



УДК 542.91 + 541.63

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ МАКРОЛИДОВ

## I. СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФРАГМЕНТА 9-С—11-С МЕТИНОЛИДА

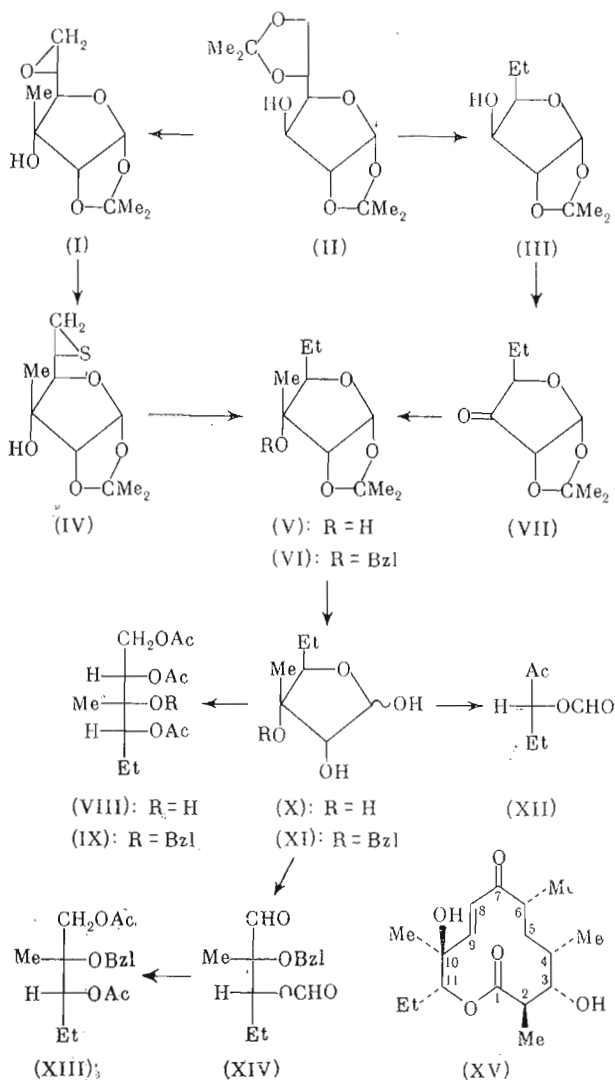
Шуенок А. И., Свиридов А. Ф., Чижов О. С.

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР, Москва*

Исходя из *D*-глюкозы синтезированы промежуточные соединения для полного синтеза макролидного антибиотика метимицина на основе сахаров и их производных. Из 1,2 : 5,6-ди-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-глюкофуранозы (II) двумя путями получена 5,6-дидезокси-1,2-*O*-изопропилиден-3-*C*-метил- $\alpha$ -*D*-рибо-гексофураноза (V), далее превращенная в 2-*O*-бензил-2-*C*-метил-3-*O*-формил-*D*-эритро-пентадиол-2,3-аль (XIV), конфигурация асимметрических центров в котором соответствует фрагменту 9-С—11-С метинолида (XV).

Синтез макролидов, содержащих большое число асимметрических атомов углерода, представляет собой интересную синтетическую задачу. В настоящее время опубликована единственная работа Масамуне и сотр. [1] по полному синтезу простейшего из макролидов — метимицина [2], в которой авторы исходили из оптически неактивных соединений. Производные сахаров часто являются удобными исходными веществами для синтеза оптически активных соединений других классов [3, 4]. В связи с этим альтернативный подход к синтезу метинолида (XV) — макроциклического агликона метимицина — на основе сахарных фрагментов с определенной абсолютной конфигурацией кажется более привлекательным. Попытки использования аналогичного подхода были предприняты в синтезе эритромицина [5, 6]. В настоящей работе нами из производного *D*-глюкозы (II) проведен стереоспецифический синтез альдегида (XIV), конфигурация асимметрических центров в котором соответствует фрагменту 9-С—11-С метинолида (XV). Карбоксильные аналоги этого вещества были получены ранее из оптически неактивных соединений [7] (схема).

Ключевым соединением в нашем синтезе послужила 5,6-дидезокси-1,2-*O*-изопропилиден-3-*C*-метил- $\alpha$ -*D*-рибо-гексофураноза (V), синтезированная двумя путями. В синтезе фуранозы (V) по первому пути известная 5,6-ангидро-1,2-*O*-изопропилиден-3-*C*-метил- $\alpha$ -*D*-аллофураноза (I) [8] была превращена по реакции  $\alpha$ -окисей с  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  [9, 10] в 5,6-дидезокси-1,2-*O*-изопропилиден-3-*C*-метил-5,6-эпитио- $\beta$ -*L*-галофуранозу (IV). Десульфуризация тирана (IV) никелем Ренея в спирте приводит к дезоксисахару (V). Общий выход соединения (V) ~ 70% в расчете на ангидросахар (I). По другому пути синтеза окисление вторичной спиртовой группы в известной 5,6-дидезокси-1,2-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-ксило-гексофуранозе (III) [9] с помощью  $\text{RuO}_4$  [11] приводит к 5,6-дидезокси-1,2-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-эритро-гексуло-3-фуранозе (VII), которая при вза-



имодействии с метилмагниййодидом превращается в фуранозу (V). Общий выход соединения (V) в этом случае ~ 50% в расчете на дезоксисахар (III).

Деацетонирование соединения (V) приводит с выходом 94% к 5,6-дидезокси-3-С-метил-*D*-рибо-гексозе (X), охарактеризованной в виде ацетата соответствующего полиола (VIII).

Разрыв связи 1-С—2-С в гексозе (X) должен был привести к соединению с *D*-эритро-конфигурацией, отвечающему фрагменту 9-С—11-С метилолида. Однако при действии эквивалентного количества  $\text{NaIO}_4$  или  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  из гексозы (X) в основном образуется продукт более глубокого расщепления — 3-О-формил-*D*-глицеро-пентанол-3-он-2 (XII). В спектре ПМР пикетона (XII) присутствует синглет ацетильной группы при 2,1 м.д., триплет метильной группы при 0,95 м.д., мультиплет метиленового звена при 1,75 м.д., синглет форматного протона при 8,1 м.д. и сигнал соседнего протона углеродной цепи при 5 м.д. Укорочение углеродной цепи в гексозе (X) по методу Воля приводит к сложной смеси продуктов. Действие  $\text{NaIO}_4$  или же  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  на полиол, полученный из гексозы (X), также не дает желаемых результатов. По-видимому, причиной неудачи попыток селективного разрыва связи 1-С—2-С в гексозе (X) является присутствие третичной гидроксильной группы. Поэтому мы защитили гидроксильную группу в дезоксисахаре (V) бензильным остатком и количественно деаце-

топировали полученный бензиловый эфир (VI), получив защищенную по 3-О гексозу (XI). Последняя была охарактеризована в виде ацетата соответствующего полиола (IX).

При действии  $Pb(OAc)_4$  в  $CH_2Cl_2$  или бензоле на гексозу (XI) образуется 2-О-бензил-2-С-метил-3-О-формил-*D*-эритро-пентандиол-2,3-аль (XIV), который был охарактеризован также в виде ацетата соответствующего полиола (XIII). Общий выход альдегида (XIV) в расчете на ацетонид (V)  $\sim 80\%$ . Структура альдегида (XIV) подтверждается спектром ПМР, в котором присутствует синглет 2-С Me-группы при 1,25 м.д., триплет 5-Me при 0,85 м.д., мультиплет 4- $CH_2$  при 1,6 м.д., сигналы 3-СН при 5,2 м.д., бензильной группы  $-CH_2$  при 4,4 м.д. и Ph при 7,2 м.д.; в слабых полях присутствуют также синглеты формилатного и альдегидного протонов соответственно при 7,95 и 9,5 м.д. Спектры ПМР остальных соединений полностью соответствуют предполагаемым структурам и приведены в «Экспериментальной части».

Таким образом, осуществлен стереоспецифический синтез соединений (XIII) и (XIV) с абсолютной конфигурацией углеродной цепи, идентичной конфигурации фрагмента 9-С—11-С метинолида (XV), которые могут быть использованы в дальнейшем синтезе.

### Экспериментальная часть

ТСХ выполнена на  $SiO_2$  в незакрепленном (аналитическая) или закрепленном (препаративная) слое в системе хлороформ — ацетон, 9 : 1 (А) или в чистом хлороформе (Б), вещества обнаруживали карбонизацией конц.  $H_2SO_4$  при  $100^\circ$ . БХ выполнена на бумаге FN-11 в системе бутанол — пиридин — вода (6 : 4 : 3) с применением кислого анилинфталата или  $AgNO_3 + NaOH$ . Колоночная хроматография выполнена на  $SiO_2$  в бензоле. Ацетаты получены действием смеси уксусного ангидрида и пиридина (1 : 1). Упаривание растворителей проводилось при температуре бани  $40^\circ$ . Температуры плавления определены на микроблоке Кофлера. Спектры ПМР сняты на приборе Varian DA60IL (ФРТ) с рабочей частотой 60 МГц, с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Принятые сокращения при описании спектров ПМР: с — синглет, д — дублет, дд — дублет дублетов, т — триплет, м — мультиплет. Значения  $\delta$  даны в м.д.,  $J$  — в Гц. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Удельное вращение определено на поляриметре Perkin-Elmer 141 (ФРТ).

*5,6-Дидезокси-1,2-О-изопропилиден-3-С-метил-5,6-эпителио-β-L-талофураноза (IV)*. 5,9 г ангидросахара (I) (27,3 ммоль) [8] и 5 г (65,7 ммоль) тиомочевины в 100 мл метанола перемешивали 6 сут при  $20^\circ$  [9]. Растворитель упаривали, остаток растворяли в 20 мл воды, экстрагировали хлороформом и отгоняли растворитель досуха. Получали 5 г (79%) тиарапа (II); т. пл.  $148-149^\circ$  (гептан), возгоняется;  $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$  (с 1,0, хлороформ); ПМР (в  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1,31 (3H, с,  $CH_3$ ), 1,34 (3H, с,  $CH_3$ ), 1,51 (3H, с,  $CH_3$ ), 2,42 (2H, м, 6- $CH_2$ ), 2,7 (1H, с, OH), 2,89 (1H, м, 5-СН), 3,25 (1H, д,  $J$  7,9, 4-СН), 4,14 (1H, д,  $J$  3,9, 2-СН), 5,76 (1H, д,  $J$  3,9, 1-СН). Найдено, %: С 51,74; Н 6,96; S 13,7.  $C_{10}H_{16}O_4S$ . Вычислено, %: С 51,74; Н 6,94; S 13,80.

*5,6-Дидезокси-1,2-О-изопропилиден-α-D-эритро-гексуро-3-фураноза (VII)*. К хорошо перемешиваемой суспензии 1,3 г (6,9 ммоль) дезоксисахара (III) [9] в 5 мл воды и 5 мл хлороформа (без примеси спирта) добавляли 2,1 г  $KIO_4$ , 0,24 г  $K_2CO_3$  и 0,05 г активированной  $RuO_2$ . Через 4 ч добавляли пропанол, осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, объединенный фильтрат упаривали досуха и остаток хроматографировали на колонке с 50 г  $SiO_2$ . Получали 0,9 г кетосахара (VII) (70%); ИК:  $1780\text{ см}^{-1}$  (C=O); масс-спектр:  $m/e$  186 (9%,  $M^+$ ), 171 (10%,  $M - CH_3$ ), 157 (0,6%,  $M - C_2H_5$ ), 129 (16%), 111 (0,8%), 100 (100%), 85 (80%).

5,6-Дидезокси-1,2-О-изопропилиден-3-С-метил- $\alpha$ -D-рибогексофураноза (V). а) 2,6 г (11,2 ммоль) тирана (IV) и 8 г никеля Ренея в 100 мл спирта кипятитли 4 ч. Осадок отделяли на фильтре со слоем SiO<sub>2</sub>, промывали метанолом и фильтрат упаривали. Получали 2,1 г дезоксисахара (V) (93%); т. пл. 90—91° (гексан);  $[\alpha]_D^{20} +35,5^\circ$  (с 1,6; хлороформ); ИК (в CCl<sub>4</sub>): 3490 см<sup>-1</sup> (ОН); ПМР (в CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1,05—1,65 (5H, м, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1,15 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 1,5 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 1,6 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 2,6 (1H, с, OH), 3,6 (1H, м, 4-CH), 4,1 (1H, д, J 4,0, 2-CH), 5,75 (1H, д, J 4,0, 1-CH); масс-спектр: m/e 187 (17%, M — CH<sub>3</sub>), 144 (15%), 127 (21%), 71 (100%). Найдено, %: С 59,3; Н 9,1. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 59,39; Н 8,97.

б) 2,1 г (11,2 ммоль) кетосахара (VII) в 20 мл абс. эфира прибавляли по каплям при перемешивании в атмосфере аргона при 0° к раствору CH<sub>3</sub>MgI (из 0,56 г (23,0 ммоль) Mg и 2 мл (32 ммоль) CH<sub>3</sub>I в 30 мл абс. эфира). Для завершения реакции смесь кипятитли 30 мин и выливали в охлажденный раствор NH<sub>4</sub>Cl (рН 7 в конце обработки). Эфирный слой обесцвечивали встряхиванием с раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и после отгонки растворителя получали 1,7 г дезоксисахара (V) (75%). После перекристаллизации из гексана вещество по своим физико-химическим характеристикам идентично соединению (V), полученному из тирана (IV).

5,6-Дидезокси-3-С-метил-D-рибо-гексофураноза (X). Раствор 1,2 г (5,9 ммоль) дезоксисахара (V) в 15 мл 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оставляли на 12 ч при 20°, нейтрализовали BaCO<sub>3</sub>, осадок отфильтровывали и промывали метанолом. После отгонки растворителя получали 0,9 г гексозы (X) (94%) в виде сиропообразного вещества;  $[\alpha]_D^{20} +62^\circ$  (с 1,3, метанол). По данным БХ, продукт однороден, R<sub>Glc</sub> 2,18.

1,2,4-Три-О-ацетил-3-С-метил-D-рибо-гексантетраол-1,2,3,4 (VIII). 0,05 г (0,31 ммоль) гексозы (X) восстанавливали 0,1 г NaBH<sub>4</sub> в 0,5 мл воды в течение 12 ч. После обработки смолкой КУ-2 (H<sup>+</sup>) до рН 5 и отгонки борной кислоты с метанолом сухой остаток ацетилировали 12 ч смесью 0,5 мл уксусного ангидрида и 0,5 мл пиридина, разлагали избыток ангидрида метанолом и отгоняли растворитель досуха. После препаративной ТСХ в хлороформе выделяли ацетат (VIII) в виде сиропообразного вещества,  $[\alpha]_D^{20} +7^\circ$  (с 1,0, хлороформ). ПМР (в CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,85 (3H, м, 6-CH<sub>3</sub>), 1,15 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 1,25—1,85 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>), 1,95 (3H, с, ОССН<sub>3</sub>), 2,05 (3H, с, ОССН<sub>3</sub>), 2,1 (3H, с, ОССН<sub>3</sub>), 2,5 (1H, с, OH), 4,07 (1H, АВX, J<sub>AB</sub> 12, J<sub>AX</sub> 9,25, J<sub>BX</sub> 2,75, 1-CH), 4,56 (1H, АВX, J<sub>AB</sub> 12, J<sub>AX</sub> 9,25, J<sub>BX</sub> 2,75, 1-CH'), 4,82 (1H, дд, |J + J'| = 13,5, 4-CH), 5,34 (1H, АВX, J<sub>AB</sub> 12, J<sub>AX</sub> 9,25, J<sub>BX</sub> 2,75, 2-CH).

3-О-Формил-D-глицеро-пентанол-3-он-2 (XII). К 0,08 г (0,49 ммоль) гексозы (X) в 1 мл воды постепенно прибавляли 0,15 г (0,7 ммоль) NaIO<sub>4</sub>. Через 1 ч смесь, по данным ТСХ, содержала основной продукт с R<sub>f</sub>(A) 0,9. Экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель отгоняли и после препаративной ТСХ в хлороформе получали 0,03 г (47%) кетона (XII); ПМР (в CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,95 (3H, т, 5-CH<sub>3</sub>), 1,75 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>), 2,1 (3H, с, ОССН<sub>3</sub>), 5,0 (1H, м, 3-CH), 8,1 (1H, с, ОСНО).

3-О-Бензил-5,6-дидезокси-1,2-О-изопропилиден-3-С-метил- $\alpha$ -D-рибо-гексофураноза (VI). 0,15 г (0,74 ммоль) дезоксисахара (IV) и 0,25 г NaN в 5 мл абс. диметилформамида перемешивали 12 ч, затем при охлаждении до 0° прибавляли 1 мл бромистого бензила и после нагревания до 20° перемешивали еще 6 ч. Добавляли абс. метанол, затем твердую углекислоту, упаривали досуха и из остатка экстрагировали продукт хлороформом. Экстракт упаривали, остаток растворяли в гептане, промывали водой, сушили MgSO<sub>4</sub> и упаривали. Смесь продуктов разделяли препаративной ТСХ в хлороформе. Выделяли продукт R<sub>f</sub>(B) 0,5, получали 0,2 г (92%) эфира (VI);  $[\alpha]_D^{20} +54,5^\circ$  (с 1,0, хлороформ); т. пл. 77—78°; ПМР (в CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  1,1 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 1,1—1,6 (5H, м, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1,3 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 1,55 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 3,85 (1H, м, 4-CH), 4,2 (1H, д, J 4, 2-CH), 4,48 (2H, с, ОСН<sub>2</sub>), 5,65

(1H, д,  $J$  4, 1-CH), 7,2 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: С 70,01; Н 8,45. С<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 69,84; Н 8,24.

*3-О-Бензил-5,6-дидезокси-3-С-метил-D-рибо-гексофураноза (XI)*. 0,29 г (0,99 ммоль) эфира (VI) в 10 мл свежеприготовленной смеси диоксан—вода — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 : 19 : 1) кипятили 30 мин, охлаждали и нейтрализовали смолой IRA-400 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), смолу на фильтре промывали диоксаном и растворитель упаривали. После препаративной ТСХ в системе А получали 0,25 г (100%) гексозы (XI);  $[\alpha]_D^{20} +21,5$  (с 0,6, бензол); ПМР (в CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  1,15—1,35 (8H, м, CH<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 3,65—3,9 (4H, м, 2-CH + 4-CH + 2OH), 4,6 (2H, АВ, OCH<sub>2</sub>), 5,2 (1H, м, 1-CH), 7,25 (5H, с, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*1,2,4-Три-О-ацетил-3-О-бензил-3-С-метил-D-рибо-гексантиетраол-1,2,3,4 (IX)*. Раствор 0,1 г (0,4 ммоль) гексозы (XI) и 0,2 г NaBH<sub>4</sub> в смеси 15 мл спирта и 5 мл воды оставляли на 12 ч, далее обрабатывали, как в синтезе триацетата (VIII), и после препаративной ТСХ в хлороформе получали сиропообразный ацетат (IX);  $[\alpha]_D^{20} -8^\circ$  (с 1,0, хлороформ); ПМР (в CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0,86 (3H, т, 6-CH<sub>3</sub>), 1,25 (3H, с, 3-CH<sub>3</sub>), 1,5—1,8 (2H, м, 5-CH<sub>2</sub>), 1,9 (3H, с, COCH<sub>3</sub>), 2,05 (6H, с, 2COCH<sub>3</sub>), 4,01 (1H, АВХ,  $J_{AB} 12$ ,  $J_{AX} 9$ ,  $J_{BX} 2,5$ , 1-CH), 4,51 (1H, АВХ,  $J_{AB} 12$ ,  $J_{AX} 9$ ,  $J_{BX} 2,5$ , 1-CH), 4,5 (2H, с, OCH<sub>2</sub>), 4,99 (1H, дд,  $|J + J'| = 13$ , 4-CH), 5,24 (1H, АВХ,  $J_{AX} 9$ ,  $J_{BX} 2,5$ , 2-CH), 7,2 (5H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*2-О-Бензил-2-С-метил-3-О-формил-D-эритро-пентандиол-1,3-аль (XIV)*. 0,17 г (0,67 ммоль) гексозы (XI) растворяли в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и добавляли порциями 0,3 г (0,68 ммоль) Рb(OAc)<sub>4</sub>. Через 20 мин реакционную смесь упаривали досуха и после препаративной ТСХ в хлороформе из зоны с R<sub>f</sub> (Б) 0,8 элюировали основной компонент; получали 0,15 г (89%) сиропообразного альдегида (XIV);  $[\alpha]_D^{20} +59^\circ$  (с 1, бензол); ПМР (в CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0,85 (3H, т, 5-CH<sub>3</sub>), 1,25 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 1,6 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>), 4,4 (2H, АВ, OCH<sub>2</sub>), 5,2 (1H, дд,  $|J + J'| = 13,5$ , 3-CH), 7,2 (5H, с, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,95 (1H, с, ОСНО), 9,5 (1H, с, 1-СНО).

*1,3-Ди-О-ацетил-2-О-бензил-2-С-метил-D-эритро-пентантириол-1,2,3 (XIII)*. Раствор 0,05 г (0,2 ммоль) альдегида (XIV) и 0,2 г NaBH<sub>4</sub> в смеси 15 мл спирта и 5 мл воды оставляли на 12 ч, затем обрабатывали обычным способом и после препаративной ТСХ получали 0,05 г сиропообразного ацетата (XIII);  $[\alpha]_D^{20} +1^\circ$  (с 1,0, хлороформ); ПМР (в CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0,85 (3H, м, 5-CH<sub>3</sub>), 1,15 (3H, с, 2-CH<sub>3</sub>), 1,45—1,7 (2H, м, 4-CH<sub>2</sub>), 1,95 (6H, с, 2COCH<sub>3</sub>), 4,05 (2H, АВ, 1-CH<sub>2</sub>), 4,4 (2H, с, OCH<sub>2</sub>), 5,05 (1H, дд,  $|J + J'| = 13$ , 3-CH), 7,2 (5H, шир. с, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Masamune S., Kim C. U., Wilson K. E., Spessard G. O., Georgiou P. E., Bates G. E. (1975) J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3512—3513; Masamune S., Yamamoto H., Kamata S., Fukuzawa A. (1975) J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3513—3515.
2. Manwaring D. G., Rickards R. W., Smith R. M. (1970) Tetrahedron Lett., 1029—1032.
3. Inch T. D. (1972) Advances Carbohydr. Chem. and Biochem., **27**, 191—226.
4. Anderson R. C., Fraser-Reid B. (1975) J. Amer. Chem. Soc., **97**, 3870—3871.
5. Miljković M., Gligorijević M., Satoh T., Miljković D. (1974) J. Org. Chem., **39**, 1379—1384.
6. Miljković M., Glišin D. (1975) J. Org. Chem., **40**, 3357—3359.
7. Бергельсон Л. Д., Дятловицкая Э. В., Тихи М., Воронкова В. В. (1962) Изв. АН СССР: Сер. хим., 1612—1617.
8. Brimacombe J. S., Rollins A. J., Thompson S. W. (1973) Carbohydr. Res., **31**, 108—113.
9. Hall L. D., Hough L., Pritchard R. A. (1961) J. Chem. Soc., 1537—1545.
10. Nayak U. G., Whistler R. L. (1969) J. Org. Chem., **34**, 97—100.
11. Lawton B. T., Szarek W. A., Jones J. K. N. (1969) Carbohydr. Res., **10**, 456—458.

Поступила в редакцию  
8.XII.1976

SYNTHETIC STUDIES ON MACROLIDES. I. A STEREOSPECIFIC SYNTHESIS  
OF THE 9-C-11-C FRAGMENT OF METHYNOLOIDE

SHIYONOK A. I., SVIRIDOV A. F., CHIZHOV O. S.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,  
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

Some intermediates in the total synthesis of methymycin based on carbohydrate derivatives were synthesized starting from *D*-glucose. 5,6-Dideoxy-1,2-*O*-isopropylidene-3-*C*-methyl- $\alpha$ -*D*-ribo-hexofuranose obtained by two different ways from 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene- $\alpha$ -*D*-glucofuranose was transformed into 2-*O*-benzyl-2-*C*-methyl-3-*O*-formyl-*D*-erythro-pentane-2,3-diol-1-al, in which the configuration of chiral centers corresponds to those of the 9-C-11-C fragment of methynolide.

---