

ACETALES DE 1-DESOXI-D-HEXÜLOSAS  
Y 1,2-DIDESOXI-D-3-HEPTULOSAS

Izquierdo Cubero, I.\* Plaza López-Espinosa, M.T. y Acuña Castillo, R.

RESUMEN

Se realizó el estudio de las reacciones de acetalación de 1-desoxi-5,6,-O-isopropilidén-D-arabino- (1) y D-xilo-hexulosa (2), así como de 1,2-didesoxi-6,7-O-isopropilidén-D-ribo- (4) y D-lixo-3-heptulosa (5), con 2,2-dimetoxipropano, observándose diferencias en los resultados, respecto a los obtenidos por reacción con acetona en medio ácido, ya descritos.

ABSTRACT

The reactions of 1-deoxy-5,6-O-isopropylidene-D-arabino- (1) and D-xylohexulose (2) as well as those of 1,2-dideoxy-6,7-O-isopropylidene-D-ribo (4) and D-lyxo-3-heptulose (5) with 2,2-dimethoxypropane have been studied. The results are different to those previously reported for the reaction of such compounds with acetone in acid medium.

INTRODUCCION.-

La obtención de acetales de monosacáridos, es un procedimiento general en la Química de los Carbohidratos, cuya finalidad es la protección temporal y selectiva de grupos hidroxilo, o bien, la preparación de derivados más fácilmente manipulables que los propios azúcares libres.

En relación con las 1-desoxihexulosas de configuración D-arabino y D-xilo-, se ha descrito<sup>1</sup> la reacción con acetona en medio ácido y un agente des-

\* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

hidratante ( $\text{CuSO}_4$ ) obteniéndose los correspondientes di-O-isopropilidén derivados con estructuras acíclica y cíclicas.

Por otra parte, la reacción de los 1,2-didesoxi-3-heptulosas con configuraciones D-lixo y D-ribo, en iguales condiciones<sup>2</sup>, condujo a monoisopropilidén derivados de estructura cíclica en ambos casos.

En el presente trabajo, se describen los resultados obtenidos de la reacción de los compuestos anteriormente mencionados con 2,2-dimetoxipropano.

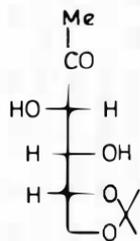
## RESULTADOS Y DISCUSION.-

La reacción de una mezcla irresoluble de 1-desoxi-5,6-O-isopropilidén D-arabino (1) y D-xilo-hexulosa (2)<sup>3</sup> con 2,2-dimetoxipropano, catalizada con ácido p-toluensulfónico, conduce a una mezcla compleja de la que sólo puede aislarse, mediante métodos cromatográficos, metil 1-desoxi-4,5-O-isopropilidén- $\beta$ -D-fructopiranosido (3).

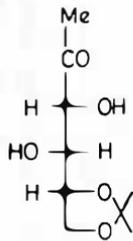
La estructura de (3) se establece sobre la base de sus datos espectroscópicos. En su espectro de I.R. aparece una banda de absorción correspondiente a grupo hidróxilo y agrupación isopropilidén, estando ausentes las relacionadas con grupo carbonilo, indicando una posible estructura cíclica, que se confirma con los datos de  $^1\text{H}$ — y  $^{13}\text{C}$ —R.M.N. Así, de su espectro de  $^1\text{H}$ -R.M.N. se pueden observar, entre otras, señales correspondientes a metilos de grupo isopropilidén, metoxilo y 3H-1. La estructura de piranosa, se confirma por el valor del desplazamiento químico del carbono glicosídico ( $\delta$  99.80 p.p.m.), que está de acuerdo con los descritos en la literatura<sup>4</sup> para dicha estructura. De los valores de las constantes de acoplamiento ( $J_{3,4}$ ,  $J_{5,6 \text{ ax.}}$  y  $J_{5,6 \text{ ec.}}$ ) se deduce que 3 adopta, preferentemente, una conformación bote torcido ( $^6\text{S}_4$ ) lo que está de acuerdo con la bibliografía<sup>5</sup>, para un anillo de 1,3-dioxolano cis-fusionado a uno de tetrahidropirano.

De la reacción de 1,2-didesoxi-6,7-O-isopropilidén-D-ribo-3-heptulosa<sup>2</sup> (4), bajo las condiciones anteriormente mencionadas se aísla una primera fracción cuyos espectros de I.R. y  $^1\text{H}$ -R.M.N. indican que se trata de una mezcla en la que uno de los componentes muestra la agrupación de etilcetona. La separación e identificación de esta mezcla se comenta más adelante. En segundo lugar, se obtiene metil 1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén- $\beta$ -D-ribo-3-heptulo-3,6-furanósido (8), cuya estructura se establece a partir de sus datos espectroscópicos. El alto valor del desplazamiento químico<sup>4</sup> de C-3, confirma la estructura de tipo furanósica.

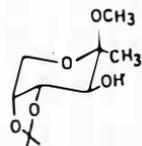
La asignación de la configuración  $\alpha$  del carbono anomérico se ha hecho en base a los siguientes datos. Por una parte el signo negativo de la rotación óptica, indica dicha configuración, de acuerdo con las reglas de isrorrotación de Hudson, aplicadas por Angyal<sup>6</sup> a los metilfuranósidos. Por otra parte, de acuerdo con Beigelman y col.<sup>7</sup> la  $J_{3,4}$  del anillo de tetrahidrofurano es indicativa de la configuración del carbono anomérico en metil ribofuranósidos, el valor de esta para los 2,3-O-isopropilidén derivados es aproximadamente de 1 Hz.



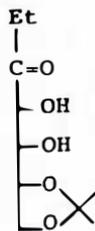
(1)



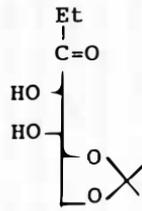
(2)



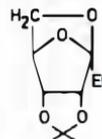
(3)



(4)



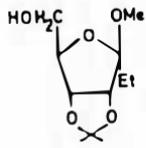
(5)



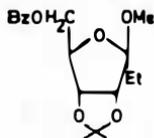
(6)



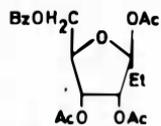
(7)



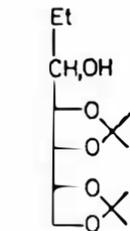
(8)



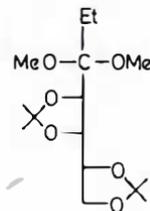
(9)



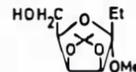
(10)



(11), (12)



(13)



(14)

En nuestro caso, (8) muestra un valor para dicha agrupación protónica ( $J_{5,6}$ ) de 1,3 Hz.

El tratamiento de la primera fracción, ya mencionada, con borohidruro sódico produce la reducción del compuesto con agrupación etilcetona, a los correspondientes derivados de 1,2-didesoxiheptitulos, (11) y (12) dejando inalterado el otro componente que se identifica como 3,7-anhidro-1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén- $\beta$ -D-ribo-3-heptulo-3,6-furanosa<sup>2</sup> (6), cuyo espectro <sup>13</sup>C-R.M.N. se incluye. La subsecuente oxidación de la mezcla de (11) y (12) produce la 1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén-D-ribo-3-heptulosa (7) original.

Finalmente, de la reacción de 1,2-didesoxi-6,7-O-isopropilidén-D-lixo-3-heptulosa (5) con 2,2-dimetoxipropano, se pueden aislar 1,2-didesoxi-4,5:6,7-di-O-isopropilidén-D-lixo-3-heptulosa dimetilacetal (13) y metil 1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén- $\alpha$ -D-lixo-3-heptulo-3,6-furanósido (14). Cabe destacar que la configuración  $\alpha$  del carbono anomérico, se establece de acuerdo con su rotación óptica positiva y con lo indicado por Angyal<sup>6</sup> para los metil furanósidos.

A diferencia de los resultados obtenidos en la acetona con acetona en medio ácido<sup>1,2</sup>, la formación de los metil glicósidos así como de los dimetilacetales, podría deberse a la presencia de metanol en el proceso de transacetala-ción.

## MATERIAL Y METODOS.-

Los puntos de fusión están sin corregir y se han determinado en un Electrothermal Melting Point Apparatus. Las soluciones en disolventes orgánicos fueron secadas sobre MgSO<sub>4</sub>, previamente a su evaporación a presión reducida. Los espectros de <sup>1</sup>H-R.M.N. y <sup>13</sup>C-R.M.M.N. (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si interno) se han realizado en espectrómetros Bruker WP-80 CW y AM-300 y los de I.R. en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 141. Las cromatografías en capa fina, se han realizado sobre silica-gel G(Merck) con éter-hexano (3:2), y la detección con ácido sulfúrico al 10% en etanol seguida de calentamiento. Las cromatografías en columna se han realizado con sílica gel (Merck, 7734). Los espectros de masas se han realizado en un espectrómetro Hewlett-Packard HP-5988-A, que incorpora de serie el cromatógrafo de gases HP-5890-A.

### *Acetonación de 1-desoxi-5,6-O-isopropilidén-D-arabino (1) y -D-xilo-hexulosa (2)*

A una solución agitada de (1) y (2)<sup>3</sup> (1 g), en 2,2-dimetoxipropano (14,3 ml), se añade ácido p-toluensulfónico (140 mg) y la mezcla se deja a temperatura ambiente durante 6 horas. La cromatografía en capa fina (éter-hexano, 3:1), revela la ausencia de productos de partida y la presencia de una mezcla compleja. El crudo de reacción se neutraliza con carbonato potásico, se filtra, y se elimina el disolvente. La cromatografía en columna (éter-hexano, 1:1) del residuo obtenido permite aislar un compuesto cristalino, identificado como metil 1-desoxi-4,5-O-isopropilidén- $\beta$ -D-fructopiranosido (3) (240 mg), p.f. 94-

96°C,  $[\alpha]_D - 150^\circ$  (c 1); I.R. (KBr):  $\nu$  3486 y 3449 (OH), 2996, 2943, 2925 y 2883 (C-H), 1376 (CMe<sub>2</sub>), 1239, 1221, 1195, 1177, 1116, 1081, 1014 y 865 cm<sup>-1</sup> (C-O-C y anillo de 1,3-dioxolano). <sup>1</sup>H-R.M.N.:  $\delta$  4.2 (ddd, 1H, J<sub>5,6ax</sub> = 0.7, J<sub>5,6ec</sub> = 2.82 Hz, H-5), 4.12 (ta, 1H, J<sub>4,5</sub> = 5.9 Hz, H-4), 3.93 (d, 1H, J<sub>6ax,6ec</sub> = 13.25 Hz, H-6<sub>ax</sub>), 3.78 (dd, 1H, H-6<sub>ec</sub>), 3.52 (dd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 7.12 Hz, H-3), 3.25 (s, 3H, OMe), 2.70 (d, 1H, J<sub>3,OH</sub> = 7.85 Hz, OH-3), 1.52, 1.42 y 1.35 (3s, 9H, CMe<sub>2</sub> y H-1,1,1). <sup>13</sup>C-R.M.N.:  $\delta$  108.92 (CMe<sub>2</sub>), 99.80 (C-2), 76.83 (C-3), 74.92 (C-4), 73.62 (C-5), 59.82 (C-6), 48.33 (OMe), 27.98 y 26.00 (C-Me<sub>2</sub>) y 19.76 (C-1). Espectro de masas: m/z 203 (M<sup>+</sup> —OMe), 171, 143 (M<sup>+</sup> —OMe), 171, 143 (M<sup>+</sup> —Me—AcOH), 111 (M<sup>+</sup> —Me—AcOH—MeOH), 100 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> —Me) y 59 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>).

#### Acetonación de 1,2-didesoxi-6,7-O-isopropilidén-D-ribo-3-heptulosa (4).

A una solución agitada de (4)<sup>2</sup> (700 mg, 3.3 mmol) en 2,2-dimetoxipropano (10 ml.), se añade ácido p-toluensulfónico (100 mg) y sulfato de cobre anhidro (2 g); la mezcla de reacción se deja a temperatura ambiente durante 6 horas. La cromatografía en capa fina muestra la ausencia de producto de partida y la presencia de 2 nuevas sustancias. La manipulación del crudo de reacción como se indica en el apartado anterior, permite obtener un residuo que se somete a cromatografía en columna (éter-hexano 1:4 → 1:1), obteniéndose en primer lugar una fracción (310 mg) integrada por 3,7-anhidro-1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén-β-D-ribo-3-heptulo-3,6-furanosa<sup>2</sup> (6) y 1,2-didesoxi-4,5:6,7-di-O-isopropilidén-D-ribo-3-heptulosa (7) que fueron resueltos como se indica más adelante.

En segundo lugar, se obtiene metil 1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén-β-D-ribo-3-heptulo-3,6-furanósido (8) (215 mg).  $[\alpha]_D - 53.3^\circ$  (c 0.5); I.R. (KBr):  $\nu$  3451 (OH), 2984, 2946, 2888, 2836 (C-H), 1463, 1383 y 1374 (CMe<sub>2</sub>), 1272, 1246, 1213, 1155, 1102, 1022, 926 y 875 cm<sup>-1</sup> (C-O-C y anillo de 1,3-dioxolano). <sup>1</sup>H-R.M.N.:  $\delta$  4.72 (dd, 1H, J<sub>4,5</sub> = 6 Hz, J<sub>5</sub>, 1H, H-4), 4.12 (dt, 1H, J<sub>6,7</sub> = 4.7 Hz, H-6), 3.50 (t, 2H, H-7,7), 3.18 (s, 3H, OMe), 2.88 (sa, 1H, OH-7), 1.78 (c, 2H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-2,2), 1.45 y 1.28 (2s, 6H, CMe<sub>2</sub>) y 0.85 (t, 3H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-1,1,1). <sup>13</sup>C-R.M.N.:  $\delta$  112.55 y 112.38 (CMe<sub>2</sub> y C-3), 86.51 (C-6), 85.29 (C-4), 81.90 (C-5), 64.03 (C-7), 48.00 (OMe), 26.56 y 25.10 (CMe<sub>2</sub>), 22.77 (C-2) y 8.04 (C-1). Espectro de masas: m/z 217 (M<sup>+</sup> —Me), 203 (M<sup>+</sup> —Et), 201 (M<sup>+</sup> —MeO), 185, 157 (M<sup>+</sup> —Me —AcOH), 143 (M<sup>+</sup> —MeO —Me<sub>2</sub>CO), 125 (M<sup>+</sup> —MeO —Me<sub>2</sub>CO —H<sub>2</sub>O), 113, 89, 86, 85, 73, 68, 59, 57 (pico base) y 43 (Ac<sup>+</sup>).

La benzoilación de (8) (330 mg, 1.42 mmol) en piridina seca (3ml) y cloruro de benzoilo (0.2 ml) como es usual, permite obtener un residuo que se somete a cromatografía en columna (éter-hexano, 1:5) aislándose como sólido cristalino, el correspondiente 7-O-benzoil derivado de 8, (9) (168 mg, 51%), p.f. 73-75°C,  $[\alpha]_D - 19^\circ$  (c 1); I.R. (KBr):  $\nu$  3094, 3069, 3040 (C-H, aromáticos), 2985, 2953, 2886, 2833 (C-H), 1727 (C=O, benzoato), 1603, 1585, 1522

(C=C, benzoato), 1375 (CMe<sub>2</sub>), 1314, 1280 (C-O, benzoato), 1247, 1208, 1157, 1125, 1090, 1028, 874 (C-O-C y anillo de 1,3-dioxolano) y 713 cm<sup>-1</sup> (aromático). <sup>1</sup>H-R.M.N.: δ 8.20-7.90 y 7.70-7.25 (2m, 5H, intensidad relativa 2:3, Bz), 4.71 (da, 1H, J<sub>4,5</sub> = 6Hz, J<sub>5,6</sub> = 0 Hz, H-5), 4.43 (d, 1H, H-4), 4.45-4.25 (m, 1H, H-6), 4.35 (s, 2H, H-7,7) 3.12 (s, 3H, OMe), 1.81 (c, 2H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-2,2), 1.40 y 1.25 (2s, 6H, CMe<sub>2</sub>) y 0.87 (t, 3H, J<sub>1,2</sub> = 7Hz, H-1,1,1). <sup>13</sup>C-R.M.N.: δ 166.32 (C=O, Benzoato), 133.20 (C-*ipso*, Ph), 129.84 y 128.47 (C-o, m, p, Ph), 112.89 (CMe<sub>2</sub>), 112.80 (C-3), 84.84, 83.75 y 82.61 (C-4,5,6), 65.52 (C-7), 47.90 (OMe), 26.75 y 24.45 (CMe<sub>2</sub>), 22.55 (C-2) y 8.18 (C-1). Espectro de masas: m/z 321 (M<sup>+</sup> —Me), 307 (M<sup>+</sup> —Et), 305 (M<sup>+</sup> —OMe), 226, 201 (M<sup>+</sup> —CH<sub>2</sub>OBz), 190, 139, 105 (Bz<sup>+</sup>, pico base), 77 y 68.

La hidrólisis de (9) (146 mg, 0.43 mmol) con ácido trifluoroacético al 75% (1.3 ml) en las condiciones indicadas por L.N. Beigelman<sup>7</sup> permite obtener un crudo de reacción que se acetila con anhídrido acético-piridina (1:2 3 ml) de la manera usual, obteniéndose un residuo que se purifica por cromatografía en columna (éter-hexano 2:3) para dar 3,4,5-tri-O-acetil-7-O-benzoil-1,2-didesoxi-β-D-ribo-3-heptulo-3,6-furanosa (10) (90 mg, 51%), [α]<sub>D</sub> — 135° (c 1.7); I.R. (film): ν 3070 (C-H, aromáticos), 2981, 2946, 2859 (C-H) 1758 y 1740 (C=O, acetatos), 1725 (C=O, benzoato), 1454, 1436, 1373, 1317, 1277, 1214, 1178, 1121, 1071, 1028 (C-O, ester) y 715 cm<sup>-1</sup> (aromático). <sup>1</sup>H-R.M.N.: δ 8.15-7.90 y 7.75-7.30 (2m, 5H, intensidad relativa 2:3, benzoato), 5.72 (dd, 1H, J<sub>4,5</sub> = 2.5 Hz, J<sub>5,6</sub> = 8 Hz, H-5), 5.45 (o, 1H, J<sub>6,7</sub> = 2.5 Hz, J<sub>6,7</sub> = 5 Hz, H-6), 5.43 (d, 1H, H-4), 4.67 (dd, 1H, J<sub>7,7</sub> = 12.5 Hz H-7), 4.33 (dd, 1H, H-7'), 2.53 (c, 2H, H-2,2), 2.14, 2.05 y 1.92 (3s, 9H, 3Ac) y 1.05 (t, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, 3H, H1, 1,1).

La separación de (6) y (7), se lleva a cabo como se describe a continuación.

#### Separación de (6) y (7).

A una solución agitada de (6) y (7) (310 mg) en metanol (10 ml), se le añade poco a poco, borohidruro sódico (50 mg) y la mezcla se deja estar a temperatura ambiente durante 2 horas. La cromatografía en capa fina indica la ausencia de productos de partida y la presencia de tres nuevos productos. El crudo de reacción se neutraliza con ácido acético y se concentra el residuo se extrae con cloroformo y se lava con agua. La evaporación del disolvente, da un residuo que se cromatografía en columna (éter-hexano, 1:5) obteniéndose en primer lugar (6) (90 mg), cuyos datos físicos concuerdan con los descritos para 3,7-anhidro-1,2-didesoxi-4,5-O-isopropiliden-β-D-ribo-3-heptulo-3,6-furanosa<sup>2</sup>. <sup>13</sup>C-R.M.N.: δ 111.87 (CMe<sub>2</sub>), 109.25 (C-3), 81.53 (C-6), 80.37 (C-5), 77.84 (C-4), 64.22 (C-7), 26.02 y 25.36 (CMe<sub>2</sub>), 20.99 (C-2) y 7.57 (C-1).

En segundo lugar, se obtiene 1,2-didesoxi-4,5:6,7-di-O-isopropilidén-D-Alo o -D-altro-heptitol (11) (60 mg), [α]<sub>D</sub> + 43.3° (c 0.9); I.R. (film): ν 3525 (OH) 2991, 2939 y 2883 (C-H), 1384 y 1373 (CMe<sub>2</sub>), 1245, 1219, 1156, 1117, 1069, 1049, 982 y 848 cm<sup>-1</sup> (anillo de 1,3-dioxolano). <sup>1</sup>H-R.M.N.: δ 4.25-3.60

(m, 6H, H-3, 4, 5, 6, 7 y 7'). 3.65 (d, 1H, OH-3), 1.90-1.50 (m, 2H, H-2,2'), 1.40, 1.36, 1.33 y 1.30 (4s, 12H, 2CMe<sub>2</sub>) y 1.00 (t, 3H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-1,1,1).

En tercer lugar, se eluye 1,2-didesoxi-4,5:6,7-di-O-isopropilidén-D-altro-o -D-alo-heptitol (12) (65 mg), [α] + 1.7° (c 0.8); I. R. (film): ν 3524 (OH) 2991, 2940, 2882 (C-H), 1383 y 1373 (CMe<sub>2</sub>), 1247, 1117, 1154, 1067, 1049 y 852 cm<sup>-1</sup> (anillo de 1,3-dioxolano). <sup>1</sup>H-R.M.N.: δ 4.30 (m, 1H, H-3), 4.15-3.50 (m, 5H H-4, 5, 6, 7, 7'), 1.81 (d, 1H, J<sub>OH,3</sub> = 7 Hz, OH-3), 1.75-1.50 (m, 2H, H-2,2'), 1.37, 1.32 y 1.30 (3s, 12H, intensidad relativa 1:1:2, 2CMe<sub>2</sub>) y 0.95 (t, 3H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-1,1,1).

A la mezcla formada por (11) y (12) (100 mg) en cloroformo (10 ml), se le añade una solución saturada de bicarbonato sódico (5 ml) dióxido de rutenio (100 mg) y solución de peryodato sódico al 5% (6 ml) gota a gota a temperatura ambiente. La cromatografía en capa fina, revela la ausencia de productos de partida y la presencia de un nuevo producto. El tetróxido de rutenio residual, se reduce con 2-propanol (3 ml), se separa la fase orgánica y la acuosa se extrae con cloroformo y se concentra a sequedad. La cromatografía en columna (éter-hexano, 1:3) del residuo obtenido permite obtener un compuesto que se identifica como 1,2-didesoxi-3-ceto-4,5:6,7-di-O-isopropilidén-D-ribo-3-heptulosa (7) (80 mg); I.R. (film): ν 2991, 2943, 2887 (C-H) 1729 (C=O, cetona), 1384 y 1373 (CMe<sub>2</sub>), 1249, 1219, 1162, 1092, 1072 y 847 cm<sup>-1</sup> (anillo de 1,3-dioxolano). <sup>1</sup>H-R.M.N.: δ 4.50 (d, 1H, J<sub>4,5</sub> = 6 Hz, H-4), 4.25-3.65 (m, 4H, H-5, 6, 7 y 7'), 2.75-2.18 (m, 2H, H-2,2'), 1.46, 1.30 y 1.20 (3s, 12H, intensidad relativa 1:2:1, 2CMe<sub>2</sub>) y 1.00 (t, 3H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-1,1,1).

#### Acetonación de 1,2-didesoxi-6,7-O-isopropilidén-D-lixo-3-heptulosa (5).

A una solución agitada de (5)<sup>2</sup> (700 mg, 3.3 mmol) en 2,2-dimetoxipropano (10 ml) se le añade ácido p-toluensulfónico (100 mg) y SO<sub>4</sub>Cu anhidro (2 g). La mezcla de reacción se deja a temperatura ambiente durante 6 horas. La cromatografía en capa fina muestra la ausencia de producto de partida y la presencia de dos fracciones mayoritarias. La mezcla de reacción se manipula de la manera ya descrita, y el crudo resultante se somete a cromatografía en columna (éter-hexano 1:4 → 1:1) obteniéndose en primer lugar el dimetil cetal de 1,2-didesoxi-4,5:6,7-di-O-isopropilidén-D-lixo-3-heptulosa (13) (443 mg) [α]<sub>D</sub> + 42° (c 0.6), I.R. (film): ν 2991, 2947 (C-H), 1382 y 1372 (CMe<sub>2</sub>), 1243, 1213, 1159, 1098, 1058, 1041, 1025 y 842 cm<sup>-1</sup> (anillo de 1,3-dioxolano). <sup>1</sup>H-R.M.N.: δ 4.64 (dd, 1H, J<sub>4,5</sub> = 6 Hz, J<sub>5,6</sub> = 3.3 Hz, H-5), 4.25 (d, 1H, H-4), 4.00-3.40 (m, 3H, H-6, 7, 7'), 3.20 y 3.15 (2s, 6H, 2OMe), 2.00-1.40 (m, 2H, H-2,2'), 1.42, 1.34 y 1.28 (3s, 12H, intensidad relativa 1:2:1, 2CMe<sub>2</sub>) y 0.88 (t, 3H, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz, H-1,1,1). <sup>13</sup>C-R.M.N.: δ 112.32 y 110.10 (2CMe<sub>2</sub>), 100.14 (C-3), 84.47 (C-4), 80.57 (C-5), 78.41 (C-6), 59.13 (C-7), 48.46 y 47.48 (2OMe) 26.27, 26.17, 25.16 y 24.48 (2CMe<sub>2</sub>), 21.84 (C-2) y 8.10 (C-1).

La segunda fracción se identifica como 1,2-didesoxi-4,5-O-isopropilidén-α-D-lixo-3-heptulo-3,6-furanosa (14) (150 mg), [α]<sub>D</sub> + 59.3° (c 1). I.R. (film): ν 3462 (OH), 2983 y 2947 (C-H), 1383 y 1374 (CMe<sub>2</sub>), 1279, 1212, 1158, 1097,

1054, 1031, 927 y 882  $\text{cm}^{-1}$  (anillo de 1,3-dioxolano).  $^1\text{H-R.M.N.}$ :  $\delta$  4.79 (ddd, 1H,  $J_{4,5} = 6$  Hz,  $J_{5,6} = 4$  Hz,  $J_{5,7} = 1.5$  Hz, H-5), 4.40 (d, 1H, H-4), 3.90 (m, 3H H-

2,2'), 1.43 y 1.28 (2s, 6H,  $\text{CMe}_2$ ) y 0.84 (t, 3H,  $J_{1,2} = 7$  Hz, H-1,1,1).  $^{13}\text{C-R.M.N.}$ :  $\delta$  112.56 ( $\text{CMe}_2$ ), 110.24 (C-3), 84.39 (C-6), 80.79 (C-4), 78.53 (C-5), 61.12 (C-7), 47.60 ( $\overline{\text{OMe}}$ ), 26.04 y 24.69 ( $\text{CMe}_2$ ), 21.65 (C-2) y 8.06 (C-1).

Espectro de masas:  $m/z$  218 ( $\text{M}^+ + 1 \overline{\text{Me}}$ ), 217 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ ), 203 ( $\text{M}^+ - \text{Ac}$ ), 201 ( $\text{M}^+ - \text{MeO}$ ), 185 ( $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{MeOH}$ ), 157 ( $\text{M}^+ - \text{Me} - \text{AcOH}$ ), 143 ( $\text{M}^+ - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{CO}$ ), 129, 125 ( $\text{M}^+ - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}$ ), 115, 114, 113, 99, 97, 89, 86, 85, 73, 69, 68, 59 ( $\text{Me}_2\text{COH}^+$ ) y 57 (pico base).

### BIBLIOGRAFIA

- (1) López Aparicio F.J., Izquierdo Cubero I. y Gómez Guillén M., *An. Quim.*, 79 C, 307 (1983).
- (2) Izquierdo Cubero I. y Plaza López-Espinosa M.T., *Carbohydr. Res.*, 173, 41 (1988).
- (3) López Aparicio F.J., Gómez Guillén M., Izquierdo Cubero I., *An. Quim.* 72, 938 (1976).
- (4) Angyal S.J. y Bethell G.S., *Aust. J. Chem.*, 29, 1249 (1976).
- (5) Izquierdo Cubero I. y Plaza López-Espinosa M.T., *J. Carbohydr. Chem.*, 5, 299 (1986).
- (6) Angyal S.J., *Carbohydr. Res.*, 77, 37 (1979).
- (7) Beigelman L.N., Ermolinsky B.S., Gurskaya G.V., Tsapkina E.N., Karpeisky M.Y. y Mikhailov S.N., *Carbohydr. Res.*, 166, 219 (1987).