

Cyclit-Reaktionen, I

Synthesen neuer Aminocyclite durch Umwandlung von 2-Desoxystreptamin-Derivaten*Hans Paulsen* * und *Elke Sumfleth*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 14. August 1979

Ausgehend von 2-Desoxystreptamin wurden eine Reihe von Derivaten dargestellt, die ein selektives Verteilungsmuster von Mesityl-, Tosyl-, Benzyl- und *N,O*-Carbonyl-Blockierungsgruppen enthalten. Aus 1,3-*N,N*-Carbonyl-4-*O*-mesyl-2-desoxystreptamin (**25**) ließ sich das Epoxid **24** gewinnen, das zum isomeren Epoxid **23** umlagern kann. Die Epoxidringöffnung mit Natriumazid führt ausgehend von **23** und **24** zu den Diamino-azido-cycliten **26** und **28**. 1,3-Bis-*N*-(benzyloxycarbonyl)-5,6-*O*-isopropyliden-4-*O*-mesyl-2-desoxystreptamin (**30**) liefert mit Natriumhydrid das Epimin **31**. Dieses kann mit Natriumacetat zu Diamino-cycliten, mit Natriumazid zu Diamino-azido-cycliten und mit Raney-Nickel/ H_2 zu Diamino-desoxy-cycliten geöffnet werden. Oxidation des Derivats **6** ergibt die Diamino-inoose **45**. Die Oxidation der isolierten Aminogruppe in **10** mit 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinon (**47**) führt über **49** zum Aminoreducton **50**.

Cyclitol Reactions, I**Syntheses of New Aminocyclitols by Conversion of 2-Deoxystreptamine Derivatives**

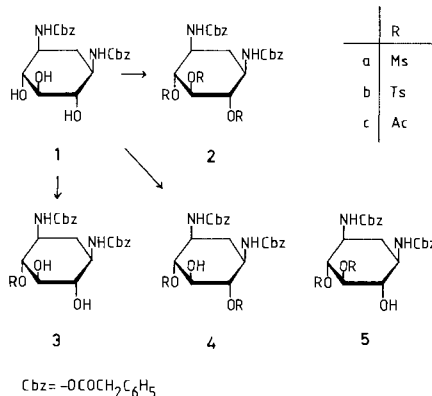
Starting from 2-deoxystreptamine several derivatives were synthesized which are selectively blocked by mesyl-, tosyl-, benzyl-, and *N,O*-carbonyl groups. From 1,3-*N,N*-carbonyl-4-*O*-mesyl-2-deoxystreptamine (**25**) the epoxide **24** was made accessible which can rearrange to the isomeric epoxide **23**. Opening of the oxirane rings of **23** and **24** with sodium azide yields the diamino-azido-cyclitols **26** and **28**, respectively. Reaction of 1,3-bis-*N*-(benzyloxycarbonyl)-5,6-*O*-isopropylidene-4-*O*-mesyl-2-deoxystreptamine (**30**) with sodium hydride yields the epimine **31**. Opening of **31** with sodium acetate affords diamino-cyclitols, with sodium azide diamino-azido-cyclitols, and with hydrogen over Raney-nickel diamino-deoxy-cyclitols. Oxidation of the derivative **6** yields the diamino-inoose **45**. Oxidation of the unsubstituted amino group in **10** with 3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone (**47**) leads *via* **49** to the aminoreductone **50**.

2-Desoxystreptamin ist der mittlere Baustein der meisten Aminoglycosid-Antibiotika, z. B. der therapeutisch wichtigen Neomycine, Kanamycine und Gentamicine¹⁻³). Das 2-Desoxystreptamin selbst ist aus Inosit-Vorstufen von *Nakajima*^{4,5}) und vor allem von *Suami*^{6,7}) synthetisiert worden. Auch Synthesen, die von aromatischen Vorstufen ausgehen, wie die von *Dijkstra*⁸) und *Prinzbach*⁹) sind bekannt. Modifizierte Streptamin-Derivate sind aus vielerlei Gründen von Interesse. Sie können bei einer biochemischen Modifizierung¹⁰) von Aminoglycosid-Antibiotika oder zur chemischen Resynthese¹) entsprechender modifizierter Formen verwendet werden. Außerdem sind sie als potentielle Enzymhemmer oder Antimetaboliten anzusehen.

Modifizierte Diamino-tridesoxy-inosite und Diamino-tetradeseoxy-inosite wurden in der Folgezeit von *Suami*¹¹⁾ synthetisiert, wobei sich das von ihm entwickelte Verfahren der Hydrazinolyse von Ditosylaten besonders bewährte. Andere Untersuchungen stammen von *Géro*¹²⁾ und *Kavadias*¹³⁾. In allen Fällen wird hierbei von Inosit-Vorstufen ausgegangen. Nur in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Suami*¹⁴⁾ wird 2-Desoxystreptamin direkt für Modifizierungsreaktionen eingesetzt. Nach unseren Erfahrungen kann jedoch 2-Desoxystreptamin selbst leicht ökonomisch in großen Mengen gewonnen werden, so daß es ein gutes Ausgangsprodukt für weitere Umwandlungen darstellt¹⁵⁾. Unsere Methode geht vom preiswerten Neomycinsulfat aus. Danach wird das Salz mit Bariumhydroxid in die freie Neomycin-Base übergeführt, die 130 h mit 6 N HCl unter Rückfluß erhitzt wird. 2-Desoxystreptamin-dihydrochlorid wird hierbei in 90proz. Ausbeute kristallin gewonnen. In den vorliegenden Untersuchungen werden direkte Modifizierungen des 2-Desoxystreptamins beschrieben.

Darstellung und Reaktionen von selektiv blockierten Derivaten des 2-Desoxystreptamins

Als Ausgangsprodukte für unsere Untersuchungen wählten wir die leicht aus 2-Desoxystreptamin darstellbare Bis-*N*-benzyloxycarbonyl-Verbindung **1**¹⁶⁾ und die Isopropyliden-Komponente **6**^{17,18)}. Verbindung **6** stellt ein chiral blockiertes Derivat des an sich in der *meso*-Form vorliegenden 2-Desoxystreptamins dar. **6** wurde als Racemat eingesetzt. Demgemäß sind auch die hieraus abgeleiteten Produkte jeweils Racemate. Wir hatten auch einen Weg ausgearbeitet, um durch Periodat-Spaltung eines selektiv blockierten Derivates des Neamins zur optisch reinen Verbindung **6** zu gelangen. Inzwischen ist jedoch der gleiche Weg von *Canas-Rodriguez* et al.¹⁹⁾ beschrieben worden. Es wird daher hierauf nicht näher eingegangen. Um einen Vergleich der Reaktivitäten und der NMR-Spektren mit der Bis-*N*-benzyloxycarbonyl-Komponente **1** durchführen zu können, wurden auch die entsprechenden Bis-*N*-ethoxycarbonyl- und Bis-*N*-methoxycarbonyl-Verbindungen dargestellt, die leicht durch Umsetzung mit entsprechenden Pyrokohlensäureestern oder direkte Umesterung von **1** mit den entsprechenden Alkoholen zu gewinnen sind.



Eine selektive Mesylierung oder Tosylierung von **1** ist möglich, da die Gruppe 5-OH weniger reaktiv ist. So ergibt **1** mit 1 mol Methansulfonylchlorid in 1 h (0°C) und *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 h (20°C) in hohen Ausbeuten die monosubstituierten Verbindungen **3a** bzw. **3b**. Mit 2 mol *p*-Toluolsulfonylchlorid entsteht aus **1** einheitlich das Ditosylat **4b**. Bei der Umsetzung mit 2 mol des reaktiveren Methansulfonylchlorids verläuft die Reaktion nicht mehr vollständig einheitlich. Man erhält ein nicht trennbares Gemisch der beiden Dimesylate **4a** und **5a** im Verhältnis 4:1. Die trisubstituierten Verbindungen **2a** und **2b** entstehen mit einem Überschuß an Reagenz, wobei bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonylchlorid längere Zeit erhitzt werden muß.

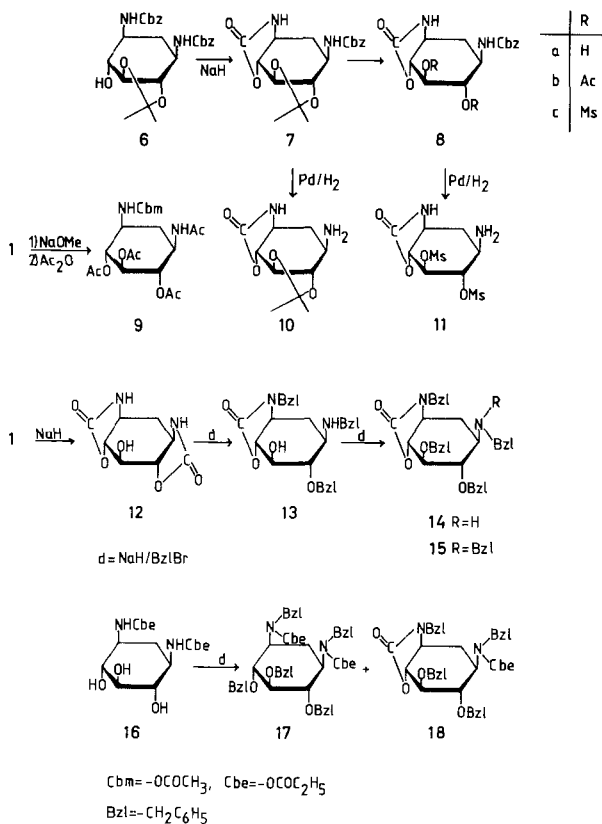
Die Zuordnung der Substituenten erfolgt NMR-spektroskopisch. Bei einer acylierten Gruppe zeigt das entsprechende Ringproton des Cyclohexanringes eine charakteristische Tieffeldverschiebung. Außerdem weisen die Methylsignale der Mesylgruppen, wie aus **2a** ersichtlich, eine unterschiedliche chemische Verschiebung für 4-*O*-Mesyl (6-*O*-Mesyl) bei $\delta = 3.37$ und 5-*O*-Mesyl bei $\delta = 3.56$ auf ($[D_5]$ Pyridin). Auf diesem Wege lassen sich **4a** und **5a** deutlich nebeneinander differenzieren. Entsprechende Unterschiede des Methylsignals der Tosylgruppen sind ebenfalls zu beobachten, so 4-*O*-Tosyl (6-*O*-Tosyl) bei $\delta = 2.10$ und 5-*O*-Tosyl bei 2.16.

Von Interesse ist es, zu 2-Desoxystreptamin-Derivaten zu gelangen, bei denen die Aminogruppen unterschiedlich substituiert sind oder möglichst nur eine freie Aminogruppe vorhanden ist. Durch Umsetzung von **6** mit Natriumhydrid in Dimethylformamid ist das *N,O*-Carbonat **7** zu erhalten. Es weist im IR-Spektrum die charakteristische Carbonylbande für Fünfringcarbamate auf. Im NMR-Spektrum ist insbesondere die Kopplungskonstante $J_{5,6}$ der Ringprotonen verkleinert, was auf eine Verzerrung der Sesselkonformation des Ringes hinweist. Das NH-Proton des Cyclocarbamatringes ergibt ein scharfes Singulett. Durch Hydrierung von **7** ist die selektiv blockierte Verbindung mit freier Aminogruppe, **10**, erhältlich. Durch saure Hydrolyse läßt sich **7** zu **8a** spalten, das ein Diacetat **8b** und ein Dimesylat **8c** liefert. Die Hydrierung des Dimesylats **8c** ergibt die Verbindung **11** mit einer freien Aminogruppe.

Prinzipiell ist es auch möglich, durch partielle Hydrolyse von **1** eine Aminogruppe freizusetzen. Beim Erhitzen von **1** mit methanolischer Natronlauge tritt eine Umesterung zur Bis-*N*-methoxycarbonyl-Verbindung ein, von der bei weiterer Hydrolyse eine Methoxycarbonyl-Gruppe abgespalten wird. Setzt man gleich die reine Bis-*N*-methoxycarbonyl-Verbindung ein, ist die Reaktionszeit entsprechend geringer. Aus dem Reaktionsgemisch kann aber nur nach Acetylierung das Tetraacetat **9** als an der Aminogruppe modifizierte Verbindung in reiner Form isoliert werden, die für weitere Untersuchungen weniger interessant ist.

Es wurden ferner selektive Benzylierungen an 2-Desoxystreptamin-Derivaten untersucht. Setzt man **1** mit 3 mol Benzylbromid bei Gegenwart von Natriumhydrid um, so wird als Reaktionsprodukt der Tribenzylether **13** isoliert. Die Reaktion verläuft über die Di-cyclocarbamat-Zwischenstufe **12**^{20,21}, die auch als Zwischenprodukt chromatographisch nachgewiesen werden kann. **12** ist auch durch direkte Umsetzung von **1** mit Natriumhydrid in Dimethylformamid direkt in guter Ausbeute zu gewinnen. Die Weiterreaktion mit Benzylbromid erfolgt unter Öffnung nur eines Cyclocarbamatringes. Wendet man bei der Benzylierung einen sehr hohen Überschuß an Benzylbromid an, so wird als nächstes die 5-OH-Gruppe benzyliert zu **14**. Als Endprodukt der Reaktion ergibt sich schließlich ein Pentabenzylderivat **15**. Auch hierbei wird der zweite Cyclocar-

bamatring nicht geöffnet. Das 1,3-Di-*N*-benzyl-Derivat von **12** wurde kürzlich auf anderen Wegen aus Tetra-*N*-benzylkanamycin A erhalten²²⁾.



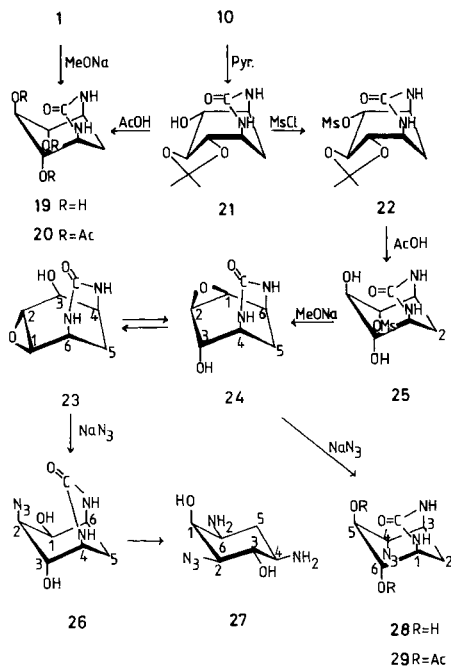
Die Konstitution von **13** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum findet sich eine Carbonylbande nur für das Fünfringcarbamat. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist ein Carbonyl-C bei $\delta = 159.6$ zu beobachten. Es liegen zwei austauschbare Protonen vor. Drei Benzylgruppen sind zu beobachten mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung für die CH₂-Protonen. Wird **13** nachacetyliert, so erhält man ein *N,O*-Diacetat. Bei dieser Verbindung läßt sich ein Acylshift zu tiefem Feld für das Proton 5-H von $\delta = 3.60$ nach 5.35 und 1-H von 2.59 nach 4.52 beobachten. Die Spektren von **14** und **15** weisen die entsprechend zu erwartenden Charakteristika auf.

Ganz andere Reaktionsprodukte erhält man, wenn man bei der Benzilylierung nicht **12** sondern die Bis-*N*-ethoxycarbonyl-Verbindung **16** einsetzt. Unabhängig von der Benzylbromidmenge werden hierbei die beiden Produkte **17** und **18** im Verhältnis 3 : 2 gebildet. Ursache für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ist die geringere Tendenz zur Cyclocarbamat-Bildung der Ethoxycarbonylgruppe verglichen mit der Benzylloxycarbonylgruppe, so daß die Benzilylierung mit der Cyclocarbamat-Bildung konkurrieren kann und erhebliche Teile der Pentabenzylverbindung **17** gebildet werden. Die NMR-

Spektren von **17** und **18** unterscheiden sich erheblich. Das von **17** ist infolge der Symmetrie der Verbindung sehr einfach, **18** weist die Charakteristika einer Cyclocarbamat-Verbindung auf. Die Spektren müssen bei 100° C aufgenommen werden, um die Amid-Rotationsbarrieren aufzuheben. Auffällig ist, daß bei diesen Verbindungen 2-H_a bei niedrigerer Feldstärke erscheint als 2-H_b. Diese ungewöhnliche Zuordnung der chemischen Verschiebung war auch bei vergleichbaren Gentamicin-Derivaten zu beobachten²³⁾.

Darstellung und Reaktionen von Epoxid-Verbindungen

Es wurde versucht, die Mesylate **3a**, **4a**, **5a** und **8c** sowie die Tosylate **3b** und **4b** in Epoxid-Verbindungen zu überführen, da diese gute Zwischenprodukte für weitere Modifizierungen sind. Die Reaktionen gestalteten sich jedoch unübersichtlich, da offensichtlich eine *trans*-diäquatoriale Anordnung für eine Nachbargruppenreaktion in diesem System relativ ungünstig ist. Um die Nachbargruppenreaktion zu beschleunigen, erschien es notwendig, die Verbindung in eine umgekehrte Konformation mit *trans*-diaxialer Anordnung der zu reagierenden Gruppen zu zwingen. Dieses wäre möglich durch Herstellung einer *N,N*-Carbonyl-Verbindung, deren Auftreten bei einigen Aminoglycosid-Antibiotika bereits beobachtet wurde²⁴⁾.



Erhitzt man die Bis-*N*-benzyloxycarbonyl-Verbindung **1** mit methanolischer Natriumhydroxid-Lösung, so entsteht zunächst, wie bereits erörtert, ein Mono-*N*-methoxycarbonyl-Derivat. Setzt man jedoch das Erhitzen bis auf 10–11 h fort, so erfolgt Umacylierung zum *N,N*-Carbonyl-Derivat **19**, das als Triacetat **20** charakterisiert wurde.

Das Derivat **19** läßt sich jedoch nicht mehr selektiv schützen. Deshalb wurde mit der Isopropyliden-Verbindung **10** eine Umacylierung versucht. Unter milden Bedingungen ist **10** bei Gegenwart von Pyridin umzulagern in das *N,N*-Carbonat **21**. Bedingt durch die *trans*-diäquatoriale Stellung der Isopropyliden-Gruppe liegen **21** und das aus **21** erhältliche Monomesylat **22** in einer Bootkonformation vor. Dies ergibt sich deutlich aus der großen Diäxialkopplung $J_{5,6}$ von 10.6 Hz. Die Kopplungen $J_{4,5}$ mit 8.0 Hz und $J_{6,1}$ mit 7.6 Hz sind dagegen kleiner. Ebenfalls charakteristisch für die Bootkonformation ist die kleine Kopplung $J_{3,4} < 0.5$ Hz. Es ergibt sich dann ein Interplanarwinkel zwischen 3-H und 4-H von etwa 90° , wie er bei einer Bootkonformation zu erwarten ist. Wird durch Hydrolyse von **21** mit verdünnter Essigsäure die Isopropyliden-Gruppe abgespalten, so gelangt man zu **19**, das wieder eine normale Sesselkonformation mit *trans*-diäxialer Anordnung aller Hydroxy- und Amino-Funktionen einnimmt. Die Kopplungen der Ringprotonen sind dann, wie zu erwarten, sehr klein.

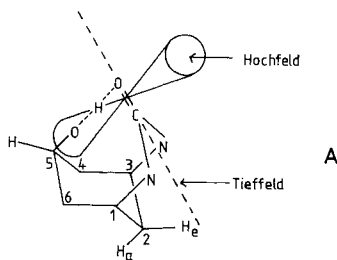
Partielle Hydrolyse des Mesylats **22** ergibt die Verbindung **25**, die jetzt bestens für eine Nachbargruppenreaktion geeignet ist. Unter milden Bedingungen erhält man mit Natriummethylat primär das Epoxid **24**. Dieses zeigt aber eine Epoxid-Umlagerung, die stets dann eintreten kann, wenn in *trans*-Stellung zum Oxiran-Ring eine vicinale Hydroxyl-Gruppe vorhanden ist²⁵). Dabei findet am mittleren C-Atom eine Inversion statt. Die Umlagerung von **24** führt zu **23**. Unter den Reaktionsbedingungen tritt bereits eine Gleichgewichtseinstellung zwischen **23** und **24** im Verhältnis von etwa 2 : 1 ein. Beide Epoxide sind jedoch in neutraler Lösung chromatographisch zu trennen.

Die Zuordnung der beiden Epoxide **23** und **24** ist durch Analyse der 270-MHz-NMR-Spektren, unterstützt von Entkopplungsexperimenten, möglich. Die Kopplungskonstanten der Protonen am Oxiran-Ring sind ausreichend unterschiedlich und lassen unter Zuhilfenahme von Molekülmodellen eine Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren zu.

Beide Epoxid-Isomere können mit Natriumazid in Ethanol/Wasser bei 100°C jeweils in ein einheitliches Öffnungsprodukt übergeführt werden. Hierbei entstehen regioselektiv nur die nach der *Fürst-Plattner-Regel*²⁶) zu erwartenden Verbindungen; aus **24** das Azid **28** und aus **23** das Azid **26**. Auffallend sind die unterschiedlichen Reaktionszeiten. Bei **24** ist die Reaktion nach 10 h, bei **23** erst nach 150 h beendet.

Damit stehen zwei neue Diamino-azido-tetradeseoxy-cyclit-Derivate zur Verfügung. Im IR-Spektrum von **26** und **28** ist die Azidbande zu beobachten. Infolge der inversen Sesselkonformation sind die Kopplungskonstanten aller Ringprotonen klein. Bei Acylierung z. B. zu **29** beobachtet man den Acylshift der Ringprotonen an den acylierten Hydroxyl-Gruppen. Eine Spaltung der *N,N*-Carbonyl-Gruppe gelingt durch Erhitzen mit Bariumhydroxid-Lösung. So wird aus **26** das Cyclit-Derivat **27** erhalten. Die vollständige Abtrennung der Bariumsalze behindert hier die Reinigung.

Auf ein NMR-Phänomen sei bei den Verbindungen **25** und **28** aufmerksam gemacht. Bei beiden Verbindungen weist das Signal von 2-H_c eine extreme Tieffeldverschiebung auf ($\delta = 2.78$ bzw. 3.16). Es wird angenommen, daß 5-OH mit der *N,N*-Carbonyl-Gruppe in der in Formel **A** gezeigten Weise eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, wodurch die *N,N*-Carbonyl-Gruppe bevorzugt in einer Stellung fixiert wird, bei der der negative Anisotropiebereich der Carbonylgruppe besonders beim 2-H_c im Sinne einer Entschirmung wirksam wird.



Acetyliert man **25** und **28**, so kann die 5-OAc-Gruppe den Effekt nicht mehr ausüben. Das Gleiche gilt für Verbindung **26**, bei der die entsprechende OH-Gruppe gegen eine Azido-Gruppe getauscht wurde. In allen diesen Fällen kann sich keine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden, und man findet daher für das äquatoriale Proton der Desoxygruppe normale Werte der chemischen Verschiebung, wie $\delta = 2.46, 2.64$ bzw. 2.50 .

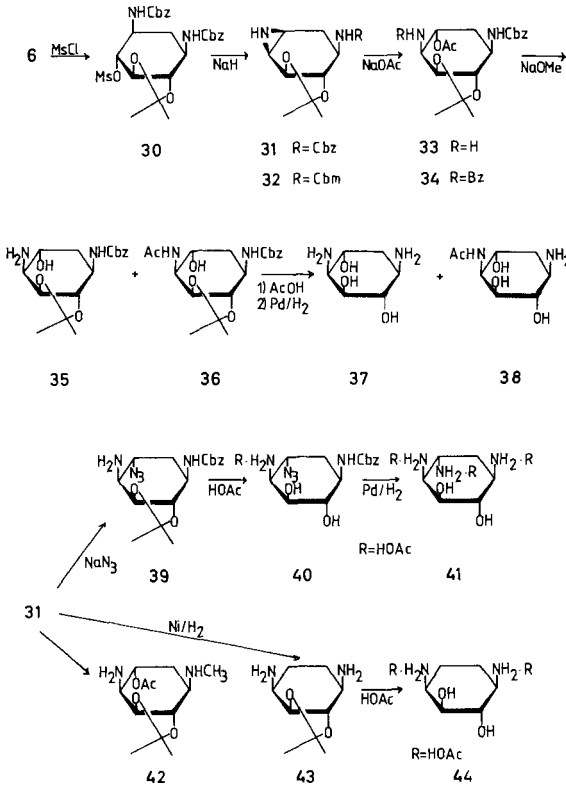
Darstellung und Reaktionen von Epimino-Derivaten

Die Nachbargruppenreaktion von *N*-Benzyloxycarbonyl-Gruppen unter Austritt einer vicinalen Mesylatgruppe führt in der Regel zu Cyclocarbamaten. Unter Einwirkung sehr starker Basen können aber auch Epimine entstehen²⁷. Es wurde daher das Mesylat **30**, das aus **6** erhältlich ist, mit Natriumhydrid in Dimethylformamid unter Luftausschluß bei 0°C umgesetzt. Arbeitet man den Ansatz mit Trockeneis auf, so entsteht aus einheitliches Produkt das Epimin **31**. Wird bei der Aufarbeitung wie üblich die Vernichtung des überschüssigen Natriumhydrids mit methanolischer Ammoniumchlorid-Lösung durchgeführt, so erhält man neben **31** das durch Umesterung entstandene *N*-Methoxycarbonyl-Derivat **32**. Für die Epimino-Gruppe charakteristisch ist die Verschiebung der ^{13}C -NMR-Signale für C-3 und C-4 zu höherem Feld ($\delta = 33.2$ und 33.5). Entsprechendes gilt im ^1H -NMR-Spektrum für die Signale 3-H und 4-H ($\delta = 2.76$ und 2.27). Beide Protonen zeigen eine kleine Kopplung zum NH des Aziridinringes. Die Kopplungen der Ringprotonen des Cyclohexan-Ringes sind alle verkleinert, was durch eine Verzerrung des Cyclohexan-Ringes durch den ankondensierten Dreiring erklärlich ist.

Das Epimin **31** stellt ein gutes Ausgangsmaterial für Ringöffnungsreaktionen dar. Mit Natriumacetat erhält man die 3,6-Diamino-tridesoxy-Verbindung **33**. Die Ringöffnung erfolgt wiederum streng regioselektiv nach der *Fürst-Plattner*-Regel²⁶. Die *trans*-axiale Stellung der eingeführten Substituenten ergibt sich aus den kleinen Kopplungen $J_{3,4} = 3.0$ Hz und $J_{2,3} = 3.6$ Hz. Bei Benzoylierung ergibt **33** das 3-*N*-Monobenzoat **34**. Das 3-H in **34** zeigt dann den charakteristischen Acylshift zu niedrigem Feld.

Eine Entacetylierung von **33** erfolgte mit Natriummethylat. Neben dem Hauptprodukt **35** entstand in kleinerer Menge durch O \rightarrow N-Acetyl-Wanderung auch das *N*-Acetat **36**. Da eine Trennung von **35** und **36** sich als schwierig erwies, wurde das Gemisch zur Abspaltung der Isopropyliden-Gruppe sauer hydrolysiert und anschließend zur Abspaltung der *N*-Benzyloxycarbonyl-Gruppe mit Palladium/Wasserstoff hydriert. Man erhält dann ein Gemisch aus **37** und **38**, das jetzt chromatographisch gut zu

trennen ist. Die NMR-Spektren beider Verbindungen stehen mit den Konstitutionen in guter Übereinstimmung.



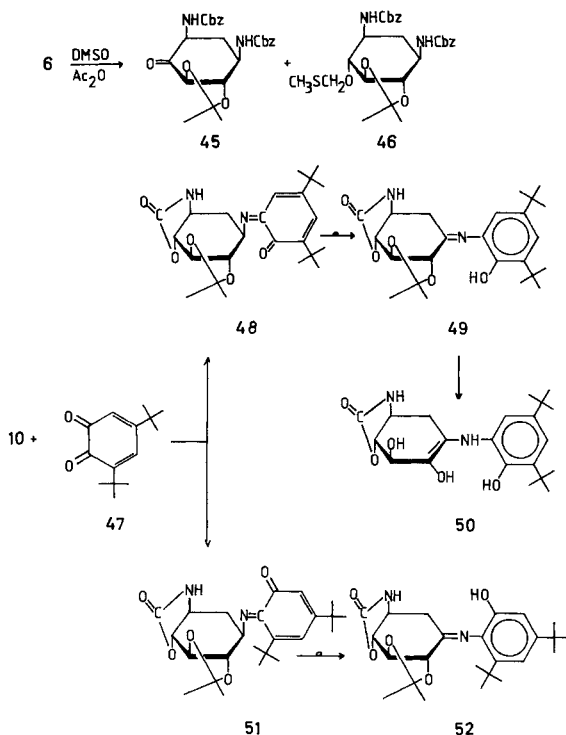
Das Epimin **31** kann gleichfalls und in hoher Ausbeute mit Natriumazid bei Gegenwart von Ammoniumchlorid in Ethanol/Wasser geöffnet werden zu **39**. Es entsteht wiederum einheitlich nur das *Fürst-Plattner*-Öffnungsprodukt. Die Einführung der Azid-Gruppe ist im IR-Spektrum nachweisbar. Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen bei **39** sind denen von **33** sehr ähnlich. Das Derivat **39** enthält drei unterschiedlich geschützte Amino-Gruppen und erlaubt somit eine Vielzahl sonstiger Modifizierungen. Hydrolysiert man **39** mit Essigsäure, so ist das Spaltprodukt **40** zu isolieren. Durch Behandlung mit Palladium/Wasserstoff ist sowohl die Azido- wie die *N*-Benzyloxycarbonyl-Gruppe zu hydrieren zum Essigsäuresalz der Triamino-tetradesoxy-Verbindung **41**.

Eine reduktive Ringöffnung des Epimins **31** gelingt nicht mit Lithiumaluminiumhydrid. Die Reaktion führt zum Öffnungsprodukt **42**. Die Bildung von **42** läßt sich so erklären, daß primär bei **31** die *N*-Benzyloxycarbonyl-Gruppe zur *N*-Methylverbindung reduziert wird. Bei der Zersetzung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids entsteht Lithiumacetat, das dann den Epimin-Ring analog wie bei der Reaktion **31** zu **33** öffnet. Die spektroskopischen Eigenschaften von **42** sind mit denen von **33** vergleichbar.

Demgegenüber liefert die Hydrierung von **31** mit Raney-Nickel²⁸⁾ als Katalysator die Diamino-tetradesoxy-Verbindung **43**, die entsprechend vier Desoxyprotonen und vier normale Inositprotonen aufweist. Durch saure Hydrolyse ist das Diamin **44** zu erhalten, das als Essigsäuresalz isoliert werden kann.

Oxidation von 2-Desoxystreptamin-Derivaten

Für Oxidationsreaktionen bot sich vor allem die selektiv geschützte Verbindung **6** an. Eine Überprüfung verschiedener Oxidationsmittel ergab, daß die Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid²⁹⁾ möglich ist. Sie führt zur Inosose **45**. Es ist jedoch nicht zu vermeiden, daß als Nebenprodukt das Methylthiomethylether-Derivat **46** entsteht. Eine NMR-spektroskopische Identifizierung beider Produkte ist durch Analyse der Spektren gut möglich. Die Entblockierung von **45** führt zu Zersetzungsprodukten vermutlich über eine Enol-Zwischenstufe.



Es wurde auch versucht, selektiv eine Amino-Gruppe des 2-Desoxystreptamins zu oxidieren. Hierfür ist das Derivat **10** mit einer freien Amino-Gruppe gut geeignet. Es wurde nach dem Oxidationsverfahren von Corey³⁰⁾ mit 3,5-Di-tert-butyl-1,2-benzoquinon (**47**) umgesetzt. Hierbei soll das Imin **48** entstehen, das sich unmittelbar unter Bildung des phenolischen Restes in das Imin **49** umlagern würde. Durch Spaltung der Imin-Doppelbindung zur Keto-Gruppe wäre eine weitere Inosose erreichbar.

Die Addition von **10** und **47** verläuft jedoch nicht einheitlich zu **48**. Es wird offensichtlich auch ein Anteil an **51** gebildet, denn als Reaktionsprodukte können **49** und **52** im Verhältnis 5:1 isoliert werden. Beide Substanzen sind chromatographisch auftrennbar.

In den NMR-Spektren unterscheiden sich **49** und **52** in charakteristischer Weise. Bei **52** sind die Methyl-Gruppen einer der beiden *tert*-Butyl-Gruppen nicht äquivalent, da offensichtlich die Rotation durch den benachbarten Cyclohexan-Ring behindert ist. Bei Erhöhung der Meßtemperatur wird die Rotationsbehinderung aufgehoben, da beide Signale (δ 1.35 und 1.42) zusammenfallen. Die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Gruppe kann also einen Angriff an der vicinalen Keto-Gruppe von **47** bei der Umsetzung von **10** mit **47** nicht vollständig verhindern. Bei der Hydrolyse von **49** und **52** traten erhebliche Schwierigkeiten auf. Es ließen sich keine Reaktionsbedingungen finden, bei denen nicht im Cyclit-Teil weitere tiefgreifende Veränderungen eintraten.

Bei der Umsetzung von **49** mit Acetanhydrid/Essigsäure/THF ließ sich ein Hauptprodukt isolieren, dem die Konstitution **50** zugeordnet werden muß. Die Protonen 5-H_a und 5-H_c (δ = 3.24 und 3.33) sowie 2-H (δ = 4.88) zeigen ungewöhnliche Tieffeldverschiebungen, die auf die allylische Stellung zurückzuführen sind. Acetyliert man **50**, so wird für 2-H ein zusätzlicher Acylshift zu tiefem Feld (δ = 6.25) gefunden, womit gezeigt wird, daß 2-OH in **50** unsubstituiert ist. Bei der Solvolyse von **49** wird die labile Isopropyliden-Gruppe offensichtlich leicht abgespalten, und es erfolgt eine Umlagerung zu **50**. Dieses stellt eine Verbindung vom leicht oxidablen Amino-Reducton-Typ dar und ist somit nur begrenzt haltbar.

Frau cand.-chem. C. Schüttpelz sind wir für ihre umsichtige und gewissenhafte Mitarbeit an den Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Wir danken sehr dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sachmitteln und für die Bewilligung eines Doktoranden-Stipendiums für E. S.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel-Fertigfolie (Merck, Aluminiumfertigungsfolien mit Fluoreszenzindikator, GF₂₅₄) verfolgt. Die Anfärbung erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Verkohlen über der Sparflamme des Bunsenbrenners oder mit ethanolischer Ninhydrinlösung. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck, 0.15–0.3 mesh). – IR: In KBr oder als Film mit Perkin-Elmer 137. – ¹H- und ¹³C-NMR: WH 270 Bruker (270 MHz bzw. 67.88 MHz). Bei den ¹H-Spektren, die meist in C₅D₅N aufgenommen werden mußten, wurde als innerer Standard, wenn nichts anderes angegeben ist, das Pyridinsignal bei tiefster Feldstärke δ = 8.71 (bei 270 MHz 2351.7 Hz vom TMS entfernt) gewählt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Acetylierungen: Das zu acetylierende Produkt wird in absol. Pyridin gelöst, der Reaktionsansatz mit Acetanhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wird eingengt und Pyridinspuren werden mit Toluol azeotrop entfernt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Mesylierungen und Tosylierungen: Das zu mesylierende oder tosylierende Produkt wird in absol. Pyridin gelöst. Die Lösung wird mit einem Eisbad gekühlt und unter Rühren Methansulfonylchlorid oder *p*-Toluolsulfonylchlorid hinzugegeben. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemp. erwärmt und stehengelassen. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung auf Eis gegossen und die wäßrige Phase mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert, eingengt, und Pyridinreste werden mit Toluol azeotrop abdestilliert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Benzylierungen: Die zu benzylierende Verbindung wird in absol. Dimethylformamid gelöst und ein zehnfacher Überschuß an Natriumhydrid (50proz. Suspension in Öl) hinzugegeben. Nach 5 min wird die entsprechende Menge Benzylbromid zugesetzt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Natriumhydrid wird mit Essigsäure vernichtet und das Reaktionsgemisch an der Ölpumpe eingengt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid

rid und Wasser aufgenommen, die wäßrige Phase mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wird abfiltriert und eingengt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Hydrierungen: Die zu hydrierende Verbindung wird im entsprechenden Lösungsmittel gelöst, mit Palladium-Kohle als Katalysator versetzt und in einer Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemp. hydriert. Nach beendeter Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert, nachgewaschen und die Lösung eingengt.

*1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-2-desoxystreptamin (1)*¹⁶⁾: DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 4.6 g (85%). Schmp. 232°C (Lit.¹⁶⁾: 48%, 233–235°C).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100°C): 1-H $\delta = 4.13$ m, 2-H_a 1.93 dd, 2-H_c 2.86 ddd, 3-H 4.13 m, 4-H 3.93 m, 5-H 3.93 m, 6-H 3.93 m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.28 d, 5.32 d, C_6H_5 7.27–7.51 m; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 12.8$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 4.2$, $J_{\text{CH}_2} = 12.6$ Hz.

1,3-Bis-N-(ethoxycarbonyl)-2-desoxystreptamin (16): Eine Lösung von 200 mg (0.85 mmol) 2-Desoxystreptamin-dihydrochlorid in 30 ml Methanol und 20 ml Wasser wird mit 1.0 g Natriumcarbonat alkalisiert und mit 4 ml Pyrokohlensäure-diethylester (Baycovin der Fa. Bayer AG) versetzt. Die Reaktion ist nach 1 h vollständig. Der Reaktionsansatz wird eingengt, der Rückstand mit Pyridin extrahiert, die Lösung abfiltriert und eingengt. Pyridinreste werden mit Toluol azeotrop abdestilliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 234 mg (90%). Schmp. 230°C (Lit.¹⁹⁾: 94%, 231–232°C).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100°C): 1-H $\delta = 4.06$ m, 2-H_a 1.87 ddd, 2-H_c 2.82 ddd, 3-H 4.06 m, 4-H 3.89 m, 5-H 3.89 m, 6-H 3.89 m, NH 6.92 d, CH_3-CH_2 1.20 t, CH_3-CH_2 4.21 q; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 12.8$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 4.2$, $J_{\text{CH-NH}} = 7.0$, $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.0$ Hz.

1,3-Bis-N-(methoxycarbonyl)-2-desoxystreptamin: 150 mg (0.35 mmol) **1** werden in 15 ml 1.9 N NaOH in Methanol 75 min unter Rückfluß gekocht. Dann wird der Ansatz mit 10 N H_2SO_4 neutralisiert, die Lösung abfiltriert, die Salze mit Methanol nachgewaschen und eingengt. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 6:1$) gereinigt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 50 mg (50%). Schmp. 230°C (aus Ethanol mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100°C): 1-H $\delta = 4.05$ m, 2-H_a 1.87 ddd, 2-H_c 2.77 ddd, 3-H 4.05 m, 4-H 3.88 m, 5-H 3.88 m, 6-H 3.88 m, NH 7.05 d, OCH_3 3.67 s; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 12.8$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 4.2$, $J_{\text{CH-NH}} = 7.0$ Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7$ (278.3) Ber. C 43.16 H 6.52 N 10.07 Gef. C 43.13 H 6.59 N 9.81

*4,5,6-Tri-O-acetyl-1,3-bis-N-(benzyloxycarbonyl)-2-desoxystreptamin (2c)*⁴⁾: DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 610 mg (95%). Schmp. 190°C (Lit.⁴⁾: 93%, 190–192°C).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25°C): 1-H $\delta = 4.64$ m, 2-H_a 2.26 ddd, 2-H_c 2.56 ddd, 3-H 4.64 m, 4-H 5.61 dd, 5-H 5.85 dd, 6-H 5.61 dd, OAc 1.94 s (6 H), 2.02 s (3 H), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.29 d, 5.35 d, C_6H_5 7.26–7.48 m; $J_{1,2e} = 4.0$, $J_{2a,2e} = 13.0$, $J_{2e,3} = 4.0$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 10.0$, $J_{6,1} = 10.0$, $J_{\text{CH}_2} = 12.4$ Hz.

4,5,6-Tri-O-acetyl-1,3-bis-N-(ethoxycarbonyl)-2-desoxystreptamin: 200 mg (0.65 mmol) **16** werden in 20 ml Pyridin mit 4 ml Acetanhydrid nach der allgem. Vorschrift acetyliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 270 mg (95%). Schmp. 214°C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25°C): 1-H $\delta = 4.60$ m, 2-H_a 2.24 ddd, 2-H_c 2.58 ddd, 3-H 4.60 m, 4-H 5.61 dd, 5-H 5.85 dd, 6-H 5.61 dd, NH 8.53 d, OAc 2.01 s (9 H), CH_3-CH_2 1.11 t, CH_3-CH_2 4.19 q; $J_{1,2e} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 12.7$, $J_{2e,3} = 4.2$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 10.0$, $J_{6,1} = 10.0$, $J_{\text{CH-NH}} = 8.4$, $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.0$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (432.4) Ber. C 50.00 H 6.53 N 6.48 Gef. C 49.98 H 6.48 N 6.19

4,5,6-Tri-O-acetyl-1,3-bis-N-(methoxycarbonyl)-2-desoxystreptamin: 50 mg (0.18 mmol) 1,3-Bis-*N*-(methoxycarbonyl)-2-desoxystreptamin werden in 5 ml Pyridin mit 1 ml Acetanhydrid nach der allgem. Vorschrift acetyliert. Zur Reinigung wird in Chloroform aufgenommen und mit Hexan gefällt, abgesaugt und getrocknet. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 65.5 mg (90%). Schmp. 204° C (aus CHCl_3 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25° C): 1-H $\delta = 4.61$ m, 2-H_a 2.22 ddd, 2-H_e 2.57 ddd, 3-H 4.61 m, 4-H 5.61 dd, 5-H 5.83 dd, 6-H 5.61 dd, NH 8.64 d, OAc 1.99 s (9 H), OCH_3 3.67 s; $J_{1,2e} = 4.4$, $J_{2a,2e} = 13.2$, $J_{2e,3} = 4.4$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{6,1} = 10.0$, $J_{\text{CH-NH}} = 9.0$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (404.4) Ber. C 47.52 H 5.98 N 6.93 Gef. C 47.61 H 6.04 N 6.74

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4,5,6-tri-O-mesyl-2-desoxystreptamin (2a): 100 mg (0.23 mmol) 1 werden in 10 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift bei Raumtemp. mit 0.2 ml Methansulfonylchlorid über Nacht mesyliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 145 mg (95%). Schmp. 204° C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100° C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 4.88$ m, 2-H_a 2.39 ddd, 2-H_e 2.54 ddd, 3-H 4.88 m, 4-H 5.42 dd, 5-H 5.87 dd, 6-H 5.42 dd, NH 8.94 d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.38 s, C_6H_5 7.24–7.56 m, SCH_3 3.37 s (6 H), 3.56 s (3 H); $J_{1,2a} = 12.6$, $J_{1,2e} = 4.4$, $J_{2a,2e} = 12.6$, $J_{2a,3} = 12.6$, $J_{2e,3} = 4.4$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 10.0$, $J_{6,1} = 10.0$, $J_{\text{CH-NH}} = 9.0$ Hz.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}_3$ (664.7) Ber. C 45.17 H 4.85 N 4.21 S 14.47

Gef. C 45.05 H 4.86 N 4.10 S 14.52

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4,5,6-tri-O-tosyl-2-desoxystreptamin (2b): 100 mg (0.23 mmol) 1 werden in 10 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift mit 1.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid 5 h unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 60:1$) gereinigt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 60:1$. Ausb. 100 mg (50%). Schmp. 179° C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25° C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 4.80$ m, 2-H_a, 2-H_e 2.44 m, 3-H 4.80 m, 4-H 5.58 dd, 5-H 5.99 dd, 6-H 5.58 dd, NH 8.61 d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.17 d, 5.37 d, C_6H_5 7.26–7.50 m, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 2.10 s (6 H), 2.16 s (3 H), C_6H_4 7.13 d, 8.04 d (je 4 H), 7.19 d, 8.27 d (je 2 H); $J_{3,4} = 9.6$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{5,6} = 9.6$, $J_{6,1} = 9.6$, $J_{\text{CH}_2} = 12.6$, $J_{\text{C}_6\text{H}_4} = 8.5$, $J_{\text{CH-NH}} = 9.0$ Hz.

$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}_3$ (893.0) Ber. C 57.84 H 4.97 N 3.14 S 10.77

Gef. C 57.81 H 4.86 N 3.01 S 10.46

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4(bzw. 6)-O-mesyl-2-desoxystreptamin (3a): 100 mg (0.23 mmol) 1 werden in 10 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift im Eis-Kochsalz-Kühlbad mit 0.02 ml Methansulfonylchlorid mesyliert. Die Reaktion ist bei ständiger Kühlung nach 1 h beendet. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 105 mg (90%). Schmp. 200° C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25° C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 4.36$ m, 2-H_a 2.16 ddd, 2-H_e 2.71 ddd, 3-H 4.56 m, 4-H 5.20 dd, 5-H 4.19 dd, 6-H 4.06 dd, NH 8.47 d, 8.64 d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.34 d, 5.36 d, C_6H_5 7.24–7.53 m, SCH_3 3.42 s (3 H); $J_{1,2a} = 12.6$, $J_{1,2e} = 4.0$, $J_{2a,2e} = 12.6$, $J_{2a,3} = 12.6$, $J_{2e,3} = 4.0$, $J_{3,4} = 9.6$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{5,6} = 9.6$, $J_{6,1} = 9.6$, $J_{\text{CH-NH}} = 7.9$ und 9.2, $J_{\text{CH}_2} = 13.0$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$ (508.5) Ber. C 54.33 H 5.55 N 5.51 S 6.31

Gef. C 54.00 H 5.52 N 5.30 S 6.44

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4(bzw. 6)-O-tosyl-2-desoxystreptamin (3b): 100 mg (0.23 mmol) 1 werden in 10 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift bei Raumtemp. mit 200 mg *p*-Toluolsulfonylchlorid über Nacht tosyliert. Das Reaktionsgemisch wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 30:1$) gereinigt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 100 mg (75%). Schmp. 170° C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25°C, innerer Standard TMS): 1-H δ = 4.28 m, 2-H_a 2.10 m, 2-H_e 2.64 ddd, 3-H 4.50 m, 4-H 5.39 dd, 5-H, 6-H 4.0–4.12 m, NH 8.40 d, 8.55 d, C₆H₅CH₂ 5.23 d, 5.31 d, 5.30 d, 5.34 d, C₆H₅ 7.23–7.50 m, C₆H₄–CH₃ 2.10 s (3 H), C₆H₄ 7.12 d, 8.13 d; J_{1,2e} = 4.4, J_{2a,2e} = 13.0, J_{2e,3} = 4.4, J_{3,4} = 9.8, J_{4,5} = 9.8, J_{CH-NH} = 6.4 (in 1 bzw. 3-Stellung) und 8.8 (in 3 bzw. 1-Stellung), J_{CH₂} = 12.7, J_{C₆H₄} = 8.0 Hz.

C₂₉H₃₂N₂O₉S (584.6) Ber. C 59.58 H 5.51 N 4.79 S 5.48
Gef. C 59.55 H 5.52 N 4.74 S 5.35

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4,6-di-O-mesyl-2-desoxystreptamin (4a) und *1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4,5(bzw. 5,6)-di-O-mesyl-2-desoxystreptamin (5a)*: 100 mg (0.23 mmol) **1** werden in 10 ml Pyridin gelöst und nach der allgem. Vorschrift im Eis-Kochsalz-Kühlbad mit 2 Portionen zu je 0.02 ml Methansulfonylchlorid mesyliert. Die Reaktion ist bei ständigem Kühlen nach 6 h beendet. Das Reaktionsgemisch wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: CH₂Cl₂/CH₃OH = 50:1) vom als Nebenprodukt entstehenden Trimesylat **2a** abgetrennt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 10:1. Ausb. 80 mg (60%) Sirup, der aus einem nicht trennbaren Gemisch von **4a** und **5a** im Verhältnis 4:1 besteht.

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25°C, innerer Standard TMS): **4a**: 1-H δ = 4.63 m, 2-H_a 2.29 ddd, 2-H_e 2.54 ddd, 3-H 4.63 m, 4-H 5.17 dd, 5-H 4.36 dd, 6-H 5.17 dd, NH 8.74 d, C₆H₅CH₂ 5.36 s, C₆H₅ 7.26–7.54 m, SCH₃ 3.34 s (6 H); J_{1,2a} = 12.6, J_{2a,2e} = 12.6, J_{2a,3} = 12.6, J_{3,4} = 9.7, J_{4,5} = 9.7, J_{5,6} = 9.7, J_{6,1} = 9.7, J_{CH-NH} = 9.2 Hz. – **5a**: SCH₃ δ = 3.34 s (3 H), 3.55 s (3 H).

C₂₄H₃₀N₂O₁₁S₂ (586.6) Ber. C 49.14 H 5.16 N 4.78 S 10.93
Gef. C 49.30 H 5.05 N 4.50 S 10.65

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-4,6-di-O-tosyl-2-desoxystreptamin (4b): 100 mg (0.23 mmol) **1** werden in 10 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift bei 40°C mit 1.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid 8 h tosyliert. DC: CHCl₃/CH₃OH = 60:1. Das Ditosylat **5b** wird im Reaktionsgemisch nicht gefunden. Ausb. 110 mg (65%). Schmp. 194°C (aus CH₂Cl₂ mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25°C, innerer Standard TMS): 1-H δ = 4.59 m, 2-H_a 2.31 ddd, 2-H_e 2.47 ddd, 3-H 4.59 m, 4-H 5.42 dd, 5-H 4.27 dd, 6-H 5.42 dd, NH 8.74 d, C₆H₅CH₂ 5.22 d, 5.32 d, C₆H₅ 7.26–7.53 m, C₆H₄–CH₃ 2.08 s (6 H), C₆H₄ 7.08 d, 8.07 d; (270 MHz, C₅D₅N, 100°C, innerer Standard Pyridin δ = 8.71): 1-H δ = 4.35 m, 2-H_a 2.32 ddd, 2-H_e 2.59 ddd, 3-H 4.35 m, 4-H, 6-H 5.2–5.35 m, 5-H 4.18 dd, NH 8.07 d, 8.10 d, C₆H₅CH₂ 5.24 d, 5.30 d, C₆H₅ 7.19–7.64 m, C₆H₄–CH₃ 2.21 s (6 H), C₆H₄ 7.14 d, 8.02 d; J_{1,2a} = 12.8, J_{1,2e} = 4.6, J_{2a,2e} = 13.0, J_{2a,3} = 12.8, J_{2e,3} = 4.6, J_{3,4} = 9.2, J_{4,5} = 9.2, J_{5,6} = 9.2, J_{6,1} = 9.2, J_{CH-NH} = 9.0, J_{CH₂} = 12.6, J_{C₆H₄} = 8.2 Hz.

C₃₆H₃₈N₂O₁₁S₂ (738.8) Ber. C 58.53 H 5.18 N 3.79 S 8.68
Gef. C 58.51 H 5.18 N 3.67 S 8.57

1(bzw. 3)-N-Benzyloxycarbonyl-3,4(bzw. 1,6)-N,O-carbonyl-5,6(bzw. 4,5)-O-isopropyliden-2-desoxystreptamin (7): 3.0 g (6.38 mmol) *1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-5,6* (bzw. *4,5*)-*O*-isopropyliden-2-desoxystreptamin (**6**)¹⁷ werden in 300 ml absol. Dimethylformamid gelöst, bei 0°C unter Stickstoffatmosphäre mit 1.0 g Natriumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) versetzt und 2.5 h gerührt. Zur Vernichtung des Natriumhydrids werden 1.5 ml Essigsäure zugegeben und der Ansatz mit Toluol eingengt. Der Rückstand wird mit Aceton extrahiert und über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: CH₂Cl₂/CH₃OH = 30:1/1% Triethylamin) von den Nebenprodukten getrennt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 10:1. Ausb. 1.9 g (85%). Schmp. 99°C (aus CH₂Cl₂ mit Hexan).

IR: C=O 1770, 1700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25°C): 1-H δ = 4.61 m, 2-H_a 1.87 ddd, 2-H_e 2.73 ddd, 3-H 3.80 ddd, 4-H 4.43 dd, 5-H 4.20 dd, 6-H 3.96 dd, NH(Cbz) 8.94 d, C₆H₅CH₂ 5.33 d, 5.25 d, C₆H₅ 7.14–7.47 m, NH(Carb.) 9.18 s, C–CH₃ 1.40 s, 1.47 s; J_{1,2a} =

11.6, $J_{1,2e} = 4.0$, $J_{2a,2e} = 12.0$, $J_{2a,3} = 11.6$, $J_{2e,3} = 3.6$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 8.3$, $J_{6,1} = 10.7$, $J_{\text{CH-NH}} = 7.9$, $J_{\text{CH}_2} = 12.4$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (362.4) Ber. C 59.66 H 6.13 N 7.73 Gef. C 59.46 H 6.27 N 7.63

l(bzw. 3)-*N*-Benzoyloxycarbonyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin (**8a**): 100 mg (0.28 mmol) **7** werden mit 10 ml Essigsäure/Wasser (1:1) aufgenommen und 3 h gerührt. Dann wird eingengt und Lösungsmittelreste azeotrop abdestilliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 85 mg (95 %) Sirup.

IR: $\text{C}=\text{O}$ 1770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C): 1-H $\delta = 4.29\text{--}4.47$ m, 2- H_a 1.91 ddd, 2- H_e 2.64 ddd, 3-H 3.75 ddd, 4-H, 5-H 4.29–4.47 m, 6-H 4.16 dd, $\text{NH}(\text{Cbz})$ 8.57 d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.32 d, 5.29 d, C_6H_5 7.24–7.46 m, $\text{NH}(\text{Carb.})$ 8.95 s; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 3.9$, $J_{2a,2e} = 12.0$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 3.9$, $J_{5,6} = 7.6$, $J_{6,1} = 9.4$, $J_{\text{CH-NH}} = 8.2$, $J_{\text{CH}_2} = 12.3$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (322.3) Ber. C 55.90 H 5.63 N 8.69 Gef. C 56.02 H 5.70 N 8.47

5,6(bzw. 4,5)-*Di-O*-acetyl-1(bzw. 3)-*N*-benzyloxycarbonyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin (**8b**): 200 mg (0.62 mmol) **8a** werden in 20 ml Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid nach der allgem. Vorschrift acetyliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 245 mg (98 %). Schmp. 212 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C): 1-H $\delta = 4.56$ m, 2- H_a 2.14 ddd, 2- H_e 2.57 ddd, 3-H 3.93 ddd, 4-H 4.39 dd, 5-H 5.92 dd, 6-H 5.67 dd, $\text{NH}(\text{Cbz})$ 8.92 d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.27 d, 5.33 d, C_6H_5 7.24–7.46 m, $\text{NH}(\text{Carb.})$ 9.32 s, OAc 1.96 s, 2.01 s; $J_{1,2a} = 11.8$, $J_{1,2e} = 4.0$, $J_{2a,2e} = 12.0$, $J_{2a,3} = 11.8$, $J_{2e,3} = 4.0$, $J_{3,4} = 11.0$, $J_{4,5} = 10.8$, $J_{5,6} = 8.6$, $J_{6,1} = 10.0$, $J_{\text{CH-NH}} = 9.2$, $J_{\text{CH}_2} = 12.4$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$ (406.4) Ber. C 56.15 H 5.46 N 6.89 Gef. C 56.20 H 5.51 N 6.66

l(bzw. 3)-*N*-Benzoyloxycarbonyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-5,6(bzw. 4,5)-*di-O*-mesyl-2-desoxyestreptamin (**8c**): 50 mg (0.16 mmol) **8a** werden in 10 ml Pyridin mit 0.1 ml Methansulfonylchlorid nach der allgem. Vorschrift bei Raumtemp. über Nacht mesyliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 60 mg (80 %) Sirup.

IR: $\text{C}=\text{O}$ 1770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C): 1-H $\delta = 4.60$ m, 2- H_a 2.26 ddd, 2- H_e 2.60 ddd, 3-H 4.00 ddd, 4-H 4.45 dd, 5-H 5.66 dd, 6-H 5.43 dd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.37 s, C_6H_5 7.26–7.50 m, SCH_3 3.36 s, 3.43 s; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 4.0$, $J_{2a,2e} = 12.0$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 3.8$, $J_{3,4} = 11.0$, $J_{4,5} = 10.4$, $J_{5,6} = 8.6$, $J_{6,1} = 10.0$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ (478.5) Ber. C 42.67 H 4.63 N 5.85 S 13.40

Gef. C 42.43 H 4.54 N 5.61 S 13.22

l(bzw. 3)-*N*-Acetyl-4,5,6-*tri-O*-acetyl-3(bzw. 1)-*N*-methoxycarbonyl-2-desoxyestreptamin (**9**): 150 mg (0.35 mmol) **1** werden mit 15 ml 1.9 N NaOH in Methanol 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisation mit 10 N H_2SO_4 wird die Lösung von den Salzen abfiltriert, eingengt und ergibt ein Rohprodukt von 1(bzw. 3)-*N*-Methoxycarbonyl-2-desoxyestreptamin. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH} = 3:3:1$.

Der Rückstand wird nach der allgem. Vorschrift in 15 ml Pyridin mit 3 ml Acetanhydrid acetyliert. Die Produkte werden über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$) getrennt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 75 mg (55 %). Schmp. 227 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C): 1-H, 3-H $\delta = 4.58$ m, 4.92 m, 2- H_a 2.13 ddd, 2- H_e 2.49 ddd, 4-H, 6-H 5.52 dd, 5.57 dd, 5-H 5.82 dd, NH 8.56 d, 9.01 d, OAc 2.01 s (6 H), 2.02 s (3 H), NAc 2.05 s (3 H), OCH_3 3.67 s; $J_{2a,2e} = 13.1$, $J_{1,2e} = 4.1$, $J_{2e,3} = 4.1$, $J_{3,4} = 9.8$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6} = 9.8$, $J_{6,1} = 9.8$, $J_{\text{CH-NH}} = 9.0$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$ (400.4) Ber. C 50.10 H 6.04 N 6.10 Gef. C 50.02 H 6.06 N 6.03

3,4(bzw. 1,6)-*N,O*-Carbonyl-5,6(bzw. 4,5)-*O*-isopropyliden-2-desoxyestreptamin (**10**): 1.0 g (2.85 mmol) **7** werden in 40 ml Dioxan und 20 ml Wasser an 1.0 g Palladium-Kohle nach der allgem. Vorschrift 2 h hydriert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 490 mg (75%). Schmp.: Zers. bei 254 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

IR: $\text{C}=\text{O}$ 1765 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 3.33$ ddd, 2- H_a 1.64 ddd, 2- H_c 2.40 ddd, 3-H 3.63 ddd, 4-H 4.35 dd, 5-H 4.10 dd, 6-H 3.60 dd, NH 9.04 s, NH_2 4.52 s (breit), C- CH_3 1.46 s; $J_{1,2a} = 10.4$, $J_{1,2e} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 12.4$, $J_{2a,3} = 12.4$, $J_{2e,3} = 4.0$, $J_{3,4} = 10.5$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 8.3$, $J_{6,1} = 10.2$ Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.57 H 7.07 N 12.13

3,4(bzw. 1,6)-*N,O*-Carbonyl-5,6(bzw. 4,5)-*di-O*-mesyl-2-desoxyestreptamin (**11**): 30 mg (0.06 mmol) **8c** werden in 6 ml Dioxan und 3 ml Wasser an 30 mg Palladium-Kohle nach der allgem. Vorschrift 4 h hydriert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 10 mg (55%). Schmp. 166–170 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 3.29$ ddd, 2- H_a 1.80 ddd, 2- H_c 2.48 ddd, 3-H 3.80 ddd, 4-H 4.36 dd, 5-H 5.47 dd, 6-H 5.11 dd, NH 9.38 s, SCH_3 3.44 s, 3.57 s; $J_{1,2a} = 11.6$, $J_{1,2e} = 4.6$, $J_{2a,2e} = 12.2$, $J_{2a,3} = 11.6$, $J_{2e,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 11.4$, $J_{4,5} = 10.4$, $J_{5,6} = 8.5$, $J_{6,1} = 9.6$ Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (344.4) Ber. C 31.39 H 4.68 N 8.13 S 18.62
Gef. C 31.15 H 4.64 N 8.02 S 18.51

1,6:3,4-*Di-N,O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin (**12**): 100 mg (0.23 mmol) **1** werden in 10 ml absol. Dimethylformamid gelöst, bei 0 °C mit 73.6 mg Natriumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) versetzt und 5 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Zur Vernichtung des Natriumhydrids werden 0.1 ml Essigsäure hinzugefügt; dann wird die Lösung an der Ölpumpe eingengt und der Rückstand mit 100 ml Dioxan extrahiert. Die Lösung wird abfiltriert und wiederum eingengt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 2:1$. Ausb. 35 mg (70%). Schmp. 270 °C (Zers.) (Lit.²⁰): 73 %, 276 °C).

IR: $\text{C}=\text{O}$ 1770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMF}$, 25 °C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 3.67$ ddd, 2- H_a 1.68 ddd, 2- H_c 2.30 ddd, 3-H 3.67 ddd, 4-H 3.96 dd, 5-H 4.28 dd, 6-H 3.96 dd, NH 7.64 s, 8.03 s; $J_{1,2a} = 11.4$, $J_{1,2e} = 3.4$, $J_{2a,2e} = 10.8$, $J_{2a,3} = 11.4$, $J_{2e,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 11.4$, $J_{4,5} = 9.3$, $J_{5,6} = 9.3$, $J_{6,1} = 11.4$ Hz.

1,3-*Di-N*-benzyl-6(bzw. 4)-*O*-benzyl-3,4(bzw. 1,6)-*N,O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin (**13**): 130 mg (0.3 mmol) **1** werden nach der allgem. Vorschrift mit 0.15 ml Benzylbromid und 220 mg Natriumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) in 25 ml Dimethylformamid benzyliert. Das Hauptprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Essigester/Hexan = 1:1) abgetrennt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 70 mg (50%) Sirup.

IR: $\text{C}=\text{O}$ 1770 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C, innerer Standard TMS mit CD_3OD ausgetauscht): 1-H $\delta = 2.55$ m, 2- H_a 1.24 ddd, 2- H_c 2.14 ddd, 3-H 2.98 ddd, 4-H 3.88 dd, 5-H, 6-H 3.48–3.59 m, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.64 d, 4.94 d, $\text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.26 d, 4.54 d, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 3.66 d, 3.86 d, C_6H_5 7.24–7.37 m, CD_3OH 3.24 s (breit); (270 MHz, $\text{CDCl}_3 + 10\% \text{C}_6\text{D}_6$): 1-H $\delta = 2.59$ m, 2- H_a 1.32 ddd, 2- H_c 2.21 ddd, 3-H 3.00 ddd, 4-H 3.94 dd, 5-H, 6-H 3.57 dd, 3.64 dd, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.74 d, 5.06 d, $\text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.34 d, 4.64 d, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 3.75 d, 3.97 d, C_6H_5 7.33–7.53 m, OH, NH 3.71 s (breit); $J_{1,2a} = 11.8$, $J_{1,2e} = 3.7$, $J_{2a,2e} = 11.8$, $J_{2a,3} = 11.8$, $J_{2e,3} = 3.7$, $J_{3,4} = 11.6$, $J_{4,5} = 9.6$, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{6,1} = 9.6$, $J_{\text{CH}_2\text{O}} = 11.8$, $J_{\text{CH}_2\text{NC}=\text{O}} = 15.2$, $J_{\text{NCH}_2} = 13.4$ Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (458.6) Ber. C 73.34 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.09 H 6.55 N 5.98

1(bzw. 3)-*N*-Acetyl-5-*O*-acetyl-1,3-di-*N*-benzyl-6(bzw. 4)-*O*-benzyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin: 20 mg (0.04 mmol) **13** werden in 5 ml Pyridin mit 1 ml Acetanhydrid nach der allgem. Vorschrift acetyliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 25 mg (95%) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 130°C , innerer Standard DMSO-Signal $\delta = 2.49$, bei 270 MHz 672.3 Hz von TMS entfernt): 1-H $\delta = 4.52$, 3-H 3.44 ddd, 4-H 4.13 dd, 5-H 5.35 dd, 6-H 3.99 dd, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.59 d, 4.75 d, $\text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.13 d, 4.31 d, C_6H_5 7.07–7.38 m, OAc 1.90 s, NAc 1.96 s (breit); $J_{3,4} = 11.6$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 8.4$, $J_{6,1} = 10.0$, $J_{\text{OCH}_2} = 12.0$, $J_{\text{O}=\text{CNCH}_2} = 14.8$ Hz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$ (542.6) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.75 H 6.21 N 5.03

1,3-Di-*N*-benzyl-5,6(bzw. 4,5)-di-*O*-benzyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin (**14**): 100 mg (0.23 mmol) **1** werden nach der allgem. Vorschrift mit 0.25 ml Benzylbromid und 155 mg Natriumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) in 20 ml Dimethylformamid benzyliert. Das Hauptprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Essigester/Hexan = 1:3 bis Essigester/Hexan = 1:1) abgetrennt. DC: Essigester/Hexan = 1:1. Ausb. 50 mg (40%) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 2.59$ m, 2-H_a 1.20 ddd, 2-H_c 1.84 ddd, 3-H 3.01 ddd, 4-H 3.93 dd, 5-H 3.79 dd, 6-H 3.48 dd, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.62 d, 4.96 d, 4.65 d, 4.97 d, $\text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.31 d, 4.53 d, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 3.53 d, 3.71 d, C_6H_5 7.19–7.46 m; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 4.4$, $J_{2a,2e} = 12.0$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 11.0$, $J_{4,5} = 10.2$, $J_{5,6} = 7.6$, $J_{6,1} = 9.6$, $J_{\text{OCH}_2} = 11.4$, 11.4, $J_{\text{O}=\text{CNCH}_2} = 15.8$, $J_{\text{NCH}_2} = 13.2$ Hz.

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (548.7) Ber. C 76.62 H 6.61 N 5.11 Gef. C 76.47 H 6.65 N 4.96

1,1,3(bzw. 1,3,3)-Tri-*N*-benzyl-5,6(bzw. 4,5)-di-*O*-benzyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-2-desoxyestreptamin (**15**): 50 mg (0.09 mmol) **14** werden mit 0.02 ml Benzylbromid und 20 mg Natriumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) in 5 ml Dimethylformamid nach der allgem. Vorschrift benzyliert. Das Hauptprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Essigester/Hexan = 1:6) abgetrennt. DC: Essigester/Hexan = 1:3. Ausb. 25 mg (45%) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C , innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 2.83$ m, 2-H_a 1.39 ddd, 2-H_c 2.04 ddd, 3-H 2.83 m, 4-H 3.83 dd, 5-H 3.69 dd, 6-H 3.78 dd, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.60 d, 4.90 d, 4.85 d, 4.99 d, $\text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.22 d, 4.62 d, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 3.52 d, 3.86 d, C_6H_5 7.2–7.41 m; $J_{1,2a} = 12.0$, $J_{1,2e} = 3.6$, $J_{2a,2e} = 12.0$, $J_{2a,3} = 12.0$, $J_{2e,3} = 3.6$, $J_{3,4} = 10.6$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 7.3$, $J_{6,1} = 9.6$, $J_{\text{OCH}_2} = 11.0$, 11.0, $J_{\text{O}=\text{CNCH}_2} = 14.6$, $J_{\text{NCH}_2} = 13.8$ Hz.

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (638.8) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39 Gef. C 78.76 H 6.59 N 4.43

Pentabenzyl-1,3-di-*N*-ethoxycarbonyl-2-desoxyestreptamin (**17**) und 1,3-Di-*N*-benzyl-5,6(bzw. 4,5)-di-*O*-benzyl-3,4(bzw. 1,6)-*N*,*O*-carbonyl-1(bzw. 3)-*N*-ethoxycarbonyl-2-desoxyestreptamin (**18**): 100 mg (0.33 mmol) **16** werden mit 0.12 ml Benzylbromid und 200 mg Natriumhydrid (50 proz. Suspension in Öl) in 20 ml Dimethylformamid nach der allgem. Vorschrift benzyliert. Das Gemisch wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Essigester/Hexan = 1:3) getrennt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$ oder Essigester/Hexan = 1:3.

Ausb. an **17**: 65 mg (30%) Sirup. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 110°C): 1-H $\delta = 3.87$ m, 2-H_a 2.89 m, 2-H_e 1.78 ddd, 3-H 3.87 m, 4-H 3.76 dd, 5-H 4.40 dd, 6-H 3.76 dd, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.85 d, 5.05 d (4 H), 5.04 s, $\text{O}=\text{C}-\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.49 d, 4.75 d (4 H), C_6H_5 7.26–7.53 m, CH_2-CH_3 4.26 q, CH_2-CH_3 1.22 t; $J_{1,2e} = 4.1$, $J_{2a,2e} = 12.7$, $J_{2e,3} = 4.1$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{5,6} = 9.0$, $J_{6,1} = 9.0$, $J_{\text{OCH}_2} = 11.4$, $J_{\text{O}=\text{CNCH}_2} = 15.8$, $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.0$ Hz.

$\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_9$ (756.9) Ber. C 74.58 H 6.93 N 3.70 Gef. C 74.28 H 6.98 N 3.47

Ausb. an **18**: 42 mg (22%) Sirup. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 145°C , innerer Standard: DMSO-Signal $\delta = 2.49$, bei 270 MHz 672.3 Hz von TMS entfernt): 1-H $\delta = 3.79$ m, 2-H_a 1.81 ddd, 2-H_c 1.71 ddd, 3-H 3.27 ddd, 4-H 3.98 dd, 5-H, 6-H 3.93 dd, 4.10 dd, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 4.52 d,

4.76 d, 4.70 d, 4.84 d, $O=C-NCH_2C_6H_5$ 4.26 d, 4.34 d, 4.24 d, 4.58 d, C_6H_5 7.16–7.39 m, CH_2-CH_3 4.07 q, CH_2-CH_3 1.22 t; $J_{1,2a} = 11.6$, $J_{1,2e} = 5.0$, $J_{2a,2e} = 11.6$, $J_{2a,3} = 11.6$, $J_{2e,3} = 4.1$, $J_{3,4} = 11.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6} = 7.2$, $J_{OCH_2} = 11.7$, 11.4, $J_{O=CNCH_2} = 15.5$, 15.2, $J_{CH_2CH_3} = 7.0$ Hz.

$C_{38}H_{40}N_2O_6$ (620.7) Ber. C 73.53 H 6.50 N 4.51 Gef. C 73.16 H 6.38 N 4.38

1,3-N,N-Carbonyl-2-desoxystreptamin (19): a) Die Darstellung erfolgt analog zu der von **9**. Die Reaktionszeit beträgt jedoch 10 h. Ausb. 65%. – b) 100 mg (0.44 mmol) **21** werden in 10 ml Wasser/Essigsäure (9:1) aufgenommen und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wird eingengt und die Lösungsmittelreste mit Toluol azeotrop abdestilliert. DC: $CHCl_3/CH_3OH = 3:1$. Ausb. 80 mg (95%) Sirup.

$C_7H_{12}N_2O_4$ (188.2) Ber. C 44.68 H 6.43 N 14.89 Gef. C 44.53 H 6.39 N 14.74

4,5,6-Tri-O-acetyl-1,3-N,N-carbonyl-2-desoxystreptamin (20): 80 mg (0.43 mmol) **19** werden nach der allgem. Vorschrift acetyliert. DC: $CHCl_3/CH_3OH = 10:1$. Ausb. 120 mg (90%). Schmp. 240°C (Zers.) (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

1H -NMR (270 MHz, C_5D_5N , 25°C): 2- H_a $\delta = 1.89$ d (breit), 2- H_c 2.46 d (breit), 1-H, 3-H 3.90 s (breit), 4-H 5.37 dd, 5-H 5.27 dd, 6-H 5.37 dd, NH 7.88 s (breit), OAc 1.98 s (3 H), 2.06 (6 H); $J_{2a,2e} = 13.3$, $J_{3,4} = 1.7$, $J_{4,5} = 1.7$, $J_{5,6} = 1.7$, $J_{6,1} = 1.7$ Hz.

$C_{13}H_{18}N_2O_7$ (314.3) Ber. C 49.68 H 5.77 N 8.91 Gef. C 49.45 H 5.75 N 8.79

1,3-N,N-Carbonyl-5,6(bzw. 4,5)-O-isopropyliden-2-desoxystreptamin (21): 500 mg (2.19 mmol) **10** werden in 50 ml Pyridin gelöst und 24 h bei 40°C stehengelassen. Dann wird der Reaktionsansatz eingengt und Pyridinreste mit Toluol azeotrop abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: $CH_2Cl_2/CH_3OH = 6:1$) gereinigt. DC: $CHCl_3/CH_3OH = 3:1$. Ausb. 370 mg (75%). Schmp. 240°C (Zers.) (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

1H -NMR (270 MHz, C_5D_5N , 25°C): 1-H, 3-H $\delta = 3.91$ m, 4.01 m, 2- H_a 1.76 d (breit), 2- H_c 2.49 d (breit), 4-H 4.33 d, 5-H 3.96 dd, 6-H 4.21 dd, NH 7.94 s (breit), 8.52 s (breit), C- CH_3 1.38 s, 1.44 s; $J_{2a,2e} = 13.0$, $J_{3,4} = 0$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{5,6} = 10.6$, $J_{6,1} = 7.6$ Hz.

$C_{10}H_{16}N_2O_4$ (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.23 H 7.14 N 11.86

1,3-N,N-Carbonyl-5,6(bzw. 4,5)-O-isopropyliden-4-(bzw. 6)-O-mesyl-2-desoxystreptamin (22): 150 mg (0.66 mmol) **21** werden in 50 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift über Nacht bei Raumtemp. mit 0.1 ml Methansulfonylchlorid mesyliert. DC: $CHCl_3/CH_3OH = 3:1$. Ausb. 180 mg (90%). Schmp. 84°C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

1H -NMR (270 MHz, C_5D_5N , 25°C): 2- H_a $\delta = 1.74$ d (breit), 2- H_c 2.38 d (breit), 1-H, 3-H 3.94 s (breit), 4.18 m, 4-H 5.15 d, 5-H 4.04 dd, 6-H 4.18 dd, NH 8.44 s (breit), 8.58 s (breit), C- CH_3 1.35 s, 1.46 s, SCH_3 3.41 s; $J_{2a,2e} = 13.0$, $J_{3,4} = 0$, $J_{4,5} = 8.0$, $J_{5,6} = 10.6$, $J_{6,1} = 7.6$ Hz.

$C_{11}H_{18}N_2O_6S$ (306.3) Ber. C 43.13 H 5.92 N 9.15 S 10.47

Gef. C 43.01 H 5.94 N 9.02 S 10.54

1,2-Anhydro-4,6-N,N-carbonyl-(1,2/3,4,6)-4,6-diamino-1,2,3-cyclohexantriol (23) und 1,2-Anhydro-4,6-N,N-carbonyl-(1,2,4,6/3)-4,6-diamino-1,2,3-cyclohexantriol (24): 100 mg (0.38 mmol) **25** werden mit 20 ml 1 N CH_3ONa in Methanol über Nacht gerührt. Die Lösung wird mit Methylchlorid verdünnt und das CH_3ONa mit Trockeneis vernichtet. Die Lösung wird filtriert und eingengt; der Rückstand wird mit Dioxan extrahiert, abfiltriert und eingengt. Die Reaktionsprodukte werden säulenchromatographisch an Kieselgel mit dem Laufmittel $CH_2Cl_2/CH_3OH = 3:1$ getrennt. DC: Anfärbung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung.

Schnelle Zone **23**: Ausb. 28 mg (44%). Schmp. 181°C (aus CH_3OH). – 1H -NMR (270 MHz, C_5D_5N , 25°C): 1-H $\delta = 3.35$ dddd, 2-H 3.23 dd, 3-H 4.09 d (breit), 4-H 3.67 dddd, 5- H_a

1.57 dddd, 5-H_e 1.75 dddd, 6-H 3.87 dddd, NH 7.70 s, 7.99 d (breit); $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,4} = 1.6$, $J_{3,4} = 4.2$, $J_{3,5e} = 1.3$, $J_{4,5e} = 1.3$, $J_{4,5a} = 5.2$, $J_{5a,5e} = 13.0$, $J_{5a,6} = 3.1$, $J_{5e,6} = 2.7$, $J_{6,1} = 2.6$, $J_{6,NH} = 3.8$, $J_{4,NH} \approx 2.5$ Hz.

Langsame Zone **24**: Ausb. 14 mg (22%) Sirup. – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25 °C): 1-H $\delta = 3.51$ dd (breit), 2-H 3.42 dd, 3-H 4.55 s (breit), 4-H, 6-H 3.84 m, 3.95 m, 5-H_a 1.77 ddd, 5-H_e 2.17 m, NH 7.51 s (breit); $J_{1,2} = 3.4$, $J_{2,3} = 1.1$, $J_{4,5a} = 3.6$, $J_{5a,5e} = 12.6$, $J_{5a,6} = 3.6$, $J_{6,1} = 5.6$ Hz.

C₇H₁₀N₂O₃ (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46

23: Gef. C 49.30 H 5.87 N 16.18

24: Gef. C 49.03 H 5.78 N 16.05

1,3-N,N-Carbonyl-4(bzw. 6)-O-mesyl-2-desoxystreptamin (25): 180 mg (0.59 mmol) **22** werden in 50 ml Wasser/Essigsäure (9:1) 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung eingeengt und Lösungsmittelreste mit Toluol azeotrop abdestilliert. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1, CHCl₃/CH₃OH = 1:1. Ausb. 150 mg (98%) Sirup.

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N/CDCl₃ (1:1), 25 °C): 2-H_a $\delta = 1.93$ d (breit), 2-H_e 2.78 d (breit), 1-H, 3-H 3.86 s (breit), 4.01 s (breit), 4-H 5.14 s (breit), 5-H, 6-H 4.36 s (breit), 4.44 s (breit), NH 6.52 s (breit), 6.67 s (breit), SCH₃ 3.15 s.

C₈H₁₄N₂O₆S (266.3) Ber. C 36.09 H 5.30 N 10.52 S 12.04

Gef. C 36.21 H 5.27 N 10.43 S 12.34

4,6-N,N-Carbonyl-(1,2,4,6/3)-4,6-diamino-2-azido-1,3-cyclohexandiol (26): 28 mg (0.16 mmol) **23** werden in 20 ml Ethanol und 4 ml Wasser mit 120 mg Natriumazid und 100 mg Ammoniumchlorid 150 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig i. Ölpumpenvak. eingeengt, der Rückstand mit Pyridin extrahiert, filtriert und eingeengt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1. Ausb. 22 mg (65%) Sirup.

IR: 2100 cm⁻¹ (N₃). – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25 °C): 1-H, 2-H, 3-H $\delta = 4.46 - 4.55$ m, 4-H, 6-H 3.81 s, 3.90 s (breit), 5-H_a 1.96 ddd, 5-H_e 2.50 d (breit), NH 7.28 s, 7.47 s (breit); $J_{4,5a} = 4.0$, $J_{5a,6} = 4.0$, $J_{5a,5e} = 13.0$ Hz.

C₇H₁₁N₅O₃ (213.2) Ber. C 39.44 H 5.20 N 32.85 Gef. C 39.37 H 5.15 N 32.96

26 wurde mit gesättigter Bariumhydroxidlösung erhitzt. Hierbei ließ sich **27** als chromatographisch einheitliches, Ninhydrin anfärbares Produkt erhalten, das sich jedoch nicht in reiner Form von den Bariumsalzen abtrennen ließ.

4(bzw. 6)-Azido-1,3-N,N-carbonyl-2,4(bzw. 2,6)-didesoxystreptamin (28): 14 mg (0.08 mmol) **24** werden in 20 ml Ethanol und 4 ml Wasser mit 100 mg Natriumazid und 100 mg Ammoniumchlorid 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig i. Ölpumpenvak. eingeengt, der Rückstand mit Pyridin extrahiert, filtriert und eingeengt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1. Ausb. 10 mg (58%) Sirup.

IR: 2100 cm⁻¹ (N₃). – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25 °C): 2-H_a $\delta = 1.92$ d (breit), 2-H_e 3.16 d (breit), 1-H, 3-H 4.06 m, 4-H, 5-H, 6-H 4.62, 4.74, 4.83 s (breit), NH 7.54 s (breit); $J_{2a,2e} = 13.0$ Hz.

C₇H₁₁N₅O₃ (213.2) Ber. C 39.44 H 5.20 N 32.85 Gef. C 39.35 H 5.08 N 33.01

5,6(bzw. 4,5)-Di-O-acetyl-4(bzw. 6)-azido-1,3-N,N-carbonyl-2,4(bzw. 2,6)-didesoxystreptamin (29): 5 mg (0.02 mmol) **28** werden nach der allgem. Vorschrift in 5 ml Pyridin mit 1 ml Acetanhydrid acetyliert. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1. Ausb. 5 mg (90%) Sirup.

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25 °C): 2-H_e $\delta = 2.64$ d (breit), 1-H, 3-H 3.86 s, 3.96 s (breit), 4-H 4.53 s (breit), 5-H, 6-H 5.32 s, 5.43 s (breit), NH 7.66 s, 7.93 s (breit), OAc 2.04 s, 1.96 s; $J_{2a,2e} = 13.0$ Hz.

C₁₁H₁₅N₅O₅ (297.3) Ber. C 44.44 H 5.09 N 23.56 Gef. C 44.17 H 4.89 N 23.70

1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-5,6(bzw. 4,5)-O-isopropyliden-4(bzw. 6)-O-mesyl-2-desoxy-streptamin (30): 3.0 g (6.38 mmol) **6** werden in 30 ml Pyridin nach der allgem. Vorschrift bei Raumtemp. mit 1 ml Methansulfonylchlorid mesyliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$, Essigester/Hexan = 1:1. Ausb. 3.0 g (88%). Schmp. 137 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 °C): 1-H $\delta = 4.31$ m, 2-H_a 2.22 ddd, 2-H_c 2.76 ddd, 3-H 4.31 m, 4-H 5.29 dd, 5-H 3.97 m, 6-H 3.97 m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.27 d, 5.33 d, C_6H_5 7.24–7.52 m, NH 7.81 d, SCH_3 3.23 s, C–CH₃ 1.42 s, 1.49 s; $J_{1,2a} = 11.4$, $J_{1,2c} = 4.8$, $J_{2a,2c} = 13.2$, $J_{2a,3} = 11.4$, $J_{2e,3} = 4.8$, $J_{\text{CH-NH}} = 7.6$, $J_{\text{CH}_2} = 12.8$ Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_9\text{S}$ (548.5) Ber. C 56.92 H 5.88 N 5.11 S 5.85

Gef. C 56.73 H 5.96 N 4.97 S 5.47

6-N-Benzyloxycarbonyl-1,2-O-isopropyliden-(1/2,3,4,6)-6-amino-3,4-epimino-1,2-cyclohexandiol (31): 1.5 g (2.73 mmol) **30** werden in 150 ml absol. Dimethylformamid gelöst, mit 450 mg Natriumhydrid (als 50 proz. Suspension in Öl) bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre versetzt und 5 h gerührt. Überschüssiges Natriumhydrid wird mit Trockeneis vernichtet. Der Reaktionsansatz wird an der Ölpumpe eingengt und der Rückstand mit 200 ml Dioxan extrahiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 30:1$). DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 600 mg (70%). Schmp. 128 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 °C): 1-H $\delta = 4.23$ dd, 2-H 3.98 dd, 3-H 2.76 d (breit), 4-H 2.27 dd (breit), 5-H_a 1.97 ddd, 5-H_c 2.66 ddd, 6-H 4.23 m, NH (Epimin) 1.37 s (breit), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.27 d, 5.33 d, C_6H_5 7.22–7.49 m, C–CH₃ 1.48 s, 1.51 s; $J_{1,2} = 8.4$, $J_{2,3} = 2.2$, $J_{3,4} = 5.7$, $J_{4,5a} = 1.4$, $J_{4,5c} = 5.8$, $J_{5a,5c} = 14.6$, $J_{5a,6} = 8.0$, $J_{5c,6} = 7.8$, $J_{\text{CH}_2} = 13.0$ Hz. – ¹³C-NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 67.88 MHz, 25 °C): C-1, C-2 $\delta = 79.7$, 80.0, C-3, C-4 33.2, 33.5, C-5 28.1, C-6 51.6, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 66.3, C–CH₃ 27.1, 27.3.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (318.4) Ber. C 64.12 H 6.96 N 8.79 Gef. C 63.76 H 7.00 N 8.65

1,2-O-Isopropyliden-6-N-methoxycarbonyl-(1/2,3,4,6)-6-amino-3,4-epimino-1,2-cyclohexandiol (32): Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von **31**, wenn das überschüssige Natriumhydrid durch Zugabe von methanolischer Ammoniumchlorid-Lösung vernichtet wird. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch getrennt (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 30:1$). DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 130 mg (20%). Schmp. 169 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 °C): 1-H $\delta = 4.17$ dd, 2-H 3.99 dd, 3-H 2.76 dd, 4-H 2.20 dd (breit), 5-H_a 1.94 dd, 5-H_c 2.65 ddd, 6-H 4.17 m, NH 1.41 s (breit), C–CH₃ 1.48 s, 1.53 s, OCH₃ 3.70 s; $J_{1,2} = 8.2$, $J_{2,3} = 1.9$, $J_{3,4} = 5.9$, $J_{4,5c} = 5.8$, $J_{5a,5c} = 14.6$, $J_{5a,6} = 8.2$, $J_{5c,6} = 7.3$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (242.3) Ber. C 54.53 H 7.49 N 11.56 Gef. C 54.15 H 7.46 N 11.04

4-O-Acetyl-6-N-benzyloxycarbonyl-1,2-O-isopropyliden-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-1,2,4-cyclohexantriol (33): 100 mg (0.33 mmol) **31** werden mit 200 mg Natriumacetat und 3 ml Eisessig in 10 ml absol. Dimethylformamid 5 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird an der Ölpumpe eingengt, der Rückstand mit 50 ml Dioxan extrahiert, abfiltriert und zur Trockne eingengt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10:1$. Ausb. 95 mg (80%). Schmp. 52 °C (aus CH_2Cl_2 mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C, innerer Standard TMS): 1-H $\delta = 4.5$ dd, 2-H 4.11 dd, 3-H 3.82 dd, 4-H 5.28 dd, 5-H_a, 5-H_c 2.2–2.48 m, 6-H 4.61 m, NH 8.77 d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.24 d, 5.32 d, C_6H_5 7.24–7.45 m, OAc 1.93 s, C–CH₃ 1.41 s, 1.49 s; $J_{1,2} = 9.0$, $J_{1,6} = 10.0$, $J_{2,3} = 3.6$, $J_{3,4} = 3.0$, $J_{\text{CH}_2} = 12.6$, $J_{\text{CH-NH}} = 7.6$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ (378.4) Ber. C 60.30 H 6.93 N 7.40 Gef. C 60.20 H 6.61 N 7.71

4-O-Acetyl-3-N-benzoyl-6-N-benzyloxycarbonyl-1,2-O-isopropyliden-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-1,2,4-cyclohexantriol (34): 15 mg (0.04 mmol) **33** werden in 5 ml absol. Pyridin gelöst, unter Eiskühlung mit 0.1 ml Benzoylchlorid versetzt und 3 h gerührt. Der Reaktionsansatz wird auf Eis gegossen und das Produkt mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Essigester/Hexan = 1:1). Ausb. 10 mg (60%). Schmp. 83 °C (aus CH₂Cl₂ mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 100 °C): 1-H, 2-H δ = 4.24–4.37 m, 3-H 5.13 m, 4-H 5.86 dd, 5-H_a 2.14 ddd, 5-H_e 2.64 ddd, 6-H 4.44 m, C₆H₅CH₂ 5.23 d, 5.29 d, C₆H₅ 7.24–7.56 m, 7.87–7.96 m, 8.34–8.41 m, OAc 2.01 s, C–CH₃ 1.50 s, 1.57 s; J_{3,4} = 3.0, J_{4,5a} = 3.0, J_{4,5e} = 3.0, J_{5a,5e} = 14.8, J_{5e,6} = 3.4, J_{5a,6} = 11.0, J_{CH₂} = 12.2 Hz.

C₂₆H₃₀N₂O₇ (482.5) Ber. C 64.72 H 6.27 N 5.81 Gef. C 64.91 H 6.34 N 5.68

(1,4/2,3,6)-3,6-Diamino-1,2,4-cyclohexantriol (**37**) und 3-N-Acetyl-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-1,2,4-cyclohexantriol (**38**): 46 mg (0.13 mmol) **33** werden mit 10 ml 0.1 N CH₃ONa 5 h gerührt. Überschüssiges CH₃ONa wird mit Trockeneis vernichtet. Das Produkt wird durch Einengen der Lösung und Extrahieren des Rückstandes mit Dioxan gewonnen. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1. Ausb. 40 mg (95%) Sirup. Das Produkt besteht aus etwa gleichen Teilen eines Gemisches von **35** und durch Acetylwanderung gebildetem **36**, das unmittelbar weiter verarbeitet wird.

Zur Abspaltung der Isopropylidengruppen werden 40 mg (0.11 mmol) **35** + **36** über Nacht in 10 ml Essigsäure/Wasser (9:1) gerührt. Der Reaktionsansatz wird eingengt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1. Ausb. 30 mg (80%) eines Gemisches von 6-N-Benzoyloxycarbonyl-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-1,2,4-cyclohexantriol und 3-N-Acetyl-6-N-benzoyloxycarbonyl-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-1,2,4-cyclohexantriol, das ebenfalls chromatographisch nur schwierig zu trennen ist und daher unmittelbar weiter verarbeitet wird. 30 mg (0.1 mmol) Reaktionsgemisch werden in 10 ml Eisessig mit 30 mg Palladium-Kohle 4 h nach der allgem. Vorschrift hydriert und die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch (Laufmittel: CHCl₃/CH₃OH/NH₃ = 3:3:1) getrennt.

Langsame Zone **37**: Ausb. 8 mg (48.5%) Sirup. – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N/D₂O (1:1), 25 °C, innerer Standard HOD-Signal δ = 4.65, bei 270 MHz 1255.5 Hz von TMS entfernt): 1-H δ = 3.51 dd, 2-H 3.63 m, 3-H 2.94 dd, 4-H 3.63 m, 5-H_a, 5-H_e 1.66 m, 6-H 3.03 ddd; J_{1,2} = 7.6, J_{1,6} = 7.6, J_{2,3} = 4.3, J_{3,4} = 4.3 Hz.

C₆H₁₄N₂O₃ (162.2) Ber. C 44.43 H 8.70 N 17.27 Gef. C 44.28 H 8.65 N 16.93

Schnelle Zone **38**: Ausb. 9 mg (44%) Sirup. – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N/D₂O (1:1), 25 °C, innerer Standard HOD-Signal δ = 4.65, bei 270 MHz 1255.5 Hz von TMS entfernt): 1-H δ = 3.35 dd, 2-H 3.65 dd, 3-H 3.95 dd, 4-H 3.43 ddd, 5-H_a 1.34 ddd, 5-H_e 1.57 ddd, 6-H 2.88 ddd, OAc 1.45 s; J_{1,2} = 8.8, J_{1,6} = 8.8, J_{2,3} = 4.4, J_{3,4} = 4.4, J_{4,5a} = 4.4, J_{4,5e} = 4.4, J_{5a,5e} = 14.2, J_{5a,6} = 11.4, J_{5e,6} = 4.4 Hz.

C₈H₁₆N₂O₄ (204.2) Ber. C 47.05 H 7.9 N 13.72 Gef. C 46.87 H 7.74 N 13.62

6-N-Benzoyloxycarbonyl-1,2-O-isopropyliden-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-4-azido-1,2-cyclohexandiol (**39**): 30 mg (0.1 mmol) **31** werden mit 100 mg Natriumazid und 100 mg Ammoniumchlorid in 10 ml Ethanol und 2 ml Wasser 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen mit 8 ml Wasser wird mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wird abfiltriert und eingengt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 3:1. Ausb. 32 mg (95%) Sirup.

IR: 2100 cm⁻¹ (N₃). – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 100 °C): 1-H δ = 4.33 m, 2-H 3.96 dd, 3-H 3.73 dd, 4-H 3.90 ddd, 5-H_a 2.21 ddd, 5-H_e 2.37 ddd, 6-H 4.39 m, NH 7.67 d, NH₂ 3.19 s (breit), C₆H₅CH₂ 5.27 d, 5.30 d, C₆H₅ 7.23–7.48 m, C–CH₃ 1.45 s, 1.51 s; J_{1,2} = 8.8, J_{2,3} = 3.4, J_{3,4} = 2.8, J_{4,5a} = 3.3, J_{5a,5e} = 14.2, J_{5e,6} = 3.3, J_{5a,6} = 10.6, J_{CH₂} = 12.6, J_{CH-NH} = 6.6 Hz.

C₁₇H₂₃N₅O₄ (361.4) Ber. C 56.50 H 6.41 N 19.39 Gef. C 56.34 H 6.38 N 18.95

6-N-Benzoyloxycarbonyl-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-4-azido-1,2-cyclohexandiol (Essigsäuresalz) (**40**): 38 mg (0.1 mmol) **39** werden 12 h in 5 ml Essigsäure/Wasser (9:1) gerührt. Der Ansatz wird

eingengt, und Lösungsmittelreste werden mit Toluol azeotrop abdestilliert. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 33 mg (98 %). Schmp. 63 °C (aus Ethanol mit Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 107 °C): 1-H $\delta = 4.63$ m, 2-H 4.63 m, 3-H 3.54 d (breit), 4-H 3.93 m, 5- H_a , 5- H_e 2.42 m, 6-H 4.44 m, NH 7.07 s (breit), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.32 s, C_6H_5 7.26–7.51 m; $J_{3,4} = 7$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (381.4) Ber. C 50.39 H 6.08 N 18.36
Gef. C 50.14 H 5.97 N 17.95

40 wurde mit Palladium-Kohle als Katalysator in Eisessig hydriert. Es wurde ein chromatographisch einheitliches Produkt **41** erhalten, das auf Grund seiner Instabilität nicht rein charakterisiert werden konnte.

4-O-Acetyl-1,2-O-isopropyliden-6-N-methyl-(1,4/2,3,6)-3,6-diamino-1,2,4-cyclohexantriol (**42**): Die Lösung von 30 mg (0.1 mmol) **31** in 5 ml absol. Tetrahydrofuran wird zu einer Suspension von 100 mg LiAlH_4 in 10 ml absol. Tetrahydrofuran getropft und 3 h gerührt. Überschüssiges LiAlH_4 wird mit Essigester/95 proz. Ethanol (1:1) vernichtet. Das Filtrat wird eingengt und säulenchromatographisch (Laufmittel: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$) gereinigt. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 8 mg (25 %) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1), 25 °C): 1-H $\delta = 4.58$ dd, 2-H 4.12 dd, 3-H 3.89 dd, 4-H 5.41 ddd, 5- H_a 2.52 ddd, 5- H_e 2.70 m, 6-H 3.81 ddd, NCH_3 3.11, OAc 2.3 s, C- CH_3 1.67 s, 1.69 s; $J_{1,2} = 9.6$, $J_{1,6} = 10.0$, $J_{2,3} = 3.6$, $J_{3,4} = 2.7$, $J_{4,5a} = 3.2$, $J_{4,5e} = 2.7$, $J_{5a,6} = 11.3$, $J_{5e,6} = 4.7$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (258.3) Ber. C 55.79 H 8.59 N 10.84 Gef. C 55.31 H 8.30 N 11.14

1,2-O-Isopropyliden-(1/2,3,6)-3,6-diamino-1,2-cyclohexandiol (**43**): 90 mg (0.29 mmol) **31** werden in 20 ml Dioxan/Wasser (1:1) nach der allgem. Vorschrift mit einer Spatelspitze Raney-Nickel als Katalysator hydriert. Die Reaktionszeit beträgt 24 h. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$. Ausb. 45 mg (85 %) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1), 25 °C): 1-H $\delta = 4.13$ dd, 2-H 3.67 dd, 3-H 3.79 dd, 4- H_a , 4- H_e , 5- H_a , 5- H_e 1.80–1.97 m, 2.06–2.19 m, 6-H 3.24 m, C- CH_3 1.73 s, 1.76 s; $J_{1,2} = 9.8$, $J_{1,6} = 9.8$, $J_{3,4} = 3.2$ Hz.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2$ (185.2) Ber. C 58.35 H 9.25 N 15.12 Gef. C 58.28 H 9.11 N 14.97

(1/2,3,6)-3,6-Diamino-1,2-cyclohexandiol (Essigsäuresalz) (**44**): 45 mg (0.24 mmol) **43** werden in 10 ml Essigsäure/Wasser (1:1) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die Lösung eingengt und Lösungsmittelreste mit Toluol azeotrop abdestilliert. Ausb. 50 mg (80 %) Sirup.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ (10:1), 25 °C): 1-H, 2-H 4.40 m, 3-H 4.18 s (breit), 4- H_a , 4- H_e , 5- H_a , 5- H_e 2.55 m, 6-H 3.77 m, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 2.37 s.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (265.3) Ber. C 45.28 H 7.98 N 10.56
Gef. C 45.12 H 7.81 N 10.34

4,6-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-2,3-O-isopropyliden-(2,4,6/3)-4,6-diamino-2,3-dihydroxy-1-cyclohexanon (**45**) und *1,3-Bis-N-(benzyloxycarbonyl)-5,6(bzw. 4,5)-O-isopropyliden-4(bzw. 6)-O-methylthiomethyl-2-desoxystreptamin* (**46**): 100 mg (0.21 mmol) **6** werden mit 2 ml Dimethylsulfoxid und 2 ml Acetanhydrid über Nacht unter Lichtausschluß gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit festem NaHCO_3 gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung verdünnt und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, abfiltriert und eingengt. Das Produktgemisch wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Toluol/Aceton = 10:1) getrennt. **45** wird hierbei als erste Substanz eluiert. DC: Toluol/Aceton = 4:1.

45: Ausb. 20 mg (25 %) Sirup. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 25 °C): 2-H $\delta = 4.95$ dd, 3-H 4.17 dd, 4-H, 6-H 5.04 m, 5- H_a 2.08 ddd, 5- H_e 3.04 ddd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 5.04 s, C_6H_5 7.25–7.45 m,

NH 8.84 d, 8.99 d, C-CH₃ 1.39 s, 1.47 s; $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{4,5a} = 12.0$, $J_{5a,5e} = 13.4$, $J_{4,5e}$; $J_{6,5e} = 4.2$; 6.5, $J_{5a,6} = 12.0$, $J_{CH-NH} = 7.8$, 7.6 Hz.

C₂₅H₂₉N₂O₇ (469.5) Ber. C 63.95 H 6.23 N 5.97 Gef. C 63.74 H 5.98 N 5.65

46: Ausb. 30 mg (30%). Schmp. 211 °C (Zers.) (aus CH₂Cl₂ mit Hexan). – ¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25 °C): 1-H, 3-H δ = 4.29 m, 2-H_a 2.11, 2-H_c 2.70 ddd, 4-H, 5-H, 6-H 4.44 dd, 5.24 m, NH 8.46 d, 8.77 d, C₆H₅CH₂ 5.09 d, 5.15 d, 5.33 s, C₆H₅ 7.22–7.47 m, C-CH₃ 1.37 s, 1.44 s, SCH₃ 2.11 s, OCH₂ 3.91 m; $J_{1,2e} = 4.2$, $J_{3,2e} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 13.0$, $J_{CH_2C_6H_5} = 11.6$, $J_{CH-NH} = 7.8$, 8.6 Hz.

C₂₇H₃₄N₂O₇S (530.6) Ber. C 61.11 H 6.46 N 5.28 S 6.04
Gef. C 61.31 H 6.28 N 5.24 S 6.18

4,5-O,N-Carbonyl-1-N-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-2,3-O-isopropyliden-(2,4/3,5)-5-amino-2,3,4-trihydroxy-1-cyclohexanimin (49) und 4,5-O,N-Carbonyl-1-N-(2,4-di-tert-butyl-6-hydroxyphenyl)-2,3-O-isopropyliden-(2,4/3,5)-5-amino-2,3,4-trihydroxy-1-cyclohexanimin (52): Zu einer Lösung von 100 mg (0.44 mmol) **10** in 30 ml Methanol wird unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 150 mg 3,5-Di-tert-butyl-1,2-benzochinon (**47**) in 20 ml Methanol getropft. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Lösung an der Ölpumpe vorsichtig eingengt und über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: CH₂Cl₂/CH₃OH = 60:1/1% Triethylamin) werden die Produkte getrennt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 10:1.

Langsame Zone **49:** Ausb. 90 mg (50%) Sirup. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃/C₅D₅N (1:1), 25 °C, innerer Standard TMS): 2-H δ = 3.74 d, 3-H 4.36 dd, 4-H 4.27 d, 5-H 4.01 dd, 6-H_a 1.96 dd, 6-H_c 2.53 dd, NH 8.49 s, C-CH₃ 1.36 s (6H), Aromat 6.65 d, 6.77 d, t-C₄H₉ 1.23 s (9H), 1.39 s (9H), C₆H₅OH 7.59 s; $J_{2,3} = 8.1$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{4,5} = 10.2$, $J_{5,6e} = 4.0$, $J_{5,6a} = 12.8$, $J_{6a,6e} = 12.8$, $J_{CH-CH_{Aromat}} = 1.8$ Hz.

C₂₄H₃₅N₂O₅ (431.6) Ber. C 66.80 H 8.18 N 6.49 Gef. C 66.45 H 8.09 N 6.39

Schnelle Zone **52:** Ausb. 15 mg (10%) Sirup. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 25 °C, innerer Standard TMS): 2-H δ = 4.04 d, 3-H 3.94 dd, 4-H 4.18 dd, 5-H 3.76 ddd, 6-H_a 1.72 dd, 6-H_c 2.51 dd, NH 5.16 s, C-CH₃ 1.50 s, 1.54 s, Aromat 7.04 d, 7.08 d, t-C₄H₉ 1.29 s (9H), 1.35 s (6H), 1.42 s (3H), C₆H₅OH 7.41 s; $J_{2,3} = 8.6$, $J_{3,4} = 10.0$, $J_{4,5} = 10.8$, $J_{5,6e} = 3.8$, $J_{5,6a} = 12.4$, $J_{6a,6e} = 12.4$, $J_{CH-CH_{Aromat}} = 1.7$ Hz.

C₂₄H₃₅N₂O₅ (431.6) Ber. C 66.80 H 8.18 N 6.49 Gef. C 66.53 H 8.11 N 6.31

1,6-O,N-Carbonyl-4-[(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)amino]-(1/2,6)-6-amino-3-cyclohexen-1,2,3-triol (50): 40 mg (0.1 mmol) **49** werden mit 20 ml Acetanhydrid, 8 ml Essigsäure und 3 Tropfen Trifluoressigsäure 1/2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird an der Ölpumpe eingengt und Lösungsmittelreste mit Toluol azeotrop abdestilliert. Das Produktgemisch wird über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: CH₂Cl₂/CH₃OH = 60:1) getrennt. DC: CHCl₃/CH₃OH = 10:1. Ausb. 5 mg (15%). Schmp. 228 °C (Zers.) (aus CH₂Cl₂ mit Hexan).

¹H-NMR (270 MHz, C₅D₅N, 25 °C): 1-H δ = 4.80 dd, 2-H 4.88 d, 5-H_a, 5-H_c 3.21–3.41 m, 6-H 4.00 ddd, NH 9.17 s, Aromat 7.46 d, 7.58 d, t-C₄H₉ 1.30 s, 1.54 s; (270 MHz, C₅D₅N, 70 °C): 1-H δ = 4.73 dd, 2-H 4.82 d, 5-H_a 3.24 dd, 5-H_c 3.33 dd, 6-H 3.96 ddd, NH 8.67 s, Aromat 7.50 d, 7.57 d, t-C₄H₉ 1.39 s, 1.61 s; $J_{1,2} = 10.4$, $J_{1,6} = 10.4$, $J_{5a,6} = 12.4$, $J_{5e,6} = 5.0$, $J_{5a,5e} = 14.0$, $J_{CH-CH_{Aromat}} = 1.7$ Hz.

C₂₁H₃₂N₂O₅ (392.5) Ber. C 64.26 H 8.22 N 7.14 Gef. C 64.03 H 8.39 N 6.95

Eine Probe wird für ein ¹H-NMR-Spektrum *O*-acetyliert. Das 2-H zeigt dann unter gleichen Bedingungen die charakteristische Tieffeldverschiebung auf δ = 6.25 d, die anzeigt, daß 2-OH acetylierbar ist.

Literatur

- 1) S. Umezawa, *Adv. Carbohydr. Chem.* **30**, 111 (1974).
- 2) B. N. Strunin, *Russ. Chem. Rev.* **46**, 749 (1977).
- 3) K. L. Rinehart jr. und R. M. Stroschane, *J. Antibiot.* **29**, 319 (1976).
- 4) M. Nakajima, A. Hasegawa und N. Kurihara, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 235 (1965).
- 5) M. Nakajima und N. Kurihara, *Chem. Ber.* **94**, 515 (1961).
- 6) T. Suami, F. W. Lichtenthaler, S. Ogawa, Y. Nakashima und H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1014 (1968).
- 7) S. Ogawa, T. Ueda, Y. Funaki, Y. Hongo, A. Kasuga und T. Suami, *J. Org. Chem.* **42**, 3083 (1977).
- 8) D. Dijkstra, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 161 (1968).
- 9) H. Prinzbach, R. Keller und R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **87**, 626 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 632 (1975).
- 10) W. T. Shier, K. L. Rinehart jr. und D. Gottlieb, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **63**, 198 (1969).
- 11) T. Suami, S. Ogawa, H. Uchino und Y. Funaki, *J. Org. Chem.* **40**, 456 (1975).
- 12) J. Cleophax, S. D. Géro, J. Leboul, M. Akhtar, J. E. G. Barnett und C. J. Pearce, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7110 (1976).
- 13) G. Kavadias, S. Velkhof und B. Belleau, *Can. J. Chem.* **56**, 404 (1978); G. Kavadias und R. Droghini, ebenda **56**, 2743 (1978).
- 14) S. Ogawa, Y. Hongo, H. Fujimori, K. Iwata, A. Kasuga und T. Suami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2957 (1978).
- 15) F. Tödter, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.
- 16) S. Umezawa und Y. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 1540 (1961).
- 17) S. Koto, K. Tatsuta, E. Kitazawa und S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 2769 (1968).
- 18) Y. Nishimura, T. Tsuchiya und S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 2960 (1970).
- 19) A. Canas-Rodriguez, S. G. Ruiz-Poveda, A. G. Sanchez und E. B. Gonzales, *Carbohydr. Res.* **59**, 240 (1977).
- 20) S. Umezawa, T. Tsuchiya und Y. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 1602 (1970).
- 21) S. Umezawa, Y. Takagi und T. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1411 (1971).
- 22) A. Canas-Rodriguez und A. Martinez-Tobed, *Carbohydr. Res.* **68**, 43 (1979).
- 23) H. Paulsen und H. Böttcher, *Chem. Ber.* **112**, 3864 (1979).
- 24) H. Umezawa, K. Maeda, S. Kondo und S. Fukatsu, *Japan. Kokai* **68**, 580 (1973) [*Chem. Abstr.* **80**, 71051e (1974)]; R. E. Carney, J. B. McAlpine, M. Jackson, R. S. Stanaszek, W. H. Washburn, M. Cirovic und S. L. Müller, *J. Antibiot.* **31**, 441 (1978); V. Kumar und W. A. Remers, *J. Org. Chem.* **43**, 3327 (1978).
- 25) H. Paulsen und K. Eberstein, *Chem. Ber.* **109**, 3907 (1976).
- 26) A. Fürst und P. A. Plattner, *Abstr. Papers Int. Congr. Pure Appl. Chem.* 12th, New York 1951, S. 409.
- 27) Y. Ali, A. C. Richardson, C. F. Gibbs und L. Hough, *Carbohydr. Res.* **7**, 255 (1968).
- 28) H. Fukase, N. Mizokami und S. Horii, *Carbohydr. Res.* **60**, 289 (1978).
- 29) R. F. Butterworth und S. Hanessian, *Synthesis* **1971**, 70.
- 30) E. J. Corey und K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1429 (1969).