

Herstellung der 6- und 6'-Deoxy-lactose

I. JEŽO und J. ZEMEK

*Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Zentrum für chemische Forschung, CS-842 38 Bratislava*

Eingegangen am 29. März 1982

Es wird die Herstellung der 6-Deoxy-lactose aus Methyl-2,2',3,3'-tetra-*O*-acetyl-4',6'-*O*-benzyliden-6-*O*-methansulfonyl- β -lactosid sowie der 6'-Deoxy-lactose aus 1,6-Anhydro- β -lactose beschrieben.

The preparation of 6-deoxylactose from methyl 2,2',3,3'-tetra-*O*-acetyl-4',6'-*O*-benzylidenc-6-*O*-methanesulfonyl- β -lactoside as well as the preparation of 6'-deoxylactose from 1,6-anhydro- β -lactose is described.

Описываются методы приготовления 6-дезоксид-лактозы из метил-2,2',3,3'-тетра-*O*-ацетил-4',6'-*O*-бензилиден-6-*O*-метансульфонил- β -лактозида и 6'-дезоксид-лактозы из 1,6-ангидро- β -лактозы.

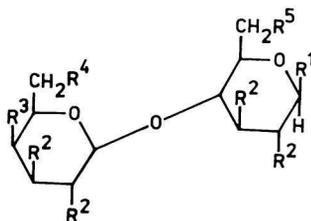
Außer anderem ist in [1] auch die Herstellung der 6-Deoxy-lactose und zwar durch enzymatische Inkorporation des zugehörigen D-Glucosedeoxyderivats in das Molekül der Lactose beschrieben, doch in der erwähnten Publikation ist die dargestellte Verbindung nur mit dem R_{Glucose} -Wert charakterisiert. Obzwar in [2] eine Synthese der obenerwähnten Verbindung ausführlich beschrieben ist, schlagen wir eine alternative Synthese dieser Verbindung, sowie die Synthese ihres Analogs, d. h. der 6'-Deoxy-lactose vor; die gewonnenen Produkte charakterisieren wir wie üblich.

Die Synthese der 6-Deoxy-lactose haben wir folgend durchgeführt:

Durch Reaktion des Methyl-4',6'-*O*-benzyliden- β -lactosids mit Methansulfonylchlorid und nachfolgender Acetylierung entsteht Methyl-2,2',3,3'-tetra-*O*-acetyl-4',6'-*O*-benzyliden-6-*O*-methansulfonyl- β -lactosid (*I*), der nach Austausch der Methansulfonyl- gegen Jodgruppe das zugehörige 6-Deoxy-6-jodderivat (*II*) ergibt. Bei katalytischer Hydrierung dieses Produkts kommt es zur Abspaltung der Jod- sowie der Benzylidengruppe mit Bildung des Methyl-2,2',3,3'-tetra-*O*-acetyl-6-deoxy- β -lactosids (*III*). Deacetylierung von *III* ergibt den Methyl-6-deoxy- β -lactosid (*IV*), der durch Acetolyse nach [3] in 1,2,2',3,3',4',6'-hepta-*O*-acetyl-6-deoxy- α -lactose (*V*) und schließlich nach Deacetylierung in 6-Deoxy-lactose (*VI*) übergeht.

6'-Deoxy-lactose haben wir folgend hergestellt:

Durch Reaktion des 2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-*O*-acetyl- α -lactosylbromids mit AgN_3 entsteht der zugehörige Hepta-*O*-acetyl- β -lactosylazid (VII), der nach Deacetylierung den β -Lactosylazid (VIII) und schließlich nach intramolekularem Ringschluß mit Abspaltung des Azoimids in sehr guten Ausbeuten das Hydrat der 1,6-Anhydro- β -lactose (IX) ergibt. Durch Reaktion dieser Verbindung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid, verbunden mit nachfolgender Einwirkung des Acetanhydrids entsteht zuerst 2,2',3,3',4'-Penta-*O*-acetyl-1,6-anhydro-6'-*O*-*p*-toluolsulfonyl- β -lactose (X) und aus dieser nach Austausch der Tosyl- für die Jod-



I	$\text{R}^1 = -\text{OCH}_3$	$\text{R}^2 = -\text{OAc}$	$\text{R}^3, \text{R}^4 = \begin{array}{c} -\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O} \end{array} \text{CHPh}$	$\text{R}^5 = \text{Ms}$
II	$\text{R}^1 = -\text{OCH}_3$	$\text{R}^2 = -\text{OAc}$	$\text{R}^3, \text{R}^4 = \begin{array}{c} -\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{O} \end{array} \text{CHPh}$	$\text{R}^5 = -\text{I}$
III	$\text{R}^1 = -\text{OCH}_3$	$\text{R}^2 = -\text{OAc}$	$\text{R}^3 = \text{R}^4 = -\text{OH}$	$\text{R}^5 = -\text{H}$
IV	$\text{R}^1 = -\text{OCH}_3$	$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = -\text{OH}$		$\text{R}^5 = -\text{H}$
V	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = -\text{OAc}$			$\text{R}^5 = -\text{H}$
VI	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = -\text{OH}$			$\text{R}^5 = -\text{H}$
VII		$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = -\text{OAc}$		$\text{R}^1 = -\text{N}_3$
VIII		$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = -\text{OH}$		$\text{R}^1 = -\text{N}_3$
IX		$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = -\text{OH}$		$\text{R}^1, \text{R}^5 = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
X		$\text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{OAc}$	$\text{R}^4 = \text{Ts}$	$\text{R}^1, \text{R}^5 = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
XI		$\text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{OAc}$	$\text{R}^4 = -\text{I}$	$\text{R}^1, \text{R}^5 = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
XII		$\text{R}^2 = \text{R}^3 = -\text{OAc}$	$\text{R}^4 = -\text{H}$	$\text{R}^1, \text{R}^5 = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
XIII	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = -\text{OAc}$		$\text{R}^4 = -\text{H}$	
XIV	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = -\text{OH}$		$\text{R}^4 = -\text{H}$	

(Ts = Toluolsulfonyl; Ms = Methansulfonyl)

gruppe dann das zugehörige 6'-Deoxy-6'-jodderivat (XI). Nach katalytischer Hydrierung des 6'-Jodderivats geht die gewonnene 2,2',3,3',4'-Penta-O-acetyl-1,6-anhydro-6'-deoxy- β -lactose (XII) mittels Acetolyse nach [4] in die 1,2,2',3,3',4',6-Hepta-O-acetyl-6'-deoxy- α -lactose (XIII) und schließlich nach Deacetylierung in die gewünschte 6'-Deoxy-lactose (XIV) über.

Experimenteller Teil

Der Ausdruck „verdampft...“ u. ä. bedeutet die Abdampfung der Lösung in Wasserstrahlpumpenvakuum bei max. 50°C; das Trocknen der Lösungen wurde mittels Na₂SO₄ und die Entfärbung mit Aktivkohle durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel (wenn nicht anders angedeutet ist) waren wasserfrei. Die Reinheit der Substanzen wurde chromatographisch kontrolliert:

- Whatman I; Elution: EtOH + H₂O (1:1 V/V); Detektion: HIO₄ + Benzidin.
- Whatman I; Elution: n-BuOH + EtOH + H₂O (5:1:4 V/V); Detektion: HIO₄ + Benzidin.
- Silufol-Kavalier, ČSSR; Elution: EtOH + H₂O (1:1 V/V); Detektion: EtOH + H₂SO₄ (5%).
- Whatman I; Elution: n-PrOH + AcOEt + H₂O (7:1:2 V/V); Detektion: HIO₄ + Benzidin.

Methyl-2,2',3,3'-tetra-O-acetyl-4',6'-O-benzyliden-6-O-methansulfonyl- β -lactosid (I)

In eine Lösung von 5,5 g Methyl-4',6'-O-benzyliden- β -lactosid [5]* in 22 ml Pyridin fügt man 1,7 g (1,15 ml) Methansulfonylchlorid hinzu und das Reaktionsgemisch läßt man 24 h bei Raumtemperatur stehen. Nach Verdünnung mit 20 ml Pyridin gibt man 9 ml Acetanhydrid zu und das Reaktionsgemisch läßt man abermals 24 h bei Raumtemperatur stehen. Nach Eingießen ins Eiswasser (250 ml) saugt man das ausgeschiedene Produkt ab, wäscht es gründlich mit Wasser und nach Abtrocknen kristallisiert man es aus Äthanol (96%) (7,8 g; 91,2%) um. Schmp. 197—199°C (Zersetz.); $[\alpha]_D^{25} = +28,9^\circ$ (*c* 1, CHCl₃); IR: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 695 (Ph), 735, 825 (Mesyl), 900 (β -Glycosid), 960 (CH₃), 1060, 1175, 1230 (Äther), 1335 (Mesyl), 1370, 1450, 1460 (CH₃), 1740 (—OAc), 2970 (CH—) cm⁻¹.

Für C₂₉H₃₈O₁₇S (690,65) berechnet: 50,43% C, 5,54% H, 4,64% S; gefunden: 50,48% C, 5,60% H, 4,63% S.

Methyl-2,2',3,3'-tetra-O-acetyl-4',6'-O-benzyliden-6-deoxy-6-jod- β -lactosid (II)

Ein Gemisch von 3,8 g I, 3,8 g NaI (wasserfrei) und 60 ml Aceton erwärmt man 8 h im Druckkolben auf 120—130°C. Nach Abkühlung, Filtrierung und Abdampfung des Filtrats

* In ursprünglicher Mitteilung ist für Methyl-4',6'-O-benzyliden- β -lactosid irrtümlich Schmp. 237°C angegeben; richtig ist es Schmp. 273—274°C.

übergießt man den Destillationsrückstand mit CHCl_3 , man schüttelt die Suspension mit Wasser und dann mit verdünnter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis zur Abfärbung durch. Nach Trocknen und Abdampfung des Lösungsmittels kristallisiert man den Destillationsrückstand aus Äthanol (96 %) (3,28 g; 82,5 %) um. Schmp. 217—218°C; $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ$ (c 1, CHCl_3); IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 700 (Ph), 750 (Hal.), 900 (β -Glycosid), 1060, 1170, 1230 (Äther), 1370 (CH_3), 1740 ($-\text{OAc}$) cm^{-1} .

Für $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{IO}_{14}$ (722,48) berechnet: 46,54 % C, 4,88 % H, 17,57 % I; gefunden: 46,60 % C, 4,92 % H, 17,36 % I.

Methyl-2,2',3,3'-tetra-O-acetyl-6-deoxy- β -lactosid (III)

Es wird 3,3 g *II* in 100 ml Essigsäureäthylester, 7 ml Triäthylamin und nach Zugabe von 1,8 g Pd/C (10 %) bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (~ 330 ml $\text{H}_2/20^\circ\text{C}$) hydriert. Nach Beseitigung des Katalysators dampft man das Filtrat ab und den Destillationsrückstand kristallisiert man aus Äthanol (96 %) (2,22 g; 93,4 %) um. Schmp. 208—209°C; $[\alpha]_D^{22} = +23^\circ$ (c 1, CHCl_3); IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ 900 (β -Glycosid), 1070, 1200 (Äther), 1375, 1440 (CH_3), 1740 ($-\text{OAc}$), 2910 (CH—), 3400 (HO—) cm^{-1} .

Für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_{14}$ (508,46) berechnet: 49,60 % C, 6,34 % H; gefunden: 49,50 % C, 6,47 % H.

Methyl-6-deoxy- β -lactosid (IV)

Eine Lösung von 2,1 g *III* in 100 ml Methanol und 10 ml 0,1 M- CH_3ONa läßt man 24 h bei Raumtemperatur stehen und dann dampft man sie ab. Den Destillationsrückstand lößt man in Wasser, deionisiert ihn (Zerolit-225 (H^+)) (10 min) und das Filtrat dampft man wieder ab. Das gewonnene Produkt kristallisiert man aus Äthanol (96 %) um, womit man ein Produkt (0,72 g; 51,2 %) mit Schmp. 161—163°C; $[\alpha]_D^{21} = +7^\circ$ (c 1, H_2O) erhält.

Für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (340,32) berechnet: 45,88 % C, 7,11 % H; gefunden: 45,92 % C, 7,04 % H.

1,2,2',3,3',4',6'-Hepta-O-acetyl-6-deoxy- α -lactose (V)

Man lößt 0,6 g *IV* in 2 ml (0°C) eines Acetanhydrid + Essigsäure + konz. H_2SO_4 (10:10:1) Gemisches und läßt es 45 min bei Raumtemperatur stehen. Nach Eingießen in gesättigte NaHCO_3 -Lösung (70 ml; 0°C), nach 1 h Stehen bei Raumtemperatur extrahiert man das ausgeschiedene Produkt mit CHCl_3 und nach Trocknen dampft man das Extrakt ab. Das gewonnene dickflüssige, sirupartige Produkt (0,35 g; 32,0 %) hat $[\alpha]_D^{21} = +38^\circ$ (c 1, CHCl_3); IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{Film}}$ 695, 760 (CH—), 825 (α -Glycosid), 1050 (Acetal), 1225 (Äther), 1365, 1430 (CH_3), 1745 (AcO—), 2920 (CH—), 3470 (H—) cm^{-1} . Dünnschichtchromatographie (ad c) bestätigte die Einheitlichkeit des Produkts.

Für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_{17}$ (620,55) berechnet: 50,32 % C, 5,85 % H; gefunden: 50,25 % C, 5,92 % H.

6-Deoxy-lactose (VI)

In eine Lösung von 0,3 g *V* in 10 ml Methanol fügt man 0,5 ml 0,1 M-CH₃ONa hinzu und das Reaktionsgemisch läßt man 48 h bei Raumtemperatur stehen. Nach Verarbeitung des Reaktionsgemisches (siehe *IV*) erhält man ein Produkt (0,13 g; 82,4%) mit Schmp. 206—209°C (Äthanol 96%); $[\alpha]_D^{20} = +39,3^\circ$ (*c* 1, H₂O) (3 h); $R_{\text{Glucose}} 0,85$ (ad d)).

Nach 1 h Erwärmen von *VI* in 2 M-HCl kann man im Hydrolysat chromatographisch (ad b)) die Anwesenheit der D-Galactose ($R_F 0,09$), der D-Chinovose ($R_F 0,32$) und in Spuren auch der 6-Deoxy-lactose ($R_F 0,07$) feststellen.

Für C₁₂H₂₂O₁₀ (326,29) berechnet: 44,17% C, 6,69% H; gefunden: 44,24% C, 6,84% H.

Literatur [1] gibt $R_{\text{Glucose}} 0,90$ an.

Literatur [2] gibt Schmp. 210—211°C, $[\alpha]_D^{20} = +40,7^\circ$ (H₂O) an.

2,2',3,3',4',6,6'-Hepta-O-acetyl-β-lactosylazid (VII)

Eine Lösung von 20 g Hepta-O-acetyl-α-lactosylbromid [6] in 150 ml CHCl₃ fügt man in AgN₃-Chloroformsuspension (~ 10 g AgN₃ in 100 ml CHCl₃) [7] hinzu und das Reaktionsgemisch erwärmt man 3 h auf dem Wasserbad. Nach 24 h Stehen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur dampft man das Filtrat ab und den Destillationsrückstand reinigt man chromatographisch an Silicagelsäule (Elution: CHCl₃ + EtOH 19:1) (16 g; 84,0%). Schmp. 90—94°C (AcOEt + Petroläther); $[\alpha]_D^{21} = -12,8^\circ$ (*c* 1, CHCl₃), IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 900 (β-Glycosid), 1060 (Acetal), 1230 (Äther), 1370 (CH₃), 1750 (AcO—), 2130 (N₃) cm⁻¹; $R_F 0,82$ (ad c); Elution: CHCl₃ + EtOH 19:1).

Für C₂₆H₃₅N₃O₁₇ (661,56) berechnet: 47,20% C, 5,33% H, 6,35% N; gefunden: 47,33% C, 5,43% H, 6,38% N.

Literatur [8] gibt $\nu_{\text{max}} 2120$ cm⁻¹, $R_F 0,80$ an.

β-Lactosylazid (VIII)

Ein Gemisch von 15,7 g *VII* in 100 ml Methanol und 10 ml 0,1 M-CH₃ONa läßt man 24 h bei Raumtemperatur stehen. Nach Abdampfen verdünnt man das breiartige Produkt mit Äther, den unlöslichen Anteil saugt man ab, wäscht ihn mit Methanol + Äther (1:1) durch, dann lößt man ihn in geringer Menge von Wasser; in die Lösung fügt man Äthanol und nachdem Äther bis zur Trübung hinzu (5,3 g; 60,8%). Schmp._{Hydrat} 162—164°C (Zersetz.); $[\alpha]_D^{21} = \sim 0^\circ$ (*c* 1, H₂O); $R_F 0,68$, resp. $R_{\text{Lactose}} 1,32$ (ad a)).

Für C₁₂H₂₁N₃O₁₀ · H₂O (385,32) berechnet: 37,40% C, 6,01% H, 10,90% N; gefunden: 37,49% C, 6,18% H, 10,74% N.

Hydrat der 1,6-Anhydro-β-lactose (IX)

Ein Gemisch von 3,85 g *VIII*, 3,94 g Ba(OH)₂ · 8H₂O und 25 ml Wasser kocht man 8 h unter Reflux. Nach Abkühlen und verdünnen mit Wasser (100 ml) neutralisiert man die

Lösung mit Oxalsäure (ca. 1 g), man deionisiert das Filtrat (Ionenaustauscher-V, Merck) und dann dampft man es ab. Die Umkristallisierung des Destillationsrückstandes aus Methanol ergibt das gewünschte Produkt (2,6 g; 71,7%). Schmp. 126—127°C; $[\alpha]_D^{20} = -49,9^\circ$ (*c* 1, H₂O).

Für Hexa-*O*-acetylderivat: Schmp. 207—208°C (EtOH); $[\alpha]_D^{20} = -39,6^\circ$ (*c* 1, CHCl₃).

Literatur [9] gibt für Hydrat: Schmp. 128—130°C; $[\alpha]_D^{20} = -50,6^\circ$ (H₂O); für Hexa-*O*-acetylderivat: Schmp. 206—208°C; $[\alpha]_D^{20} = -40,8^\circ$ (CHCl₃) an.

*2,2',3,3',4'-Penta-O-acetyl-1,6-anhydro-6'-O-toluolsulfonyl-
-β-lactose (X)*

In eine abgekühlte Lösung (0°C) von 3,42 g IX in 80 ml Pyridin fügt man 2,5 g (1,3 Äquiv.) *p*-Toluolsulfonylchlorid hinzu und das Reaktionsgemisch läßt man 24 h bei Raumtemperatur stehen. Nach Abkühlung (0°C) gibt man 15 ml Acetanhydrid dazu und nach 3 h Stehen im Kühlschrank läßt man das Gemisch über die Nacht bei Raumtemperatur reagieren. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches und nach Umkristallisierung aus Äthanol gewinnt man ein Produkt (3,7 g; 53,6%) mit Schmp. 182—183°C (Zersetz.); $[\alpha]_D^{23} = -39,7^\circ$ (*c* 1, CHCl₃); IR: ν_{\max}^{KBr} 670, 830 (Ph), 1070, 1180 (Äther), 1230, 1370 (Tosyl), 1435 (CH₃), 1740 (AcO—), 2980 (CH—), 3450 (HO—) cm⁻¹.

Für C₂₉H₃₆O₁₇S (688,64) berechnet: 50,57% C, 5,27% H, 4,65% S; gefunden: 50,65% C, 5,31% H, 4,63% S.

*2,2',3,3',4'-Penta-O-acetyl-1,6-anhydro-6'-deoxy-
-6'-jod-β-lactose (XI)*

Ein Gemisch von 3,3 g X, 3,5 g NaI (wasserfrei) und 50 ml Aceton erwärmt man im Druckkolben 8 h auf 100°C. Nach Abkühlung, Filtrieren und Abdampfen gießt man den Destillationsrückstand mit verdünnter Lösung (0,6%) von Na₂S₂O₃·5H₂O über, den unlöslichen Anteil saugt man ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser durch und nach Abtrocknen kristallisiert man ihn aus Äthanol (90%) (2,73 g; 88,4%) um. Schmp. 198—199°C; $[\alpha]_D^{23} = -34,3^\circ$ (*c* 1, CHCl₃); IR: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 650, 680 (Hal.), 895 (β-Glycosid), 1100, 1230 (Äther), 1370, 1460 (CH₃), 1740 (AcO—), 2900 (CH—) cm⁻¹.

Für C₂₂H₂₉IO₁₄ (644,37) berechnet: 41,00% C, 4,53% H, 19,70% I; gefunden: 41,10% C, 4,69% H, 19,60% I.

*2,2',3,3',4'-Penta-O-acetyl-1,6-anhydro-6'-deoxy-
-β-lactose (XII)*

Man hydriert 2,5 g XI in 200 ml Essigsäureäthylester, 5 ml Triäthylamin und 1,5 g Pd/C (10%) bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (ca. 93 ml H₂/20°C). Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad beseitigt man den Katalysator, das Filtrat

dampft man ab und den Destillationsrückstand zerreibt man mit Wasser (50 ml). Den unlöslichen Anteil saugt man ab und nachdem kristallisiert man ihn aus Äthanol + Äther + Petroläther um (0,87 g; 43,2%). Schmp. 213—214°C; $[\alpha]_D^{23} = -37,2^\circ$ (*c* 1, CHCl₃); IR: $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ 895 (β -Glycosid), 1075 (Acetal), 1220, 1250 (Äther), 1370, 1460 (CH₃), 1740 (AcO—), 2920 (CH—) cm⁻¹.

Nach 1 h Erwärmen von *XII* in 2 M-HCl kann man im Hydrolysat chromatographisch die Anwesenheit der D-Glucose (*R_F* 0,09), D-Fucose (*R_F* 0,27) und in Spuren 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose (*R_F* 0,40) feststellen (ad b)).

Für C₂₂H₃₀O₁₄ (518,46) berechnet: 50,96% C, 5,83% H; gefunden: 50,92% C, 5,93% H.

1,2,2',3,3',4',6-Hepta-O-acetyl-6'-deoxy- α -lactose (*XIII*)

In ein Gemisch (15 ml) von Acetanhydrid + Essigsäure + konz. H₂SO₄ (70:30:1 V/V) fügt man bei 0°C 0,73 g *XII* hinzu und dann mischt man das Reaktionsgemisch 3 h. Nach Eingießen in eine gesättigte, eiskalte Lösung von NaHCO₃ (100 ml) und 1 h Stehen bei Raumtemperatur extrahiert man das ausgeschiedene Produkt (CHCl₃). Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches gewinnt man ein Produkt (0,68 g; 77,8%) mit Schmp. 98—100°C (Äther + Petroläther); $[\alpha]_D^{22} = +42,5^\circ$ (*c* 1, CHCl₃); IR: ν_{\max}^{KBr} 840 (α -Glycosid), 1055, 1230 (Äther), 1370, 1430 (CH₃), 1740 (AcO—), 2960 (CH—), 3450 (HO—) cm⁻¹.

Für C₂₆H₃₆O₁₇ (620,55) berechnet: 50,32% C, 5,85% H; gefunden: 50,39% C, 5,92% H.

6'-Deoxy-lactose (*XIV*)

Eine Lösung von 0,62 g *XIII* in 6 ml Methanol und 1 ml 0,1 M-CH₃ONa läßt man 24 h bei Raumtemperatur stehen und dann verarbeitet man das Reaktionsgemisch wie bei *IV* (0,30 g; 94,0%). Schmp. 207—208°C; $[\alpha]_D^{20} = +53,1^\circ$ (*c* 1, H₂O).

Nach 1 h Erwärmen von *XIV* in 2 M-HCl kann man im Hydrolysat chromatographisch die Anwesenheit von D-Glucose (*R_F* 0,08) und D-Fucose (*R_F* 0,28) feststellen (ad b)).

Für C₁₂H₂₂O₁₀ (326,29) berechnet: 44,17% C, 6,79% H; gefunden: 44,22% C, 6,83% H.

Wir danken O. Juríková, K. Paule und B. Leščáková für die Durchführung der Elementaranalysen, G. Košický für die optischen Messungen und R. Justhová für die Registrierung der IR-Spektren.

Literatur

1. Zemek, J., Kučár, Š., Zámocký, J. und Augustín, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **44**, 1992 (1979).

2. Chiba, T., Haga, M. und Tejima, S., *Chem. Pharm. Bull.* (Japan) 22, 398 (1974).
3. Compton, J., *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 1203 (1938).
4. Takamura, T., Chiba, T. und Tejima, S., *Chem. Pharm. Bull.* (Japan) 27, 721 (1979).
5. Ježo, I., *Chem. Zvesti* 32, 493 (1978).
6. Stevens, C. L. und Blumbergs, P., *J. Org. Chem.* 30, 2723 (1965).
7. Bolton, C. H. und Jeanloz, R. W., *J. Org. Chem.* 28, 3230 (1963).
8. Spinola, M. und Jeanloz, R. W., *Carbohydr. Res.* 15, 361 (1970).
9. Montgomery, E. M., Richtmyer, N. K. und Hudson, C. S., *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 1848 (1943).

Übersetzt von I. Ježo