^{20} = -111.1^\circ$  ( $c = 2.00$  in H<sub>2</sub>O).

3,4-*O*-Isopropyliden-2-*O*-(*p*-toluolsulfonyl)-*D*-arabinose (7)

1) Zu einer Lösung von 45.7 g (0.16 mol) 1-*O*-Benzyl-3,4-*O*-isopropyliden-*D*-arabinosid 3<sup>6)</sup> in 60 ml absol. Pyridin werden bei 0°C 41.0 g (0.20 mol) 95proz. *p*-Toluolsulfonylchlorid spatelweise zugegeben. Es wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, auf Eis/Wasser gegossen, mit Ether extrahiert, mit eiskalter 3proz. Salzsäure, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Man erhält 55.5 g (79%) 1-*O*-Benzyl-3,4-*O*-isopropyliden-2-*O*-(*p*-toluolsulfonyl)-*D*-arabinosid (4), die aus Ether/Heptan umkristallisiert werden. Schmp. 65°C;  $[\alpha]_D^{20} = -174.2^\circ$  ( $c = 2.53$  in CHCl<sub>3</sub>). – IR: 1600 cm<sup>-1</sup> (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.92$  (d,  $J = 8$  Hz; 2H, =CH), 7.38 (d,  $J = 8$  Hz; 2H, =CH), 7.48 (s, br; 5H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.15 (s, br; OH), 4.66 (d,  $J = 5$  Hz; O-CH-O); 4.6–4.1 (m; 5H, >CH-O), 4.02 (s; 2H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.42 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 und 1.15 [2 s; 6H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>S (434.5) Ber. C 60.81 H 6.03 Gef. C 60.51 H 6.15

2) 32.5 g (74.9 mmol) 4 werden in 350 ml absol. Dioxan an 2.5 g Pd/Kohle (10% Pd) in 8 h bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird eingeeengt und das Rohprodukt aus Ether/Hexan/Methylenchlorid (30:65:5) umkristallisiert. Ausb. dann 22.7 g (88%) 7. Schmp. 106–116°C;  $[\alpha]_D^{25} = -139.9^\circ$  ( $c = 0.7$  in CH<sub>3</sub>OH), nach 3 Tagen  $[\alpha]_D^{25} = -130.9^\circ$ . – IR: 3600–3400 (OH); 1605 cm<sup>-1</sup> (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.86$  (d,  $J = 8$  Hz; 2H, =CH), 7.35 (d,  $J = 8$  Hz; 2H, =CH), 5.45–5.25 (m; CH-OH), 4.8–3.8 (m; 5H, CH-O), 3.70 (s; OH), 2.42 (s; 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.27 und 1.12 [2 s; 6H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>S (344.4) Ber. C 52.31 H 5.85 S 9.31 Gef. C 52.71 H 5.99 S 8.95

2-*O*-Benzoyl-3,4-*O*-isopropyliden-*D*-arabinose (8): Verbindung 8 wird analog 4 dargestellt. Aus 25.0 g (89.3 mmol) 3 werden 26.0 g (90%) 8 erhalten (Anomerengemisch mit  $\alpha$ -Form/ $\beta$ -Form  $\triangleq$  ca. 60:40). Schmp. 109–115°C (Lit.<sup>7)</sup>: 108–109°C);  $[\alpha]_D^{20} = -137.6^\circ$  ( $c = 2.00$  in Aceton). – IR: 3600–3300 (OH), 1735 cm<sup>-1</sup> (Ester). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.05$  (t,  $J = 8$  Hz; 2H, =CH), 7.59 (dd,  $J = 8 + 8$  Hz; 1H, =CH), 7.45 (t, br,  $J = 8$  Hz; 2H, =CH), 5.45 (dd,  $J = 5 + 3$  Hz; H-1), 5.24–5.12 (m; H-2), 4.20 (t,  $J = 7$  Hz; H-4), 4.1–3.8 (m; 3H, >CH-O), 3.24 (d,  $J = 3$  Hz; OH), 1.59 und 1.57 [2 s; 3H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere], 1.38 [s, br; 3H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere].

## Umsetzungen von 8 mit 9

a) 1.00 g (3.40 mmol) 8 und 3.70 g (10.2 mmol) 4-(Triphenylphosphorandiy)crotonsäure-ethylester<sup>9)</sup> (9) werden in 20 ml absol. Benzol 6 h unter Rückfluß unter Argon erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in 200 ml Ether gegossen. Dann wird filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand an 120 g Kieselgel mit Ether chromatographiert. Man erhält 0.74 g (58%) 2-*O*-Benzoyl-1-desoxy-3,4-*O*-isopropyliden-1-[3-(methoxycarbonyl)allyl]-*D*-arabinose (14) als Epimerengemisch ( $\alpha$ -Form/ $\beta$ -Form  $\triangleq$  ca. 70:30).  $[\alpha]_D^{20} = -2.05^\circ$  ( $c = 2.60$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); der Drehwert variiert von Ansatz zu Ansatz durch verschiedene Isomerenverhältnisse. – IR: 1740, 1735 (Ester), 1600 cm<sup>-1</sup> (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.4$ –7.4 (m; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.5–7.2 (m; 2H, =CH), 6.4–5.3 (m; 2H, =CH), 5.0–3.6 (m; 5H, -CH<sub>2</sub>-O und >CH-O), 3.68 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.50 (dd,  $J = 6 + 2$  Hz; 2H, Allyl-CH<sub>2</sub>), 1.56 und 1.37 [2 s, br; 6H, >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (376.4) Ber. C 63.82 H 6.43 Gef. C 64.17 H 6.55

b) Zu einer Lösung von 20.0 g (68 mmol) 8 in 800 ml Methylenchlorid werden 74 g (205 mmol) 9 gegeben. Dann wird unter Argon 6 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend eingeeengt. Das Rohprodukt wird an 3.0 kg Kieselgel mit Ether chromatographiert. Es werden folgende Fraktionen erhalten: 1. Fraktion 5.70 g blaßgelbes öliges 14 (Isomerengemisch der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und *cis*-, *trans*-Formen). 2. Fraktion 10.9 g Gemisch. 3. Fraktion 5.9 g gelbes öliges 12 (*cis*/*trans*-Isomerengemisch). – 5.6 g aus der 3. Fraktion werden an 400 g Kieselgel mit Ether/Heptan (90:10) chro-

matographiert. Es werden 3.46 g *L*-lyxo-6-Benzoyloxy-9-hydroxy-7,8-(isopropylidendioxy)-2,4-nonadiensäure-methylester (**12**) als farbloses Öl erhalten, die nach mehreren Wochen teilweise kristallisieren.  $[\alpha]_D^{20} = +11.6^\circ$  ( $c = 2.60$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – IR: 3600–3200 (OH), 1745, 1730  $\text{cm}^{-1}$  (Ester). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.9\text{--}7.0$  (m; 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und Seitenkettenolefin),  $7.0\text{--}5.4$  (m; 3H, =CH),  $5.7\text{--}3.8$  (m; 6H,  $\text{>CH-O}$  und OH), 3.58 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.50 und 1.36 [2 s, br; 6H,  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7$  (376.4) Ber. C 63.82 H 6.43 Gef. C 63.65 H 6.60

*L*-lyxo-6-Benzoyloxy-9-hydroxy-7,8-(isopropylidendioxy)nonansäure-methylester (**16**): 0.26 g (0.69 mmol) **12** werden in 250 ml Essigester gelöst und über 0.10 g Pd/Kohle (10% Pd) 24 h bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen verbleiben 0.25 g (95%) **16** als farbloses Öl.  $[\alpha]_D^{20} = +3.8^\circ$  ( $c = 2.73$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – IR: 3700–3200 (OH), 1720 (breit, Ester), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.07$  (d,  $J = 7$  Hz; 2H, =CH), 7.54 (dd,  $J = 8 + 7$  Hz; =CH), 7.47 (d,  $J = 7$  Hz; 2H, =CH), 5.25 (mc;  $\text{>CH-COPh}$ ), 4.35–4.25 (m; 2H, CH–O), 3.9–3.5 (m; 3H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.60 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.28 (t,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO}_2$ ), 1.77 (tt,  $J = 7 + 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2$ ), 1.65 (dt,  $J = 7 + 8$  Hz; 2H,  $\text{-CH}_2\text{-CH-COPh}$ ), 1.52 und 1.36 [2s; 6H,  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.5–1.1 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_7$  (380.4) Ber. C 63.14 H 7.42 Gef. C 63.02 H 7.50

*L*-lyxo-9-Hydroxy-7,8-(isopropylidendioxy)-2,4-nonansäure-methylester (**17**): 245 mg (0.65 mmol) **16** werden in 15 ml absol. Methanol gelöst und mit 2.5 ml 0.9 N Natriummethylat-Lösung in Methanol versetzt. Dann wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, 16 h bei Raumtemp. stehengelassen, mit Essigsäure neutralisiert und zur Trockne eingengt. Es wird mit Methylendichlorid aufgenommen, filtriert und das Rohprodukt über eine präparative Dünnschichtplatte (Si 60 F<sub>254</sub> der Fa. Merck, 2 mm) mit Methylendichlorid/Methanol (20:1) chromatographiert. Ausb. 117 mg (65%) **17**; farbloses Öl, das nach IR- und NMR-Spektren mit dem nach Lit.<sup>2)</sup> dargestellten Produkt identisch ist.  $[\alpha]_D^{20} = +10.0^\circ$  ( $c = 0.85$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Lit.<sup>2)</sup>:  $[\alpha]_D^{20} = 12.3^\circ$  ( $c = 2.0$  in  $\text{CH}_3\text{Cl}_3$ ). – IR: 3700–3200 (OH), 1735  $\text{cm}^{-1}$  (Ester). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.40\text{--}3.75$  (m; 4H,  $\text{>CH-O}$  und OH), 3.77 (d,  $J = 8$  Hz;  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.65 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.47 (s, br; OH), 2.5–2.0 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.9–1.1 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 und 1.36 [2 s; 6H,  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (276.3) Ber. C 56.50 H 8.75 Gef. C 56.30 H 8.65

*l*-O-Benzoyl-1-desoxy-3,4-O-isopropyliden-1-[3-(methoxycarbonyl)propyl]-D-arabinose (**15**): 1.52 g (4.04 mmol) **14** werden in 30 ml Essigester über 0.2 g Pd/Kohle (10% Pd) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Nach 16 h wird der Katalysator abfiltriert, und es wird eingengt. Ausb. 1.40 g (91%) **15** als farbloses Öl ( $\alpha/\beta$ -Epimerengemisch ca. 70:30).  $[\alpha]_D^{20} = -28.0^\circ$  ( $c = 2.65$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – IR: 1735, 1725 (Ester), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.05$  (d,  $J = 7$  Hz; 2H, =CH), 7.8–7.2 (m; 3H, Aromat), 5.2–3.0 (m; 6H,  $\text{>CH-O}$ ), 3.65 und 3.54 (2 s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.6–0.9 (m; 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30 (t, br,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_2\text{-CO}_2$ ), 1.42 und 1.38 [2 s, br; 6H,  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7$  (378.4) Ber. C 63.48 H 6.93 Gef. C 63.40 H 6.70

Durch wiederholte Chromatographie kann das  $\alpha$ -Epimere isoliert werden. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.06$  (d,  $J = 7$  Hz; 2H, =CH), 7.58 (dd,  $J = 7 + 7$  Hz; =CH), 7.46 (d,  $J = 7$  Hz; 2H, =CH), 4.61 (dd,  $J = 11 + 3$  Hz; H-2), 4.41 (dd,  $J = 8 + 8$  Hz, H-3), 4.15–3.95 (m; 2H, CH–O), 3.78–3.60 (m; CH–O), 3.66 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.34 (t,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO}_2$ ), 1.9–1.2 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42 und 1.40 [2 s; 6H,  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ].

*Reduktion von 7*: 0.50 g (1.45 mmol) **7** werden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 60 mg (1.60 mmol)  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. wird mit 0.3 ml Essigsäure versetzt und vollständig eingengt. Das anfallende Öl-Feststoff-Gemisch wird mit Methylendichlorid ausgezogen,

der Extrakt über  $\text{NaHCO}_3$  getrocknet und eingeengt. Es verbleiben 0.23 (91%) 2,5-Anhydro-3,4-O-isopropyliden-D-ribitol (**19**) als farbloses Öl.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -35.0^\circ$  ( $c = 1.6$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Lit.<sup>10</sup>):  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -40.1^\circ$  ( $c = 1.33$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). – IR: 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.00$  (s, br; OH), 4.9–4.3 (m; 2H, CH–O), 4.2–3.8 (m; 3H,  $\text{CH}_2\text{–O–C}$ ,  $\text{>CH–O}$ ), 3.55 (d,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.50 und 1.36 [2 s; 6H,  $\text{>C}(\text{CH}_3)_2$ ]. – MS (70 eV):  $m/e = 159$  (42%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 143 (8%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$ ), 119 (11%), 69 (81%), 59 (52%), 57 (52%), 43 (100%).

- 
- 1) A. Fischli, *Chimia*, **30**, 4 (1976).
  - 2) H. Ohrui und S. Emoto, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2765.
  - 3) T. Ogawa, T. Kawano und M. Matsui, *Carbohydr. Res.* **57**, C 31 (1977).
  - 4) H. Ohrui, N. Sueda und S. Emoto, *Agric. Biol. Chem.* **42**, 465 (1978).
  - 5) Hoffmann-La Roche AG (Erf. M. Goldberg und L. Sternbach) US-Pat. 2489232 und 2489235 (22. Nov. 49) [Chem. Abstr. **45**, 184b und 186a (1951)].
  - 6) E. Ballou, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 165 (1957).
  - 7) D. Rammler und D. Mac Donald, *Arch. Biochem. Biophys.* **78**, 359 (1958).
  - 8) Y. Zhadanov, Y. Alexeev und V. Alexeeva, *Adv. Carbohydr. Chem.* **27**, 227 (1972).
  - 9) E. Buchta und F. Andree, *Chem. Ber.* **92**, 3111 (1959).
  - 10) R. Burden und L. Crombie, *J. Chem. Soc. C*, **1969**, 2477.
  - 11) J. Cleophax, J. Defaye und S. Gero, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 104.
  - 12) M. Berenguer, J. Castells, R. Galard und M. Moreno-Mañas, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 495.