

Di- und Polyaminozucker, XXI¹⁾**Synthese von Derivaten der 2,4-Diamino-2,3,4-tridesoxy-D-ribo-hexose**

Wolfgang Meyer zu Reckendorf*, Uwe Kamprath-Scholz,
Eberhard Bischof und Niobe Wassiliadou-Micheli

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster,
D-4400 Münster, Hittorfstraße 58–62

Eingegangen am 25. März 1975

Die Titelverbindung wurde, ausgehend von D-Glucose, in Form ihres Di-N-acetyl-, -trifluoracetyl- und ihres N,N'-Bis(2,4-dinitrophenyl)-Derivates erhalten. Die Reindarstellung des freien Zuckers gelang nicht.

Di- and Polyamino Sugars, XXI¹⁾**Synthesis of Derivatives of 2,4-Diamino-2,3,4-trideoxy-D-ribo-hexose**

Starting with D-glucose the title compound has been synthesized as its di-N-acetyl-, -trifluoroacetyl and N,N'-bis(2,4-dinitrophenyl) derivative. The free sugar could not be obtained in a pure state.

Wir haben schon früher²⁾ darauf hingewiesen, daß der zentrale Baustein der Aminoglycosid-Antibiotika, das 2-Desoxystreptamin, eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit mit 2,4-Diamino-2,4-dideoxy-hexopyranosen aufweist. In weitergehendem Maße trifft dies für die 2,4-Diamino-2,3,4-trideoxy-D-ribo-hexose („D-glucose“) zu, deren Synthese wir untersucht haben³⁾. Da mit einer hohen Empfindlichkeit dieses Zuckers gerechnet werden mußte, wurde die Synthese so geplant, daß der Zucker erst in der letzten Stufe durch eine sehr schonende Reaktion in Freiheit gesetzt werden konnte. Dafür ist die Blockierung des glycosidischen Hydroxyls durch den Benzylrest, der durch Hydrierung entfernt werden kann, sehr gut geeignet.

Wir untersuchten daher zuerst die Darstellung der Benzyl- α - und - β -D-glucopyranoside. Das β -Anomere ist früher mit Hilfe einer Koenigs-Knorr-Reaktion aus dem entsprechenden Glucopyranosylbromid synthetisiert worden⁴⁾, das α -Anomere unter Zwischenschaltung einer Inversionsstufe⁵⁾. Da wir sehr große Mengen an Ausgangsmaterial benötigten, untersuchten wir die einfachere Glycosidsynthese nach E. Fischer⁶⁾. Umsetzung von

¹⁾ XX. Mitteil.: W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. 107, 1188 (1974).

²⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Dtsch. Apoth.-Ztg. 109, 1576 (1969); W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. 105, 2998 (1972).

³⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Dtsch. Apoth.-Ztg. 112, 1617 (1972).

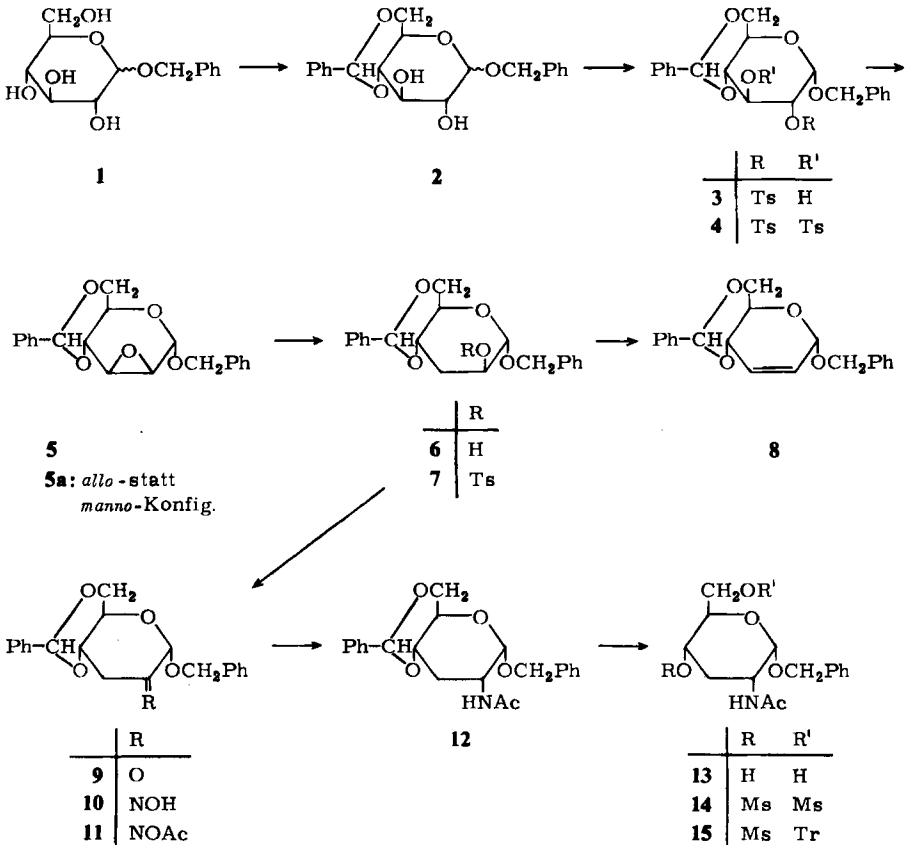
⁴⁾ E. Fischer und B. Helferich, Liebigs Ann. Chem. 383, 71 (1911).

⁵⁾ B. Helferich und R. Gootz, Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 2788 (1929).

⁶⁾ E. Fischer, Ber. Deut. Chem. Ges. 26, 2400 (1893); 28, 1145 (1895).

wasserfreier D-Glucose mit Benzylalkohol/2% HCl ergab das Benzylglucosid-Anomeren-gemisch **1**, dessen Tetraacetat auch nach mehrmaligem Umkristallisieren ein Schmelzintervall von 102–110°C bei einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +121^\circ$ zeigte [Literaturwerte⁵⁾ der α -Verbindung: Schmp. 111°C; $[\alpha]_D^{16} = +143^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3)]. Das zum Vergleich hergestellte Tetraacetat des Benzyl- β -D-glucopyranosids⁷⁾ hatte den Schmp. 99°C und den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3). Nach der Fischer-Synthese hatte sich demnach überwiegend das α -Anomere gebildet.

Das Anomerengemisch **1** wurde mit Benzaldehyd/ ZnCl_2 in das Gemisch der Benzylidenverbindungen **2** übergeführt, das sich sehr gut umkristallisieren ließ. Wurde **2** mit 1.25 Äquivalenten *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin umgesetzt, erhielten wir das Gemisch der 2-Tosylate, aus dem sich die α -Verbindung **3** durch Umkristallisieren leicht abtrennen ließ. Durch Verseifen mit methanolischer Natriummethylatlösung entstand daraus das *manno*-Epoxid **5**. Wurde **2** mit einem Überschuß an *p*-Toluolsulfonylchlorid zum Ditosylat **4** umgesetzt und dieses mit Natriummethylat verseift, entstand das **5** entsprechende *allo*-Epoxid (**5a**). Die Darstellung des reinen α -Ditosylates **4** war jedoch mit erheblichen Ver-



⁷⁾ K. H. Slotta und H. Heller, Ber. Deut. Chem. Ges. **63**, 1024 (1930).

lusten verbunden. Diese Umsetzungen verliefen analog zu denen der Methylglucoside⁸⁾. Ein endgültiger Beweis der Struktur erfolgte durch NMR-Spektren der Folgeprodukte.

Für die Entfernung der Sauerstofffunktion an C-3 in Derivaten der D-Glucose wurden bisher zwei Wege beschrieben. Reduktion von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-bis-O-p-tolylsulfonyl- α -D-glucopyranosid mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran ergab Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- α -D-ribo-hexopyranosid⁹⁾. Das gleiche Produkt erhält man durch Reduktion des entsprechenden 2,3-Anhydro-D-mannosederivates¹⁰⁾. Während uns die Reduktion des Ditosylates **4** nicht gelang – **4** wurde von Lithiumaluminiumhydrid nicht angegriffen – ergab die Reduktion des Epoxids **5** die gesuchte 3-Desoxyverbindung **6** in quantitativer Ausbeute. Die Öffnung des Oxiranringes erfolgte analog zu den Verhältnissen bei den entsprechenden Methylglycosiden nach der Regel von Füst und Plattner unter Bildung des Produktes mit axialer Stellung des Hydroxyls an C-2¹¹⁾. Zur Einführung der Stickstoff-Funktion an C-2 wurde **6** zu **7** tosyliert. Die Umsetzung von **7** sowohl mit Natriumazid in Dimethylformamid als auch mit wasserfreiem Hydrazin¹²⁾ lieferte statt des gesuchten N-haltigen Derivates die 2,3-ungesättigte Verbindung **8**¹³⁾, deren Konstitution aus dem NMR-Spektrum (s. exp. Teil) folgte. Dieses Verhalten des Tosylates **7** war vorherzusehen. Wahrscheinlich wird die S_N2-Reaktion durch den sterischen Einfluß der axialen Benzyloxy-Gruppe an C-1 verhindert, wie es für das entsprechende Methylglycosid¹⁴⁾ angenommen wird. Eine weitere Möglichkeit zur Einführung einer Amino-Gruppe besteht in der Reduktion von Oximen, die aus den entsprechenden, meist leicht erhältlichen Ketonen hergestellt werden können¹⁵⁾.

Das 3-Desoxyderivat **6** wurde in DMSO/Acetanhydrid¹⁶⁾ zur Ulose **9** oxidiert; Umsetzung von **9** mit Hydroxylammoniumchlorid in methanolischer Natriummethylatlösung ergab das Oxim **10**. Sein Acetat **11** entstand durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin. Katalytische Hydrierung des Oxims mit PtO₂ in Acetanhydrid bzw. PtO₂ in Eisessig und anschließende Acetylierung lieferte nur ein Produkt, allerdings in einer Ausbeute von max. 37%. Eine höhere Ausbeute ergab die Reduktion des Oxims **10** mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran. Nach Acetylierung erhielten wir beide Epimere im Verhältnis von *ribo* : *arabino* = 3 : 1. Die Abtrennung des gesuchten *ribo*-Derivates **12** war durch Umkristallisieren leicht möglich. Es erwies sich als identisch mit dem durch katalytische Hydrierung erhaltenen Präparat. Das Ergebnis dieser Reduktionsversuche stützt die allgemeine Regel, nach der die Doppelbindung eines Oxo-Zuckers¹⁷⁾ oder

⁸⁾ S. z. B. N. K. Richtmyer und M. L. Wolfrom, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Bd. I, S. 106, Academic Press, New York 1962.

⁹⁾ E. Vis und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta* **37**, 378 (1954); E. J. Hedgley, W. G. Overend und R. A. C. Rennie, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4701.

¹⁰⁾ D. A. Prins, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3955 (1948); s. a. S. Hanessian, *Desoxy-Zucker*, *Adv. Carbohydr. Chem.* **21**, 157 (1966).

¹¹⁾ D. A. Prins, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3955 (1948).

¹²⁾ D. Horton, M. L. Wolfrom und A. Thompson, *J. Org. Chem.* **26**, 5069 (1961); M. L. Wolfrom, J. Bernsmann und D. Horton, *ebenda* **27**, 4505 (1962).

¹³⁾ Vgl. a. K. Freudenberg und F. Brauns, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **55**, 3233 (1922).

¹⁴⁾ K. Kitahara, S. Takahashi, H. Shibata, H. Kurihara und M. Nakajima, *Agric. Biol. Chem.* **33**, 748 (1969).

¹⁵⁾ A. Rosenthal und P. Catsoulacos, *Can. J. Chem.* **47**, 2747 (1969).

¹⁶⁾ J. D. Albright und L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4214 (1965).

¹⁷⁾ S. z. B. O. Theander, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1883 (1958); P. M. Collins und W. G. Overend, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1912.

seines Oxims¹⁸⁾ bei katalytischer Hydrierung oder Metallhydrid-Reduktion von der weniger gehinderten Seite angegriffen wird; in diesem Fall sollte die Oximino-Gruppe bevorzugt von der entgegengesetzten Seite der an C-1 axial stehenden Benzyloxy-Gruppe unter Ausbildung einer *äquatorialen* Aminogruppe angegriffen werden.

Die *ribo*-Konfiguration und damit die äquatoriale Stellung der Aminogruppe an C-2 in **12** wurde durch das NMR-Spektrum dieser Verbindung bewiesen. Das Signal für das anomere 1-H erschien bei $\delta = 4.77$ ppm als Dublett mit $J_{1,2} \approx 3.5$ Hz (*äquatorial/axial*); [das entsprechende α -Methylglycosid mit *ribo*-Konfiguration zeigt das 1-H-Signal bei $\delta = 4.6$ ppm als Dublett mit gleicher Kopplungskonstante $J_{1,2} = 3.5$ Hz^{14,15)}; bei dem entsprechenden α -Methylglycosid mit *arabino*-Konfiguration liegt das Signal des anomeren Protons bei $\delta = 4.52$ ppm (Dublett, $J_{1,2} = 0.8$ Hz (*äquatorial/äquatorial*)]¹⁴⁾.

Für die Einführung der Amino-Gruppe an C-4 ist eine zweifache Inversion der Konfiguration erforderlich, die wir auf zwei Wegen durchgeführt haben.

Die Benzylidengruppe in **12** wurde mit 80proz. wäbr. Essigsäure durch kurzzeitiges Erwärmen auf ca. 90°C entfernt und das erhaltene Diol **13** in das 4,6-Dimesylat **14** übergeführt. Bei der Umsetzung von **14** mit Natriumbenzoat in Dimethylformamid und anschließender Verseifung erfolgte die erste Inversion zum *xyl*-Derivat **18**. In einer Nebenreaktion erhielten wir das Eliminierungsprodukt **16**. Das neue Diol **18** wurde selektiv trityliert und anschließend zu **20** mesyliert.

In einer zweiten Reaktionsfolge wurde das 6-Hydroxyl des Diols **13** von vornherein durch Trityl geschützt und anschließend an C-4 zu **15** mesyliert. Bei der Umsetzung mit Natriumbenzoat in Dimethylformamid und anschließender Verseifung mit 0.1 N methanolischer Natriummethylatlösung entstand neben dem gesuchten Alkohol **19** das Eliminierungsprodukt **17**, das auch durch Tritylierung von **16** erhalten werden konnte. Die Konstitution beider Olefine wurde durch das NMR-Spektrum von **17** bewiesen. **17** und **19** wurden schichtchromatographisch getrennt. Das sirupöse Tritylat **19** ergab nach Mesylieren die bereits oben beschriebene Verbindung **20**. Beide Synthesewege für dieses Produkt gaben gute Ausbeuten.

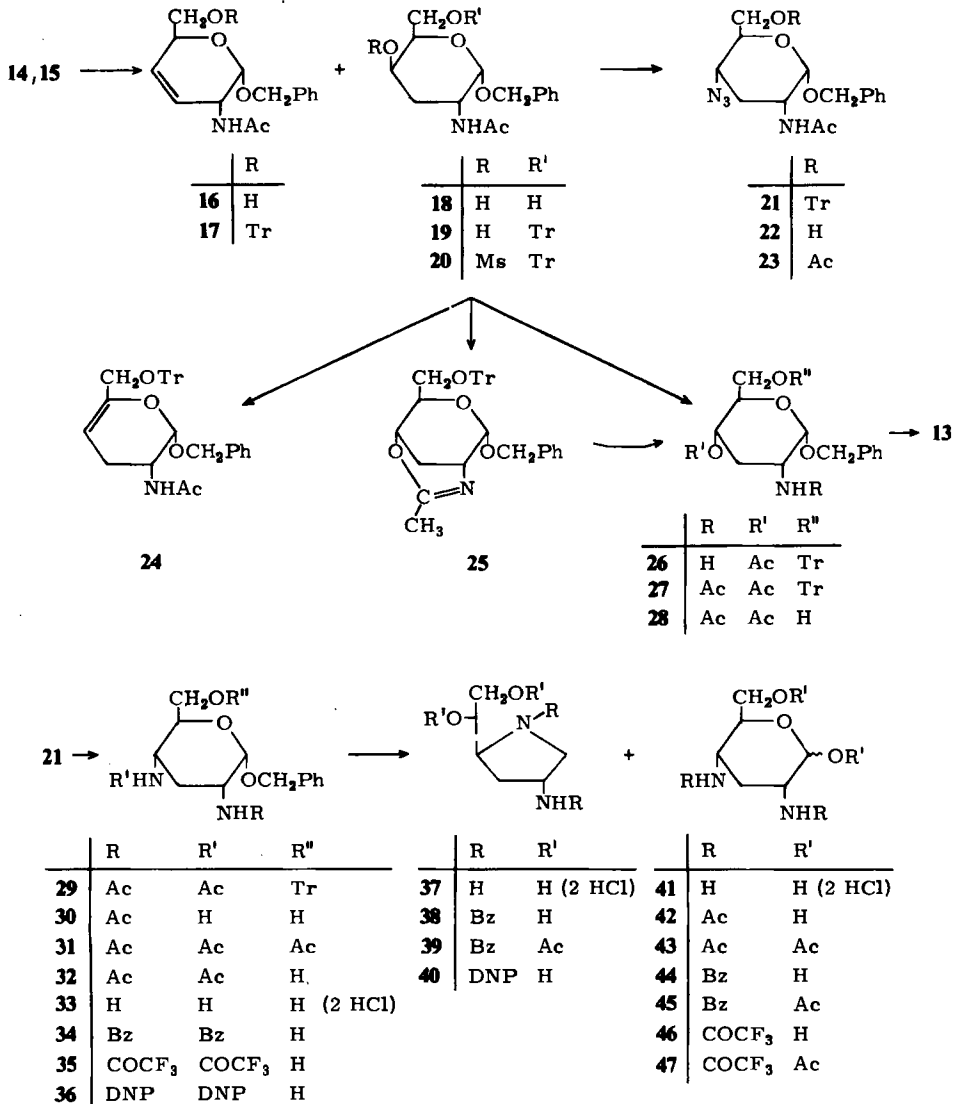
Im Mesylat **20** ließ sich die Mesyloxy-Gruppe durch Umsetzen mit Natriumazid in DMSO leicht durch die Azido-Gruppe ersetzen (**21**). Bei dieser Reaktion entstanden mehrere Nebenprodukte, die schichtchromatographisch aus der Mutterlauge isoliert wurden: Ein Eliminierungsprodukt **24** in 4.5% Ausbeute, ein Dihydrooxazinderivat **25** (17%) und dessen Hydrolyseprodukt **26** (3%). Das Dihydrooxazinderivat bildete ein Hydrochlorid, welches bei kurzzeitigem Erwärmen teilweise zu **26** hydrolysierte. Bei längerem Erwärmen spaltete sich die Tritylgruppe unter gleichzeitiger Zersetzung des Restmoleküls ab. Das Hydrolyseprodukt **26** ließ sich zu **27** *N*-acetylieren, zu **28** enttritylieren und zu **13** verseifen (Strukturbeweis).

Hydrierung von **21** in Methanol mit 10proz. Palladium/Kohle als Katalysator und anschließende Acetylierung ergab die Diacetamido-Verbindung **29**, die im NMR-Spektrum zwei Acetylsignale bei $\delta = 1.6$ und 1.92 ppm zeigte.

Die Trityl-Schutzgruppe in **21** konnte leicht mit 80proz. wäbriger Essigsäure durch Erwärmen abgespalten werden. Das entstandene Triphenylcarbinol wurde von **22** größtenteils durch Digerieren mit Äther abgetrennt, etwas Produkt konnte noch durch Schicht-

¹⁸⁾ S. z. B. P. M. Collins und W. G. Overend, J. Chem. Soc. 1965, 3448.

chromatographie der Ätherphase erhalten werden. Zur weiteren Charakterisierung wurde es zu **23** acetyliert. Hydrierung von **22** mit 10proz. Palladium/Kohle im H₂-Strom führte zum freien Amin **30** (charakterisiert durch das Triacetat **31**), das durch alkalische Verseifung das Diamin **33** als Schlüsselprodukt für weitere Synthesen ergab. Durch *N*-Benzoylierung, *N*-Trifluoracetylierung und *N*-Dinitrophenylierung erhielten wir die entsprechenden Derivate **34**, **35** bzw. **36**. In **34** und **35** wurde durch Hydrierung die Benzylgruppe entfernt und die Produkte (**44** bzw. **46**) zu **45** bzw. **47** acetyliert. Die gleichen Reaktionen wurden mit dem Di-*N*-acetylderivat **32** durchgeführt, das die Produkte **42** und **43** ergab. Damit liegen drei für Glycosidierungsreaktionen geeignete Derivate vor.



Wir versuchten außerdem, den freien Zucker darzustellen. Wurde das Diamin **33** in schwach salzsaurer Lösung mit Palladium-Katalysator hydriert, so entstand ein sirupöses Produkt, das weder Mutarotation noch Reduktionswirkung gegen Tetrazoliumblau zeigte. Durch *N*-Benzoylierung und *O*-Acetylierung und *N*-Dinitrophenylierung erhielten wir von den bereits beschriebenen verschiedene Derivate. Wir nehmen an, daß auch dieser Zucker durch Reduktion leicht in ein Pyrrolidin (**37**) übergeht und die Derivate den Formeln **38**, **39** und **40** entsprechen.

Wurde die Hydrierung in 6*N* HCl¹⁹⁾ durchgeführt oder der Benzylrest durch Kochen mit 6*N* HCl entfernt, zeigte das entstehende Produktgemisch eine Reduktionswirkung. Durch Schichtchromatographie erhielten wir eine reduzierende Fraktion, die nicht vollständig gereinigt werden konnte. *N*-Benzoylierung ergab daraus das Derivat **44** und bewies damit das Vorliegen des freien Zuckers **41**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Benzyl-4,6-O-benzyliden- α - und - β -D-glucopyranosid (2): 1.0 Liter Benzylalkohol, der 2% Chlorwasserstoff enthält, wird in einem 2-Liter-Dreihalskolben unter Rühren im Ölbad auf ca. 110°C Badtemp. erwärmt und anteilweise im Verlauf von 2 h 150 g gepulverte, wasserfreie D-Glucose eingetragen. Nach beendeter Zugabe wird 4 h bei konstanter Temperatur gerührt, abgekühlt, mit 50 g gepulvertem Bleicarbonat neutralisiert, durch eine mit Äthanol angefeuchtete Kieselschicht abgesaugt und mit wenig Äthanol nachgewaschen. Nach Abziehen von Äthanol und Wasser aus der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer wird mit einer Ölpumpe (Kühlen mit flüssigem N₂) Benzylalkohol abgezogen (ca. 90°C-Wasserbad). Erhalten werden ca. 200 g Sirup; eine Probe des vorliegenden Anomerengemisches **1** wird schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel P; Chloroform/10% Methanol). $[\alpha]_D^{20} = +120^\circ$ (*c* = 1; Methanol) gegenüber $[\alpha]_D^{15} = +131^\circ$ (*c* = 1; H₂O) für reines Benzyl- α -D-glucopyranosid⁵⁾.

Der Sirup wird in 220.0 g Benzaldehyd mit 90.0 g wasserfreiem Zinkchlorid in ca. 4 h unter Rühren bei 70°C (Wasserbad) zur Lösung gebracht. Nach Abkühlen wird in ein Gemisch aus 2.0 Liter mittelsiedendem Petroläther und 4.0 Liter H₂O eingerührt, das ausfallende körnige Produkt abgesaugt und erneut erst in 3.0 Liter Petroläther, dann in 3.0 Liter H₂O eingerührt, abgesaugt, nachgewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Ausb. ca. 75 g (25%, bez. auf 150 g Glucose). Dieses Rohprodukt wird ohne Trennung von dem β -Anomeren (ca. 15–20%) verarbeitet.

Benzyl-4,6-O-benzyliden-2,3-bis-O-p-tolylsulfonyl- α -D-glucopyranosid (4) und Benzyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden- α -D-allopyranosid (5a): 30 g **2** (84 mmol) in 150 ml Pyridin werden mit 60.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid (314 mmol) versetzt. Nach 72 h bei 60°C wird die Reaktionslösung in Eiswasser eingerührt, das ausgefallene Produkt in CHCl₃ aufgenommen und die Lösung je dreimal mit 10 proz. Schwefelsäure, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und zum Sirup eingedampft. 0.7 g des Sirups ergeben nach schichtchromatographischer Trennung ca. 80 mg des β -Ditosylates sowie ca. 400 mg des α -Anomeren **4** (Sirup); $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$ (*c* = 1; CHCl₃).

Das sirupöse Ditosylatgemisch aus 30 g **2** wird in 500 ml CHCl₃ gelöst, auf 0°C gekühlt und mit der kalten Lösung von 12.0 g metallischem Natrium (520 mmol) in 150 ml Methanol versetzt. Nach 48 h bei 5°C wird die Reaktionslösung noch 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt, dann eingengt und der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen. Die CHCl₃-Lösung wird mit Wasser gewaschen,

¹⁹⁾ H. Paulsen und U. Grage, Chem. Ber. 107, 2016 (1974).

getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 15.0 g **5a** (53%); Schmp. 192°C; $[\alpha]_D^{20} = +136^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (340.4) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.80 H 6.27

Benzyl-4,6-O-benzyliden-2-O-p-tolylsulfonyl- α -D-glucopyranosid (**3**): 100.0 g **2** (280 mmol) in 280 ml Pyridin werden mit 60.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid (314 mmol) versetzt. Nach 40 h bei 45°C wird in Eiswasser eingerührt, von der wäbr. Phase dekantiert und der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen. Die Lösung wird mit 10proz. Schwefelsäure, NaHCO_3 -Lösung sowie Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 75.0 g (53%); Schmp. 154–155°C; $[\alpha]_D^{20} = +87.5^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}$ (512.6) Ber. C 63.26 H 5.51 S 6.26 Gef. C 62.91 H 5.94 S 6.41

Benzyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid (**5**): 75.0 g Monotosylat **3** (146 mmol) werden in einer Lösung von 13.0 g metallischem Natrium (565 mmol) in 500 ml Methanol 2 h zum Sieden erhitzt. Das Methanol wird weitgehend abgezogen, der Rückstand in Wasser eingerührt, das ausgefallene Produkt in CHCl_3 aufgenommen, die CHCl_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 40.0 g (81%); Schmp. 128–129°C; $[\alpha]_D^{20} = +97^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (340.4) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.45 H 6.10

Benzyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosid (**6**): 39.0 g Benzyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid (**5**) (115 mmol) in 200 ml absol. THF werden nach anteilweiser Zugabe von 8.0 g LiAlH_4 2 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Wasserzugabe wird der Hydridüberschuß zerstört, von dem Hydroxidrückstand abfiltriert und mit CHCl_3 nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand ist für die weitere Umsetzung rein genug. Ausb. quantitativ; Schmp. 102–103°C (Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = +105^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (342.4) Ber. C 70.16 H 6.47 Gef. C 70.12 H 6.01

Benzyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-2-O-p-tolylsulfonyl- α -D-arabino-hexopyranosid (**7**): 3.0 g **6** (8.8 mmol) in 30 ml Pyridin werden mit 3.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid (15.7 mmol) versetzt. Nach 3 Tagen bei Raumtemp. wird in Eiswasser eingerührt, der sirupöse Rückstand in CHCl_3 aufgenommen und die Lösung mit 10proz. Schwefelsäure, NaHCO_3 -Lösung sowie Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert mit wenig Äthanol. Ausb. 4.0 g (92%); Schmp. 84–86°C; $[\alpha]_D^{20} = +66^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 1580, 1497, 763, 750, 735, 695 (Aromaten); 1350, 1165 cm^{-1} (SO_2).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{S}$ (496.6) Ber. C 65.30 H 5.68 S 6.45 Gef. C 65.40 H 5.74 S 6.46

Benzyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (**8**)

a) 500 mg Tosylat **7** (1 mmol) und 250 mg NaN_3 werden in 20 ml 90proz. wäbr. DMF 46 h zum Sieden erhitzt. Nach Einrühren in Wasser wird der Niederschlag in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Gesamtausb. (mit schichtchromatographischer Trennung der Mutterlauge) 120 mg (37%); Schmp. 145–146°C (Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

b) 500 mg **7** (1 mmol) werden in 10 ml wasserfreiem Hydrazin 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeiten entsprechend a) beträgt die Ausb. 150 mg (46%). Die Identität mit dem Produkt aus Ansatz a) wird durch Misch-Schmp., IR-Spektrum und Drehwert bewiesen.

Die Mutterlauge beider Ansätze enthalten neben zahlreichen Spaltprodukten und zerstörtem Ausgangsmaterial weder Azido- noch Hydrazino-Verbindungen.

NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): 2-H; 3-H, 5.77 und 6.16 ($J_{2,3} = 10$ Hz, *cis*); CH_2 der glycosid. Benzylgruppe als AB-System: 4.8 und 4.63 ($J_{A,B} = 12$ Hz); 1-H, 5.12 (d) ($J_{1,2} = 1.5$ Hz); Benzyliden-H, 5.57 (s); 4-H; 5-H; 6-H, 6-H', komplexes Signal bei 3.5–4.35; $2\text{C}_6\text{H}_5$, 7.24–7.7.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.21 Gef. C 73.65 H 6.20

Benzyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose (9): 110.0 g Desoxyverbindung **6** (0.29 mol) werden in 850 ml DMSO und 170 ml Acetanhydrid gelöst und nach 2 Tagen bei Raumtemp. in Eiswasser eingerührt. Der körnige Rückstand wird in CHCl_3 aufgenommen, die CHCl_3 -Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 83.0 g (76 %); Schmp. 149–150 °C (Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = +129^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 1720 (CO); 1496, 743, 693 cm^{-1} (Aromaten).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (340.4) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.45 H 5.95

Benzyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-2-oximino- α -D-erythro-hexopyranosid (10): In der Lösung von 4.5 g metallischem Natrium in 800 ml Methanol (195 mmol) werden 12.7 g Hydroxylammoniumchlorid (183 mmol) gelöst. Nach Eintragen von 50.0 g Ulose **9** (147 mmol) und 4 h Rühren bei Raumtemp. wird das Methanol abgezogen, der Rückstand in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das kristalline Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 48.5 g (93 %); Schmp. 160–163 °C; $[\alpha]_D^{20} = +120^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (355.4) Ber. C 67.58 H 5.96 N 3.94 Gef. C 67.30 H 5.97 N 3.89

Benzyl-2-acetoximido-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hexopyranosid (11): 1.0 g Oxim **10** wird in 5 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid gelöst. Nach 3 h bei Raumtemp. wird eingedampft und der Rückstand aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 800 mg (71 %); Schmp. 117–118 °C; $[\alpha]_D^{20} = +115^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (397.4) Ber. C 66.49 H 5.83 N 3.53 Gef. C 66.42 H 5.64 N 3.27

Benzyl-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (12)

a) 5.0 g Oxim **10** (14 mmol) werden in 100 ml Acetanhydrid mit 250 mg PtO_2 bei Raumtemp. hydriert. Nach 6 h werden erneut 250 mg PtO_2 zugegeben. Nach weiteren 6 h Hydrieren ist die Umsetzung beendet. Die Reaktionslösung wird eingeeengt, mit 70 ml Pyridin versetzt und nach 15 h bei Raumtemp. in Eiswasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, in CHCl_3 aufgenommen, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Äthanol werden 2.0 g **12** (37 %) erhalten.

b) 5.0 g Oxim **10** (14 mmol) werden in 80 ml Eisessig mit 500 mg PtO_2 bei Raumtemp. insgesamt 10 h hydriert. Nach Einengen wird die Reaktionslösung mit 50 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid versetzt. Aufarbeitung nach 15 h bei Raumtemp. entsprechend Ansatz a). Ausb. 1.1 g **12** (20 %).

Die Mutterlaugen beider Ansätze enthalten viele, nicht mehr isolierbare Nebenprodukte.

c) 32.0 g Oxim **10** (90 mmol) in 150 ml absol. THF werden anteilweise mit 8.0 g LiAlH_4 versetzt. Die Reaktionslösung wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeiten erfolgt wie bei **6**. Der erhaltene Sirup wird mit 128 ml Pyridin und 64 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 30 min bei Raumtemp. wird in Eiswasser eingerührt, abgesaugt, nachgewaschen und bei 60 °C getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 19.5 g (57 %); Schmp. 247–248 °C; $[\alpha]_D^{20} = +96^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3240 (NH); 1630, 1545 (Amidbanden I, II); 752, 734, 696 cm^{-1} (Aromaten). — NMR (in CDCl_3 ; 220 MHz; δ in ppm): 1-H, 4.77 (d) ($J_{1,2} = 3.5$ Hz, *cis* (e: a)); 2-H; 3-H, 3-H'; 4-H; 5-H bei 3.7 (3 H) und 4.24 (2 H); 6-H, 6-H', 1.8 und 2.15; CH_2 der glycosid. Benzylgruppe bei 4.45 und 4.7; Benzyliden-H, 5.49 (s); NH, 5.67 (d), gegen D_2O austauschbar; CH_3CO , 1.9 (s); $2\text{C}_6\text{H}_5$, 7.35.

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ (383.4) Ber. C 68.91 H 6.57 N 3.65 Gef. C 68.77 H 6.68 N 3.64

Benzyl-2-acetamido-2,3-didesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (13): 23.5 g **12** (61.5 mmol) werden in 200 ml 80proz. wäbr. Essigsäure 15 min auf 90°C (Wasserbad) erhitzt. Nach Eindampfen wird mit Wasser nachgedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 17.4 g (95%); Schmp. 185–186°C; $[\alpha]_D^{20} = +186^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3250 (OH; NH); 1630, 1535 (Amidbanden I, II); 748, 733, 696 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (295.3) Ber. C 61.00 H 7.16 N 4.74 Gef. C 60.90 H 7.15 N 4.78

Benzyl-2-acetamido-2,3-didesoxy-4,6-bis-O-methylsulfonyl- α -D-ribo-hexopyranosid (14): Die Lösung von 5.0 g Diol **13** (17 mmol) in 200 ml Pyridin wird auf 0°C gekühlt, nach Zutropfen von 4.5 ml Methansulfonylchlorid unter Kühlung 13 h bei 5°C aufbewahrt und dann in Eiswasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, nachgewaschen und in CHCl_3 aufgenommen; die Lösung wird gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 7.3 g (95%); Schmp. 146–147°C; $[\alpha]_D^{20} = +156^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3310 (NH); 1655, 1545 (Amidbanden I, II); 1345, 1174 (SO_2); 1500, 745, 720, 700 cm^{-1} (Aromaten).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_9\text{S}_2$ (451.5) Ber. C 45.22 H 5.58 N 3.10 S 14.20
Gef. C 45.08 H 5.55 N 3.10 S 14.08

Benzyl-2-acetamido-2,3-didesoxy- α -D-xylo-hexopyranosid (18) und Benzyl-2-acetamido-2,3,4-tridesoxy- α -D-erythro-hex-3-enopyranosid (16): 7.3 g Dimesylat **14** (16.2 mmol) in 150 ml DMF werden nach Zugabe von 7.0 g Natriumbenzoat 3 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird in Wasser eingerührt, abgesaugt und in CHCl_3 aufgenommen. Die CHCl_3 -Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml Methanol und 200 ml 0.1 N methanolischer Natriummethylatlösung bis zur Lösung erwärmt und dann 24 h bei Raumtemp. stengelassen. Nach Eindampfen wird der Rückstand in $\text{CHCl}_3/20\%$ Methanol schichtchromatographiert. Zwei Zonen werden eluiert.

Untere Zone: Ausb. 3.0 g **18** (63%); Schmp. 153°C (Äthanol/Petroläther 50–70°C); $[\alpha]_D^{20} = +198^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (295.3) Ber. C 61.00 H 7.16 N 4.74 Gef. C 60.60 H 7.16 N 4.68

Obere Zone: Ausb. 900 mg **16** (20%); Schmp. 146–148°C (Äthanol/Äther/Petroläther 30–40°C); $[\alpha]_D^{20} = +117^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

IR (Nujol): 3290 (OH; NH), 1650, 1555 (Amidbanden I, II); 1500, 730, 715, 700 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (277.3) Ber. C 64.96 H 6.91 N 5.08 Gef. C 64.73 H 7.05 N 5.28

Benzyl-2-acetamido-2,3-didesoxy-4-O-methylsulfonyl-6-O-trityl- α -D-ribo-hexopyranosid (15): 5.0 g Diol **13** (17 mmol) in 180 ml Pyridin werden nach Zusatz von 6.5 g Triphenylchlormethan (23.4 mmol) im 100°C-Ölbad erhitzt. Nach 4 h werden noch 1.5 g Triphenylchlormethan zugesetzt und weitere 2 h auf 100°C erwärmt. Die Reaktionslösung wird dann auf 0°C abgekühlt und unter Rühren und Kühlen mit 3.5 ml Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 10 h bei 5°C wird in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und in CHCl_3 aufgenommen. Die Lösung wird gewaschen, getrocknet und zu einem Sirup eingedampft, dem bis zur beginnenden Kristallisation Äthanol zugesetzt wird (ca. 200 ml). Der kristalline Niederschlag wird mit Äthanol nachgewaschen. Ausb. 9.5 g (91%); Schmp. 208–210°C; $[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3420 (NH); 1670, 1530 (Amidbanden I, II); 1360, 1174 (SO_2); 1500, 710, 700 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NO}_9\text{S}$ (615.7) Ber. C 68.26 H 6.05 N 2.27 S 5.21
Gef. C 67.92 H 6.05 N 2.21 S 6.29

Benzyl-2-acetamido-2,3-didesoxy-6-O-trityl- α -D-xylo-hexopyranosid (19) und Benzyl-2-acetamido-2,3,4-tridesoxy-6-O-trityl- α -D-erythro-hex-3-enopyranosid (17): 10.0 g **15** (16.3 mmol) in 120 ml

DMF werden mit 5.5 g Natriumbenzoat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird in Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und in CHCl_3 aufgenommen. Die CHCl_3 -Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml 0.1 N methanolischer Natriummethylatlösung 5 h zum Sieden erhitzt und nach Einengen in $\text{CHCl}_3/5\%$ Methanol schichtchromatographiert. Zwei Zonen werden eluiert.

Untere Zone: Ausb. 6.1 g **19** (Sirup) (70%); $[\alpha]_D^{20} = +69.5^\circ$ ($c = 1$; Methanol). – IR (Nujol): 3440 (OH); 3330 (NH); 1665, 1520 (Amidbanden I, II); 1495, 750, 705, 695 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ (537.6) Ber. C 75.95 H 6.56 N 2.60 Gef. C 75.65 H 6.64 N 2.58

Obere Zone: Ausb. 2.4 g **17** (28%); Schmp. 165–166°C (Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = -6^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3). – IR (Nujol): 3290 (NH); 1645, 1545 (Amidbanden I, II); 1490, 749, 705, 695 cm^{-1} (Aromaten). – NMR (in CDCl_3 ; δ in ppm): 3-H; 4-H, 5.56 und 5.88 ($J_{3,4} = 10$ Hz, *cis*); CH_3CO , 1.87 (s); 6-H, 6-H', 3.17–3.35; 1-H, 5.08 (d) ($J_{1,2} = 4$ Hz, *cis*); CH_2 der glycosid. Benzylgruppe als AB-System bei 4.6 und 4.8 ($J_{A,B} = 12$ Hz); 4 C_6H_5 , 7.18–7.7.

$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ (519.6) Ber. C 78.58 H 6.40 N 2.69 Gef. C 78.58 H 6.48 N 2.69

Darstellung von 17 aus 16: 250 mg **16** (0.9 mmol) werden in 25 ml Pyridin nach Zugabe von 500 mg Triphenylchlormethan (1.8 mmol) 6 h im Ölbad auf 100°C erwärmt. Nach üblichem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Äthanol werden 380 mg **17** (81%) erhalten, bewiesen durch Vergleich mit dem aus **15** erhaltenen Produkt (IR-Spektrum, Misch-Schmp. und Drehwert).

Benzyl-2-acetamido-2,3-didesoxy-4-O-methylsulfonyl-6-O-trityl- α -D-xylo-hexopyranosid (20)

a) 6.1 g **19** (11.4 mmol) in 200 ml Pyridin werden nach Kühlen auf 0°C mit 3 ml Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 16 h bei 5°C wird in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt, nachgewaschen und in CHCl_3 aufgenommen. Die CHCl_3 -Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus wenig CHCl_3 durch Äthanolzugabe umkristallisiert. Ausb. 6.3 g (90%); Schmp. 202–204°C; $[\alpha]_D^{20} = +39.5^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3320 (NH); 1650, 1555 (Amidbanden I, II); 1350, 1174 (SO_2); 1500, 745, 710, 695 cm^{-1} (Aromaten).

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NO}_7\text{S}$ (615.7) Ber. C 68.26 H 6.05 N 2.27 S 5.21

Gef. C 68.43 H 5.76 N 2.58 S 5.11

b) 295 mg *xylo*-Diol **18** (1 mmol) in 30 ml Pyridin werden mit 400 mg Triphenylchlormethan (1.43 mmol) versetzt. Nach 14 h bei Raumtemp. und Zugabe von 100 mg Triphenylchlormethan wird die Reaktionslösung noch 3 h im 100°C-Ölbad erwärmt, dann auf 0°C gekühlt und unter Rühren mit 0.2 ml Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 5 h bei 5°C wird in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und in CHCl_3 aufgenommen. Die CHCl_3 -Lösung wird gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 505 mg (82%). Die Identität mit **20** aus **19** wird durch Misch-Schmp., gleiches IR-Spektrum und gleichen Drehwert bewiesen.

Benzyl-2-acetamido-4-azido-2,3,4-tridesoxy-6-O-trityl- α -D-ribo-hexopyranosid (21): 11.3 g **20** (18.4 mmol) werden mit 5.5 g NaN_3 in 300 ml DMSO 2 h im 140°C-Ölbad erhitzt. Nach Einrühren in Wasser wird abgesaugt, in CHCl_3 aufgenommen, die CHCl_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Äthanol/Petroläther (30–40°C). Die Mutterlauge wird zusätzlich schichtchromatographisch aufgearbeitet. Gesamtausb. 7.4 g (72%); Schmp. 160–161°C; $[\alpha]_D^{20} = +78.5^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3250 (NH); 2100 (N_3); 1650, 1565 (Amidbanden I, II), 1490, 745, 715, 696 cm^{-1} (Aromaten).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4$ (562.6) Ber. C 72.57 H 6.09 N 9.92 Gef. C 72.83 H 6.25 N 9.75

Bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung der Mutterlauge können zusätzlich zum Hauptprodukt, das sich in der obersten Zone (4) befindet, folgende Nebenprodukte isoliert werden:

Zone 3: Benzyl-2-acetamido-2,3,4-tridesoxy-6-O-trityl- α -D-erythro-hex-4-enopyranosid (24): Ausb. 468 mg (4.9 %); Schmp. 158–162°C (Äther); $[\alpha]_D^{20} = +108^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3). – NMR (in CDCl_3 ; 90 MHz: δ in ppm) N–Ac, 1.94; 3-H, 3-H', 1.63, 2.21 (m); 6-H, 6-H', 3.46; 2-H, 4.24–4.40 (m); CH_2 der Benzylgruppe als AB-System, 4.62, 4.95 ($J_{A,B} = 12$ Hz); 4-H, 5.03 (m); 1-H, 5.09 ($J_{1,2} = 2$ Hz); $4\text{C}_6\text{H}_5$, 7.19–7.51.

$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ (519.6) Ber. C 78.58 H 6.40 N 2.69 Gef. C 78.81 H 6.49 N 2.57

Zone 2: „1'-O-Benzyl-6'-O-trityl- α -D-ribo-hexopyrano[2',4' : 4,6]-2-methyl- Δ^2 -dihydro-1,3-oxazin“ (25): Ausb. 1.6 g (17 %) als schaumartiges, immer mit **26** verunreinigtes Material. Das mit ätherischem HCl ausfallende Hydrochlorid ergibt beim Erwärmen in Äthanol. Lösung das nachfolgend beschriebene Derivat **26**. – NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): CH_3 , 2.06 und 2.11 (Acetyl und $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$); 3-H, 3-H', 1.92 (m); CH_2 der Benzylgruppe als AB-System, 4.56 und 4.8 ($J_{A,B} = 12$ Hz); $4\text{C}_6\text{H}_5$, 7.2–7.6.

Zone 1: Benzyl-4-O-acetyl-2-amino-2,3-didesoxy-6-O-trityl- α -D-ribo-hexopyranosid (26): Ausb. 340 mg (3.5 %; Sirup). – IR (Nujol): keine Amidbanden, 1750 ($\text{C}=\text{O}$, Ester); 1500, 760, 705 cm^{-1} (Aromaten). – NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): OAc, 1.8; CH_2 der Benzylgruppe als AB-System, 4.56, 4.8 ($J_{A,B} = 11$ Hz); 1-H, 4.8 (unter einem Signal des AB-Systems verdeckt).

Benzyl-2-acetamido-4-O-acetyl-2,3-didesoxy-6-O-trityl- α -D-ribo-hexopyranosid (27): 300 mg **26** werden in 10 ml Methanol mit 150 mg Acetanhydrid bei Raumtemp. 30 min stengelassen. Es wird bis zur Trockne eingedampft und aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 300 mg (93 %); Schmp. 127–129°C; $[\alpha]_D^{20} = +96^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3250 (NH); 1730 ($\text{C}=\text{O}$, Ester); 1640, 1540 (Amidbanden I, II); 1480, 740, 700 cm^{-1} (Aromaten). – NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): OAc, 1.80; NAc, 2.00; 3-H, 3-H', 1.6–2.2; 6-H, 6-H', 3.2–3.25; CH_2 der Benzylgruppe als AB-System 4.6, 4.95 ($J_{A,B} = 12$ Hz); 1-H, 1.96 (d, $J_{1,2} = 3$ Hz); NH, 5.65 (breites d); $4\text{C}_6\text{H}_5$, 7.2–7.7.

$\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_6$ (579.7) Ber. C 74.58 H 6.43 N 2.42 Gef. C 74.48 H 6.54 N 2.32

Benzyl-2-acetamido-4-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (28): 300 mg **27** werden in 6 ml 80proz. Essigsäure 20 min auf 90°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom abgeschiedenen Triphenylcarbinol abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser und Äthanol nachgedampft und mit Äther digeriert. Ausb. 135 mg (77 %); Schmp. 183–185°C (Äthanol/Äther); $[\alpha]_D^{20} = +144^\circ$ ($c = 0.75$; CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6$ (337.4) Ber. C 60.52 H 6.87 N 4.15 Gef. C 60.89 H 7.06 N 3.98

85 mg **28** liefern durch *Zemplén*-Verseifung 65 mg (87 %) 4,6-Diol, identisch mit **13** (IR-Spektrum, Drehwert, Misch-Schmp.).

Benzyl-2-acetamido-4-azido-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (22): 6.0 g Azid **21** (10.6 mmol) werden in 100 ml 80proz. Essigsäure 15 min im Wasserbad auf 90°C erhitzt. Nach Eindampfen wird mit Wasser und Äthanol nachgedampft und mit Äther digeriert. Der Rückstand wird aus Äthanol/Petroläther (50–75°C) umkristallisiert. Ausb. 2.3 g **22**. Die Ätherlösung ergibt nach schichtchromatographischer Trennung noch 0.7 g **22**. Gesamtausb. 3.0 g (88 %); Schmp. 147–148°C; $[\alpha]_D^{20} = +196^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

IR (Nujol): 3380 (OH); 3290 (NH); 2105 (N_3); 1640, 1555 (Amidbanden I, II), 1500, 745, 700 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (320.3) Ber. C 56.24 H 6.29 N 17.49 Gef. C 56.41 H 5.98 N 17.36

Benzyl-2-acetamido-6-O-acetyl-4-azido-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (23): 1.0 g **22** wird in 10 ml Pyridin und 7.5 ml Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. stengelassen. Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingedampft und in Chloroform aufgenommen. Die CHCl_3 -Lösung wird mit 10proz. Schwefelsäure, gesättigter NaHCO_3 -Lösung sowie Wasser ausgeschüttelt und mit Na-

triumsulfat getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 858.8 mg (76 %); Schmp. 123–124°C (Äthanol/Äther); $[\alpha]_D^{20} = +130^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

NMR (in CDCl_3 ; 100 MHz; δ in ppm): OAc, 1.90; NAc, 2.06; 3-H, 3-H', 1.6–2.4 (m); 6-H, 6-H', 3.35–3.85 (m); 2-H; 4-H; 5-H, 4.07–4.42 (m); CH_2 der Benzylgruppe als AB-System, 4.5, 4.75 ($J_{A,B} = 11$ Hz); 1-H, 4.83 ($J_{1,2} = 3$ Hz); NH, 5.88 ($J_{\text{NH},2} = 9$ Hz); C_6H_5 , 7.34.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ (362.4) Ber. C 56.34 H 6.12 N 15.46 Gef. C 56.82 H 6.50 N 15.47

Benzyl-2,4-diacetamido-2,3,4-tridesoxy-6-O-trityl- α -D-ribo-hexopyranosid (29): 300 mg Azid **21** (0.53 mmol) werden in 30 ml Methanol mit 150 mg 10proz. Palladium/Kohle als Katalysator 1.5 h im H_2 -Strom hydriert. Das Filtrat wird mit 1 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 8 h bei Raumtemp. wird eingedampft, mit Äthanol nachgedampft und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 250 mg (81 %); Schmp. 281–284°C; $[\alpha]_D^{20} = +64^\circ$ ($c = 0.5$; CHCl_3).

IR (Nujol): 3300 (NH); 1650, 1550 (Amidbanden I, II); 1500, 760, 748, 710, 700 cm^{-1} (Aromaten). – NMR (in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$; 60 MHz; δ in ppm): 2OAc, 1.67 (s), 1.92 (s); 6-H, 6-H', 2.12; 1-H, 4.7; 2NH, 4.93; C_6H_5 , 7.24–7.65; Restprotonen, 3.0–4.5.

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_5$ (578.7) Ber. C 74.88 H 6.62 N 4.84 Gef. C 74.59 H 6.40 N 4.76

Benzyl-2-acetamido-4-amino-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (30): 1.85 g **22** werden in 70 ml Methanol mit 250 mg 10proz. Pd/C 90 min in H_2 -Strom hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Ausb. 1.7 g (100 %); Schmp. 167–168°C (2 mal aus Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = +188^\circ$ ($c = 1$ in Methanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (294.3) Ber. C 61.20 H 7.53 N 9.52 Gef. C 60.92 H 7.47 N 9.63

Benzyl-2,4-diacetamido-6-O-acetyl-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (31): 390 mg Azid **22** (1.24 mmol) werden in 25 ml Methanol mit 200 mg 10proz. Pd/C 1.5 h im H_2 -Strom hydriert. Das Filtrat wird eingedampft und in 18 ml Pyridin und 7 ml Acetanhydrid 7 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Eiszugabe wird eingedampft, mit Wasser und Äthanol nachgedampft und der Rückstand aus Äthanol/Petroläther 30–40°C umkristallisiert. Ausb. 350 mg (76 %); Schmp. 176–178°C; $[\alpha]_D^{20} = +143^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

IR (Nujol): 3330, 3300 (NH); 1740 (OAc); 1650, 1545 (Amidbanden I, II); 1500, 730, 690 cm^{-1} (Aromat). – NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): 3 CH_3CO , 1.96 (s), 2.0 (s), 2.08 (s); 1-H, 4.63; C_6H_5 , 7.38; Restprotonen als komplexe Signale von 1.5–2.3 und 3.5–5.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ (378.4) Ber. C 60.30 H 6.92 N 7.40 Gef. C 59.75 H 6.87 N 7.52

Benzyl-2,4-diacetamido-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (32): 500 mg Azid **22** (1.56 mmol) werden in 30 ml Methanol mit 100 mg 10proz. Palladium/Kohle 1.5 h im H_2 -Strom hydriert. Das Filtrat wird mit 3 ml Acetanhydrid versetzt und nach 3 h bei Raumtemp. nach Eiszugabe eingedampft, mit Äthanol nachgedampft und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 500 mg (95 %); Schmp. 226–228°C; $[\alpha]_D^{20} = +155^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

IR (Nujol): 3310 (OH, NH); 1645, 1550 (Amidbanden I, II), 1500, 735, 700 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (336.4) Ber. C 60.69 H 7.19 N 8.33 Gef. C 60.82 H 7.27 N 8.22

Benzyl-2,4-diamino-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (33): 1.5 g **30** werden in 120 ml Wasser mit 1.5 g Natriumhydroxid 70 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird 17 h mit CHCl_3 perforiert und die Chloroformlösung bis zur Trockne eingedampft. Der vorliegende hellbraune Sirup (Ausb. 1.3 g, quant.) kristallisiert nach einigen Wochen im Kühlschrank. Die Kristallisation wird durch Zugabe von Äther vervollständigt. Schmp. 45–47°C; $[\alpha]_D^{20} = +134^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (252.3) Ber. C 61.88 H 7.99 N 11.10 Gef. C 61.98 H 8.19 N 10.86

Hydrochlorid von 33: 300 mg Base 33 werden in 10 ml Methanol mit 24 ml 0.1 N methanol. HCl neutralisiert. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft und der amorphe Rückstand, 386 mg (100%), durch zweimalige Umfällung aus absol. Äthanol mit absol. Äther gereinigt. Es stellt ein amorphes, hygroskopisches Pulver dar. Schmp. 165–175°C; $[\alpha]_D^{20} = +95^\circ$ ($c = 1$; Methanol). $[C_{13}H_{22}N_2O_3]Cl_2$ (325.2) Ber. C 48.00 H 6.81 N 8.62 Gef. C 48.01 H 7.01 N 8.34

Benzyl-2,4-dibenzamido-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexopyranosid (34): 150 mg 33 werden in 10 ml Methanol mit 300 mg Benzoesäureanhydrid bei Raumtemp. versetzt. Nach 2 h wird bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wenig Äthanol durch Äther-Zugabe umkristallisiert. Ausb. 219 mg (80%; nach chromatographischer Aufarbeitung der Mutterlauge); Schmp. 98–108°C; $[\alpha]_D^{20} = +84^\circ$ ($c = 1$; $CHCl_3$).

$C_{27}H_{28}N_2O_5$ (460.5) Ber. C 70.42 H 6.13 N 6.08 Gef. C 69.67 H 6.15 N 6.18

Benzyl-2,3,4-tridesoxy-2,4-bis(trifluoracetamido)- α -D-ribo-hexopyranosid (35): 1.7 g 33 werden in 75 ml absol. Methylenchlorid mit 5.0 ml Pyridin und 2.9 g Trifluoracetanhydrid bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, in $CHCl_3$ aufgenommen und mit 10proz. Schwefelsäure, gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung sowie Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2.44 g (76.5%). Die Substanz zeigt Schmp. 147–149°C mit anschließender Verfestigung und erneutem Schmelzen bei 168–170°C; $[\alpha]_D^{20} = +98^\circ$ ($c = 1$; $CHCl_3$).

IR (Nujol): 3400 (OH); 3250 (NH); 1700, 1560 (Amidbanden I, II, CF_3CO); 1500, 760, 730, 695 cm^{-1} (Aromat). – NMR (in $CDCl_3$; 60 MHz; δ in ppm): 3-H, 3-H', 1.8–2.35 (m); OH, 2.4; 6-H, 6-H'; 5-H, 3.63 (m); 2-H; 4-H, 4.2 (m); CH_2 der Benzylgruppe als AB-System 4.6 und 4.82 ($J_{A,B} = 12$ Hz); 1-H, 4.87 ($J_{1,2} = 3$ Hz); 2NH, 6.7 (m); C_6H_5 , 7.2 (m).

$C_{17}H_{18}F_6N_2O_5$ (444.3) Ber. C 45.95 H 4.08 N 6.30 Gef. C 45.94 H 4.04 N 6.42

Benzyl-2,3,4-tridesoxy-2,4-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-ribo-hexopyranosid (36): 250 mg 33 werden in 50 ml Wasser/Aceton (7:3) unter Zugabe von 400 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und 180 mg Natriumhydrogencarbonat über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingedampft, mehrmals mit Aceton nachgedampft, die Acetonlösung von den Salzen filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird aus Äthanol/Äther/Petroläther und dann nochmals aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 482 mg (78%); Schmp. 247–255°C; $[\alpha]_D^{20} = +332^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

$C_{25}H_{24}N_6O_{11}$ (584.5) Ber. C 51.33 H 4.13 N 14.37 Gef. C 51.17 H 4.15 N 14.37

1,2-Diamino-1,4-anhydro-1,2,3-tridesoxy-D-ribo-hexit-dihydrochlorid (37): 130 mg 33 werden in 10 ml Wasser mit 0.5 N HCl bis pH 3 angesäuert, mit 50 mg 10proz. Pd/C versetzt und über Nacht hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung bis zur Trockne eingedampft und mit Wasser sowie Äthanol nachgedampft. Als Rückstand bleibt ein dicker Sirup. Ausb. 94 mg (83%); keine Reduktionswirkung gegen Tetrazoliumblau; $[\alpha]_D^{20} = -16^\circ$ ($c = 1$; Wasser).

$[C_6H_{16}N_2O_2]Cl_2$ (219.1) Ber. C 32.88 H 7.36 N 12.78 Gef. C 32.91 H 7.60 N 12.24

1,4-Anhydro-1,2-dibenzamido-1,2,3-tridesoxy-D-ribo-hexit (38): 110 mg 37 werden in 10 ml Methanol mit 220 mg Triäthylamin und 250 mg Benzoesäureanhydrid bei Raumtemp. 3 h stehengelassen. Der Ansatz wird nach dem Eindampfen schichtchromatographiert. Ausb. 150 mg (85%); Schmp. 191–193°C (Äthanol/Äther/Petroläther); $[\alpha]_D^{20} = -95^\circ$ ($c = 0.5$; Methanol/ $CHCl_3$ 1:1). Das Produkt zeigt keine Mutarotation und keine Reduktionswirkung gegen Tetrazoliumblau.

$C_{20}H_{22}N_2O_4$ (354.4) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 67.73 H 6.30 N 7.89

5,6-Di-O-acetyl-1,4-anhydro-1,2-dibenzamido-1,2,3-tridesoxy-D-ribo-hexit (39): 30 mg 38 werden in 0.5 ml Pyridin mit 30 mg Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird zur

Trockne eingedampft und der präparativen Schichtchromatographie unterworfen. Ausb. 32 mg (78 %) amorphes Produkt; Schmp. ca. 40 °C; $[\alpha]_D^{20} = -78.4^\circ$ ($c = 1.1$; Methanol).

$C_{24}H_{26}N_2O_6$ (438.5) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.27 H 6.05 N 6.21

1,4-Anhydro-1,2-bis(2,4-dinitroanilino)-1,2,3-tridesoxy-D-ribo-hexit (40): 220 mg (1 mmol) **37** in 20 ml 80proz. Äthanol werden mit 500 mg $NaHCO_3$ und 460 mg (2.5 mmol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol über Nacht gerührt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in Aceton aufgenommen, filtriert, die Lösung eingedampft und das Produkt aus Äthanol/Aceton/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 210 mg (44 %); Schmp. 169–173 °C; $[\alpha]_D^{20} = -987.5^\circ$ ($c = 0.4$; Aceton).

$C_{18}H_{18}N_6O_{10}$ (478.4) Ber. C 45.19 H 3.79 N 17.57 Gef. C 45.29 H 3.99 N 17.21

2,4-Diamino-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexose-dihydrochlorid (41)

a) 200 mg **33** werden in 5 ml 6 N HCl gelöst und mit 50 mg 10proz. Pd/C 65 h hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedampft und mehrmals mit Wasser nachgedampft. Ausb. 168.5 mg (86 %) eines sehr hygroskopischen gelbweißen Pulvers, das Tetrazoliumblau und Fehlingsche Lösung reduziert.

b) 124 mg **30** werden in 6 ml 6 N HCl 1 h bei 90 °C erhitzt. Dann wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, mehrmals mit Wasser nachgedampft, mit Aktivkohle gereinigt und nochmals mit Wasser sowie Äthanol nachgedampft. Ausb. 88 mg (94 %).

2,4-Diacetamido-2,3,4-tridesoxy- α -D-ribo-hexose (42): 260 mg **32** (0.77 mmol) werden in 40 ml Wasser mit 130 mg 10proz. Pd/C 24 h hydriert. Das Produkt wird aus Methanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 117 mg (61.5 %); Schmp. 175–178 °C; $[\alpha]_D^{20} = +83^\circ$ (nach 5 min) $\rightarrow +65^\circ$ (nach 24 h, $c = 1$; Methanol).

IR (Nujol): 3460 (OH); 3280 (NH); 1650, 1550 cm^{-1} (Amidbanden I, II).

$C_{10}H_{18}N_2O_5$ (246.3) Ber. C 48.77 H 7.37 N 11.37 Gef. C 48.43 H 7.24 N 11.01

2,4-Diacetamido-1,6-di-O-acetyl-2,3,4-tridesoxy- α - und - β -D-ribo-hexose (43)

a) 85 mg **42** werden in 1 ml Pyridin mit 140 mg Acetanhydrid bei Raumtemp. über Nacht stehen gelassen. Nach Eiswasser-Zugabe wird die Lösung bis zur Trockne eingedampft und je zweimal mit Toluol und Äthanol nachgedampft. Der Rückstand, 114 mg (ca. 100 %), wird schichtchromatographiert. Fließmittel: $CHCl_3/15\%$ Methanol.

Untere Zone: 32.7 mg (28.5 %) α -Anomeres; Schmp. 173–175 °C (Aceton/Äther); $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$ ($c = 0.6$; $CHCl_3$). – IR (Nujol): 3250 (NH); 1730 (C=O, Ester); 1650, 1540 cm^{-1} (Amidbanden I, II). – NMR (in $CDCl_3$; 60 MHz; δ in ppm): 2OAc, 2.00; 2NAc, 2.06 und 2.13; 3-H, 3-H', 1.7–2.8; übrige Ringprotonen als komplexes Multiplett, 3.6–4.6; 1-H, 6.13 ($J_{1,2} = 3$ Hz); 2NH, 7.1 und 7.4 ($J_{NH,2}$ und $J_{NH,4} = 9$ Hz).

Oberer Zone: 27.5 mg (24 %) β -Anomeres; Schmp. 178–181 °C (Aceton/Äther); $[\alpha]_D^{20} = +8^\circ$ ($c = 0.5$; $CHCl_3$). (Enthält nach dem Dünnschichtchromatogramm noch Spuren der α -Form.) – IR (Nujol): 3250 (NH); 1750 (C=O); 1650, 1550 cm^{-1} (Amidbanden I, II). – NMR (in $CDCl_3$; 60 MHz; δ in ppm): 2OAc, 2.00; 2NAc, 2.11; 3-H, 3-H', 1.6–2.6; übrige Ringprotonen, 3.6–4.5; 1-H, 5.7 ($J_{1,2} = 8$ Hz); 2NH, 7.2 ($J_{NH,2}$ bzw. $J_{NH,4} = 8$ Hz).

$C_{14}H_{22}N_2O_7$ (330.3) Ber. C 50.90 H 6.71 N 8.48

Gef. α : C 51.25 H 6.83 N 8.68

β : C 50.95 H 6.85 N 8.55

b) 130 mg **42** werden in 6 ml Acetanhydrid mit 70 mg wasserfreiem Natriumacetat 30 min auf 90 °C erhitzt. Nach Eindampfen wird der Rückstand schichtchromatographiert.

Untere Zone: 92.5 mg (53 %) α -Anomeres.

Oberer Zone: 13 mg (7.5 %) β -Anomeres.

c) 100 mg **41** werden in 5 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid bei Raumtemp. über Nacht gerührt und dann wie unter a) aufgearbeitet.

Untere Zone: 16.6 mg (12%) α -Anomeres.

Obere Zone: 14.6 mg (10%) β -Anomeres.

2,4-Dibenzamido-2,3,4-tridesoxy-D-ribo-hexose (44)

a) 100 mg **41** (Rohprodukt) werden in 5 ml Methanol mit 250 mg Benzoesäureanhydrid und 200 mg Triäthylamin mehrere Stunden bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand schichtchromatographisch aufgetrennt. Hauptprodukt 101 mg (64%) **44**; Nebenprodukt 45 mg (32%) **34**, identisch mit dem vorher beschriebenen Präparat.

b) 117 mg **34** werden in 3 ml Methanol und 2 ml Wasser mit 50 mg 10proz. Pd/C 3 Tage hydriert. Der Katalysator wird wiederholt erneuert, der Wasseranteil im Lösungsmittel erhöht und 1 Tropfen HClO₄ zugesetzt. Nach schichtchromatographischer Auftrennung erhält man **44** in sehr geringer Menge neben einer Fülle von Nebenprodukten. Schmp. 198–207°C (Äthanol/Äther); $[\alpha]_D^{20} = +60^\circ \rightarrow +49^\circ$ (nach 24 h, $c = 0.5$; Methanol). Reduziert Tetrazoliumblau.

C₂₀H₂₂N₂O₅ (370.4) Ber. C 64.85 H 5.99 N 7.56 Gef. C 64.45 H 6.09 N 7.71

1,6-Di-O-acetyl-2,4-dibenzamido-2,3,4-tridesoxy-D-ribo-hexose (45): 30 mg **44** werden in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert und das Reaktionsprodukt durch Schichtchromatographie gereinigt. Ausb. 14 mg (38%) α, β -Gemisch. Schmp. 105–106°C; $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ$ ($c = 0.5$; CHCl₃/Methanol 1:1).

NMR (in CDCl₃; 60 MHz; δ in ppm): 1- α -H, 6.3 ($J_{1,2} = 3$ Hz); 1- β -H, 6.03 ($J_{1,2} = 8$ Hz).

C₂₄H₂₆N₂O₇ (454.5) Ber. C 63.42 H 5.77 N 6.16 Gef. C 63.25 H 6.22 N 6.14

2,3,4-Tridesoxy-2,4-bis(trifluoracetamido)- α -D-ribo-hexose (46): 105 mg **35** werden in 20 ml Methanol/Wasser (1:1) mit 20 mg 10proz. Pd/C über Nacht hydriert. Der Katalysator wird erneuert und weitere 16 h hydriert. Ausb. 80 mg (96%) amorphes Material, das Tetrazoliumblau reduziert. Schmp. 187–191°C (Äthanol/Äther); $[\alpha]_D^{20} = +60.2^\circ$ ($c = 0.54$; Methanol; keine Mutarotation).

C₁₀H₁₂F₆N₂O₅ (354.2) Ber. C 33.91 H 3.41 N 7.91 Gef. C 34.27 H 3.55 N 8.13

1,6-Di-O-acetyl-2,3,4-tridesoxy-2,4-bis(trifluoracetamido)- α -D-ribo-hexose (47): 250 mg **46** werden in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 288 mg (74.3%); Schmp. 180–183°C (2 mal aus Äthanol/Äther/Petroläther); $[\alpha]_D^{20} = +83^\circ$ ($c = 1$; CHCl₃/Methanol 1:1).

IR (Nujol): 3300 (NH); 1720 (breit, C=O, Ester und Trifluoracetamid I); 1560 cm⁻¹ (Amidbande II). – NMR (in CDCl₃/CD₃OD; 60 MHz; δ in ppm): 2 OAc; 3-H, 3-H', 2.0–2.3; übrige Ringprotonen, 3.85–4.4; 1-H, 6.23 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz).

C₁₄H₁₆F₆N₂O₇ (438.3) Ber. C 38.32 H 3.69 N 6.39 Gef. C 38.31 H 3.63 N 6.46

[138/75]