

39. Über die Herstellung des Methyl- α -D-fructopyranosides und die Struktur der dabei gebildeten Orthoester

von Heinrich Steinlin, Lorenzo Camarda¹⁾ und Andrea Vasella

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
CH-8092 Zürich,
und Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i. Ü.

Herrn Prof. Dr. E. Giovannini zum 70. Geburtstag gewidmet

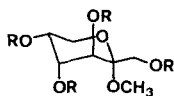
(22.XII.78)

Concerning the preparation of methyl α -D-fructopyranoside and the structure of the orthoester by-products

Summary

Koenigs-Knorr glycosidation ($\text{AgClO}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$) of the easily accessible *p*-nitrobenzoylated fructosylchloride **7** yields mainly the protected glycoside **3** which was deacylated to the known title compound **1**. The orthoesters **15** and **16** were formed as by-products in this glycosidation whilst the analogous orthoesters **21** and **22** are formed as main products in the glycosidation (Ag_2CO_3) of the benzoylated fructosylchloride **12**. The structure of these orthoesters was deduced mainly from their spectroscopic data, from those of their derivatives **17**, **18**, **19**, **20**, **25** and **26** and by comparison of the latter with the model compounds **31** and **34**.

Methyl- α -D-fructopyranosid (**1**), das thermodynamisch unstabilere Anomere, wurde erstmals 1928 von *Schlubach & Schröter* [1] über sein Tetraacetat **2** hergestellt, das seinerseits in einer Ausbeute von 16% durch Umsetzung der als hydrolyseempfindlich beschriebenen Acetochlorfructose **5** [2] mit Methanol in Gegenwart von Pyridin und Silbernitrat erhalten wurde. *Pacsu* [3] gelang es, bei der Wiederholung früherer, erfolgloser Glycosidierungsversuche [4] unter Verwendung von Silber-



1 R = H

3 R = $\text{COC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2(p)$

2 R = COCH_3

4 R = COC_6H_5

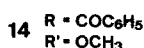
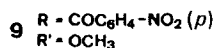
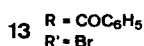
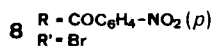
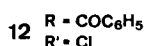
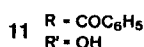
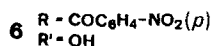
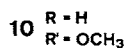
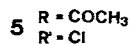
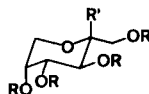
¹⁾ Austauschstipendiat der ETH Zürich im Studienjahr 1975/76.

carbonat das Tetraacetat **2** in einer Ausbeute von 34% zu gewinnen; daneben erhielt er 2% des entsprechenden β -D-Anomeren und 64% eines Orthoesters.

Um **1** in höheren Ausbeuten und in grösserer Menge zu erhalten, arbeiteten wir das im folgenden mitgeteilte Verfahren aus. Als Schutzgruppe erschien die *p*-Nitrobenzoylgruppe geeignet, da einerseits *p*-nitrobenzoylierte Glycosylhalogenide weniger hydrolyseempfindlich und damit leichter zu handhaben sind als ihre acetylierten oder benzoylierten Analogen und andererseits die geringere Nucleophilie der *p*-Nitrobenzoylgruppe die Bildung von Orthoestern erschweren sollte.

Das bei der Umsetzung des leicht erhältlichen Tetrakis(*p*-nitrobenzoates) **6** [5] mit Thionylchlorid in Äther in 78% Ausbeute auskristallisierende Chlorid **7** liess sich denn auch über mehrere Monate hinweg unzersetzt aufbewahren, während sich das nach [6] hergestellte Bromid **8** merklich zersetzte. Entsprechend liess sich das Chlorid **7** mit Methanol in Gegenwart von Silbercarbonat oder Silbersulfat kaum zur Reaktion bringen, während das tetrabenzoylierte Chlorid **12** unter analogen Bedingungen ohne weiteres reagiert.

Die Verwendung von Silberperchlorat (allein oder im Gemisch mit Silbercarbonat [7] [8]) oder (weniger günstig) von Silbertoluolsulfonat führte hingegen zu einem Gemisch von vier Produkten, aus dem sich das geschützte Methyl α -D-fructopyranosid **3** in Ausbeuten von bis zu 60% isolieren liess. Daneben wurde das entsprechende Methyl- β -D-fructopyranosid **9** gebildet²⁾ sowie zwei weitere Isomere **15** und **16**, auf deren Struktur weiter unten eingegangen wird. Die Isolierung des Tetrakis(*p*-nitrobenzoates) **3** ist wegen der schlechten Löslichkeit der Reaktionsprodukte in zur chromatographischen Trennung geeigneten Lösungsmittelsystemen mühsam und verlustreich; zweckmässig wird das Rohprodukt der Glycosidierung nach der Methode von Zemplén entacyliert und der wasserlösliche Anteil an Ionentauscher (vgl. [9]) oder an Kieselgel³⁾ chromatographiert; man erhält so in einer Ausbeute von 54% (bezogen auf **7**) reines, spontan kristallisierendes Glycosid **1**, das sich im Hochvakuum leicht sublimieren lässt. Im Vergleich zur Methode von



²⁾ Das gleiche Produkt entstand bei der Methylierung der 1,3,4,5-Tetrakis(*O*-*p*-nitrobenzoyl)- β -D-fructopyranose mit Methyljodid/Silberoxid.

³⁾ Die Chromatographie an Kieselgel erscheint uns zur Gewinnung kleinerer Mengen günstiger zu sein als die Auftrennung an Ionentauschersäulen.

Pacsu erhält man sehr reines **1** in verbesserter Ausbeute (36–41% bezogen auf Fructose) und über lagerfähige, kristalline Zwischenprodukte.

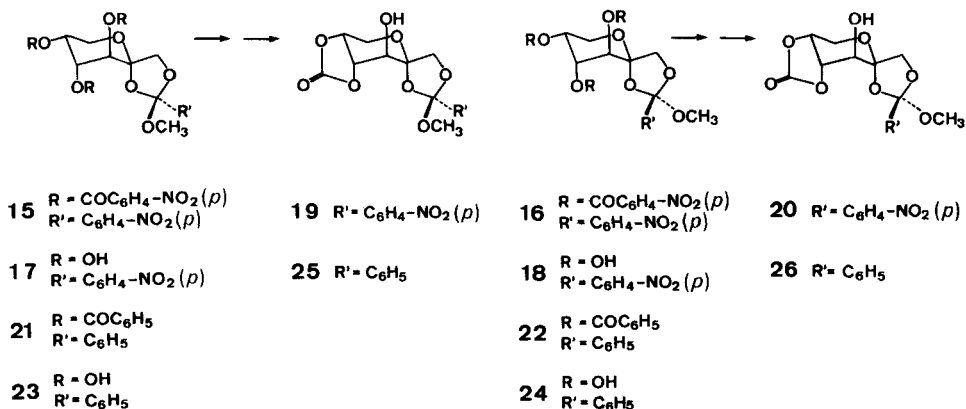
Über die Konformation des Methyl- α -D-fructopyranosides (**1**) ist u.W. bisher nichts bekannt, doch wurde die konformationelle relative freie Enthalpie der 5C_2 - und 2C_5 -Konformationen der α -D-Fructopyranose auf 3,65 und 4,3 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ [10] bzw. 3,63 und 3,85 kcal $\cdot$ mol $^{-1}$ [11] geschätzt; beide Konformationen des freien Zuckers sind demnach ähnlich stabil. Im Fall des Methylglycosides dürfte der höhere Wert des anomeren Effektes die 5C_2 -Konformation begünstigen⁴⁾.

Hinweise auf die Konformation von **1** gibt erst ein bei 270 MHz aufgenommenes 1H -NMR.-Spektrum. Aus der Bestimmung der Kopplungskonstanten folgt, dass **1** nicht völlig in der 5C_2 -Konformation vorliegt⁵⁾, da für eine reine 5C_2 -Konformation $J_{3,4}$ zu gross und $J_{5,6}$ zu klein ist. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **1** findet man das Signal des C(6) bei 58,31 ppm⁶⁾; diese Verschiebung zu höherem Feld ist gut vereinbar mit einer Bevorzugung der 5C_2 -Konformation (zwei 1,3-diaxiale H–C(6)/OH-Wechselwirkungen; vgl. [18]). Angesichts vielversprechender Vorversuche zur Glycosidierung des 1,3,4,5-Tetra-*O*-benzoyl- β -D-fructopyranosylchlorids (**12**) [19] unter einfacheren Bedingungen (Vermeidung des Silberperchlorats), untersuchten wir diese Glycosidierung näher. Mehrfache Chromatographie des Rohproduktes ergab jedoch nur 26% von der gesuchten Methyl-tetra-*O*-benzoyl- α -D-fructopyranose **4** und daneben 4% des bekannten Anomeren **14** [5] sowie zwei weitere Isomere **21** und **22** in 33 bzw. 29% Ausbeute. Gegenüber der Verwendung der Acetochlorfructose **5** besteht somit kein Vorteil; auch hier entstehen Isomere als Hauptprodukte.

Struktur der Orthoester. – *Pacsu* [3] hatte das Hauptprodukt der Glycosidierung der Acetochlorfructose als Orthoester charakterisiert, ihm aufgrund der optischen Drehwerte β -D-Konfiguration zugeordnet und eine Beteiligung der *O*-Acetylgruppe an C(3), allenfalls auch der *O*-Acetylgruppe an C(1) [20] in Betracht gezogen. Die Ausbildung einer β -D-Konfiguration impliziert entweder eine doppelte Inversion am anomeren Zentrum unter Nachbargruppenbeteiligung oder eine völlig stereoselektiv ablaufende Substitution vom S_N1 -Typ (vgl. dazu [21]).

- 4) Das Ausmass des anomeren Effektes sollte wegen dem mit der axialen OH-Gruppe an C(3) assoziierten « $\Delta 2$ -Effekt» [12–14] (vgl. auch [11], S. 70) relativ gross sein. Der « $\Delta 2$ -Effekt» lässt sich in den Rahmen der Erklärung einordnen, die den anomeren Effekt im wesentlichen zurückführt auf eine Hyperkonjugation zwischen dem Donor-Orbital des Ringsauerstoffatoms (O–C(6) bei Hexulopyranosen) und dem σ^* C(2)-O-Akzeptor-Orbital [15] [16]. Vereinfacht ausgedrückt führt im Fall einer axialen HO-Gruppe an C(3) (Hexulopyranosen) die Wechselwirkung zwischen den σ^* -Orbitalen der antiperiplanaren C(2)–O- und C(3)–O-Bindungen zu einer Niveauaufspaltung, dadurch zu einer Verminderung der Energiedifferenz zwischen Donor- und Akzeptor-Orbitalen und zu einer Verstärkung der stabilisierenden Hyperkonjugation. Die Abschwächung des « $\Delta 2$ -Effektes» durch eine weitere axiale HO-Gruppe an C(4) [17] kann allerdings auch im Fall des Fructosides **1** zur Geltung kommen, was die Voraussage der vorherrschenden Konformation erschwert.
- 5) $J_{1,1'} = -12,6$; $J_{3,4} = 5,3$; $J_{4,5} = 3,4$; $J_{5,6} = 8,0$; $J_{5,6'} = 5,1$; $J_{6,6'} = -11,7$ Hz. Wir danken Herrn Prof. S.J. Angyal, The University of New South Wales, Australien, für die Aufnahme und Interpretation dieses 1H -NMR.-Spektrums (persönliche Mitteilung vom 19.6.1978).
- 6) Die Zuordnung stützt sich auf die Regel, dass bei der Glycosidierung einer Hexopyranulose das C(1)-Signal um ca. –3 ppm verschoben wird; ein Signal bei 65,9 ppm im ^{13}C -NMR.-Spektrum der α -D-Fructopyranose wurde versuchsweise dem C(1) zugeordnet [10]; im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **1** finden sich Triplette bei 61,20 und 58,31 ppm.

Schema 1

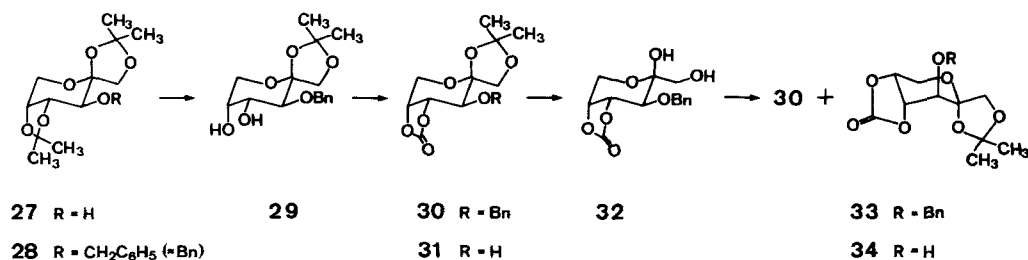


A priori erwartet man die Bildung von α -D-konfigurierten Orthoestern unter Beteiligung der *O*-Acylgruppe an C(1) (vgl. [22]). Dabei erschien uns beachtenswert, dass die Reaktion eines als Zwischenprodukt anzunehmenden Spirodioxolenium-Ions (vgl. Lit. zit. in [22]) mit Methanol hochstereoselektiv ablaufen sollte (Einfluss der Alkoxygruppe an C(2)?), hatte doch *Pacsu* einen einheitlichen Orthoester angenommen⁷⁾. Diese Überlegungen veranlassten uns, die bei der Glycosidierung der Fructosylchloride 7 und 12 erhaltenen Nebenprodukte näher zu untersuchen.

Die aus 7 erhaltenen Nebenprodukte 15 und 16 sind laut Mikroanalyse untereinander und mit dem Glycosid 3 isomer. Die Interpretation der spektroskopischen Daten wird zwar durch die schlechte Löslichkeit von 15 und 16 erschwert, weist aber doch eindeutig auf eine Orthoesterstruktur unter Beteiligung des *O*-Substituenten an C(1). So erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 15 eine für 3 H integrierende Signalgruppe bei 5,50–5,93 ppm, während die den 4 H an C(1) und C(6) zugeordneten Signale bei 3,76–4,53 ppm erscheinen; eine ähnliche Situation im Protonenspektrum von 16 spricht dafür, dass jeweils nur drei H–C(O-Acyl) vorhanden sind. Im ^{13}C -Spektrum von 15 und 16 erscheinen die Singulette der quaternären C-Atome der *p*-Nitrobenzoylreste bei 132,7–134,4 ppm und 150–150,6 ppm in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten [24] für das C(1)- und C(4)-Signal des *p*-Nitrobenzoesäuremethylesters (136,6 und 152,5 ppm). Daneben erscheint je ein Singulett bei 143,97 und 147,76 ppm (15) bzw. bei 144,44 und 146,94 ppm (16), die C(1) und C(4) in der α -Methoxy-*p*-nitrobenzylidengruppe zuzuordnen sind (berechnet [24] für C(1) und C(4) des *p*-Nitrobenzylalkohols: 147,5 und 146,9 ppm). Neben den Carbonylgruppensignalen treten noch je zwei weitere Singulette auf: im Spektrum von 15 bei 104,21 und 121,34 ppm und im Spektrum von 16 bei 104,02 und 121,98 ppm, die dem C(2) und dem benzyliischen C-Atom der jeweiligen Orthoesterfunktion zuzuordnen sind. Zusätzlich macht sich das Vorliegen eines Dioxolanringes in der starken chemischen Verschiebung der C(1)-Triplette nach tieferem Feld bemerkbar. In jeder Hinsicht analoge Verhältnisse finden sich in den Spektren

⁷⁾ Der «Orthoester» war amorph, das durch basenkatalysierte Umesterung gewonnene Entacetylierungsprodukt kristallin; allerdings liess es sich nicht umkristallisieren. Das erste Orthoester-Epimerenpaar (vom annelierten Typ) wurde 1943 voneinander getrennt [23] (vgl. auch Lit. in [22]).

Schema 2



der entsprechenden Benzoate **21** und **22**. Dagegen ergeben die NMR.-Spektren von **15**, **16**, **21** und **22** keinen sicheren Hinweis auf die Konfiguration des anomeren Zentrums; die optischen Drehwerte von **15** und **16** sind in den üblichen Lösungsmitteln nicht bestimmbar und jene von **21** (+ 17°) und **22** (− 88°) zu wenig aussagekräftig. Um zu Verbindungen mit besseren Löslichkeiten und leichter interpretierbaren NMR.-Daten zu gelangen, entacetylierten wir **15**, **16**, **21** und **22** und setzten die entstandenen Triole mit Phosgen zu den 2-Oxo-1,3-dioxolanen (Cyclocarbonaten) **19**, **20**, **25** und **26** um (Schema 1). Vergleichssubstanzen erhielten wir durch Umwandlung des bekannten Benzyläthers **29** [25] in das Cyclocarbonat **30** (Schema 2).

Durch Acetalisierung des aus **30** gewonnenen Diols **32** mit Aceton/FeCl₃ [26] gelang es, neben dem β-D-konfigurierten Acetal **30** auch das anomere Acetal **33** zu erhalten. Hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppe ergab schliesslich **31** und **34**. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ in den ¹H-NMR.-Spektren der Orthoester-Cyclocarbonate **19**, **20**, **25** und **26** und der Vergleich mit den entsprechenden Werten von **30**, **31**, **33** und **34** (vgl. Tabelle) zeigt, dass H-C(3) und H-C(4) der Orthoestercarbonate diäquatorial angeordnet sind, wie das bei einer (abgeflachten) ⁵C₂-Konformation der Fall ist. Eine solche Konformation kann aber für β-D-konfigurierte Cyclocarbonate ausgeschlossen werden. Die molekularen Drehwerte bestätigen den Schluss, dass sämtliche Orthoester α-D-konfiguriert sind und sich folglich in der Konfiguration des α-Methoxybenzylidenzentrums voneinander unterscheiden. Diese Konfiguration ist schlecht zu bestimmen und unsere versuchsweise Zuordnung stützt sich auf folgende Überlegungen: Die Orthoester-Cyclocarbonate zerfallen bezüglich der chemischen Verschiebung der H-C(3)-Signale (vgl. Tabelle) in ein Paar (**20** und **26**) mit δ_{H-C(3)} ≈ 4 ppm und in ein Paar (**19** und **25**) mit δ_{H-C(3)} ≈ 4,3 ppm. Fasst man die chemische Verschiebung der H-C(3)-Signale des Acetals **34** als von der Anwesenheit der Methoxy- und Arylsubstituenten unbeeinflussten Referenzwert auf, so wird das

Tabelle. Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ (Hz), chemische Verschiebungen (ppm) der H-C(3) und molekulare Drehwerte

	$J_{3,4}$	$\delta_{\text{H-C}(3)}$	M_D^{25}		$J_{3,4}$	$\delta_{\text{H-C}(3)}$	M_D^{25}
1	5,3	3,95		30	6	3,63	− 25,0
19	2,6	4,38	+ 17,3	31	7,1	3,76	− 56,9
20	3,2	4,05	− 15,4	33	4,1	3,80	+ 5,9
25	2,3	4,27	+ 11,1	34	3,7	3,95	+ 7,7
26	2,4	3,94	− 12,7				

H–C(3)-Signal in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **20** und **26** kaum nach tieferem Feld verschoben, wohl aber in den Spektren von **19** und **25** ($\delta\Delta = 0,4$ und $0,3$ ppm). Nimmt man eine bevorzugte Konformation des 1,3-Dioxolanringes mit pseudoaxialer Stellung der Methoxygruppe an, so zeigen Modelle der am α -Methoxybenzylidenzentrum (*R*)-konfigurierten Orthoester die grosse Nähe von H–C(3) und Methoxygruppe, während in den entsprechend (*S*)-konfigurierten Orthoestern sowohl die Methoxy- als auch die pseudoäquatoriale Arylgruppe von H–C(3) entfernt stehen, was bedeutet, dass das Verbindungspaar **19** und **25** mit $\delta_{\text{H-C}(3)} \simeq 4,3$ ppm eine (*R*)-konfigurierte Orthoesterfunktion besitzt. Damit übereinstimmend variiert die chemische Verschiebung der Signale der Methoxygruppen in den Verbindungen **15**, **16**, **21** und **22** im Vergleich zur chemischen Verschiebung der von *O*-Aroylsubstituenten unbeeinflussten Methoxygruppe der Triole **17** und **18** ($\delta = 3,45$ und $3,49$ ppm), die man wiederum als Referenzwerte betrachten kann⁸). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** und **21** findet man das entsprechende Signal bei 3,20 ppm ($\delta\Delta = 0,25$ und $0,29$ ppm); im Spektrum von **16** und **22** bei 3,53 und 3,48 ppm ($\delta\Delta = 0,08$ und $0,01$ ppm), und man kann die grössere Verschiebungsdifferenz wiederum mit einer Nachbarschaft von Methoxygruppe und Aroylsubstituent an C(3) und C(4) in Zusammenhang bringen; eine Nachbarschaft, welche nur dann gegeben ist, wenn **15** und **21** (aus denen **19** und **25** hergestellt wurden) eine (*R*)-konfigurierte Orthoesterfunktion besitzen.

Wir danken der ETH Zürich für ein Austauschstipendium für L. C., dem Stipendienfonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium für H. St. und der Firma Sandoz für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Normale Aufarbeitung bedeutet Aufnehmen im angegebenen Lösungsmittel und 3malige Verteilung zwischen diesem Lösungsmittel und der/den näher bezeichneten wässrigen Phase(n), gegebenenfalls Neutralwaschen mit ges. NaCl-Lösung, Trocknen mit wasserfreiem MgSO_4 , Filtrieren und Eindampfen im Rotationsverdampfer (RV.) bei einer Badtemp. von 45–55° und anschliessendem Trocknen bei Raumtemperatur (RT.), zuerst im Wasserstrahl-, dann im Hochvakuum (i. V. bzw. i. HV.). Für Dünnschichtchromatogramme (DC.) verwendeten wir DC.-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Substanzflecken wurden durch Besprühen mit alkoholischer Jodlösung und/oder 10proz. Schwefelsäure und anschliessendes Erhitzen sichtbar gemacht. Zur präp. Schichtchromatographie (präp. DC.) wurde Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ (Merck) verwendet (Schichtdicke 2 mm). In Klammern sind die verwendeten Laufmittelsysteme angegeben. Säulenchromatographie erfolgte – falls nicht anders angegeben – an der 100fachen Menge Kieselgel 60 (Merck). Die – nicht korrigierten – Schmelzpunkte wurden in einer im Hochvakuum abgeschmolzenen Glaskapillare im Smp.-Apparat nach Tottoli bestimmt. Die optischen Drehungen wurden, falls nicht anders vermerkt, in CHCl_3 -Lösung in einem 10 cm langen Rohr bei 25° mit einem Perkin-Elmer Polarimeter, Modell 141 oder 141C, bei 365, 436, 546, 578 und 598 nm gemessen und der bei der D-Linie des Natriums gemessene Wert durch Extrapolation überprüft. – NMR.-Spektren: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden entweder bei 100 MHz (Varian Modell HA-100, nicht besonders vermerkt), oder bei 90 MHz (Varian Modell EM-390) (wird bes. vermerkt) aufgenommen; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei 25,18 MHz (Varian Modell XL-100). Die chemischen Verschiebungen werden in δ -Werten (ppm, bezogen auf Tetramethylsilan, $\delta = 0$, als – falls nicht anders vermerkt – internem Standard) angegeben. Die Signalformen: s = Singulett, d = Dublett, d × d = doppel-

⁸⁾ Der geringe Unterschied dieser chemischen Verschiebung in der *p*-Nitrobenzoat- und Benzoatreihe rechtfertigt den Vergleich trotz der Verwendung verschiedener Lösungsmittel (Schwerlöslichkeit der *p*-Nitrobenzoate).

tes Dublett, br. d =durch zusätzliche Kopplung verbreitertes Dublett, t =Triplett, m =Multiplett, br.=breites, unstrukturiertes Signal. Die Kopplungskonstanten J (Hz) entsprechen den direkt aus den Spektren abgelesenen Werten. Die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl stimmt mit den jeweils angegebenen Zuordnungen überein. - Die IR.-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, in KBr bei einer Konzentration von 0,9 mg Substanz in 300 mg KBr aufgenommen. Die Lage der wichtigsten Banden wird in cm^{-1} angegeben (sh=Schulter, br.=breit, unstrukturiert). - Die Massenspektren (MS.) wurden mit den Spektrographen Hitachi RMU 6M, RMU 60 oder, wenn bes. vermerkt, Du Pont-21-491 aufgenommen. Die Spaltprodukte sind in Einheiten von m/e und ihre Intensitäten in Prozenten des intensivsten Signals angegeben.

1,3,4,5-Tetrakis(O-p-nitrobenzoyl)- β -D-fructopyranose (6). In einem Gemisch aus 40 ml abs. Methylchlorid und 13 ml abs. Pyridin wurden unter Rühren 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde mit einem Eis/NaCl-Kühlbad soweit abgekühlt, dass sie gerade noch gerührt werden konnte. Dann wurden innert 30 Min. 2,42 g getrocknete D-Fructose (*Fluka, puriss.*) in Portionen zugegeben. Nach 1 Std. wurde das Kühlbad entfernt und das Gemisch 5 Std. weitergerührt. Normale Aufarbeitung (Methylchlorid, Wasser, $2 \times 1\text{M}$ Schwefelsäure) ergab 10,2 g Rohprodukt (98%), das nach DC. (Essigester/Hexan 1:1) neben etwas Pentakis(*O-p*-nitrobenzoyl)-fructose nur 6 enthielt. Zur Charakterisierung wurde eine Probe chromatographisch gereinigt (Essigester/Hexan 1:1) und aus Methylchlorid/Äther kristallisiert. Smp. 187° (dec.; die Probe erweicht bei $128\text{--}135^\circ$ und verfestigt sich wieder, bleibt aber nach DC. unverändert). - Rf 0,28 (Essigester/Hexan 1:1). - $[\alpha]_D^{20} = -188,0^\circ$ ($c=1,0$). - IR.: 3450br., 3115, 3080, 3055, 2960br., 2865br., 1735, 1608, 1528, 1410, 1350, 1321, 1270, 1120, 1102, 1018, 874, 849, 785, 722. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,48–7,96 (m , 16 H); 6,26–5,84 (m , H–C(3), H–C(4) und H–C(5)); 4,68 (s , 2 H–C(1)); 4,60 (br. d , $J=14$, H–C(6)); 4,17 (br. d , $J=14$, H–C(6)); 3,86 (br., 1 H*). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 164,62(s), 163,89(s), 163,68(s), 163,44(s), 150,92(s), 150,82(s), 134,34(s), 134,05(s), 133,80(s), 133,59(s), 130,86(d), 130,71(d), 130,53(d), 123,75(d), 123,57(d), 96,55(s), 70,74(d), 69,94(d), 69,36(d), 67,32(t), 61,62(t). - MS.: 424 (0,3), 275 (2), 246 (2), 168 (8), 167 (100), 151 (9), 150 (42), 137 (17), 121 (42), 120 (10), 109 (16), 104 (16), 76 (15), 75 (16), 74 (11), 65 (75), 51 (16), 50 (26), 39 (18), 30 (13).

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (776,58) Ber. C 52,59 H 3,12 N 7,22% Gef. C 52,41 H 3,18 N 7,17%

1,3,4,5-Tetrakis(O-p-nitrobenzoyl)- β -D-fructopyranosylchlorid (7). Unter Rühren wurde eine Suspension von 6 g 6 in einem Gemisch von 100 ml abs. Äther, 50 ml Thionylchlorid und 0,1 ml Pyridin bei 60° gelöst und 8 Std. bei 60° gehalten. Während dieser Zeit kristallisierte das Produkt teilweise aus. Das Gemisch wurde auf 10° abgekühlt, vom ausgefallenen Produkt abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet: 4,76 g 7 (78%). Zur Charakterisierung wurde eine Probe chromatographiert (Methylchlorid) und aus Methylchlorid/Äther kristallisiert; Smp. $202\text{--}203^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -193,0^\circ$ ($c=1,0$). - IR.: 3110, 3080, 3055, 2860, 1740, 1608, 1530, 1486, 1412, 1350, 1322, 1289sh, 1265, 1175, 1120sh, 1104, 1018, 876, 861, 850, 785, 758, 722, 676. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,38–7,82 (m , 16 H); 6,35 (br. d , $J=10$, 1 H); 6,10–5,84 (m , 2 H); 5,02 (d , $J=12$, H–C(1)); 4,68 (d , $J=12$, H–C(1)); 4,64 (br. d , $J=13$, H–C(6)); 4,38 (br. d , $J=13$, H–C(6)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 164,62(s), 163,89(s), 163,68(s), 163,44(s), 150,92(s), 150,81(s), 134,34(s), 134,05(s), 133,80(s), 133,59(s), 130,86(d), 130,71(d), 130,53(d), 123,75(d), 123,57(d), 96,55(s), 70,47(d), 69,94(d), 69,36(d), 67,32(t), 61,62(t). - MS.: 316 (4), 288 (7), 275 (13), 246 (9), 168 (9), 167 (100), 150 (60), 137 (22), 121 (40), 120 (11), 109 (16), 104 (18), 81 (10), 76 (21), 75 (20), 74 (12), 65 (74), 51 (14), 50 (24), 44 (10), 39 (18), 38 (29), 36 (85), 35 (12), 30 (14).

$\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_{17}$ (795,02) Ber. C 51,37 H 2,92 N 7,05% Gef. C 51,35 H 2,96 N 6,96%

1,3,4,5-Tetrakis(O-p-nitrobenzoyl)- β -D-fructopyranosylbromid (8). Zu einer Lösung von 165 mg 6 in 0,5 ml Eisessig wurden 0,5 ml einer 33proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig gegeben. Das Gemisch wurde 8 Std. bei RT., dann 12 Std. bei 5° belassen. Während dieser Zeit kristallisierte das Produkt aus. Es wurde abfiltriert, mit einer Lösung von Eisessig/Cyclohexan 1:1 und dann mit reinem Cyclohexan gewaschen. Die Kristalle wurden in Exsikkator über KOH i.HV. getrocknet. Nach Umkristallisation aus Äther/Chloroform wurden 133 mg 8 (75%) erhalten; Smp. $162\text{--}163^\circ$, Rf 0,67 (Essigester/Hexan 1:1), $[\alpha]_D^{20} = -170,0^\circ$ ($c=1,2$). - IR.: 3110, 3080, 3050, 2960br., 2860, 1738, 1605, 1530, 1410, 1350, 1320, 1285, 1260, 1170, 1120, 1115, 1100, 1015, 872, 860, 848, 822, 782, 720. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,40–7,86 (m , 16 H); 6,26–5,84 (m , H–C(3), H–C(4) und H–C(5)); 5,16 (d , $J=12$, H–C(1)); 4,79 (d , $J=12$, H–C(2)); 4,58 (br. d , $J=13$, H–C(6)); 4,40 (br. d , $J=13$, H–C(6)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3):

163,19(s), 162,92(s), 151,03(s), 150,77(s), 134,30(s), 133,86(s), 133,46(s), 133,06(s), 131,02(d), 130,84(d), 130,50(d), 123,71(d), 123,56(d), 101,80(s), 71,44(d), 69,37(d), 67,40(d), 66,80(2t). - MS.: 425 (1), 424 (1), 383 (1), 339 (1), 337 (1), 275 (7), 259 (3), 246 (4), 208 (3), 168 (7), 167 (78), 150 (47), 137 (14), 121 (42), 109 (15), 104 (20), 92 (10), 81 (14), 76 (31), 75 (32), 74 (21), 65 (100), 53 (10), 50 (40), 39 (26), 30 (22).

Glycosidierung von 7. Ein Gemisch von 120 ml abs. Methanol und 120 ml abs. Methylenchlorid wurde mit 4,2 g AgClO_4 [27], 5,1 g Ag_2CO_3 [28] und 32 g bei 230° i.V. aktiviertem Sikkon versetzt und 2 Std. gerührt. Nach Zugabe von 18,4 g wurde weitere 12 Std. geführt. Der beim Eindampfen des durch *Celite* filtrierten Gemisches erhaltene Rückstand wurde mit Methylenchlorid durch 100 g Kieselgel filtriert und ergab 17,1 g Rohprodukt. Nach Reinigung einer Probe durch DC. (Methylenchlorid/Hexan/Äther 5:3:2) wurden **4** (Rf 0,46), **15** (Rf 0,36), **9** (Rf 0,25) und **16** (Rf 0,11) im Verhältnis 62:16:11:12 erhalten. (Total 84%; ein Teil des Gemisches kristallisierte auf der Platte.) Methyl-1,3,4,5-tetrakis(*O*-*p*-nitrobenzoyl)- α -D-fructopyranosid (**4**): Schaum, $[\alpha]_D = +15,7^\circ$ ($c = 1,2$); $[\alpha]_D = -29,2^\circ$ ($c = 1,0$; DMSO). - IR.: 3115, 3080, 3065, 2980, 2950, 2895, 2860, 1735, 1607, 1528, 1410, 1348, 1320, 1265, 1168, 1116, 1100, 1012, 870, 858, 842, 825, 780, 715. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,43-7,93 (*m*, 16 H); 5,90-5,58 (*m*, H-C(3), H-C(4) und H-C(5)); 4,92 (*d*, $J = 13$, H-C(1)); 4,32 (*d*, $J = 13$, H-C(1)); 4,46-4,03 (*m*, 2 H-C(6)); 3,55 (*s*, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 163,49(s), 163,38(s), 162,68(s), 150,87(s), 150,77(s), 150,61(s), 134,50(s), 134,30(s), 134,16(s), 133,86(s), 130,91(d), 130,85(d), 130,69(d), 123,69(d), 123,48(d), 98,48(s), 69,05(d), 67,94(d), 66,51(d), 60,41(t), 57,59(t), 49,12(qa). - MS.: 609 (1), 442 (3), 308 (4), 294 (47), 181 (5), 168 (8), 167 (93), 151 (15), 150 (100), 137 (17), 121 (44), 120 (17), 109 (15), 104 (30), 92 (13), 81 (11), 76 (27), 75 (25), 74 (14), 65 (72), 51 (16), 50 (26), 44 (52), 39 (17), 31 (14).

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (790,60) Ber. C 53,17 H 3,32 N 7,09% Gef. C 53,26 H 3,51 N 6,96%

Methyl-1,3,4,5-tetrakis(*O*-*p*-nitrobenzoyl)- β -D-fructopyranosid (9**).** Smp. 208-210°. $[\alpha]_D = -198,7^\circ$ ($c = 1,2$); $[\alpha]_D = -220,5^\circ$ ($c = 1,1$; DMSO). - IR.: 3115, 3080, 3055, 2970, 2860, 1735, 1610, 1525, 1410, 1349, 1320, 1285, 1265, 1130, 1115, 1100, 1070, 1015, 870, 845, 780, 715. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,29-7,82 (*m*, 16 H); 6,24 (*d*, $J = 10$, H-C(3)); 5,93 (*d*, $J = 10/3$, H-C(4)); 5,78-5,92 (*m*, H-C(5)); 4,94 (*d*, $J = 12$, H-C(1)); 4,42 (*d*, $J = 12$, H-C(1)); 4,19 (*br. s.*, 2 H-C(6)); 3,60 (*s*, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 163,80(s), 163,50(s), 163,39(s), 150,78(s), 150,65(s), 134,42(s), 134,28(s), 133,76(s), 130,76(d), 130,64(d), 130,54(d), 123,59(d), 123,46(d), 99,11(s), 70,66(d), 70,03(d), 69,08(d), 63,12(t), 61,75(t), 49,74(qa). - MS.: 610 (2), 609 (5), 443 (3), 442 (7), 295 (4), 294 (27), 276 (3), 239 (4), 181 (3), 168 (6), 167 (64), 151 (14), 150 (100), 137 (17), 121 (31), 120 (19), 109 (14), 104 (29), 92 (18), 81 (12), 75 (24), 74 (15), 68 (10), 65 (60), 55 (12), 51 (14), 50 (25), 44 (53), 39 (17).

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (790,60) Ber. C 53,17 H 3,32 N 7,09% Gef. C 53,10 H 3,42 N 6,86%

3,4,5-Tris(*O*-*p*-nitrobenzoyl)-1,2-*O*-[(*R*)-(1-methoxy-*p*-nitrobenzyliden)]- α -D-fructopyranose (15**).** Schaum, $[\alpha]_D = -42,7^\circ$ ($c = 1,8$; DMSO). - IR.: 3120, 3085, 3055, 2950, 2900, 2860, 1735, 1610, 1525, 1415, 1355, 1323, 1280, 1262, 1133, 1100, 1020, 995, 878, 862, 850, 787, 760, 721. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 8,43-7,66 (*m*, 16 H); 5,93-5,50 (*m*, H-C(3), H-C(4) und H-C(5)); 4,45 (*d*, $J = 9$, H-C(1)); 4,35 (*d*, $J = 9$, H-C(1)); 4,20 (*d*, $J = 12/7,5$, H-C(6)); 3,90 (*d*, $J = 12/4,5$, H-C(6)); 3,20 (*s*, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$. (d_6 -DMSO): 163,24(s), 162,95(s), 162,85(s), 150,41(s), 150,30(s), 147,76(s), 143,98(s), 134,07(s), 133,72(s), 133,58(s), 131,15(d), 130,83(d), 130,44(d), 127,23(d), 123,86(d), 123,31 (d), 121,35(s), 104,26(s), 70,03(t), 69,33(2d), 68,00(d), 60,73(t), 49,80(qa).

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (790,60) Ber. C 53,17 H 3,32 N 7,09% Gef. C 53,05 H 3,33 N 7,02%

3,4,5-Tris(*O*-*p*-nitrobenzoyl)-1,2-*O*-[(*S*)-(1-methoxy-*p*-nitrobenzyliden)]- α -D-fructopyranose (16**).** Smp. 235-237°, $[\alpha]_D = -237,0^\circ$ ($c = 0,87$; DMSO). - IR.: 3110, 3080, 3050, 2950, 2860, 1735, 1610, 1525, 1410, 1355, 1320, 1282, 1260, 1130, 1100, 1085, 1020, 1000, 875, 865, 850, 785, 760, 720. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, d_6 -DMSO): 8,53-7,33 (*m*, 16 H); 5,93-5,57 (*m*, H-C(3), H-C(4) und H-C(5)); 4,88 (*d*, $J = 10,5$, H-C(1)); 4,53-4,23 (*m*, H-C(1) und 2 H-C(6)); 3,53 (*s*, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$. (d_6 -DMSO + 20% HMPT): 163,63(s), 162,89(s), 162,41(s), 150,55(s), 150,40(s), 150,01(s), 146,95(s), 144,45(s), 134,38(s), 133,78(s), 132,74(s), 130,75(d), 130,41(d), 126,31(d), 124,21(d), 123,91(d), 123,22(d), 121,99(s), 104,02(s), 70,41(d), 69,64(d), 68,81(d), 67,83(t), 63,45(t), 49,85(qa).

$\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (790,60) Ber. C 53,17 H 3,32 N 7,09% Gef. C 53,19 H 3,26 N 6,83%

Methyl-1,3,4,5-tetrakis(*O*-*p*-nitrobenzoyl)- β -D-fructopyranosid (9**) aus **6**.** Eine Lösung von 178 mg **6** in CH_3J /Toluol 5:3 wurde mit 125 mg Ag_2O versetzt und 14 Std. gerührt. Das Gemisch wurde durch

Celite filtriert und eingedampft. Reinigung des Rückstandes durch präp. DC. (Methylenchlorid/Hexan/Äther 5:3:2) ergab 156 mg (86%) **9**, nach Smp., Misch-Smp. und IR. mit dem entsprechenden, bei der Glycosierung von **7** erhaltenen Produkt identisch.

Methyl- α -D-fructopyranosid (1). - a) 17,1 g durch Glycosidierung von 18,4 g **7** erhaltenes Rohprodukt wurden in 120 ml abs. Methanol aufgeschlämmt und das Gemisch nach Zugabe von 120 mg Natriummethanolat 30 Min. gerührt, worauf es möglichst schnell durch eine Schicht (ca. 2 cm) Dowex 50 $\times$ 2 (H⁺-Form) filtriert und eingedampft wurde. Der Rückstand wurde in Benzol und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase 2mal mit Benzol extrahiert. Im Eindampfrückstand der org. Phasen fanden sich 12,8 g *p*-Nitrobenzoesäuremethylester. (In einigen Versuchen kristallisierte ein Teil des Esters während der Umesterung aus und wurde durch Nachwaschen der Dowexschicht mit Benzol in die org. Phase gebracht.) Der Eindampfrückstand der Wasserphase ergab nach Chromatographie an 350 g Kieselgel mit CH₃CN/H₂O 85:15 (Azeotrop): 2,43 g (54%) **1**, 0,45 g (10%) **10** [29] und 1,91 g eines nicht näher untersuchten Gemisches. Zur Analyse wurde je eine Probe von **4** und **5** bei 90°/10⁻³ Torr sublimiert. Methyl- α -D-fructopyranosid (**1**) [1]. Smp. 96–97° (Lit.: 96–97°), Rf 0,39 (CH₃CN/H₂O 85:15), $[\alpha]_D^{20} = +40,0^\circ$ ($c = 1,4$; H₂O) (Lit. $[\alpha]_D^{20} = +44^\circ$ ($c = 0,91$, H₂O)); $[\alpha]_D^{20} = +63,3^\circ$ ($c = 0,9$; MeOH). - IR.: 3400, 2940, 2895sh, 2340, 1630, 1463, 1412, 1255, 1210, 1145, 1130, 1070, 1025, 980, 865, 750, 710. - ¹H-NMR. (D₂O, TMS extern): 5,58–5,28 (*m*, H–C(3), H–C(4) und H–C(5)); 5,24–5,00 (*m*, 2 H–C(1), 2 H–C(6)); 3,78 (*s*, OCH₃). - ¹³C-NMR. (D₂O, Dioxan intern): 101,68(*s*), 71,46(*d*), 68,40(*d*), 65,17(*d*), 61,20(*t*), 58,32(*t*), 48,94(*qa*). - MS.: 164 (8), 163 (100), 149 (5), 127 (10), 117 (5), 103 (12), 99 (8), 91 (58), 86 (13), 85 (25), 73 (37), 71 (16), 63 (25), 61 (17), 60 (73), 59 (13), 57 (38), 56 (10), 45 (30), 44 (20), 43 (70), 42 (15), 33 (62), 31 (40), 29 (25), 27 (10), 19 (10), 18 (15).

b) 18,5 g durch Glycosidierung von 20,0 g **7** erhaltenes Rohprodukt wurde in 200 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 10 g Dowex 1 $\times$ 4 (OH⁻-Form) 14 Std. gerührt. Der nach Filtrieren und Eindampfen erhaltene Rückstand wurde in Benzol/Wasser aufgenommen und die wässrige Phase noch 2 $\times$ mit Benzol extrahiert. Die org. Phase enthielt 17,5 g *p*-Nitrobenzoesäuremethylester (96%). Die Wasserphase wurde lyophilisiert und der Rückstand (3,42 g) unter Überdruck an einer Säule (56 $\times$ 1,6 cm) von Dowex 1 $\times$ 2 (200–400 mesh, OH⁻-Form) mit Wasser aufgetrennt. Die Retentionszeit von **1** ist grösser als diejenige von **10**. Die Fraktionen wurden im DC. (CH₃CN/H₂O 85:15) untersucht. Gefrier-trocknen der Eluate ergab 2,54 g (52%) **1** und 0,54 g (11%) **10**.

1,3,4,5-Tetra-O-benzoyl- β -D-fructopyranosylchlorid (12). Eine auf 0° gekühlte Lösung von 5,40 g 1,3,4,5-Tetra-O-benzoyl- β -D-fructopyranose (**11**) in 25 ml alkoholfreiem Chloroform wurde unter Rühren mit 0,81 g AlCl₃ und 2,03 g PCl₅ versetzt. Nach 1 Std. wurde das Kühlbad entfernt und das Gemisch noch 1 Std. bei RT. gerührt, dann in Chloroform aufgenommen und 2mal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden jeweils mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Trocknen und Eindampfen der org. Phase ergab 5,52 g **12** (99%) als Schaum, Rf 0,38 (Äther/Hexan 7:3), $[\alpha]_D^{20} = -149,6^\circ$ ($c = 1,3$). - IR.: 3060, 3030, 2960, 1727, 1600, 1581, 1490, 1450, 1315, 1262, 1178, 1108, 1095, 1070, 1028, 710, 688. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,29–7,70 (*m*, 8 H); 7,70–7,10 (*m*, 12 H); 6,49 (*d*, *J* = 10, H–C(3)); 6,04–5,78 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,98 (*d*, *J* = 12, H–C(1)); 4,56 (*d*, *J* = 12, H–C(1)); 4,54 (*br. d*, *J* = 13, H–C(6)); 4,30 (*br. d*, *J* = 13, H–C(6)). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 165,32(*s*), 165,22(*s*), 165,07(*s*), 164,98(*s*), 133,55(*d*), 133,16(*d*), 129,86(*d*), 129,63(*d*), 129,38(*s*), 129,23(*s*), 128,68(*s*), 128,44(*d*), 128,21(*d*), 103,92(*d*), 69,76(*d*), 68,97(*d*), 66,91(*d*), 65,68(*t*), 65,19(*t*). - MS.: 581 (1), 580 (5), 579 (3), 481 (1), 480 (1), 479 (4), 459 (2), 458 (6), 457 (5), 416 (3), 370 (2), 353 (2), 352 (6), 336 (7), 335 (19), 334 (5), 311 (5), 295 (3), 294 (6), 231 (8), 230 (23), 201 (2), 189 (3), 149 (4), 122 (9), 106 (13), 105 (100), 78 (3), 77 (38), 51 (8), 50 (3).

Glycosidierung von 12. Eine Suspension von 107 mg **12** und 500 mg akt. Sikkon in 10 ml abs. Methanol wurde 30 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 66 mg Ag₂CO₃ [29] wurde 3 Std. gerührt, dann durch *Celite* filtriert und im RV. eingedampft. Das Gemisch wurde durch präp. DC. (Hexan/Äther/Benzol 4:2:2, 3 $\times$ laufen lassen) aufgetrennt: 64 mg (62%) eines Gemisches aus **3** und **21**, 30 mg (29%) **22** und 4 mg (4%) **14** (Rf 0,46 Methylenchlorid/Hexan/Äther 5:3:2) **14** [5]. Das Gemisch aus **3** und **21** wurde durch präp. DC. (Benzol/Hexan/Methylenchlorid/Äther 79:10:10:1) weiter aufgetrennt: 27 mg (26%) **3** und 34 mg (33%) **21**.

Methyl-1,3,4,5-tetra-O-benzoyl- α -D-fructopyranosid (3). Zur Analyse wurde eine Probe bei 180°/10⁻³ Torr destilliert. Rf 0,58 (Methylenchlorid/Hexan/Äther 5:3:2), $[\alpha]_D^{20} = +20,4^\circ$ ($c = 1,4$). - IR.: 3065, 2975, 2900, 2840, 1728, 1600, 1583, 1530, 1491, 1451, 1349, 1318, 1269, 1179, 1092br., 1071, 1028, 874, 712, 689. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,20–7,78 (*m*, 8 H); 7,68–7,26 (*m*, 12 H); 5,88–5,34 (*m*, H–C(3), H–C(4) und H–C(5)); 4,96 (*d*, *J* = 12, H–C(1)); 4,40–3,96 (*m*, H–C(1), 2 H–C(6)); 3,50 (*s*, OCH₃). - ¹³C-NMR.

(CDCl₃): 165,44(*s*), 165,24(*s*), 165,14(*s*), 164,35(*s*), 133,56(*d*), 133,22(*d*), 130,70(*d*), 130,55(*d*), 129,80(*d*), 129,65(*d*), 129,51(*s*), 128,95(*s*), 128,55(*s*), 128,32(*s*), 123,46(*d*), 123,36(*d*), 98,77(*s*), 68,68(*d*), 67,59(*d*), 66,14(*d*), 60,22(*t*), 58,13(*t*), 48,79(*qa*). - MS.: 475 (21), 294 (6), 256 (3), 149 (8), 129 (7), 122 (15), 105 (100), 97 (12), 85 (13), 83 (13), 77 (25), 73 (18), 71 (19), 69 (17), 60 (19), 57 (29), 55 (20), 43 (60), 41 (17).

C₃₅H₃₀O₁₀ (610,62) Ber. C 68,84 H 4,95% Gef. C 68,84 H 5,03%

3,4,5-Tri-O-benzoyl-1,2-O-[(R)-(1-methoxybenzyliden)]-α-D-fructopyranose (21). Smp. 176-177°, Rf 0,58 (Methylenchlorid/Hexan/Äther 5:3:2), [α]_D = +17,1° (c = 1,1). - IR.: 3060, 2980, 2940, 2900, 2840, 1725, 1600, 1450, 1315, 1285, 1275, 1250, 1180, 1150, 1130, 1110, 1100, 1070, 1060, 1030, 1000, 990, 940, 900, 860, 805, 770, 710, 685. - ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 8,30-7,23 (*m*, 2 OH); 5,93-5,54 (*m*, H-C(3), H-C(4) und H-C(5)); 4,55-4,20 (*m*, 2 H-C(1) und H-C(6)); 4,06-3,82 (*m*, H-C(6)); 3,20 (*s*, OCH₃). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 165,20(*s*), 164,95(*s*), 164,60(*s*), 137,24(*s*), 133,72(*d*), 133,47(*d*), 133,30(*d*), 133,19(*d*), 129,90(*d*), 129,66(*d*), 129,37(*d*), 129,08(*d*), 128,55(*d*), 128,33(*d*), 128,24(*d*), 128,06(*d*), 126,03(*d*), 124,09(*s*), 103,21(*s*), 72,46(*t*), 70,36(*d*), 67,87(*d*), 65,96(*d*), 59,40(*t*), 50,64(*qa*).

C₃₅H₃₀O₁₀ (610,62) Ber. C 68,84 H 4,95% Gef. C 68,95 H 5,00%

3,4,5-Tri-O-benzoyl-1,2-O-[(S)-(1-methoxybenzyliden)]-α-D-fructopyranose (22). Schaum, Rf 0,53 (Methylenchlorid/Hexan/Äther 5:3:2), [α]_D = -88,0° (c = 1,0). - IR. (CHCl₃, 3%): 3058, 3038, 2965, 2928, 2900, 2848, 1732, 1604, 1458, 1320, 1283, 1263, 1180, 1128, 1110, 1095, 1075, 1032, 994. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,16-7,80 (*m*, 8 H); 7,66-7,00 (*m*, 12 H); 5,80-5,60 (*m*, H-C(3), H-C(4) und H-C(5)); 4,72-4,02 (*m*, 2 H-C(6)); 4,41 (*d*, J = 10, H-C(1)); 4,14 (*d*, J = 10, H-C(1)); 3,48 (*s*, OCH₃). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 165,25(*s*), 164,99(*s*), 164,44(*s*), 137,17(*s*), 133,43(*d*), 133,22(*d*), 129,77(*d*), 129,67(*d*), 129,08(*d*), 128,88(*d*), 128,29(*d*), 127,92(*d*), 125,41(*d*), 124,07(*s*), 102,83(*s*), 71,18(*t*), 69,97(*d*), 68,18(*d*), 66,33(*d*), 60,38(*t*), 50,70(*qa*). - MS.: 601 (1), 581 (1), 580 (5), 579 (12), 490 (2), 489 (8), 336 (3), 335 (10), 231 (3), 230 (3), 149 (5), 106 (9), 105 (100), 97 (3), 85 (4), 77 (15), 71 (7), 69 (4), 57 (3), 55 (5), 44 (9), 43 (11), 41 (5), 29 (3), 18 (11).

C₃₅H₃₆O₁₀ (610,62) Ber. C 68,84 H 4,95% Gef. C 68,80 H 5,10%

1,2-O-[(S)-(1-Methoxy-p-nitrobenzyliden)]-α-D-fructopyranose (18). Eine Lösung von 102 mg 16 in 6 ml abs. Methanol wurde nach Zugabe von 10 mg Natriummethanolat 30 Min. bei RT. gerührt. Nach Abstumpfen mit festem CO₂ wurde das Gemisch eingedampft und der Rückstand mit Essigester extrahiert. Abdampfen des Essigesters und präp. DC. (Essigester) des Rückstandes ergab 33 mg (74%) spontan kristallisierendes 18. Zur Analyse wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert. Smp. 146-147°, Rf 0,21 (Essigester), [α]_D = -5,6° (c = 0,7; CH₃OH). - IR.: 3510, 3420, 3080, 2940, 2900, 2865, 1610, 1525, 1470, 1460, 1440, 1360, 1290, 1260, 1250, 1210, 1140, 1120, 1085, 1030, 1020, 970, 925, 860, 825, 775, 755, 735, 700, 655. - ¹H-NMR. (90 MHz, d₆-Aceton + D₂O): 8,33-8,10 (*m*, 2 H); 7,96-7,76 (*m*, 2 H); 4,32-3,60 (*m*, 7 H); 3,46 (*s*, OCH₃).

C₁₄H₁₇NO₉ (343,29) Ber. C 48,98 H 4,99 N 4,08% Gef. C 49,09 H 5,00 N 4,10%

4,5-O-Carbonyl-1,2-O-[(R)-(1-methoxy-p-nitrobenzyliden)]-α-D-fructopyranose (19). Eine Lösung von 126 mg 15 in 10 ml abs. Methanol wurde nach Zugabe von 12 mg Natriummethanolat 30 Min. bei RT. gerührt. Nach Abstumpfen mit festem CO₂ wurde das Gemisch eingedampft und i. HV. getrocknet. (In einem separaten Versuch wurde der Rückstand mit Essigester extrahiert.) Abdampfen des Essigesters und präp. DC. (Essigester) ergab 36 mg (70% bezüglich 15) 1,2-O-(R)-(1-Methoxy-p-nitrobenzyliden)-α-D-fructopyranose (17) als farbloses Öl [Rf 0,18 (Essigester); ¹H-NMR. (90 MHz, d₆-Aceton + D₂O): 8,32-8,13 (*m*, 2 H); 7,96-7,76 (*m*, 2 H); 4,33 (*d*, J = 9, H-C(1)); 4,30-3,60 (*m*, 6 H); 3,45 (*s*, OCH₃)]. Der Rückstand wurde in 8 ml abs. Methylenchlorid/Pyridin 3:1 aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wurden bei -78° 0,7 ml einer 20proz. Phosgen-Lösung in Toluol gegeben und das Kühlbad entfernt. Nach Erreichen der RT. wurde die Lösung mit festem NaHCO₃ und Eis versetzt, das Gemisch mit Methylenchlorid extrahiert und die org. Phase mit NaHCO₃-Lösung aufgearbeitet. Reinigung durch präp. DC. (Essigester/Hexan 4:1) ergab 42 mg (69%) spontan kristallisierendes 19. Zur Analyse wurde eine Probe aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert. Smp. 141-142°, Rf 0,23 (Essigester/Hexan 4:1), [α]_D = +64,1° (c = 0,6; CH₃OH). - IR.: 3500, 3120, 3085, 2960, 2845, 1800, 1770, 1610, 1530, 1360, 1305, 1290, 1280, 1190, 1165, 1135, 1120, 1100, 1075, 1050, 1020, 1010, 985, 960, 935, 905, 865, 855, 840, 780, 760, 720, 700, 670, 650, 630. - ¹H-NMR. (90MHz, d₆-Aceton): 8,36-7,73 (*m*, 4 H); 5,77-5,46 (*br.*,

OH, durch D₂O austauschbar); 5,30–4,88 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,57 (*d*, *J* = 9; H–C(1)); 4,38 (*d*, *J* = 2,6, H–C(3)); 4,33–3,90 (*m*, H–C(1) und 2 H–C(6)); 3,35 (*s*, OCH₃).

C₁₅H₁₅NO₁₀ (369,28) Ber. C 48,79 H 4,09 N 3,79% Gef. C 48,61 H 4,12 N 3,79%

4,5-O-Carbonyl-1,2-O-[(S)-(1-methoxy-p-nitrobenzyliden)]-α-D-fructopyranose (20). Wurde analog zu **19** aus **16** in 63% Ausbeute hergestellt. Farbloses Glas, Rf 0,22 (Essigester/Hexan 8:2), [α]_D = –57,0° (*c* = 1,2, CH₃OH). – IR.: 3490, 3100, 3060, 3020, 2850, 1795, 1600, 1520, 1450, 1350, 1310, 1290, 1260, 1185, 1150, 1120, 1090, 1070, 1060, 1025, 990, 980, 950, 920, 890, 850, 780, 765, 750, 715, 700, 640. – ¹H-NMR. (90 MHz, d₆-Aceton): 8,39–7,67 (*m*, 4 H); 5,63–5,26 (br., OH, durch D₂O austauschbar); 5,23–4,76 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,33–4,13 (*m*, 2 H–C(1), 2 H–C(6)); 4,05 (*d*, *J* = 3,2, H–C(3)); 3,40 (*s*, OCH₃).

4,5-O-Carbonyl-1,2-O-[(R)-(1-methoxybenzyliden)]-α-D-fructopyranose (25). Wurde analog zu **19** aus **21** in 63% Ausbeute hergestellt. Farbloses Öl, Rf 0,39 (Essigester), [α]_D = +36,1° (*c* = 1,7; CH₃OH). – IR. (Film): 3450, 3080, 3000, 2940, 2840, 2890, 1800, 1450, 1370, 1350, 1315, 1280, 1260, 1190, 1170, 1120, 1090, 1070, 1040, 1020, 970, 915, 860, 840, 790, 760, 700, 640. – ¹H-NMR. (90 MHz, d₆-Aceton): 7,73–7,23 (*m*, 5 H); 5,74–5,41 (br., OH, durch D₂O austauschbar); 5,26–4,86 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,46 (*d*, *J* = 9, H–C(1)); 4,27 (*d*, *J* = 2,3, H–C(3)); 4,22–3,90 (*m*, H–C(1) und 2 H–C(6)); 3,26 (*s*, OCH₃).

4,5-O-Carbonyl-1,2-O-[(S)-(1-methoxybenzyliden)]-α-D-fructopyranose (26). Wurde analog zu **19** aus **22** in 70% Ausbeute hergestellt, Smp. 158–159°, Rf 0,49 (Essigester), [α]_D = –40,8° (*c* = 0,9; CH₃OH). – IR.: 3500, 3080, 3010, 2940, 2890, 2840, 1800, 1450, 1370, 1355, 1310, 1295, 1260, 1190, 1180, 1170, 1150, 1120, 1080, 1060, 1030, 1015, 1000, 970, 920, 895, 865, 835, 810, 780, 760, 700, 680, 640. – ¹H-NMR. (90 MHz, d₆-Aceton): 7,64–7,21 (*m*, 5 H); 5,53–5,25 (br., OH, durch D₂O austauschbar); 5,23–4,83 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,31–3,98 (*m*, 2 H–C(1) und 2 H–C(6)); 3,94 (*d*, *J* = 2,4, H–C(3)); 3,30 (*s*, OCH₃).

C₁₄H₁₆O₈ (312,27) Ber. C 53,85 H 5,17% Gef. C 53,98 H 5,12%

3-O-Benzyl-1,2-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose (29). Zu einer Suspension von 2,1 g Natriumhydrid in 75 ml DMF/Benzylchlorid 2:1 wurde innerhalb 2 Std. eine Lösung von 13,8 g 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose (**27**) [30] [31] in 50 ml DMF getropft. Nach Istdg. Rühren wurde überschüssiges Natriumhydrid mit Methanol zersetzt und in Äther mit 1M NaHCO₃-Lösung normal aufgearbeitet, was 21,3 g gelbliches Öl ergab, dessen Lösung in 180 ml Methanol mit 15 g Dowex 50 (H⁺-Form) 4 Std. bei RT. gerührt wurde. Nach Filtrieren und Behandlung des Filtrates mit Aktivkohle wurde eingedampft, was zu 17,8 g spontan kristallisierenden Öles führte. Kristallisation aus Methylenchlorid/Hexan ergab 13,8 g (84%) **29**, Smp. 96–97°, Rf 0,07 (Cyclohexan/Essigester 3:2), [α]_D = +113,2° (*c* = 1,1). – IR. (CHCl₃, 3%): 3570, 3000, 2940, 2890, 1500, 1459, 1390, 1378, 1343, 1102, 1085, 1035, 976, 903, 884. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 7,38 (*s*, 5 H); 4,78 (*d*, *J* = 12, ein benzylisches H); 4,70 (*d*, *J* = 12, benzylisches H); 4,20–3,57 (*m*, 7 H); 2,93 (br. *s*, 2 H, durch D₂O austauschbar); 1,50 (*s*, 3 H); 1,44 (*s*, 3 H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 137,80(*s*), 128,41(*d*), 127,81(*d*), 127,69(*d*), 111,79(*s*), 105,49(*s*), 76,27(*d*), 75,11(*t*), 71,71(*t*), 71,26(*d*), 69,68(*d*), 63,57(*t*), 26,81(*qa*), 26,14(*qa*). – MS. (*Du Pont* Massenspektrograph): 296 (4), 295 (15), 222 (5), 220 (5), 177 (12), 165 (5), 164 (30), 151 (5), 147 (6), 146 (5), 118 (25), 107 (5), 104 (55), 92 (10), 91 (100), 85 (7), 74 (5), 71 (5), 66 (5), 60 (14), 58 (5), 45 (12), 43 (9).

C₁₆H₂₂O₆ (310,35) Ber. C 61,92 H 7,15% Gef. C 61,87 H 7,26%

3-O-Benzyl-4,5-O-carbonyl-1,2-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose (30). Zu einer Lösung von 2,4 g **29** in 50 ml abs. Methylenchlorid und 20 ml abs. Pyridin wurden bei –78° 7,5 ml einer 22proz. Phosgen-Lösung in Toluol getropft und das Gemisch über Nacht bei langsam steigender Temperatur gerührt. Nach Zugabe von wässriger NaHCO₃-Lösung wurde in Methylenchlorid mit 1M KHSO₄-Lösung normal aufgearbeitet. Chromatographie des Rohproduktes an 60 g Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester 1:1 und Kristallisation aus Äther/Hexan ergab 2,262 g (87%) **30**, Smp. 93–94°, Rf 0,66 (Essigester/Hexan 8:2), [α]_D = –84,1° (*c* = 1,2). – IR. (CHCl₃, 3%): 2995, 2940, 2890, 1820, 1800, 1500, 1460, 1390, 1380, 1365, 1350, 1310, 1170, 1125, 1080, 1030, 1020, 995, 980, 930, 915, 885, 870, 845. – ¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 7,39 (*s*, 5 H); 4,93 (*t*, *J* = 6, H–C(4)); 4,92 (*d*, *J* = 12, benzylisches H); 4,84–4,69 (*m*, H–C(5)); 4,70 (*d*, *J* = 12, benzylisches H); 4,23–4,10 (*m*, 2 H–C(6)); 4,13 (*d*, *J* = 10,5, H–C(1)); 3,93 (*d*, *J* = 10,5, H–C(1)); 3,63 (*d*, *J* = 6, H–C(3)); 1,50 (*s*, 3 H); 1,46 (*s*, 3 H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 153,69(*s*), 136,72(*s*), 128,37(*d*), 127,93(*d*), 127,79(*d*), 112,71(*s*), 103,33(*s*), 78,47(*d*), 75,56(*d*),

74,67(*d*), 73,47(*t*), 71,84(*t*), 59,19(*t*), 26,50(*qa*), 25,89(*qa*). – MS.: (*Du-Pont* Massenspektrograph) 336 (1), 322 (3), 321 (18), 262 (2), 247 (3), 246 (32), 251 (2), 221 (8), 208 (2), 206 (7), 200 (3), 188 (4), 177 (2), 173 (4), 159 (7), 149 (3), 148 (4), 139 (9), 131 (6), 130 (72), 117 (11), 102 (3), 101 (3), 92 (9), 91 (100), 65 (5), 58 (8), 43 (12).

$C_{17}H_{20}O_7$ (336,34) Ber. C 60,71 H 5,99% Gef. C 60,77 H 6,12%

4,5-O-Carbonyl-1,2-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (31). Es wurden 386 mg **30** in 10 ml Essigester in Gegenwart von 57 mg 10proz. Pd/C während 3 Std. hydriert. Filtrieren durch *Celite* und Eindampfen ergab spontan kristallisierendes **31** (quant.), das zur Analyse in Essigester/Hexan umkristallisiert wurde. Smp. 107–108°, Rf 0,41 (Essigester/Hexan 8:2), $[\alpha]_D = -139,3^\circ$ ($c = 1,0$; CH_3OH). – IR.: 3480, 2990, 2960, 2930, 1820, 1470, 1455, 1410, 1385, 1380, 1345, 1310, 1270, 1260, 1230, 1205, 1190, 1170, 1150, 1140, 1125, 1110, 1085, 1070, 1025, 980, 950, 930, 900, 880, 870, 820, 800, 785, 770, 700, 680, 640. – 1H -NMR. (90 MHz, d_6 -Aceton): 5,03–4,63 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,21 (*d*, $J = 9$, H–C(1)); 4,20–4,00 (*m*, 2 H–C(6)); 3,90 (*d*, $J = 9$, H–C(1)); 3,90–3,60 (br., OH, durch D_2O austauschbar); 3,76 (*d*, $J = 7,1$, H–C(3)); 1,43 (*s*, 3 H); 1,36 (*s*, 3 H). – ^{13}C -NMR. (d_6 -Aceton): 154,75(*s*), 112,88(*s*), 105,06(*s*), 79,15(*d*), 76,57(*d*), 72,30(*t*), 69,34(*d*), 59,81(*t*), 26,78(*qa*), 26,25(*qa*). – MS. (*du Pont* Massenspektrograph): 323 (7), 231 (59), 206 (7), 190 (5), 172 (15), 146 (5), 131 (6), 127 (22), 118 (57), 110 (17), 104 (5), 102 (5), 101 (11), 100 (10), 98 (8), 86 (6), 85 (7), 81 (12), 73 (13), 72 (31), 71 (13), 69 (22), 67 (21), 61 (5), 60 (11), 59 (75), 56 (10), 55 (17), 44 (7), 43 (100), 42 (36), 41 (12).

$C_{10}H_{14}O_7$ (246,26) Ber. C 48,78 H 5,73% Gef. C 48,90 H 5,74%

3-O-Benzyl-4,5-O-carbonyl-D-fructose (32). Ein Gemisch von 1,182 g **30** und 20 ml 50proz. wässriger Trifluoressigsäure wurde während 70 Min. bei RT. gerührt, wobei sich **30** langsam löste. Danach wurde das Gemisch auf Eis gegossen und mit festem $NaHCO_3$ neutralisiert. Normale Aufarbeitung mit Essigester ergab 1,110 g spontan kristallisierendes Öl, welches nach 2× Umkristallisieren aus Aceton/Methylenchlorid/Hexan 1,023 g (98%) reines **32** ergab, Smp. 127–128°, Rf 0,31 (Essigester/Hexan 8:2), $[\alpha]_D = -85,7^\circ$ ($c = 1,2$; Methanol). – IR.: 3410, 3010, 2960, 2890, 1820, 1790, 1560, 1500, 1475, 1460, 1390, 1365, 1360, 1295, 1280, 1260, 1240, 1205, 1180, 1150, 1115, 1095, 1080, 1050, 1020, 995, 980, 940, 920, 905, 880, 865, 830, 795, 785, 760, 740, 705, 690, 670, 650, 610. – 1H -NMR. (90 MHz, d_6 -Aceton): 7,53–7,20 (*m*, 5 H); 5,20 (*s*, 1 H, durch D_2O austauschbar); 5,14–4,90 (*m*, H–C(4) und H–C(5)); 4,79 (*s*, 2 benzyliche H); 4,40–3,40 (*m*, 10 H, durch D_2O austauschbar, H–C(3), 2 H–C(6) und 2 H–C(1)). – ^{13}C -NMR. (d_6 -DMSO): 153,90(*s*), 137,83(*s*), 127,92(*d*), 127,53(*d*), 127,32(*d*), 96,85(*s*), 78,46(*d*), 75,92(*d*), 75,80(*d*), 73,26(*t*), 63,58(*t*), 57,52(*t*). – MS.: 216 (4), 204 (4), 182 (2), 149 (3), 144 (2), 126 (5), 108 (35), 107 (30), 95 (25), 92 (13), 91 (100), 79 (43), 77 (28), 65 (13), 51 (10), 44 (51), 43 (10), 39 (14), 18 (19).

$C_{14}H_{16}O_7$ (296,28) Ber. C 56,76 H 5,44% Gef. C 56,56 H 5,47%

3-O-Benzyl-4,5-O-carbonyl-1,2-O-isopropyliden- α -D-fructopyranose (33). Eine Lösung von 525 mg **32** wurde in 25 ml abs. Aceton während 90 Min. in Gegenwart von 20 mg $FeCl_3$ gerührt. Nach Zugabe von 500 mg $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ wurde nochmals 30 Min. gerührt, durch *Celite* filtriert und eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes an 60 g Kieselgel mit Hexan/Äther/Methylenchlorid 4:2:2 ergab neben 368 mg (62%) **30** 169 mg (28%) **33** als farbloses Öl, Rf 0,16 (Hexan/Äther/Methylenchlorid 4:2:2), $[\alpha]_D = +19,8^\circ$ ($c = 1,3$). – IR. (3proz. Lösung in $CHCl_3$): 3000, 2940, 1800, 1500, 1455, 1390, 1380, 1365, 1175, 1125, 1090, 1050, 1030, 1000, 940, 915, 875, 860. – 1H -NMR. (90 MHz, $CDCl_3$): 7,35 (*s*, 5 H); 4,96–4,53 (*m*, H–C(4), H–C(5) und 2 benzyliche H); 4,23–3,86 (*m*, 2 H–C(1), 2 H–C(6)); 3,80 (*d*, $J = 4,1$, H–C(3)); 1,46 (*s*, 3 H); 1,36 (*s*, 3 H). – ^{13}C -NMR. ($CDCl_3$): 153,69(*s*), 136,22(*s*), 128,57(*d*), 128,42(*d*), 128,00(*d*), 112,09(*s*), 103,67(*s*), 75,18(*d*), 73,82(*t*), 73,12(*d*), 71,74(*t*), 71,03(*d*), 60,01(*t*), 26,32(*qa*), 26,15 (*qa*). – MS. (*Du Pont* Massenspektrograph): 322 (3), 321 (20), 262 (3), 246 (4), 243 (24), 205 (5), 200 (3), 188 (2), 173 (5), 172 (3), 159 (4), 149 (2), 148 (3), 131 (5), 130 (4), 129 (52), 117 (5), 100 (5), 92 (8), 91 (100), 72 (7), 65 (4), 57 (7), 43 (10).

$C_{17}H_{20}O_7$ (336,34) Ber. C 60,71 H 5,99% Gef. C 61,00 H 6,10%

4,5-O-Carbonyl-1,2-O-isopropyliden- α -D-fructopyranose (34). Es wurden 156 mg **33** in 5 ml Essigester in Gegenwart von 34 mg 10proz. Pd/C während 3 Std. hydriert. Filtrieren durch *Celite* und Eindampfen ergab spontan kristallisierendes **34** (quant.). Zur Analyse wurde aus Essigester/Hexan umkristallisiert: Smp. 110–111°, Rf 0,36 (Essigester/Hexan 8:2), $[\alpha]_D = +19,0^\circ$ ($c = 1,0$; Methanol). – IR.: 3400, 3000, 2960, 2900, 1785, 1485, 1460, 1455, 1395, 1375, 1310, 1270, 1250, 1225, 1200, 1155, 1120, 1085, 1070,

1035, 1005, 975, 935, 910, 870, 845, 805, 790, 775, 760, 710, 645. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$): 5,20-4,76 (*m*, $\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(5)$); 4,43-3,93 (*m*, 10 H, durch D_2O austauschbar, 2 $\text{H-C}(1)$, $\text{H-C}(3)$ und 2 $\text{H-C}(6)$); 1,49 (*s*, 3 H); 1,40 (*s*, 3 H). - $^{13}\text{C-NMR}$. ($\text{d}_6\text{-Aceton}$): 154,31(*s*), 112,07(*s*), 104,98(*s*), 75,96(*s*), 72,48(*d*), 72,13(*t*), 68,72(*d*), 60,88(*t*), 26,90(*qa*), 26,35 (*qa*). - MS. (*Du Pont* Massenspektrograph): 232 (6), 231 (50), 190 (4), 188 (3), 171 (13), 141 (3), 130 (4), 127 (18), 118 (22), 109 (15), 101 (3), 100 (8), 99 (4), 97 (4), 86 (4), 85 (5), 81 (13), 73 (9), 72 (35), 71 (10), 69 (19), 68 (17), 60 (6), 59 (49), 58 (9), 57 (39), 44 (9), 43 (100), 42 (33), 41 (20), 39 (6).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7$ (246,22) Ber. C 48,78 H 5,73% Gef. C 48,66 H 5,67%

Die NMR.-Spektren wurden an der ETH Zürich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth und im Institut für organische Chemie in Freiburg von Fräulein A. Lachat, Herrn Dipl.-Chem. P. Bischofberger und Herrn Dipl.-Chem. M. Cosandey aufgenommen. Die massenspektrometrischen Analysen verdanken wir an der ETH Zürich Herrn Prof. Dr. J. Seibl und in Freiburg Herrn Dipl.-Chem. W. Bernhard. Die Elementaranalysen wurden an der ETH Zürich im Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr W. Manser) und im Institut für organische Chemie in Freiburg von Herrn F. Nydegger durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. M. Schlubach & G. A. Schröter, Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 1216 (1928).
- [2] D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 42, 1846 (1920).
- [3] E. Pascu, J. Amer. chem. Soc. 57, 745 (1935).
- [4] D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 42, 1854 (1920).
- [5] P. Brigl & R. Schinle, Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 325 (1933).
- [6] R. K. Ness & H. G. Fletcher jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 2619 (1953).
- [7] A. Hasegawa, N. Kurihara, D. Nishimura & M. Nakajima, Agric. biol. Chemistry 32, 1123 (1968).
- [8] D. Nishimura, A. Hasegawa & M. Nakajima, Agric. biol. Chemistry 36, 1767 (1972).
- [9] Y. Matsushima & T. Miyazaki, J. Biochemistry 55, 464 (1964).
- [10] S. J. Angyal & G. S. Bethell, Austral. J. Chemistry 29, 1249 (1976).
- [11] J. F. Stoddart, 'Stereochemistry of Carbohydrates', S. 90-92, Wiley Interscience, New York 1971.
- [12] R. E. Reeves, J. Amer. chem. Soc. 71, 215 (1949).
- [13] R. E. Reeves, J. Amer. chem. Soc. 72, 1499 (1950).
- [14] R. E. Reeves, Adv. Carbohydrate Chemistry 6, 107 (1951).
- [15] C. Altona, Diss. Leiden 1964, S. 115-118.
- [16] S. David, O. Eisenstein, W. J. Ehre, L. Salem & R. Hoffman, J. Amer. chem. Soc. 95, 3806 (1973).
- [17] S. J. Angyal, Austral. J. Chemistry 21, 2737 (1968).
- [18] A. S. Perlin, B. Casu & H. J. Koch, Canad. J. Chemistry 48, 2596 (1970).
- [19] D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 45, 2381 (1923).
- [20] E. Pascu, Adv. Carbohydrate Chemistry 1, 90 (1945).
- [21] K. Igarashi, J. Irisawa & T. Honma, Carbohydrate Res. 39, 213 (1975).
- [22] R. H. DeWolfe, 'Carboxylic ortho acid derivatives', S. 301ff, Academic Press, New York 1970.
- [23] E. A. Talley, D. D. Reynolds & W. L. Evans, J. Amer. chem. Soc. 65, 575 (1943).
- [24] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl & W. Simon, «Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden», S. C 120, Springer 1976.
- [25] P. A. J. Gorin & A. S. Perlin, Canad. J. Chemistry 36, 480 (1958).
- [26] R. Bisaz, Diss. ETH Zürich, 1975.
- [27] J. Radell, J. W. Connolly & A. J. Raymond, J. Amer. chem. Soc. 83, 3958 (1961).
- [28] M. L. Wolfrom, A. O. Pittet & I. C. Gillam, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 47, 700 (1961).
- [29] C. S. Hudson & D. H. Brauns, J. Amer. chem. Soc. 38, 1216 (1916).
- [30] E. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1145 (1895).
- [31] R. F. Brady jr., Carbohydrate Res. 15, 35 (1971).