

## Neue Synthese von 3.6-Didesoxy-D-xylo-hexose (Abequose)

von Gerhard Siewert<sup>1)</sup> und Otto Westphal

Aus dem Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg-Zähringen

Eingegangen am 4. April 1968

Es werden zwei Reaktionsfolgen beschrieben, die durch reduktive Ringöffnung geeigneter Derivate von 3.4-Anhydro-D-galaktose und gleichzeitige oder vorhergehende Reduktion der 6-Hydroxy-Gruppe Abequose (**8**, 3.6-Didesoxy-D-xylo-hexose) liefern. Die Umsetzung von Methyl-3.4-anhydro-6-tosyl- $\alpha$ -D-galaktosid (**6**) mit Lithiumaluminiumhydrid und Hydrolyse des entstandenen Methyl- $\alpha$ -abequopyranosids **7** ist ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Synthese auch größerer Mengen dieser 3.6-Didesoxy-hexose.

Abequose (3.6-Didesoxy-D-xylo-hexose = 3.6-Didesoxy-D-galaktose), ein Baustein der Lipopolysaccharide verschiedener pathogener Salmonella-Spezies (Typhus-Gruppe), ist erstmals aus 3-Desoxy-D-galaktose durch Reduktion der 6-Hydroxy-Gruppe synthetisch erhalten worden<sup>2)</sup>. Auch spätere Synthesen<sup>3, 4)</sup> gehen von 3-Desoxy-D-xylo-hexose aus, welche aus 1.2:5.6-Diisopropyliden-3-tosyl-D-glucose über das Diisopropyliden-3-desoxy-D-glucosfuranosen-(3) erhalten wurde<sup>5)</sup>.

In der voranstehenden Arbeit<sup>6)</sup> haben wir über eine neue Synthese der 4-Desoxy- und der 4.6-Didesoxy-D-xylo-hexose berichtet. Wir haben für die Abequose Synthesewege untersucht, welche mit der Darstellung der beiden genannten Substanzen mehrere Reaktionen gemeinsam haben.

Neben der Methode von Weygand und Wolz<sup>5)</sup> besteht eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 3-Desoxy-D-xylo-hexose in der Reduktion von Methyl-3.4-anhydro- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-galaktosid mit Lithiumaluminiumhydrid, wobei der Anhydro-Ring überwiegend zum 3-Desoxy-Derivat geöffnet wird<sup>7, 8)</sup>. Wir haben versucht, diese Reaktion auch zur Synthese von Abequose zu benutzen. Die von uns durchgeführten Umsetzungen gehen aus den folgenden Formeln hervor:

<sup>1)</sup> G. Siewert, Auszug aus der Dissertation Univ. Freiburg 1965.

<sup>2)</sup> O. Westphal und S. Stirm, Liebigs Ann. Chem. **620**, 8 (1959).

<sup>3)</sup> H. Zinner, B. Ernst und F. Krienbring, Chem. Ber. **95**, 821 (1962).

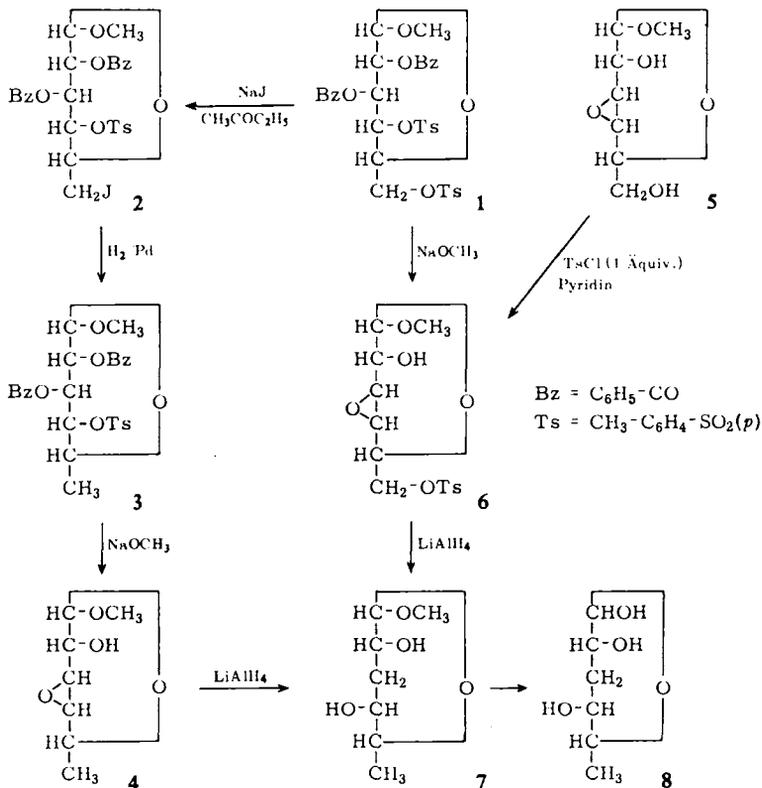
<sup>4)</sup> K. Antonakis, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **258**, 5911 (1964).

<sup>5)</sup> F. Weygand und H. Wolz, Chem. Ber. **85**, 256 (1952).

<sup>6)</sup> G. Siewert und O. Westphal, Liebigs Ann. Chem. **720**, 161 (1968), voranstehend.

<sup>7)</sup> E. J. Hedgley, W. G. Overend und R. A. C. Rennie, J. chem. Soc. [London] **1963**, 4701.

<sup>8)</sup> M. Dahlgard, B. H. Chastain und R.-J. Lee Han, J. org. Chemistry **27**, 929 (1962).



Zuerst wurde ein Verfahren angewendet, bei dem die Umwandlung eines geeigneten Derivates von D-Glucose zur Abequose wie in den erwähnten Synthesen<sup>2-4)</sup> in zwei Schritten erfolgt, bei dem aber zunächst die OH-Gruppe an C-6 und anschließend diejenige an C-3 durch Wasserstoff ersetzt wird.

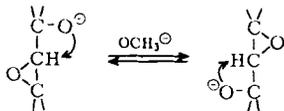
Methyl-2,3-dibenzoyl-4,6-ditosyl- $\alpha$ -D-glucosid (1), welches aus Methyl-2,3-dibenzoyl-4,6-benzal- $\alpha$ -D-glucosid durch Entbenzalierung und Tosylierung erhalten wird<sup>6,9)</sup> und gleichzeitig als Ausgangsverbindung für die Synthese der 4,6-Didesoxy-D-xylohexose dient<sup>6)</sup>, läßt sich mit Natriumjodid in Methyl-äthyl-keton und anschließende katalytische Hydrierung leicht in Methyl-2,3-dibenzoyl-4-tosyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid (3) umwandeln. Dieses liefert bei der Umsetzung mit Natriummethylat unter ähnlichen Bedingungen, wie bei der Synthese von Methyl-3,4-anhydro- $\alpha$ -D-galaktosid<sup>10)</sup> (5),

<sup>9)</sup> D. J. Bell, J. chem. Soc. [London] 1934, 1177.

<sup>10)</sup> J. G. Buchanan, J. chem. Soc. [London] 1958, 2511.

Methyl-3.4-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-galaktosid (**4**)<sup>11</sup>). Eine analoge Synthese von Methyl-3.4-anhydro-6-desoxy- $\beta$ -D-galaktosid wurde kürzlich beschrieben<sup>12</sup>.

Beindet sich in einem Zuckerepoxyd eine freie OH-Gruppe benachbart in *trans*-Stellung zu dem Anhydro-Ring, so kann sich unter dem katalytischen Einfluß von Alkali ein neuer Epoxyd-Ring bilden<sup>13</sup>. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht:



Diese *Epoxyd-Wanderung* läßt sich als Folgereaktion auch bei der Bildung von **4** beobachten. Im Dünnschichtchromatogramm kann man nach kurzer Reaktionszeit und bei geringer Alkalikonzentration einen starken Fleck von Methyl-4-tosyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid und einen schneller wandernden schwachen Fleck von Methyl-3.4-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-galaktosid (**4**) erkennen, das bei längerer Reaktionszeit auf Kosten der 4-Tosyl-Verbindung zunimmt. Bei noch längerer Umsatzungsdauer verschwindet die 4-Tosyl-Verbindung fast vollständig, während das DC einen neuen Fleck erkennen läßt, welcher zwischen den beiden oben genannten liegt. Er gibt wie **4** die für Epoxyde charakteristische Anfärbung mit Natriumjodid<sup>14</sup> (gelb auf rotem Grund mit Methylrot als Indikator) und muß daher von Methyl-2.3-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid herrühren.

Wählt man die Reaktionsbedingungen so, daß noch keine merkliche Epoxyd-Wanderung stattfindet, so läßt sich das Epoxyd **4** von den im Reaktionsgemisch vorhandenen geringen Mengen Methyl-4-tosyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid durch Sublimation oder Chromatographie leicht abtrennen.

Bei der Reduktion von **4** mit Lithiumaluminiumhydrid muß man außer mit Methyl- $\alpha$ -abequopyranosid (**7**) auch mit der Bildung von Methyl-4.6-didesoxy- $\alpha$ -D-xylo-hexosid rechnen, da der Anhydro-Ring an zwei Stellen geöffnet werden kann. Mit verschiedenen, von uns geprüften Lösungsmittelgemischen zeigten sowohl die beiden Glykoside im Dünnschichtchromatogramm als auch die „freien“ Zucker im Papierchromatogramm gleiche  $R_F$ -Werte, so daß es auf diese Weise nicht möglich war, die Anwesenheit von Methyl-4.6-didesoxy- $\alpha$ -D-xylo-hexosid im Reaktionsgemisch zu überprüfen. Dieses gelingt jedoch nach Veresterung des Reaktionsgemisches mit *p*-Nitro-benzoylchlorid, da sich die gut kristallisierenden *p*-Nitro-benzoesäureester von Methyl- $\alpha$ -abequopyranosid und Methyl-4.6-didesoxy- $\alpha$ -D-xylo-hexosid dünnschichtchromatographisch leicht unterscheiden lassen. Die Reduktion von **4** lieferte nur Spuren von Methyl-4.6-didesoxy- $\alpha$ -D-xylo-hexosid, welches durch Perjodatoxydation entfernt wurde (**7**, das keine benachbarten Hydroxylgruppen enthält, wird dabei nicht angegriffen).

<sup>11</sup>) Während der Fertigstellung dieses Manuskriptes haben J. Jary und K. Capek, Collect. czechoslov. chem. Commun. **31**, 315 (1966), Synthesen der Verbindungen **2**, **3** und **4** behandelt; die Autoren beobachteten auch die hier beschriebene Epoxyd-Wanderung.

<sup>12</sup>) H. Kaufmann, Helv. chim. Acta **48**, 769 (1965).

<sup>13</sup>) F. H. Newth, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **13**, 30 (1959).

<sup>14</sup>) J. G. Buchanan und J. C. P. Schwarz, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4770.

Da mittels Lithiumaluminiumhydrids auch 6-Tosyloxy-Gruppen in Hexosen durch Wasserstoff zu ersetzen sind<sup>15)</sup>, war zu erwarten, daß die Synthese von Methyl- $\alpha$ -abequopyranosid (7) aus Methyl-3,4-anhydro-6-tosyl- $\alpha$ -D-galaktosid (6) in einer Stufe durchführbar ist. 6 kann, allerdings mit schlechter Ausbeute, durch partielle Tosylierung von Methyl-3,4-anhydro- $\alpha$ -D-galaktosid (5) erhalten werden. Viel einfacher und in sehr guter Ausbeute ist 6 dagegen aus Methyl-2,3-dibenzoyl-4,6-ditosyl- $\alpha$ -D-glucosid (1) und 1 Äquiv. Natriummethylat darstellbar<sup>16)</sup>. Dabei wird (nach Entbenzoylierung) nur die 4-Tosyloxy-Gruppe unter Bildung von 6 eliminiert, während die 6-Tosyloxy-Gruppe nicht angegriffen wird.

Das Dünnschichtchromatogramm des bei der partiellen Tosylierung von 5 erhaltenen Rohprodukts zeigt die Anwesenheit von 3 Verbindungen, von denen eine den gleichen  $R_F$ -Wert wie die bei der Umsetzung von 1 mit Natriummethylat entstehende Hauptkomponente hatte. Durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wurde die Identität beider Substanzen bestätigt. Diese doppelte Synthese ist ein weiterer Beweis für die Struktur von 6.

Die Reduktion von 6 mit Lithiumaluminiumhydrid liefert Methyl- $\alpha$ -abequopyranosid (7), welches mit dem aus 4 erhaltenen Präparat identisch ist.

Die Reduktion 6  $\rightarrow$  7 scheint über Methyl-3-desoxy-6-tosyl- $\alpha$ -D-galaktosid zu verlaufen. Nach unvollständiger Reduktion enthielt das Reaktionsgemisch nämlich eine Substanz, die im Dünnschichtchromatogramm (Äthylacetat, 3 mal, oder Äthylacetat/Äthanol = 4 : 1) den gleichen  $R_F$ -Wert wie Methyl-3-desoxy-6-tosyl- $\alpha$ -D-galaktosid<sup>17)</sup> hatte.

Die zuletzt genannte Reaktionsfolge (1  $\rightarrow$  6  $\rightarrow$  7) mit anschließender Säurehydrolyse ermöglicht die Synthese auch größerer Mengen von *Abequose* (8) aus Methyl- $\alpha$ -D-glucosid in 7 Reaktionsschritten mit verhältnismäßig geringem Aufwand bei einer Gesamtausbeute von ca. 50% (bez. auf 1), während die Ausbeute über die Zwischenstufen 2, 3, 4 und 7 nur ca. 28% (bez. auf 1) beträgt.

## Beschreibung der Versuche

Für *Dünnschichtchromatogramme* (DC) ist am Ende der einzelnen Synthesevorschriften unter der Bezeichnung „DC-Laufmittel“ das Lösungsmittelgemisch angegeben, mit dem die beste Trennung erzielt wurde. Wenn nicht anders angegeben, wurden Trennschichten aus Kieselgel G (Merck) verwendet. Zur Lokalisierung der Substanzen wurde mit halbkonzentrierter Schwefelsäure besprüht und 5–20 Min. auf 100–120° erhitzt.

*Methyl-2,3-dibenzoyl-4-tosyl-6-desoxy-6-jod- $\alpha$ -D-glucosid* (2). — 40 g *Methyl-2,3-dibenzoyl-4,6-ditosyl- $\alpha$ -D-glucosid* 6,9)(1) und 16 g *Natriumjodid* werden in 160ccm Methyl-äthyl-keton 4 Std. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird von Natriumtosylat ( $\approx$  12 g, quantitativ) abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit *Chloroform* und Wasser aufgenommen. Man wäscht die *Chloroform*phase mit einer wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ - +

<sup>15)</sup> H. Schmid und P. Karrer, *Helv. chim. Acta* **32**, 1317 (1949).

<sup>16)</sup> Diese Umsetzung wurde nach einem Vorschlag von S. Stirm in unserem Institut ausgeführt.

<sup>17)</sup> J. Hilfenhaus, Dissertation Univ. Freiburg i. Br. 1965. — Wir danken für die freundlicherweise zur Verfügung gestellte Probe dieser Verbindung.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, trocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und dampft ein. Der Rückstand wird aus 200 ccm Äthanol + 100 ccm Aceton kristallisiert. Ausbeute 32 g (85%). Schmp.  $144-145^\circ$  [Lit.<sup>9)</sup>  $136^\circ$ ; Lit.<sup>11)</sup>  $146-147.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +89.1^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ )].

*Methyl-2.3-dibenzoyl-4-tosyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid* (3). – Zu 30 g 2 in 400 ccm Äthylacetat gibt man 25 g Natriumacetat  $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 25 ccm Wasser + 110 ccm Äthanol. Man fügt 6 g *Pd*-Kohle (5proz.) hinzu und hydriert 7 Stdn. bei 1 at und  $20^\circ$ . Man filtriert, dampft das Filtrat ein und nimmt den Rückstand in Benzol auf. Die benzolische Lösung wird mit Wasser, einer  $\text{NaHCO}_3$ - +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, filtriert und eingedampft. Der farblose Sirup kristallisiert aus 200 ccm Äthanol + 20 ccm Aceton. Ausbeute 21.3 g (87%). Der Schmp. von  $137-139^\circ$  steigt durch Umkristallisieren aus Äthanol/Aceton auf  $140-141^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -104^\circ$  ( $c = 1.30$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) [Lit.<sup>11)</sup>  $140-142^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +98.6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ )].

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_9\text{S}$  (540.6) Ber. C 62.21 H 5.22 S 5.93 Gef. C 62.10 H 5.27 S 5.80

*Methyl-3.4-anhydro-6-desoxy- $\alpha$ -D-galaktosid* (4). – Zu einer Lösung von 10 g 3 in 100 ccm Chloroform + 100 ccm absol. Methanol gibt man methanol. Natriummethylat-Lösung (aus 470 mg Na = 1.1 Äquivv.) und beläßt das Gemisch 18 Stdn. bei  $0^\circ$ . Danach wird mit 5proz., frisch angesetzter methanol. Essigsäure (4ccm) neutralisiert. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand in 100 ccm Wasser + 100 ccm Petroläther aufgenommen. Man trennt die wäßrige Phase ab, wäscht den Petroläther mit 50 ccm Wasser und dampft die vereinigten wäßr. Lösungen ein. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert und eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird mit wenig Chloroform in ein Sublimationsrohr übergeführt und bei  $70-90^\circ/4$  Torr sublimiert: 1.5 g 4. [Die letzten Anteile des Sublimats können Methyl-4-tosyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid enthalten (Prüfung durch DC) und müssen dann noch einmal sublimiert werden.] Das Sublimat wird aus 6 ccm Benzol + 15 ccm Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 1 g (34%) farblose, verfilzte Kristalle. – Durch Umsetzung des Sublimationsrückstandes, der zum größten Teil aus Methyl-4-tosyl-6-desoxy- $\alpha$ -D-glucosid besteht, mit Natriummethylat steigt die Gesamtausbeute an Anhydroverbindung auf etwa 50% d. Th. an. Schmp.  $65-66^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +85^\circ$  ( $c = 1.06$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) [Lit.<sup>11)</sup> Schmp.  $65.5-66.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = 70.0^\circ$  (Wasser)]. – DC-Laufmittel: Chloroform/Äthylacetat (4:1; 2mal).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.20 H 7.41

*Methyl-3.4-anhydro-6-tosyl- $\alpha$ -D-galaktosid* (6). – a) 500 mg *Methyl-3.4-anhydro- $\alpha$ -D-galaktosid*<sup>10)</sup> (5) werden in 10 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und auf  $0^\circ$  abgekühlt. Man fügt 595 mg Tosylchlorid zu, das sich beim Umschütteln auflöst, und beläßt das Gemisch 16 Stdn. bei  $0^\circ$ . Überschüssiges Tosylchlorid wird mit einigen Tropfen Wasser zersetzt, das Gemisch in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und verd. Schwefelsäure Pyridin-frei und mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und eingedampft. Man erhält 920 mg farblosen Sirup, der in 18 ccm Benzol gelöst und mit 20 ccm Petroläther versetzt wird. Beim Anreiben kristallisieren langsam 200 mg (21%) 6 aus; Schmp.  $91-93^\circ$ , nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther  $94-95^\circ$ .

b) Zu 40 g 16, 9) in 300 ccm Chloroform fügt man 1.55 g (1.2 Äquivv.) Na in 300 ccm absol. Methanol, beläßt 7 Stdn. bei  $0^\circ$ , verdünnt mit 300 ccm Chloroform, wäscht 3 mal mit Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriert und dampft ein. Der farblose Sirup wird in 200 ccm Benzol gelöst und mit ca. 160 ccm Petroläther ( $40-60^\circ$ ) bis zur schwachen Trübung versetzt. Bei  $0^\circ$

kristallisieren 15.1 g (81 %) **6** vom Schmp. 94–95° aus;  $[\alpha]_D^{25} = +25.4^\circ$  ( $c = 1.25$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – *DC-Laufmittel*: Chloroform/Äthylacetat (3 : 1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$  (330.4) Ber. C 50.90 H 5.49 S 9.71 Gef. C 51.16 H 5.65 S 9.55

*Methyl- $\alpha$ -abequopyranosid* (**7**). – a) Zu 800 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran gibt man 1 g **4** in 10 ccm absol. Tetrahydrofuran und rührt 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Zersetzung von überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  mit 5 ccm Äthylacetat tropft man langsam unter Rühren 80 ccm Wasser zu. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, das Filtrat eingedampft. Man extrahiert den Rückstand nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Chloroform und dampft ein. Der farblose Sirup ( $\approx 1$  g) wird mit 500 mg *Natriumperjodat* in 20 ccm Wasser gelöst und bleibt 15 Stdn. im Dunkeln bei 20° stehen. Danach gibt man etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu, neutralisiert mit  $\text{NaHCO}_3$  und dampft nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ein. Der Rückstand wird nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Chloroform extrahiert. Nach Eindampfen der Chloroformlösung erhält man 770 mg (76%) **7** als farblosen Sirup, der im Kugelrohr bei 110–115°/10<sup>-3</sup> Torr destilliert wird:  $[\alpha]_D^{25} = +148^\circ$  ( $c = 1.04$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); Lit.<sup>18)</sup>  $[\alpha]_{5461}^{25} = +102 \pm 5^\circ$ .

Das *DC* (Äthylacetat/Äthanol = 4 : 1) zeigt nur einen Fleck ( $R_F = 0.5$ ); das *DC* des rohen, nicht krist. *p*-Nitro-benzoessäureesters (nachstehend) ließ keinen *p*-Nitro-benzoessäureester von Methyl-4.6-didesoxy- $\alpha$ -D-xylo-hexosid erkennen. Durch *Hydrolyse*<sup>18)</sup> mit 0.1 *n* *HCl* (2 Stdn./100°) und Neutralisation mit *Amberlite IRA 410* ( $\text{HCO}_3^-$ -Form) wurde *Abequose* (**8**) erhalten, die im Papierchromatogramm (Whatman No. 1) und Dünnschichtchromatogramm auf Cellulose (Pyridin/Butanol/Wasser = 4 : 6 : 3) nur einen Fleck mit gleichem  $R_F$ -Wert wie natürliche *Abequose*<sup>19)</sup> ergab. Die Reduktion von **8** mit  $\text{NaBH}_4$  lieferte krist. *3.6-Didesoxy-D-dulcitol* vom Schmp. 88–91°,  $[\alpha]_D^{25} = +49^\circ$  ( $c = 1.49$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); Lit.<sup>2)</sup> Schmp. 90–91°,  $[\alpha]_D = +51 \pm 2^\circ$ .

b) Man gibt 14 g **6** in 140 ccm absol. Tetrahydrofuran zu 5 g  $\text{LiAlH}_4$  in 140 ccm absol. Tetrahydrofuran und erhitzt 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Danach werden 20 ccm Äthylacetat + 400 ccm Wasser zugetropft, und  $\text{CO}_2$  wird eingeleitet. Das Sediment wird 2mal mit insgesamt 400 ccm Wasser/Methanol (1 : 1) gewaschen und jeweils zentrifugiert. Man dampft die vereinigten Überstände ein, löst den Rückstand zusammen mit 4 g *Natriumperjodat* in 100 ccm Wasser, läßt 15 Stdn. im Dunkeln stehen und arbeitet wie bei a) auf. Man erhält 5.2 g farblosen bis schwach gelblichen Sirup, der bei 110–115°/10<sup>-3</sup> Torr destilliert wird. Ausbeute 4.2 g (61 %) sirupöses **7**, welches mit der unter a) beschriebenen Verbindung identisch ist.

*Methyl-2.4-di-[p-nitro-benzoyl]- $\alpha$ -abequopyranosid*. – Zu 570 mg **7** in 15 ccm absol. Pyridin gibt man 2.8 g *p*-Nitro-benzoylchlorid und beläßt 2–3 Stdn. bei 20°. Überschüssiges Säurechlorid wird mit wenig Wasser zersetzt. Man gießt in Benzol, wäscht 2mal mit verd. Natronlauge, 2mal mit verd. Schwefelsäure und einmal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, trocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und dampft ein. Man erhält 1.69 g gelbbraunen Sirup, der in 30 ccm warmem Äthanol + 3 ccm Aceton gelöst wird. Beim Abkühlen kristallisieren 1.07 g (66%) Ester. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Aceton Schmp. 80–83° (Methyl-2.3-di-[*p*-nitro-benzoyl]-4.6-didesoxy- $\alpha$ -D-xylo-hexosid: Schmp. 107–111°),  $[\alpha]_D^{25} = +150^\circ$  ( $c = 1.28$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). – *DC-Laufmittel*: Benzol/Chloroform (95 : 5; 3 mal).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$  (460.4) Ber. C 54.78 H 4.38 N 6.09 Gef. C 54.92 H 4.66 N 6.05

<sup>18)</sup> S. *Stirm*, O. *Lüderitz* und O. *Westphal*, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 180 (1966).

<sup>19)</sup> Eine Probe wurde freundlicherweise von Dr. O. *Lüderitz* zur Verfügung gestellt. [69/68]