

Cyclit-Reaktionen, IV<sup>1)</sup>

## Synthese von enantiomerenreinen Conduriten und Amino-Conduriten

Hans Paulsen\*, Wolfgang Röben und Fred R. Heiker

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. Januar 1981

Die Schlüsselzwischenstufe für alle hier beschriebenen Synthesen ist das 1-*O*-Tosylat **7** des Quebrachits (**1**), aus dem über **8** die 1L-Form des Condurits B (**5**) und über **13** die 1L-Form des Condurits F (**17**) zugänglich sind. In **13** läßt sich selektiv die äquatoriale Tosylgruppe durch Azid zu **16** substituieren. Hieraus ist über das Epoxid **24** das Azido-Olefin **26** darstellbar, das in die 1D-Form des Amino-Condurits **31** übergeführt wird. Die Azido-Olefine **25** und **26** können bei höheren Temperaturen eine [3,3]sigmatrope Umlagerung eingehen, wobei die Enantiomeren **28** und **29** gebildet werden. Die Umlagerung liefert somit Racemate.

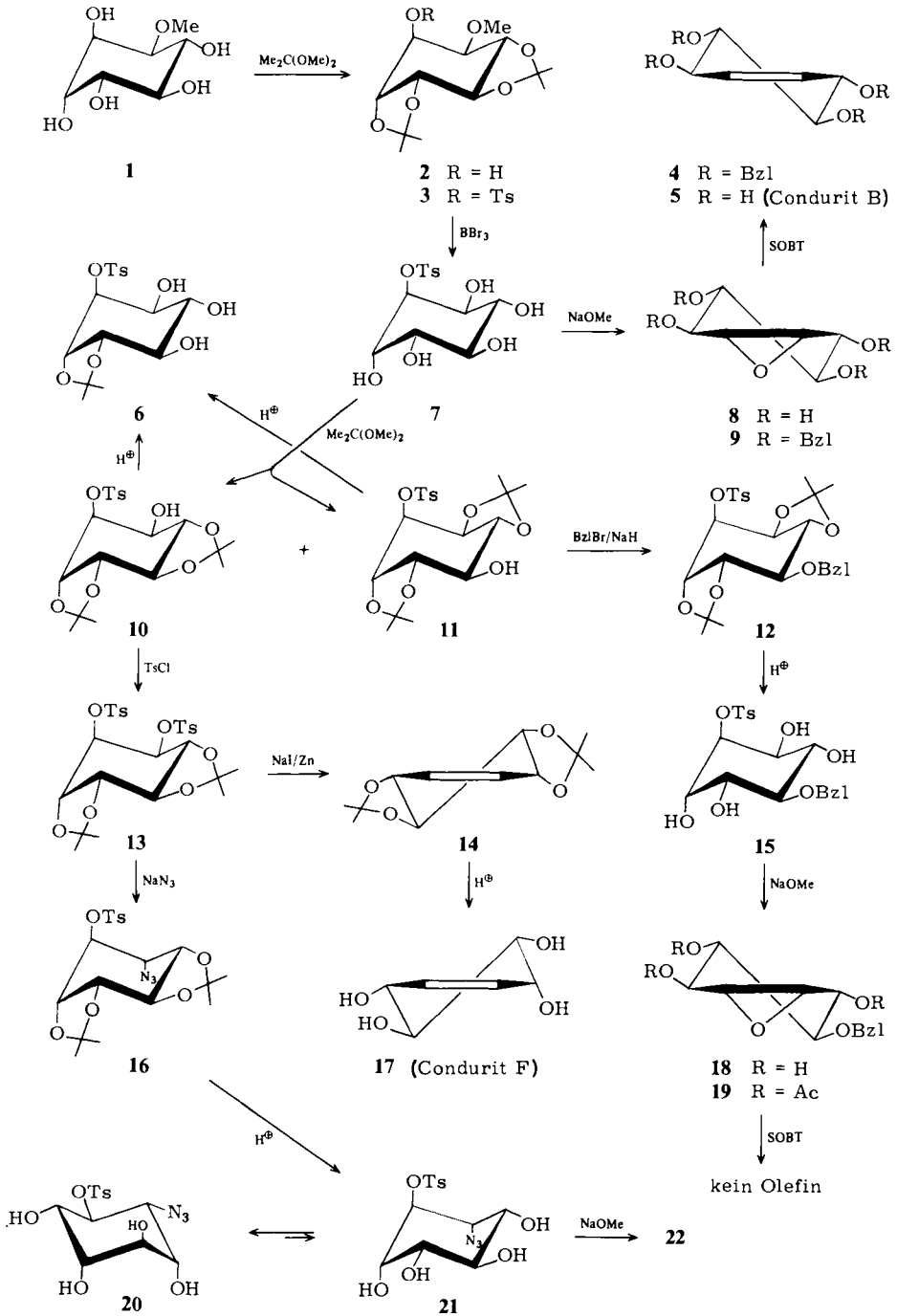
Cyclitol Reactions, IV<sup>1)</sup>

## Synthesis of Enantiomeric Conduritols and Amino-Conduritols

The key-intermediate for all syntheses described in this paper is the 1-*O*-tosylate **7** of quebrachitol (**1**). This leads, *via* **8**, to the 1L-conduritol B (**5**) and, *via* **13**, to the 1L-conduritol F (**17**). Selective displacement of the equatorial tosyloxy group in compound **13** by azide gave **16**. From this the epoxide **24** and the corresponding olefin **26** were synthesized. Treatment of **26** with triphenylphosphane gave the optically active amino-conduritol **31**. The azido olefins **25** and **26** convert at high temperatures by [3,3]sigmatropic rearrangement to their enantiomers **28** and **29** respectively. These rearrangements lead to racemates.

Condurite und Amino-Condurite sind interessante potentielle Inhibitoren für Glycosidasen<sup>2)</sup>. Alle isomeren Condurite und eine Reihe von Amino-Conduriten wurden bisher synthetisiert<sup>3)</sup>. Bei allen Synthesen wurden jedoch Racemate erhalten. Unseres Wissens sind bisher keine enantiomeren Verbindungen dargestellt worden. Wir berichten jetzt über die Synthese optisch aktiver Condurite, wobei als chiraler „precursor“ der Quebrachit eingesetzt wird, der bei der Rohgummiproduktion abfällt.

Quebrachit ist der 2-*O*-Methyl-*L*-*chiro*-inosit (**1**). Im Verlauf der Synthese ist somit eine prekäre *O*-Methylether-Spaltung erforderlich. Außerdem muß bei allen Umwandlungen der Verbindung die Chiralität des Moleküls erhalten bleiben. Durch Umsetzung mit Dimethoxypropan erhält man aus **1** die Diisopropylidenverbindung **2**, die sich anschließend in das Tosylat **3** überführen läßt. **3** erwies sich als geeignetes Derivat für die *O*-Methylether-Spaltung. Die Reaktion gelingt mit Bortribromid in Methylenchlorid<sup>4)</sup>, wobei die *O*-Tosylgruppe nicht mit abgespalten wird. Die entscheidende selektive Blockierung an der 1-OH-Gruppe bleibt somit erhalten und man gelangt unter gleichzeitiger Abspaltung der Isopropylidengruppen zum Monotosylat **7**.



SOBT = 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol

Das Tosylat **7** läßt sich leicht mit Natriummethylat in das Epoxid **8** überführen, das mit Benzylbromid/Natriumhydrid zu **9** umgesetzt wird. Die reduktive Desoxygenierung zum Olefin **4** gelingt in hoher Ausbeute mit 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol<sup>5,6</sup>.

Die anschließende hydrogenolytische Abspaltung der Benzyletherschutzgruppen zum freien Condurit **B** (**5**) wurde mit Natrium in flüssigem Ammoniak durchgeführt<sup>7,8</sup>, wobei dem Reaktionsansatz die gleiche Menge Tetrahydrofuran wie Ammoniak zugesetzt werden muß, um eine reproduzierbar hohe Ausbeute zu erzielen. **5** ist das L-Enantiomere des Condurits B. Für **5** wurde die optische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -156.0^\circ$  gefunden; bei Acetylierung ergibt es ein Tetraacetat. Damit wurde der erste optisch aktive Condurit dargestellt.

Zur Neufunktionalisierung wurde **7** mit 2,2-Dimethoxypropan umgesetzt. Hierbei erhält man ein Gemisch der Diisopropylidenverbindungen **10** + **11** im Verhältnis 2:3. Durch selektive saure Hydrolyse läßt sich bei **10** und **11** primär die *trans*-Isopropylidenschutzgruppe abspalten. Das Gemisch **10** + **11** ergibt daher bei selektiver saurer Hydrolyse die einheitliche Monoisopropylidenverbindung **6**. Die Benzylie rung der drei freien Hydroxylgruppen von **6** gelingt jedoch nicht. Es tritt hierbei erhebliche Zersetzung ein. Dies ist auf die freie 2-OH-Gruppe, die zu der *O*-Tosylgruppe benachbart steht, zurückzuführen. Ist die 2-OH-Gruppe z. B. methyliert, so gelingt die Benzylie rung ohne Schwierigkeiten.

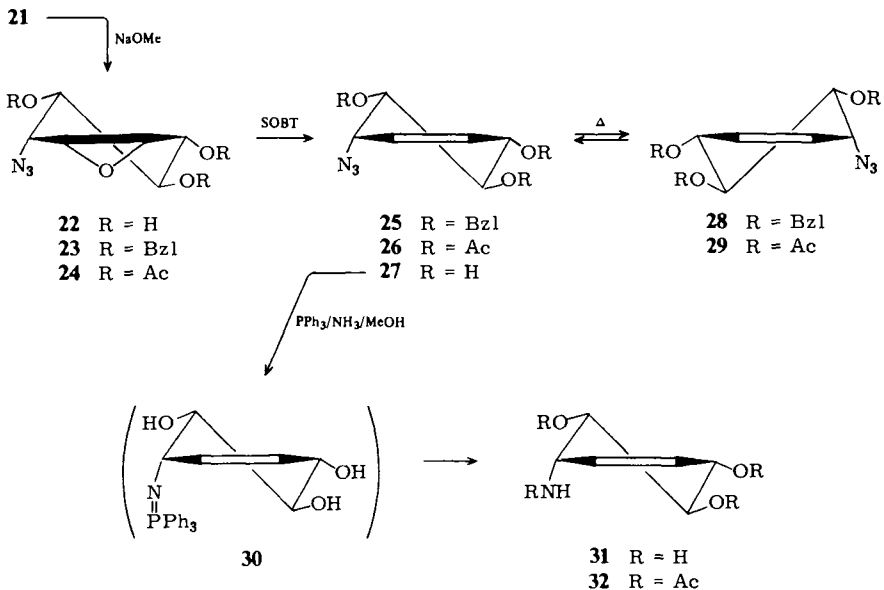
Eine Trennung der Isomeren **10** + **11** ist durch Säulenchromatographie leicht möglich. Gemäß den Befunden an **6** liefert ein Benzylie rungsversuch an **10** ausschließlich Zersetzungsprodukte. Die Benzylie rung von **11** verläuft dagegen einheitlich zum Derivat **12**, das durch saure Hydrolyse in **15** übergeföhrt werden kann. Aus **15** ist mit Natriummethylat glatt das Epoxid **18** zu gewinnen, das zum Tetraacetat **19** umgesetzt wurde. Es ist jedoch nicht gelungen, aus dem Epoxid **19** z. B. mit 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol das gewünschte entsprechende Olefin darzustellen. Mit dem gleichen Reagenz liefert **18** in geringer Ausbeute das entsprechende Derivat des Condurits B. Dieser Weg ist jedoch wenig ergiebig.

Als vorzügliches Ausgangsprodukt für weitere Umwandlungen erwies sich das Derivat **10**. Durch Tosylie rung gelangt man zum Ditosylat **13**, das durch Umsetzung mit Natriumiodid/Zink<sup>9</sup> auf direktem Wege das Olefin **14** liefert. Die saure Hydrolyse von **14** ergibt unter Abspaltung der Isopropylidengruppen das L-Enantiomere des Condurits F (**17**), für das die optische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -70.5^\circ$  gefunden wurde. Es sei darauf hingewiesen, daß ein Condurit F von Plouvier<sup>10</sup> vor längerer Zeit aus *Chrysanthemum leucanthemum* isoliert worden ist. Für dieses Naturprodukt wird die Formel **17** und die optische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +101.5^\circ$  angegeben. Aus dem gegenüber unserem synthetischen Produkt umgekehrten Vorzeichen der optischen Drehung könnte man schließen, daß das aus der Pflanze isolierte Produkt hinsichtlich seiner absoluten Konfiguration das Enantiomere des synthetischen Produktes darstellen muß. Der Verbindung aus *Chrysanthemum leucanthemum* (Leucanthenitol) wäre dann die 1*D*-Konfiguration zuzuordnen. Ungeklärt bleiben allerdings die Differenzen im Wert der optischen Drehung.

Das Ditosylat **13** erwies sich ferner als ausgezeichnetes Ausgangsprodukt für selektive nucleophile Substitutionen. Durch Umsetzung von **13** mit Natriumazid wird aus-

schließlich die äquatoriale *O*-Tosylgruppe substituiert; man gelangt unter Inversion zu **16**. Damit ist ein übersichtlicher Weg zu chiralen Amino-Conduriten gewiesen. Saure Hydrolyse von **16** führt zum Produkt **21**. Eine Analyse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **21** zeigt jedoch, daß hier im Konformationsgleichgewicht  $\mathbf{20} \rightleftharpoons \mathbf{21}$  die triaxiale Konformation **20** erheblich bevorzugt ist. Dies zeigt sich besonders an den völlig anderen Kopplungskonstanten von **16** und **20**.

Mit Natriummethylat ist **20** offensichtlich über die Konformation **21** leicht in das gewünschte Epoxid **22** zu überführen, das ohne Schwierigkeiten bei der Benzylierung den Tribenzylether **23** ergibt. Dieser wurde in die Desoxygenierungsreaktion mit 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol eingesetzt. Man erhält aus dem Epoxid **23** das Olefin **25**. Hierbei ist es von Vorteil, das Reagenz im Überschuß anzuwenden und die überschüssige Menge nach Beendigung der Reaktion mit Cyclohexenoxid zu zerstören. Bei der Reaktion zu **25** und seiner Aufarbeitung dürfen Temperaturen von 30–40°C keineswegs überschritten werden. **25** kann bei höheren Temperaturen, wie gefunden wurde, eine [3,3]sigmatrope Umlagerung eingehen<sup>11)</sup>. Aufgrund der Symmetrie-Eigenschaften des Moleküls entsteht dabei das Enantiomere **28**. Die [3,3]sigmatrope Umlagerung von **25** ist somit mit einer Racemisierung verbunden, bei der sich nach ausreichend langer Zeit bei höherer Temperatur ein 1:1-Gleichgewicht einstellen müßte.



Dies läßt sich in der Tat mit **25** zeigen, das in reiner Form den spezifischen Drehwert  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36.6^\circ$  aufweist. Erhitzt man jedoch **25** in Toluol 10 min auf 100°C, so sinkt der Drehwert auf  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0.0^\circ$  ab. Längeres Erhitzen und Abkühlen bringt keine Änderung mehr. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des so dargestellten Racemats **25** + **28** stimmt völlig überein mit dem des reinen Enantiomeren **25**. Würde man bei der Darstellung von **25**

30–40°C überschreiten, so wäre das erhaltene Produkt bereits teilweise racemisiert. Unterhalb dieser Temperatur ist jedoch die sigmatrope Umlagerung so langsam, daß reines **25** isoliert werden kann. Würde man für diese Umlagerungsreaktion ein **25** entsprechendes Azido-Olefin einsetzen, bei dem die Hydroxylgruppen unsymmetrisch substituiert sind, so ließe sich auch das andere Enantiomere gewinnen, da dann die Umlagerung zu einem unterschiedlich substituierten Enantiomeren und somit nicht unter Racemisierung abläuft.

Die Entblockierung von **25** bereitete Schwierigkeiten, da wegen der Doppelbindung keine Hydrierung in Frage kam. Daher wurde das Triacetat **24** hergestellt. Es gelang, auch diese Verbindung mit 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol in guten Ausbeuten in das Olefin **26** zu überführen. Mit **19** war diese Reaktion nicht gelungen. In **19** steht anstelle der Azidogruppe eine zum Epoxidring *trans*-ständige vicinale Acetoxygruppierung. Diese dürfte in einer Nachbargruppenreaktion mit den Epoxid- bzw. Episelenid-Öffnungsreaktionen konkurrieren, so daß dann die Reaktionsfolge unübersichtlich abläuft. Tauscht man nämlich die *trans*-Acetoxygruppe durch eine *trans*-O-Methylgruppe aus, so verläuft auch hier diese Reaktion normal zum Olefin.

Zur Entblockierung wurde **26** zunächst mit katalytischen Mengen Natriummethylat entacetyliert zu **27**. Die Reduktion der Azidogruppe unter Erhaltung der Doppelbindung wurde nach einem von Vogel et al.<sup>12)</sup> angegebenen Verfahren durchgeführt. Die Umsetzung von **27** mit Triphenylphosphan liefert unter Stickstoffabspaltung das als Zwischenstufe nicht isolierte Phosphanimin **30**, das unter den Reaktionsbedingungen zum Amin **31** gespalten wird. Der chirale Amino-Condurit **31** ließ sich als Hydrochlorid mit der optischen Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +39.5^\circ$  isolieren. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde **31** in das Acetat **32** übergeführt.

Enantiomere von biologisch aktiven chiralen Substanzen unterscheiden sich in der Regel in ihrer Aktivität ganz erheblich. Aus diesem Grunde ist nicht nur die 1D-Verbindung **31**, sondern auch das entsprechende 1L-Enantiomere bzw. ein Racemat von beiden von Interesse. Über die [3,3]sigmatrope Umlagerung des Azido-Olefins ist, wie bei **25** angegeben, die Darstellung des Racemats möglich. Es zeigte sich, daß auch **26** sich durch kurzzeitiges Erhitzen in Toluol bei 110°C zum 1:1-Gemisch **26** + **29** racemisieren ließ. Der optische Drehwert war dann auf 0° abgesunken. Die Entblockierung von **26** + **29** erfolgte in analoger Weise wie bei **26** durch Entacetylierung und Reduktion der Azido-Gruppe mit Triphenylphosphan. Somit steht auch das Racemat des Amino-Condurits **31** zur Verfügung.

Herrn C. Woitha danken wir für die sorgfältige Mitarbeit an den Untersuchungen. Der Fa. Bayer AG, Wuppertal, und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für ihre großzügige Unterstützung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel Alufolie (Merck, G<sub>F</sub>254) verfolgt. Anfärbung: Ethanol/Schwefelsäure 10:1, Naphthoresorcin/Phosphorsäure/Ethanol 1:50:500 (bei Aziden und Olefinen), Ninhydrin/Ethanol 1:500 (bei Aminen). NMR: Bruker WH 270, innerer Standard TMS. Optische Drehung: Polarimeter Perkin-Elmer 141, 1-cm-Küvetten.

*1L-3,4:5,6-Di-O-isopropyliden-2-O-methyl-1-O-tosyl-chiro-inosit (3)*: 30 g **2**<sup>13)</sup> (109 mmol) werden in 70 ml absol. Pyridin mit 25 g *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Nach 50 h Röhren bei 40°C wird der Überschuß an Säurechlorid mit 10 ml Wasser hydrolysiert und das Pyridin mit geringem Unterschuß von 3 N HCl in das Hydrochlorid übergeführt. Es wird mit 100 ml Methylchlorid verdünnt und zur Entfernung letzter Pyridinreste mit 15proz. Kaliumhydrogensulfatlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wird der Sirup i. Hochvak. von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 44.8 g (95.6%).  $[\alpha]_D^{20} = -15.4^\circ$  ( $c = 1.31$  in  $\text{CHCl}_3$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.04$  t (b), 2-H, 4-H 3.51 – 3.69 m, 5-H 4.34 dd, 6-H 4.42 dd,  $\text{CH}_3$  1.29 s, 1.39 s, 1.41 s (6H),  $\text{OCH}_3$  3.23 s, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  2.44 s, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  7.38 – 7.87 AA'XX';  $J_{1,6} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 7.8$ ,  $J_{5,6} = 5.9$  Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}$  (428.5) Ber. C 56.06 H 6.59 S 7.48 Gef. C 56.01 H 6.61 S 7.47

*1L-(1,3/2,4)-1,2,3,4-Tetrakis(benzyloxy)-5-cyclohexen (4)*: 350 mg **9** (0.67 mmol) werden in 10 ml absol. Methylchlorid gelöst, mit 170 mg 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol<sup>5,6)</sup> versetzt und 0.9 mmol N Trifluoressigsäure in Methylchlorid zugefügt. Nach ca. 20 h bei Raumtemp. ist die Umsetzung beendet. Es wird etwas Cyclohexenoxid zugefügt. Säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit Hexan/Essigester 6:1. Kristallisation aus Hexan. Ausb. 281 mg (82.8%). Schmp. 76.2°C,  $[\alpha]_D^{20} = -82.0^\circ$  ( $c = 0.71$  in  $\text{CHCl}_3$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H = 4-H  $\delta = 4.22$  m, 2-H = 3-H 3.74 m, 5-H = 6-H 5.27 s,  $\text{PhCH}_2\text{O}$  4.64 – 4.96 m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$  7.26 – 7.35 m.

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (506.6) Ber. C 80.60 H 6.76 Gef. C 80.35 H 6.82

*1L-(1,3/2,4)-1,2,3,4-Tetrahydroxy-5-cyclohexen (5)*: 200 mg **4** (0.4 mmol) werden in 5 ml absol. THF gelöst und mit 7 ml flüssigem  $\text{NH}_3$  versetzt. Dabei darf die Substanz nicht ausflocken, andernfalls muß noch etwas THF hinzugefügt werden. Dann wird Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Wenn die blaue Farbe länger als 20 min bestehen bleibt, ist die Umsetzung beendet. Zur Aufarbeitung und Reinigung wird überschüssiges Na mit wenig  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerstört, zur Trockene eingengt und mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Das gebildete Tetraacetat von **5** wird zur Entfernung der Natriumsalze in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit Wasser gewaschen und aus Petrolether kristallisiert. Die Entacetylierung erfolgt in Methanol mit einer katalytischen Menge NaOMe. Die  $\text{Na}^\oplus$ -Ionen werden mit Kationenaustauscher IR 120 entfernt. Kristallisation aus Toluol/Methanol 20:1. Ausb. 38.2 mg (66.2%). Schmp. 179.2°C;  $[\alpha]_D^{20} = -156.0^\circ$  ( $c = 1.26$  in MeOH). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 1-H = 4-H  $\delta = 4.07$  m, 2-H = 3-H 3.37 m, 5-H = 6-H 5.57 s.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.23 H 6.91

*Tetraacetat von 5*: Schmp. 119.3°C,  $[\alpha]_D^{20} = -176.8^\circ$  ( $c = 1.18$  in  $\text{CHCl}_3$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H = 4-H  $\delta = 5.59$  m, 2-H = 3-H 5.34 m, 5-H = 6-H 5.70 s,  $\text{CH}_3\text{COO}$  2.04 s, 2.06 s.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77 Gef. C 53.62 H 5.81

*1L-5,6-O-Isopropyliden-1-O-tosyl-chiro-inosit (6)*: 300 mg (0.8 mmol) Isomerengemisch **10** + **11** werden in 96proz. Essigsäure gerührt bis die dünnschichtchromatographisch kontrollierte Umsetzung beendet ist. Zur Aufarbeitung wird die Essigsäure azeotrop mit Toluol abdestilliert. Ausb. 226 mg (98%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -20.5^\circ$  ( $c = 0.78$  in MeOH). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 1-H  $\delta = 4.75$  dd, 2-H 3.80 dd, 3-H 4.27 bt, 4-H 4.07 bt, 5-H 3.44 bt, 6-H 3.51 dd,  $\text{CH}_3$  1.22 s, 1.33 s, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  2.46 s, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  7.39 – 7.87 AA'XX';  $J_{1,2} = 2.8$ ,  $J_{1,6} = 5.4$ ,  $J_{2,3} = 5.6$ ,  $J_{4,5} = 7.2$ ,  $J_{5,6} = 7.6$  Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}$  (374.4) Ber. C 51.33 H 5.92 S 8.56 Gef. C 51.30 H 5.96 S 8.37

*1L-1-O-Tosyl-chiro-inosit (7)*: 30 g **3** (70 mmol) werden in 150 ml absol. Methylenchlorid gelöst und auf 0°C gekühlt. Es werden langsam unter Rühren 40 ml Bortribromid zugeführt. Nach 10 min wird der Ansatz langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach 2 h zeigt das DC vollständige Umsetzung. Zur Aufarbeitung wird der Bortribromidüberschuß zusammen mit dem Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es wird mehrfach mit Methanol versetzt und erneut eingengt. Der verbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen und zweimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die organische Phase enthält Verunreinigungen, die wäßrige ausschließlich **7**, das nach Einengen erhalten wird. Ausb. 17.2 g (73.5%). Schmp. 173.2°C (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = -33.6^\circ$  ( $c = 1.69$  in MeOH).

$C_{13}H_{18}O_8S$  (334.3) Ber. C 46.70 H 5.43 S 9.59 Gef. C 46.67 H 5.48 S 9.56

*1L-1,2-Anhydro-3,4,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inosit (9)*: 300 mg **7** (0.9 mmol) werden in 10 ml absol. Methanol gelöst und mit 1 ml N Natriummethanolatlösung in Methanol versetzt. Nach 10 min bei Raumtemp. ist die Umsetzung beendet. Das gebildete Produkt **8** wird direkt perbenzyliert. Der Ansatz wird mit wenig Essigsäure neutralisiert, zur Trockne eingedampft und in 10 ml absol. DMF aufgenommen. Zu der Lösung werden 120 mg Natriumhydrid sowie 0.5 ml Benzylbromid gegeben und bei Raumtemp. gerührt. Nach 5 h ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **12**. Ausb. 414 mg (88.3%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -29.0^\circ$  ( $c = 1.25$  in  $CHCl_3$ ).  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 1-H  $\delta = 3.19$  d, 2-H 3.32 ddd, 3-H 3.90 dd, 4-H 3.63 dd, 5-H 3.47 dd, 6-H 3.89 dd,  $PhCH_2O$  4.68–4.88,  $C_6H_5CH_2O$  7.24–7.41 m;  $J_{1,2} = 3.8$ ,  $J_{2,3} = 1.8$ ,  $J_{2,6} = 0.9$ ,  $J_{3,4} = 8.4$ ,  $J_{4,5} = 10.4$ ,  $J_{5,6} = 7.8$  Hz.

$C_{34}H_{34}O_5$  (522.6) Ber. C 78.14 H 6.56 Gef. C 77.87 H 6.58

*1L-3,4:5,6-Di-O-isopropyliden-1-O-tosyl-chiro-inosit (10) und 1L-2,3:5,6-Di-O-isopropyliden-1-O-tosyl-chiro-inosit (11)*: 15 g **7** (44.9 mmol) werden in 50 ml absol. DMF gelöst und mit 15 ml 2,2-Dimethoxypropan versetzt. Nach Zugabe von 200 mg wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure wird der Ansatz bei 70°C gerührt. Nach 15 h zeigt das DC vollständige Umsetzung zum Gemisch aus **10** und **11**.  $R_F$  **10**: 0.32;  $R_F$  **11**: 0.23 (Toluol/Essigester 3:1). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **2**. Das anfallende Gemisch wird säulenchromatographisch auf Kieselgel 60 (Merck, 70–230 mesh ASTM) mit Toluol/Essigester 5:1 getrennt. Ausb. an **10**: 6.53 g (35.1%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +30.85^\circ$  ( $c = 4.71$  in  $CHCl_3$ ). Ausb. an **11**: 9.74 g (52.4%). Schmp. 139.3°C;  $[\alpha]_D^{20} = -56.32^\circ$  ( $c = 0.68$  in  $CHCl_3$ ).

Für die  $^1H$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung wurden **10** und **11** in Acetanhydrid/Pyridin acetyliert.

$^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ ): 2-O-Acetat von **10**: 1-H  $\delta = 5.23$  dd, 2-H 5.17 dd, 3-H 3.79 t, 4-H 3.60 dd, 5-H 4.32 dd, 6-H 4.10 dd,  $CH_3$  1.22 s, 1.43 s, 1.44 s, 1.46 s, Ac 1.98 s, *p*- $CH_3C_6H_4SO_2$  2.47 s, *p*- $CH_3C_6H_4SO_2$  7.33–7.88 AA'XX';  $J_{1,2} = 4.1$ ,  $J_{1,6} = 2.8$ ,  $J_{2,3} = 10.2$ ,  $J_{3,4} = 10.0$ ,  $J_{4,5} = 8.9$ ,  $J_{5,6} = 5.4$  Hz.

4-O-Acetat von **11**: 1-H  $\delta = 5.20$  t, 2-H 3.84 dd, 3-H 3.89 t, 4-H 5.19 dd, 5-H 4.25 t, 6-H 4.40 dd,  $CH_3$  1.21 s, 1.33 s, 1.37 s, 1.52 s, Ac 2.12 s, *p*- $CH_3C_6H_4SO_2$  2.47 s, *p*- $CH_3C_6H_4SO_2$  7.33–7.85 AA'XX';  $J_{1,2} = 2.2$ ,  $J_{1,6} = 2.2$ ,  $J_{2,3} = 9.9$ ,  $J_{3,4} = 9.8$ ,  $J_{4,5} = 6.7$ ,  $J_{5,6} = 5.4$  Hz.

$C_{19}H_{26}O_8S$  (414.5) Ber. C 55.06 H 6.32 S 7.74 **10**: Gef. C 54.95 H 6.36 S 7.70  
**11**: Gef. C 55.04 H 6.33 S 7.72

*1L-4-O-Benzyl-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-1-O-tosyl-chiro-inosit (12)*: 8.5 g **11** (16.8 mmol) werden in 50 ml absol. DMF gelöst und mit 2 g Natriumhydrid versetzt. Dann werden 2.4 ml Benzylbromid (20 mmol) hinzugefügt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird noch vorhandenes Natriumhydrid mit 2 ml Methanol vernichtet, das DMF i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Die über Magnesiumsulfat ge-

trocknete Methylchloridphase wird eingeengt und i. Hochvak. von Benzylmethylether, Benzylalkohol etc. befreit. Es wird aus Petrolether/Methylenchlorid 20:1 kristallisiert. Ausb. 9.45 g (91.3%). Schmp. 92.6°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -39.6^\circ$  ( $c = 1.51$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.18$  t, 2-H 3.70 dd, 3-H 3.90 t, 4-H 3.61 dd, 5-H 4.28 t, 6-H 4.39 dd,  $\text{CH}_3$  1.22 s, 1.31 s, 1.34 s, 1.38 s,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  2.46 s,  $\text{PhCH}_2$  4.79 s, Ar 7.23–7.85 m (9H);  $J_{1,2} = 2.8$ ,  $J_{1,6} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $J_{3,4} = 10.0$ ,  $J_{4,5} = 5.9$ ,  $J_{5,6} = 5.9$  Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{S}$  (504.6) Ber. C 61.89 H 6.39 S 6.35 Gef. C 61.80 H 6.36 S 6.33

1*L*-3,4:5,6-Di-*O*-isopropyliden-1,2-di-*O*-tosyl-chiro-inosit (**13**): 5 g **10** (12.1 mmol) werden in 25 ml absol. Pyridin gelöst, mit 2.8 g *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt und 15 h bei 45°C gerührt. Dann wird die Reaktionslösung mit leichtem Unterschub (berechnet auf Pyridin) an 3 N HCl versetzt, mit Methylchlorid mehrfach extrahiert und die organische Phase mit 15proz. Kaliumhydrogensulfatlösung, mit Wasser und mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Zur Kristallisation wird die mit Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase fast bis zur Trockne eingeengt und in der Wärme bis zum Eintreten einer leichten Trübung mit Petrolether versetzt. Ausb. 6.5 g (94.8%). Schmp. 141.5°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -43.2^\circ$  ( $c = 1.02$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.13$  t, 2-H 4.73 dd, 3-H 3.65 t, 4-H 3.44 dd, 5-H 4.32 dd, 6-H 4.46 dd,  $\text{CH}_3$  1.17 s, 1.26 s, 1.30 s, 1.40 s,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  2.43 s, 2.46 s,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  7.26–7.91 m (8H);  $J_{1,2} = 4.1$ ,  $J_{1,6} = 3.9$ ,  $J_{2,3} = 9.9$ ,  $J_{3,4} = 9.9$ ,  $J_{4,5} = 8.7$ ,  $J_{5,6} = 5.5$  Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{S}_2$  (568.7) Ber. C 54.92 H 5.67 S 11.28 Gef. C 55.02 H 5.68 S 11.37

1*L*-(1,2,4/3)-1,2,3,4-Bis(isopropylidenoxy)-5-cyclohexen (**14**): 100 mg **13** (0.18 mmol) werden in 5 ml DMF gelöst, mit 530 mg Natriumiodid sowie 1.3 g Zinkstaub versetzt und die Suspension 10 h bei 120°C gerührt. Dann wird der Ansatz in Methylchlorid gegeben, mehrmals mit Wasser gewaschen, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Ausb. 26 mg (65.0%). Schmp. 57.8°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22.2^\circ$  ( $c = 1.30$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.83$  ddt, 2-H 4.40 dd, 3-H 3.55 dd, 4-H 4.07 ddt, 5-H 6.20 dt, 6-H 5.82 dt,  $\text{CH}_3$  1.39 s, 1.46 s, 1.47 s, 1.53 s;  $J_{1,2} = 7.7$ ,  $J_{1,5} = 1.6$ ,  $J_{1,6} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 9.3$ ,  $J_{3,4} = 9.0$ ,  $J_{4,5} = 1.6$ ,  $J_{4,6} = 2.7$ ,  $J_{5,6} = 9.9$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.64 H 8.05

1*L*-4-*O*-Benzyl-1-*O*-tosyl-chiro-inosit (**15**): 800 mg **12** (1.59 mmol) werden in 5 ml einer Mischung aus Essigsäure/Wasser/THF 2:1:1 gelöst und bei 80°C gerührt. Nach 4 h zeigt das DC vollständige Umsetzung an. Es wird zur Aufarbeitung zur Trockne eingeengt, in wenig Methanol aufgenommen und bis zum Eintreten einer Opaleszens mit Toluol versetzt. Nach Absaugen der Kristalle wird die Mutterlauge erneut zur Kristallisation eingesetzt. Ausb. 581 mg (86.3%). Schmp. 158.1°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23.0^\circ$  ( $c = 1.75$  in MeOH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}$  (424.5) Ber. C 56.59 H 5.70 S 7.55 Gef. C 56.56 H 5.71 S 7.53

1*D*-Azido-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden-6-*O*-tosyl-muco-inosit (**16**): 5 g **13** (8.79 mmol) werden in 25 ml absol. DMF gelöst und mit 2.3 g Natriumazid versetzt. Die Suspension wird bei 120–130°C gerührt. Die Endkontrolle der Reaktion mittels DC gestaltet sich schwierig, da die  $R_{\text{F}}$ -Werte nahezu gleich sind. Besser ist eine Endkontrolle über die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der *p*-Methylgruppen der Tosylreste. Vollständige Umsetzung ist nach 4 h erreicht. Der Ansatz wird in 50 ml Methylchlorid gegossen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird eingeengt und i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 3.68 g (95.2%) Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11.9^\circ$  ( $c = 1.02$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.02$  br, 2-H 3.70 dd, 3-H 4.00 dd, 4-H 4.32 dd, 5-H 4.17 dd, 6-H 4.63 dd,  $\text{CH}_3$  1.25 s, 1.44 s,



1.45 s, 1.46 s, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> 2.46 s, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> 7.33–7.90 AA'XX';  $J_{1,2} = 4.0$ ,  $J_{1,6} = 3.3$ ,  $J_{2,3} = 10.3$ ,  $J_{3,4} = 7.8$ ,  $J_{4,5} = 6.3$ ,  $J_{5,6} = 5.0$  Hz.

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (439.5) Ber. C 51.93 H 5.73 N 9.56 S 7.30  
Gef. C 51.88 H 5.71 N 9.53 S 7.33

*1L-(1,2,4/3)-1,2,3,4-Tetrahydroxy-5-cyclohexen* (17): 25 mg **14** (0.11 mmol) werden in 2 ml einer Mischung aus Essigsäure/Wasser/THF 2:1:1 gelöst und unter DC-Kontrolle bei 70°C gerührt. Nach 4 h ist die Reaktion beendet und die Lösung wird eingengt. Ausb. 15 mg (93.0%), amorph.  $[\alpha]_D^{20} = -70.5^\circ$  ( $c = 0.75$  in MeOH).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.26 H 6.98

*1L-1,2-Anhydro-4-O-benzyl-myo-inosit* (18): 450 mg **15** (1.06 mmol) werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 1.2 ml Natriummethanolatlösung in Methanol versetzt. Nach 10 min bei Raumtemp. ist die Umsetzung beendet. Es wird 30 min mit wenig Ionenaustauscher (IR 120 und IRA 400) gerührt, bis ein DC keinen Startfleck durch Salzeffekte mehr aufweist. Dann wird die methanolische Lösung zur Trockne eingengt. Ausb. 237 mg (88.4%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -46.46^\circ$  ( $c = 1.49$  in MeOH).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (252.3) Ber. C 61.90 H 6.39 Gef. C 61.82 H 6.29

*1L-3,5,6-Tri-O-acetyl-1,2-anhydro-4-O-benzyl-myo-inosit* (19): 80 mg **18** (0.32 mmol) werden in 2 ml absol. Pyridin gelöst und mit 0.3 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 10 min bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Es wird überschüssiges Acetanhydrid mit 0.2 ml Wasser hydrolysiert, in Methylenchlorid gegeben und zweimal mit Wasser gewaschen. Die über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wird eingengt und i. Hochvak. von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 112 mg (93.7%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -34.8^\circ$  ( $c = 1.28$  in CHCl<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 3.17 d, 2-H 3.50 dd, 3-H 5.33 dd, 4-H 3.72 m, 5-H, 6-H 5.15 bt, Ac 1.96 s, 2.05 s, 2.10 s, PhCH<sub>2</sub> 4.62 s, Ph 7.17–7.39 m (5H);  $J_{1,2} = 3.6$ ,  $J_{2,3} = 1.6$ ,  $J_{3,4} = 9.0$  Hz.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (378.4) Ber. C 60.31 H 5.86 Gef. C 60.25 H 5.89

*1D-1-Azido-6-O-tosyl-muco-inosit* (20): 3.3 g **16** (7.5 mmol) werden in 10 ml einer Mischung aus Essigsäure/Wasser/THF 2:1:1 gelöst und 5 h bei 80°C gerührt. Es wird zur Trockne eingengt, Essigsäurereste werden mit Toluol azeotrop abdestilliert. Ausb. 2.64 g (98%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = -2.59^\circ$  ( $c = 1.70$  in MeOH). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 1-H δ = 3.57 dd, 2-H 4.02 bt, 3-H 3.96 t, 4-H 3.87 bt, 5-H 3.82 dd, 6-H 4.99 bt, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> 2.46 s, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> 7.48–8.01 AA'XX';  $J_{1,2} = 3.3$ ,  $J_{1,6} = 9.2$ ,  $J_{2,3} = 4.0$ ,  $J_{2,4} = 1.4$ ,  $J_{3,4} = 4.0$ ,  $J_{4,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = 8.2$  Hz.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (359.3) Ber. C 43.45 H 4.77 N 11.69 S 8.92  
Gef. C 43.51 H 4.79 N 11.72 S 8.90

*1L-3,4-Anhydro-2-azido-epi-inosit* (22): 2.5 g **20** (7.0 mmol) werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 7.5 ml Natriummethanolat-Lösung in Methanol versetzt. Nach 10 min ist die Reaktion beendet. Der Ansatz wird eingengt und ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt.

*1L-3,4-Anhydro-2-azido-1,5,6-tri-O-benzyl-epi-inosit* (23): 500 mg des Rohsirups **22** (ca. 1.3 mmol) werden in 5 ml absol. DMF gelöst und mit 320 mg Natriumhydrid versetzt. Nach 5 min werden 0.24 ml Benzylbromid zugefügt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es wird durch Zugabe von 1 ml Methanol überschüssiges Natriumhydrid vernichtet, in 20 ml Methylenchlorid gegeben und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die getrocknete organische Phase wird eingengt und i. Hochvak. von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 506 mg (ca. 85%) Sirup.  $[\alpha]_D^{20} = +20.2^\circ$  ( $c = 0.94$  in CHCl<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 3.47 dd, 2-H 3.92 dd, 3-H 3.34 dd, 4-H 3.29 dd, 5-H 3.77 dd, 6-H 3.87 dd, PhCH<sub>2</sub> 4.68–4.90 m (6H), Ph 7.26–7.41 m;  $J_{1,2} = 5.9$ ,  $J_{1,6} = 9.9$ ,  $J_{2,3} = 4.8$ ,  $J_{3,4} = 3.6$ ,  $J_{4,5} = 1.8$ ,  $J_{5,6} = 8.0$  Hz.

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (457.5) Ber. C 70.88 H 5.95 N 9.18 Gef. C 70.79 H 5.97 N 9.06

*1L-1,5,6-Tri-O-acetyl-3,4-anhydro-2-azido-epi-inosit* (**24**): 1.8 g des Rohsirups **22** (ca. 4.5 mmol) werden in 10 ml absol. Pyridin gelöst und mit 2.4 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 3 h bei Raumtemp. wird wie bei **19** aufgearbeitet. Ausb. 1.38 g (ca. 95%) Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.3^{\circ}$  ( $c = 0.99$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.90$  dd, 2-H 4.32 m, 3-H, 4-H 3.49–3.52 m (2H), 5-H 5.26 dd, 6-H 5.42 dd, Ac 2.03 s, 2.12 s, 2.35 s;  $J_{1,2} = 6.0$ ,  $J_{1,6} = 10.6$ ,  $J_{4,5} = 1.6$ ,  $J_{5,6} = 8.4$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7$  (313.3) Ber. C 46.01 H 4.83 N 13.41 Gef. C 45.93 H 4.82 N 13.38

*1D-(1N,2,4/3)-1-Azido-2,3,4-tris(benzyloxy)-5-cyclohexen* (**25**): 500 mg **23** (1.1 mmol) werden in 5 ml absol. Methylenchlorid gelöst und mit 350 mg 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol versetzt. Zu dieser Lösung werden 2 ml *N* Trifluoressigsäure-Lösung in Methylenchlorid gegeben und der Ansatz 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird 1 ml Cyclohexenoxid zugefügt, um überschüssiges Selenreagenz zu zerstören, zur Trockne eingengt, vom ausgefallenen Selen abfiltriert und zur Reinigung an Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh ASTM) mit Toluol/Essigester 30:1 chromatographiert. Während der gesamten Reaktion und Aufarbeitungsphase darf die Temperatur keinesfalls  $30^{\circ}\text{C}$  übersteigen, da sonst eine teilweise bis vollständige Racemisierung zu **28** eintreten kann. Ausb. 379 mg (78.5%) Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36.6^{\circ}$  ( $c = 0.71$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.13$  bt, 2-H 3.67 dd, 3-H 3.97 dd, 4-H 4.06 m, 5-H 5.87 dd, 6-H 5.72 ddd,  $\text{PhCH}_2$  4.55–4.95 m (6H), Ph 7.26–7.39 m (15H);  $J_{1,2} = 4.5$ ,  $J_{1,4} = 1.0$ ,  $J_{1,6} = 5.0$ ,  $J_{2,3} = 9.8$ ,  $J_{3,4} = 7.4$ ,  $J_{4,5} = 2.2$ ,  $J_{4,6} = 1.9$ ,  $J_{5,6} = 9.9$  Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$  (441.5) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52 Gef. C 73.43 H 6.18 N 9.48

*1D-(1N,2,4/3)-1-Azido-2,3,4-tris(acetoxy)-5-cyclohexen* (**26**): 1.1 g **24** (3.5 mmol) werden in 15 ml Methylenchlorid gelöst und mit 920 mg 3-Methyl-2-(selenoxo)benzothiazol versetzt. Es werden 5 ml *N* Trifluoressigsäure-Lösung in Methylenchlorid zugegeben und bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 2 h beginnt die Abscheidung elementaren Selens, nach 40 h ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **25**. Die chromatographische Reinigung erfolgt mit Laufmittel steigender Polarität. Es wird mit Toluol/Essigester 12:1 begonnen und sobald das 3-Methyl-oxobenzothiazol eluiert ist, auf 6:1 verändert. Kristalle beim Einengen. Ausb. 770 mg (73%), Schmp.  $96.1^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +85.4^{\circ}$  ( $c = 1.79$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.38$  t, 2-H 5.14 dd, 3-H 5.50 t, 4-H 5.47 m, 5-H 5.81 dd, 6-H 5.89 ddd, Ac 2.06 s, 2.07 s, 2.13 s;  $J_{1,2} = 4.7$ ,  $J_{1,6} = 5.0$ ,  $J_{2,3} = 10.0$ ,  $J_{3,4} = 9.9$ ,  $J_{4,5} = 1.9$ ,  $J_{4,6} = 1.5$ ,  $J_{5,6} = 10.0$  Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$  (297.3) Ber. C 48.49 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.52 H 5.13 N 14.10

*1D-(1N,2,4/3)-1-Azido-2,3,4-trihydroxy-5-cyclohexen* (**27**): 300 mg **26** (1.0 mmol) werden in 5 ml Methanol gelöst und 2 Tropfen einer *N* Natriummethanolat-Lösung in Methanol zugefügt. Nach 5 min sind die Acetylgruppen vollständig abgespalten. Es wird mit wenig Ionenaustauscher IR 120 ( $\text{H}^+$ -Form) gerührt, bis die Reaktionslösung neutral oder schwach sauer reagiert. Es wird vom Ionenaustauscher abfiltriert und zur Trockne eingengt. Ausb. 168 mg (97.3%) Sirup.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +180.0^{\circ}$  ( $c = 0.86$  in MeOH).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  (171.2) Ber. C 42.11 H 5.30 N 24.55 Gef. C 41.80 H 5.26 N 24.42

*1D-(1N,2,4/3)-1-Amino-2,3,4-trihydroxy-5-cyclohexen* (**31**): 140 mg **27** (0.82 mmol) werden in 20 ml mit Ammoniak bei  $20^{\circ}\text{C}$  halbgesättigtem Methanol gelöst und 280 mg Triphenylphosphan hinzugefügt. Das Chromatogramm zeigt zunächst die Bildung des zwischenzeitlich auftretenden Phosphanimins **30**, das dann unter den Reaktionsbedingungen zur freien Base **31** zerfällt. Die Umsetzung ist nach 30 h beendet. Es wird eingengt und mit 10 ml Methylenchlorid/Wasser 1:1 aufgenommen. Die Wasserphase wird 2mal mit Methylenchlorid gewaschen und anschließend entweder gefriergetrocknet, um die freie Base zu erhalten, oder mit verd. Salzsäure neutralisiert und gefriergetrocknet, um das Hydrochlorid zu erhalten. Zur  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Charakterisierung wurde ein kleiner Teil zu **32** acetyliert, Hydrochlorid von **31**: Ausb. 125 mg (84%).

$[\alpha]_D^{20} = +39.5^\circ$  ( $c = 0.22$  in MeOH). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 1-H  $\delta = 3.93$  bt, 2-H 3.82 dd, 3-H 3.59 dd, 4-H 4.04 ddt, 5-H 6.01 ddd, 6-H 5.74 ddd;  $J_{1,2} = 5.6$ ,  $J_{1,5} = 1.0$ ,  $J_{1,6} = 4.2$ ,  $J_{2,3} = 9.9$ ,  $J_{3,4} = 7.2$ ,  $J_{4,5} = 2.4$ ,  $J_{4,6} = 2.0$ ,  $J_{5,6} = 10.2$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$  (181.6) Ber. C 39.68 H 6.66 Cl 19.52 N 7.71  
Gef. C 39.61 H 6.69 Cl 19.58 N 7.68

*1D-(1N,2,4/3)-I-Acetamido-2,3,4-tris(acetoxy)-5-cyclohexen* (32):  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.03$  m, 2-H 5.09 dd, 3-H 5.40 dd, 4-H 5.32 dp, 5-H 5.75 ddd, 6-H 5.83 ddd, NH 5.55 bd, Ac 2.02 s, 2.03 s, 2.07 s, 2.07 s;  $J_{1,2} = 4.8$ ,  $J_{1,5} = 0.6$ ,  $J_{1,6} = 4.5$ ,  $J_{2,3} = 9.8$ ,  $J_{3,4} = 6.6$ ,  $J_{4,5} = 2.4$ ,  $J_{4,6} = 1.3$ ,  $J_{5,6} = 10.0$  Hz.

- 1) III. Mittel.: *H. Paulsen* und *F. R. Heiker*, *Angew. Chem.* **92**, 930 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 904 (1980).
- 2) *G. Legler* und *E. Bause*, *Carbohydr. Res.* **28**, 45 (1973), *G. Legler* und *W. Lotz*, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **354**, 243 (1973).
- 3) *Th. Posternak*, *The Cyclitols*, Hermann, Paris 1965.
- 4) *S. D. Gero*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 591.
- 5) *V. Calo*, *L. Lopez*, *A. Mincuzzi* und *G. Pesce*, *Synthesis* **1976**, 200.
- 6) *H. Paulsen*, *F. R. Heiker*, *J. Feldmann* und *K. Heyns*, *Synthesis* **1980**, 636.
- 7) *E. J. Reist*, *V. J. Bartuska* und *L. Goodman*, *J. Org. Chem.* **29**, 3725 (1964).
- 8) *U. G. Nayak* und *R. L. Whistler*, *J. Org. Chem.* **34**, 97 (1969).
- 9) *R. S. Tipson* und *A. Cohen*, *Carbohydr. Res.* **1**, 338 (1965).
- 10) *V. Plouvier*, *C. R. Acad. Sci.* **255**, 360 (1962).
- 11) *K. Heyns* und *R. Hohlweg*, *Chem. Ber.* **111**, 1632 (1978).
- 12) *H. J. Altenbach*, *H. Stegelmeier*, *M. Wilhelm*, *B. Voss*, *J. Lex* und *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **91**, 1028 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 962 (1979).
- 13) *H. Paulsen* und *F. R. Heiker*, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[30/81]