

245. Carbocyclische Verbindungen aus Monosacchariden. II¹⁾. Umsetzungen in der Mannosereihe

von Bruno Bernet und Andrea Vasella

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
CH-8092 Zürich

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles,
CH-1705 Freiburg i. Ü.

(17. VIII. 79)

Carbocyclic compounds from monosaccharides. II. Transformations in the mannose series

Summary

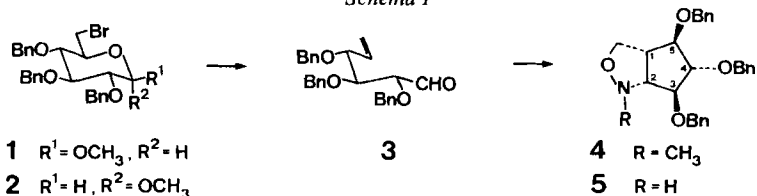
Upon treatment with Zn in refluxing aqueous ethanol or butanol, the anomeric mannopyranosides **11** and **14** yielded the aldehyde **15** which was subjected (*via* its *N*-methyl-nitrone) to an intramolecular nitrone-olefine cycloaddition leading diastereoselectively to **18** in a yield of 64% from **14**. Minor products of this reaction sequence were the compounds **19**, **20** and **21**. Similarly, the easily accessible unsaturated furanose **26**, upon treatment with *N*-methyl-hydroxylamine gave the isoxazolidines **27** (84%) and **28** (3%), thus showing that a free 4-hydroxy group is not detrimental to this intramolecular nitrone-olefin cycloaddition. The configuration of **18**, **27** and **28** (resp. **29**) were determined by spectroscopic means; that of **27** was further proven by transformation into the compound **31**, of which an X-ray analysis was performed.

Einleitung. - In der ersten Mitteilung [1] stellten wir eine Methode zur Umwandlung von Monosacchariden in Cyclopentanderivate vor, die als Schlüsselschritte die reduktive Fragmentierung der 6-Bromo-6-desoxy-glucoside **1** oder **2** zum ungesättigten Aldehyd **3** und die völlig diastereoselektive Cyclisierung von aus **3** abgeleiteten Nitronen zum Cyclopentanderivat **4** umfasst (vgl. *Schema 1*). Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden durchgeführt, um den Anwendungsbereich dieser Methode in der Mannosereihe und insbesondere die Diastereoselektivität dieser intramolekularen Nitron-Olefin-Cycloadditionen näher kennenzulernen.

Cyclopentanderivate aus 6-Bromo-6-desoxy-D-mannopyranosiden. - Als Ausgangsmaterialien für die Fragmentierung stellten wir die zu **1** und **2** analogen Mannopyranoside **11** und **14** her. **11** liess sich aus dem schlecht erhältlichen Methyl- β -D-mannopyranosid (**6**) [2] durch die im *Schema 2* angegebene Sequenz (**6** \rightarrow **11**) von Tritylierung, Benzylierung, Detritylierung und Überführung in das Bromid in einer Gesamtausbeute von etwa 50% gewinnen. Leichter zugänglich ist **14**, das aus

¹⁾ I. Mitt. s. [1].

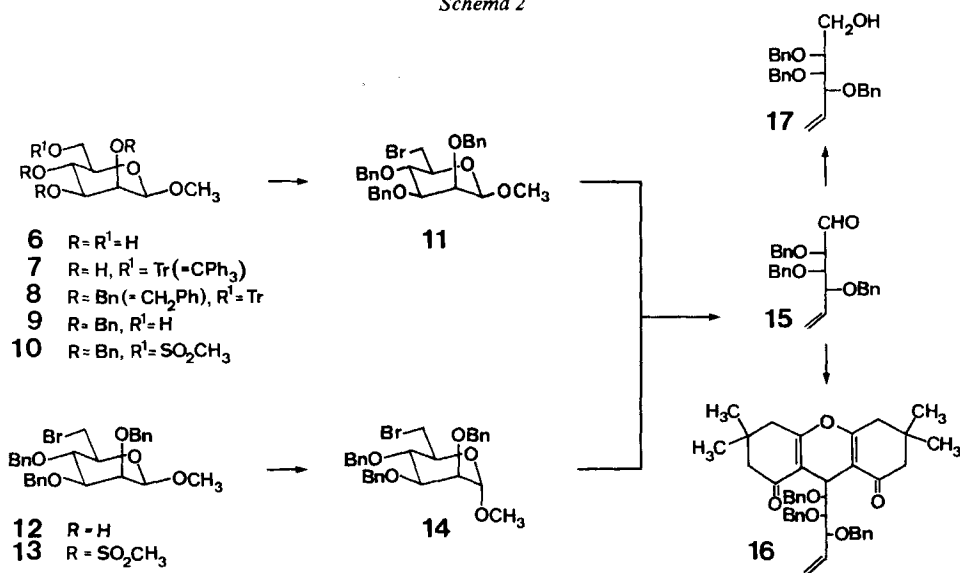
Schema 1

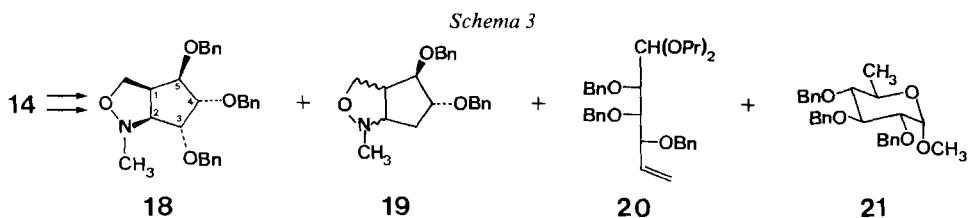


dem bekannten Tribenzyläther **12** [3] gewonnen wurde, der seinerseits analog zu seinem Anomeren **9** aus dem käuflichen Methyl- α -D-mannopyranosid hergestellt wurde. Die Gesamtausbeute an **13** aus dem Methyl- α -D-mannopyranosid betrug 57%.

Die Umsetzung des β -D-Pyranosids **11** mit Zinkstaub in 96proz. Alkohol unter Rückfluss ergab den öligen, zersetzlichen Aldehyd **15** nach chromatographischer Reinigung in 61% Ausbeute. **15** entstand ebenfalls bei der Behandlung des α -D-Pyranosids **14** mit Zinkstaub in wässrigem Propanol unter Rückfluss; dabei verkürzte die Verwendung von Butanol anstelle von Äthanol die Reaktionsdauer beträchtlich. Der Aldehyd **15** wurde einerseits in das allerdings nicht kristallisierende Dimedonderivat **16** übergeführt und andererseits zum Alkohol **17** reduziert. Zur Cyclisierung setzten wir das Rohprodukt der Fragmentierung von **14** direkt mit *N*-Methylhydroxylamin in Methanol um. Neben dem in 64% Ausbeute isolierten Cyclopentanderivat **18** und dem Ausgangsmaterial **14** (10%) (s. *Schema 3*) fanden wir - gleich wie bei den entsprechenden Umsetzungen von **1** oder **2** [1] - ein Gemisch der Desbenzyloxy-Verbindungen **19** (2%) sowie das Di-propylacetal **20** (6%) und das Rhamnosid **21** (1%). Somit entstand auch aus **15** - wie aus **3** - völlig diastereoselektiv nur ein pentasubstituiertes Cyclopentanderivat. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** ergab zwar keine Hinweise auf die Konfiguration, wohl aber das

Schema 2



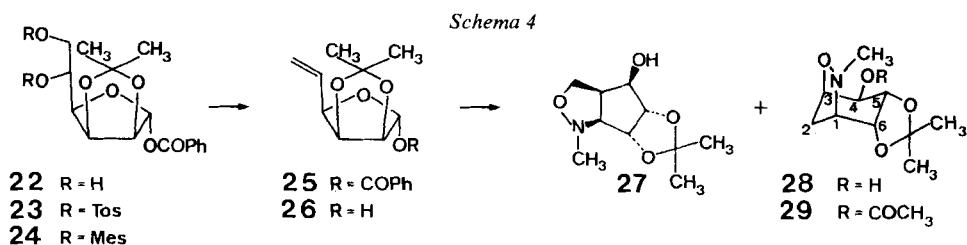


^{13}C -NMR.-Spektrum, in dem das Triplet der an C(1) gebundenen Methylengruppe bei 64,89 ppm auftrat und somit im Vergleich zum entsprechenden Signal im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **4** (69,29 ppm, vgl. [1]) um etwa 5 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Diese Verschiebung spricht eindeutig für eine *cis*-Konfiguration an C(1) und C(5) (vgl. [4]) und zusammen mit der wohldokumentierten Bildung *cis*-verknüpfter Cyclopentano-isoxazolidine bei intramolekularen Nitron-Olefin-Cycloadditionen [5-7] für die abgebildete Konfiguration.

Cyclopentan- und Cyclohexanderivate aus ungesättigten Furanosen. - Die Verwendung ungesättigter Furanosen als Ausgangsstoffe für intramolekulare Nitron-Olefin-Cycloadditionen versprach einige Vorteile. Zunächst sind viele Hexofuranosen und speziell einige in Stellung 5,6 ungesättigte und teilweise zusätzlich funktionalisierte Derivate bekannt und leicht herstellbar (vgl. z. B. [8-12]). Weiterhin dürften die entsprechenden Furanosen als Hemiacetale einiges stabiler sein als die entsprechenden freien Aldehyde, und schliesslich sind im erwarteten Cyclisierungsprodukt weitere Umsetzungen an der einen ungeschützten Hydroxylgruppe selektiv und direkt durchführbar. Um die Möglichkeit, solche Furanosen über ungesättigte γ -Hydroxynitrone zu cyclisieren, wenigstens an einem Beispiel abzuklären, gingen wir von der bekannten und in sehr guten Ausbeuten herstellbaren 1-*O*-Benzoyl-2,3-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose (**22**) [13] aus.

Durch Umsetzung des aus **22** gewonnenen Di-*p*-toluolsulfonates **23** oder Dimethansulfonates **24** [14] mit NaI in kochendem Butanon (vgl. [12]) ist das Olefin **25** leicht zugänglich; bei grösseren Ansätzen schien die Verwendung von **24** anstelle von **25** vorteilhaft zu sein [14] (s. Schema 4). Das Olefin **25** wurde schliesslich durch basenkatalysierte Umesterung in die kristalline, ungesättigte Furanose **26** übergeführt, die sich bei Raumtemperatur ohne Schwierigkeiten aufbewahren lässt. Bei der Umsetzung von **26** mit *N*-Methylhydroxylamin entstanden ausschliesslich die beiden Isoxazolidine **27** (84%) und **28** (3%).

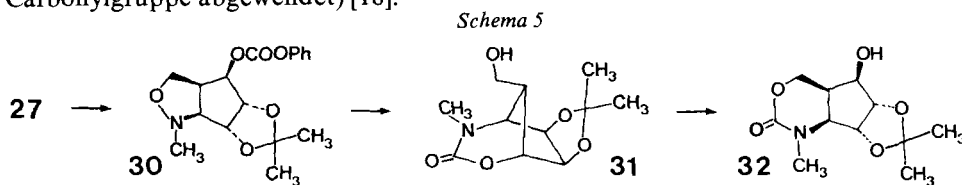
Im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **27** fallen wiederum das Triplet von C-C(1) bei 64,63 ppm und das Dublett von C(1) bei 51,43 ppm auf, die für ein Cyclopentano-



isoxazolidin mit (1,5)-*cis*-Konfiguration sprechen. Diese Konfiguration wird gestützt durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem die Kopplungskonstanten $J_{2,3} = 0$ Hz und $J_{1,5} = 6$ Hz eine (2,3)-*cis*-Konfiguration ausschliessen und mit einer (1,5)-*cis*-Konfiguration kompatibel sind.

Das Nebenprodukt **28** kann aufgrund des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums nur ein überbrücktes Cyclohexanderivat sein (Dublett von C(1) bei 64,19 ppm und Triplet von C(2) bei 27,22 ppm). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Signale von $\text{H}_{ax}\text{-C}(2)$ bei 1,87 ppm als Dublett ($J_{gem} = 12$ Hz) und die Signale von $\text{H}_{eq}\text{-C}(2)$ als dreifaches Dublett ($J = 12, 6$ und 5 Hz). Eine Entscheidung zugunsten der angegebenen Konfiguration wurde durch eine im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Acetates **29** sichtbare Fernkopplung («*W*-Kopplung», s. [15]) zwischen $\text{H}_{eq}\text{-C}(2)$ und $\text{H-C}(6)$ ($J = 1,2$ Hz) ermöglicht.

Zum Beweis der *cis*-Konfiguration der C(2)-*N*-Alkoxy-*N*-methylamino- und der C(5)-Hydroxygruppe im Hauptprodukt **27** führten wir **27** in das überbrückte Urethan **31** über (s. *Schema 5*). Dazu unterwarfen wir das aus **27** hergestellte Carbonat **30** einer Hydrogenolyse in Gegenwart von PtO_2 und Pt/C , die in guten Ausbeuten neben dem überbrückten Urethan **31** auch das annelierte Oxazinon **32** ergab. In Lösung lagerte sich **31** sehr leicht in **32** um (vgl. z. B. [4]). Die analytischen Daten stimmten mit den angegebenen Strukturen überein; so z. B. die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** auftretende Fernkopplung von 2,5 Hz zwischen $\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(7)$ der Brückenköpfe. Die Struktur von **31** wurde schliesslich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt²⁾, die jedoch keine aussergewöhnliche Strukturmerkmale aufdeckte (insbesondere ist die primäre Hydroxylgruppe von der Carbonylgruppe abgewendet) [16].



Die Umsetzung der ungesättigten Furanose **26** mit *N*-Methylhydroxylamin verlief qualitativ gleich schnell wie jene des freien Aldehydes **15**. Demnach stört mindestens in diesem Fall eine freie γ -Hydroxylgruppe die intramolekulare Nitron-Olefin-Cycloaddition nicht. Die Gesamtausbeute an **26** aus *D*-Mannose überstieg 50%; die Verwendung ungesättigter Furanosen zur Gewinnung von Cyclopentanderivaten erscheint somit auch unter diesem Gesichtspunkt als vorteilhaft.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.702.1.76) und der Firma Sandoz AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [1].

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (9). - a) Eine Lösung von 0,49 g (2,37 mmol) **6** [2] und 1,235 g (4,43 mmol) Tritylchlorid in 11 ml Pyridin wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser; Pyridin wurde mit Benzol azeotrop abdestilliert) und Chromatographie (15 g, D) ergaben 846 mg (81,9%) Methyl-6-*O*-trityl- β -*D*-mannopyranosid (**7**). Fester

²⁾ Durchgeführt von Herrn Dr. G. Procter, Laboratorium für Organische Chemie der ETHZ, CH-8092 Zürich. Wir danken Herrn Dr. G. Procter und Herrn Prof. J. Dunitz für diese Strukturbestimmung.

Schaum. Rf (Essigester) 0,23. $[\alpha]_D^{20} = -63,6^\circ$ ($c = 1$). - IR.: 3570 m , 3080 w , 3050 w , 3000 w , 2960 w , 2930 w , 2880 w , 2830 w , 1595 w , 1490 m , 1450 s , 1400 w , 1320 m , 1240 m , 1070 s , 1015 m , 995 s , 900 m , 870 m . - $^1\text{H-NMR.}$: 7,6-7,0 (m , 15 H); 4,32 (br. s , H-C(1)); 3,90 (br., H-C(2); mit D_2O : d , $J = 3$); 3,8-3,2 (m , 5 H); 3,52 (s , OCH_3); 3,3-3,05 (m , 2 OH, mit D_2O austauschbar); 2,75 (br. d , $J = 3$, OH, mit D_2O austauschbar). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 143,88(3 s), 128,65(6 d), 127,67(6 d), 126,87(3 d), 100,64(4 d), 86,51(3 s), 75,19(4 d), 74,19(4 d), 70,39(4 d), 68,22(4 d), 64,13(1 t), 56,48(4 q). - MS.: 436 (1, M^+), 404(6), 359(5), 259(8), 258(8), 244(26), 243(100), 183(17), 165(25), 149(12), 105(16), 86(13), 84(21), 83(9), 73(21), 71(10), 69(10), 61(12), 60(19), 57(18), 55(12), 51(9), 49(27), 45(37), 44(40), 43(61), 41(16), 29(16), 18(36).

b) Eine Lösung von 4,8 g (11 mmol) **7** in 200 ml DMF wurde mit 5,97 g (0,26 mol) Natriumhydrid eine Std. bei RT. unter Stickstoff gerührt. Nach Zugabe von 75 ml Benzylchlorid wurde das Gemisch 20 Std. bei RT. gerührt. Mit Methanol wurde der Überschuss Natriumhydrid zerstört. Das durch normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO_3 -Lsg.; Benzylchlorid wurde i.RV. i.HV. abdestilliert) erhaltene rohe Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-trityl- β -*D*-mannopyranosid (**8**) (s.u.) wurde 40 Min. in 360 ml 80proz. wässriger Essigsäure unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Neutralisierung mit Na_2CO_3 ; Methylenchlorid/ges. Na_2CO_3 -Lsg.) und Chromatographie (70 g bis Tritylverbindungen eluiert B, dann C) ergaben 3,205 g **9** (62,8% bzw. **7**), das aus Äther/Hexan kristallisierte. Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. destilliert. Smp. 62° . Rf (Benzol/Essigester 1:1) 0,35. $[\alpha]_D^{20} = -73,8^\circ$ ($c = 0,8$). - IR.: 3580 w , 3080 w , 3060 w , 2995 w , 2930 m , 2870 m , 1605 w , 1455 m , 1385 w , 1360 m , 1305 w , 1170 w , 1100 s , 1075 s , 1025 s , 905 w . - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,1 (m , 15 H); 4,96 und 4,78 (*AB*-System, $J = 12$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,95 und 4,63 (*AB*-System, $J = 11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,51 (s , $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,33 (s , H-C(1)); 4,1-3,6 (m , 4 H, Veränderung bei der Zugabe von D_2O); 3,51 (s , OCH_3); 3,50 ($d \times d$, $J = 9/3$, 5, H-C(2)); 3,33 ($d \times d \times d$, $J = 9/4$, 5/3, H-C(5)); 2,3-1,9 (br., OH, mit D_2O austauschbar). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 138,59(3 s), 138,28(3 s), 138,09(3 s), 128,17-127,25 (mehrere d), 102,55(4 d), 82,05(4 d), 75,93(4 d), 75,00(4 t), 74,60(4 d), 74,30(4 d), 74,05(4 t), 71,36(4 t), 62,03(4 t), 57,03(4 qa). - MS.: 433(0,1), 432(0,1), 386(0,2), 373(1), 341(6), 253(18), 246(7), 231(6), 211(5), 149(21), 105(7), 92(10), 91(100), 87(7), 85(44), 83(66), 77(7), 71(8), 69(11), 57(14), 55(10), 48(7), 47(15), 43(21), 41(12), 29(7), 18(11).

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (464,56) Ber. C 72,39 H 6,94% Gef. C 72,35 H 6,91%

In einem separaten Versuch wurde rohes **8** chromatographisch (B) gereinigt: Fester Schaum. Rf (Hexan/Essigester 5:1) 0,18. $[\alpha]_D^{20} = -5,7^\circ$ ($c = 0,9$). - IR.: 3090 w , 3060 w , 3000 w , 2930 w , 2870 w , 1595 w , 1490 m , 1450 m , 1365 m , 1315 w , 1175 w , 1155 m , 1100 s , 1020 s , 900 w . - $^1\text{H-NMR.}$: 7,7-7,0 (m , 28 H); 7,0-6,8 (m , 2 H); 5,06 und 4,85 (*AB*-System, $J = 11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,75 und 4,19 (*AB*-System, $J = 11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,57 (s , $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,46 (br. s , H-C(1)); 4,09 (t , $J = 9$, H-C(4)); 3,95 (br. d , $J = 3$, H-C(2)); 3,65-3,2 (m , 4 H); 3,59 (s , OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 144,02(3 s), 139,15(3 s), 138,12(2 s), 128,72-126,67 (mehrere d), 102,51(4 d), 86,18(3 s), 82,09(4 d), 75,55(4 d), 75,00(4 t), 74,75(4 d), 74,62(4 d), 73,83(4 t), 71,49(4 t), 62,85(4 t), 56,50(4 qa). - MS.: 706 (0,1, M^+), 615(0,2), 551(0,2), 523(0,2), 463(3), 341(1), 333(3), 253(9), 244(7), 243(41), 240(5), 193(5), 181(7), 165(12), 149(5), 129(5), 121(6), 105(7), 97(6), 92(10), 91(100), 85(6), 83(7), 73(14), 71(10), 69(10), 60(14), 57(17), 55(12), 45(8), 43(19), 41(12), 29(5), 18(18).

Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-bromo-6-desoxy- β -*D*-mannopyranosid (**11**). Zu einer im Eisbad auf 0° gekühlten und unter Stickstoff gerührten Lösung von 365 mg (0,79 mmol) **9** in 10 ml abs. Methylenchlorid wurden 164 μl (1,19 mmol) Triäthylamin und 68 μl (0,88 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben. Die Lösung wurde 20 Min. bei 0° gerührt. Das nach normaler Aufarbeitung (Methylenchlorid/ges. NaHCO_3 -Lsg.) erhaltene rohe Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-methanesulfonyl- β -*D*-mannopyranosid (**10**) (s.u.) wurde in 5 ml Butanon mit 0,1 ml Triäthylamin und 1,4 g (16,28 mmol) Lithiumbromid 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser) und Chromatographie (30 g, B) ergaben 409 mg (98,8%) **11**, das aus Äther/Hexan umkristallisiert wurde. Zur Analyse wurde eine Probe 48 Std. i.HV. getrocknet. Smp. 74° . Rf (B) 0,29. $[\alpha]_D^{20} = -56,1^\circ$ ($c = 0,9$). - IR.: 3080 w , 3060 w , 2990 w , 2860 w , 2830 w , 1600 w , 1595 w , 1455 m , 1360 m , 1310 w , 1105 s , 1085 s sh, 910 w . - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,1 (m , 15 H); 4,98 und 4,77 (*AB*-System, $J = 12$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,97 und 4,63 (*AB*-System, $J = 11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,54 und 4,40 (*AB*-System, $J = 12$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,33 (s , H-C(1)); 4,0-3,3 (m , 6 H); 3,52 (s , OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 138,59(3 s), 137,95(3 s), 137,85(3 s), 128,30-127,28 (mehrere d), 102,51(4 d), 81,81(4 d), 76,74(4 d), 75,37(4 d), 75,15(4 t), 73,90(4 t), 73,82(4 d), 71,38(4 t), 57,13(4 qa), 32,62(4 t). - MS.: 528(0,01), 527(0,01), 526(0,01, M^+), 525(0,01), 496(0,1), 494(0,1), 465(0,03), 463(0,03), 437(1), 435(1), 405(2), 403(2), 254(8), 253(45), 181(7), 147(5), 92(20), 91(100), 65(8).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{BrO}_5$ (527,46) Ber. C 63,76 H 5,92 Br 15,15% Gef. C 63,71 H 5,93 Br 15,02%

In einem separaten Versuch wurde rohes **10** chromatographisch (B) gereinigt. Ol. Rf (Benzol/Essigester 1:1) 0,61. - IR.: 3070 w sh, 3035 w , 3000 w , 2935 w , 2860 w , 1600 w , 1495 w , 1455 m , 1360 s , 1175 s ,

1110s, 1070s, 1030m, 1015m, 985s, 975s, 915m. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,6-7,1 (*m*, 15 H); 4,97 und 4,63 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,89 und 4,74 (*AB*-System, $J=12$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,7-4,3 (*m*, 2 H-C(6)); 4,54 (*s*, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,33 (*s*, H-C(1)); 3,95 (*t*, $J=9$, H-C(4)); 3,91 (*d*, $J=3$, H-C(2)); 3,6-3,3 (*m*, H-C(3)) und H-C(5)); 3,51 (*s*, OCH_3); 3,02 (*s*, CH_3). - MS. : 542 (0,05, M^+), 541(0,05), 523(0,1), 522(0,1), 510(0,7), 451(10), 446(6), 419(4), 355(4), 253(4), 186(21), 149(24), 108(10), 107(64), 105(20), 92(16), 91(100), 90(12), 79(44), 77(31), 73(10), 69(10), 65(22), 60(10), 57(17), 51(16), 45(15), 44(33), 43(46), 41(17), 39(13), 29(15), 18(18).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-bromo-6-desoxy- α -D-mannopyranosid (14). Zu einer im Eisbad auf 0° gekühlten und unter Stickstoff gerührten Lösung von 2,83 g (6,11 mmol) Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid (**12**) [3] in 80 ml abs. Methylenchlorid wurden 1,28 ml (9,25 mmol) Triäthylamin und 0,526 ml (7,8 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben und das Gemisch 20 Min. bei 0° gerührt. Das nach normaler Aufarbeitung (Methylenchlorid/ges. NaHCO_3 -Lsg.) erhaltene rohe Methyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-methansulfonyl- α -D-mannopyranosid (**13**) (s.u.) wurde in 35 ml Butanon mit 5,1 g (59,3 mmol) Lithiumbromid 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser) und Chromatographie (180 g, B) ergaben 2,992 g (93%) öliges **14**. Zur Analyse wurde eine Probe bei 135° i.HV. destilliert. R_f (B) 0,37. $[\alpha]_D^{20} = +36,7^\circ$ ($c=0,8$). - IR.: 3070w, 3000w, 2910m, 2870w, 2840w, 1600w, 1495w, 1445m, 1365m, 1320w, 1120s, 1065s, 1030m, 965m, 910w. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,1 (*m*, 15 H); 4,98 und 4,65 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,82 und 4,68 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,72 (*s*, H-C(1)); 4,60 (*s*, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,0-3,5 (*m*, 6 H); 3,34 (*s*, OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 138,15(3s), 128,19-127,43 (mehrere *d*), 98,89(*d*), 79,98(*d*), 76,80(*d*), 75,06(*t*), 74,56(*d*), 72,58(*t*), 71,89(*t*), 71,30(*d*), 54,71(*qa*), 33,32(*ta*). - MS. : 528(0,02), 527(0,02), 526 (0,02, M^+), 525(0,02), 497(0,04), 496(0,04), 495(0,04), 494(0,04), 467(0,03), 465(0,03), 451(0,02), 450(0,02), 449(0,02), 448(0,02), 437(6), 435(6), 405(1), 403(1), 315(1), 313(1), 299(1), 297(1), 253(12), 181(6), 177(7), 92(20), 91(100), 65(7).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{BrO}_5$ (527,46) Ber. C 63,76 H 5,92 Br 15,17% Gef. C 63,81 H 6,00 Br 15,06%

In einem separaten Versuch wurde rohes **13** durch präp. DC. (B) gereinigt. Öl. R_f (Benzol/Essigester 4:1) 0,46. - IR.: 3040w, 3000w, 2910w, 2870w, 2840w, 1600w, 1495w, 1455m, 1360s, 1175s, 1095s, 1030m, 970s, 925w. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,1 (*m*, 15 H); 5,05-4,3 (*m*, 9 H); 4,1-3,6 (*m*, 4 H); 3,31 (*s*, OCH_3); 2,99 (*s*, Ms). - MS. : 542 (0,02, M^+), 523(0,03), 511(0,04), 510(0,07), 452(2), 451(10), 419(2), 253(8), 181(4), 177(4), 105(5), 99(6), 92(17), 91(100), 81(5), 79(7), 77(5), 71(7), 69(5), 65(8), 57(5), 56(5), 55(7), 43(8), 41(8), 18(9).

2,3,4-Tri-O-benzyl-5,6-didesoxy-D-lyxo-hex-5-enitol (17). - a) Eine Lösung von 95 mg (0,18 mmol) **11** in 96proz. Äthanol wurde mit 197 mg (3 mmol) aktiviertem Zink 7 Std. unter Rückfluss gekocht. Filtrieren durch *Cellite*, Eindampfen i.RV. und präp. DC. (Hexan/Essigester 3:1) ergaben 46 mg (61,2%) 2,3,4-Tri-*O*-benzyl-5,6-didesoxy-D-lyxo-hex-5-enose(**15**) als Öl. Bei RT. begannen sich **15** innert Tagen zu zersetzen. R_f (Hexan/Essigester 3:1) 0,47. - IR.: 3070w, 3000w, 2870m, 1730m, 1600w, 1495w, 1455m, 1090s, 1070s, 1030m, 995m, 935m. - $^1\text{H-NMR.}$: 9,6 (*d*, $J=1$, H-C(1)); 7,4-7,1 (*m*, 15 H); 5,87 ($d \times d \times d$, $J=16/9/7$, H-C(5)); 5,5-5,2 (*m*, 2 H-C(6)); 4,67 (*s*, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,63 und 4,51 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,59 und 4,35 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,10 ($d \times d$, $J=7/6$, H-C(4)); 4,07 ($d \times d$, $J=3,5/1$, H-C(2)); 3,88 ($d \times d$, $J=6/3,5$, H-C(3)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 201,22(*d*), 137,95(*s*), 137,77(*s*), 137,23(*s*), 135,01(*d*), 128,15-127,57 (mehrere *d*), 119,63(*t*), 83,50($d \times d$), 82,72(*d*), 80,45(*d*), 73,95(*t*), 72,63(*t*), 70,62(*t*). - MS. : 387(0,03), 386(0,08), 341(0,05), 338(0,08), 325(0,3), 267(0,5), 240(2), 181(3), 147(4), 122(3), 108(9), 107(10), 106(24), 105(29), 92(9), 91(100), 79(11), 78(6), 77(33), 65(6), 51(12), 50(6).

b) Rohes **15** (aus **14**) wurde in 96proz. Äthanol gelöst und 15 Min. mit 1,5 Äquiv. Natriumborhydrid gerührt. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/einmal ges. KHSO_4 -Lsg., 2mal Wasser) und präp. DC. (C) ergaben **17** als Öl. Zur Analyse wurde eine Probe bei 120° i.HV. destilliert. R_f (Benzol/Essigester 4:1) 0,35. $[\alpha]_D^{20} = -10,2^\circ$ ($c=0,8$). - IR.: 3570w br., 3070w, 3000w, 2970m, 2870m, 1600w, 1490w, 1450m, 1350w, 1090s, 1065s, 1030s, 1000m sh, 935w. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,1 (*m*, 15 H); 5,91 ($d \times d \times d$, $J=17/9,5/7$, H-C(5)); 5,46-5,18 (*m*, 2 H-C(6)); 4,71 (*s*, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,65 und 4,32 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,49 und 4,34 (*AB*-System, $J=11$, $\text{H}_2\text{C-Ph}$); 4,04 (br. $d \times d$, $J=7/3,5$, H-C(4)); 3,9-3,6 (*m*, 4 H); 2,4-1,9 (br., OH, mit D_2O austauschbar). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 138,16(2s), 138,06(*s*), 135,74(*d*), 128,13-127,40 (mehrere *d*), 118,51(*t*), 81,40(*d*), 80,57(*d*), 78,93(*d*), 74,86(*t*), 71,59(*t*), 70,39(*t*), 60,68(*t*). - MS. : 327(0,5), 309(0,4), 279(3), 219(3), 182(4), 181(19), 147(4), 106(5), 105(6), 92(15), 91(100), 77(7), 65(7), 51(4).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (418,53) Ber. C 77,48 H 7,23% Gef. C 77,10 H 7,20%

3, 3, 6, 6-Tetramethyl-9-(1', 2', 3'-tri-O-benzyl-D-lyxo-pent-5'-enitol-1'-C-yl)-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroxanthen-1, 8-dion (**16**). Eine Lösung von 370 mg (0,7 mmol) **14** in 6,5 ml Propanol und 0,5 ml Wasser wurde mit 445 mg (7 mmol) aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert (Nachwaschen mit 10 ml Methanol). Das Filtrat wurde mit 5 ml Wasser, 3 Tropfen Piperidin und 250 mg (1,78 mmol) Dimedon versetzt und 10 Min. bei 100° gehalten. Nach 3 Min. trat eine Trübung ein. Das durch normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaCl-Lsg.) erhaltene Rohprodukt wurde in 7 ml Äthanol gelöst und nach Zugabe von einem Tropfen konz. Schwefelsäure 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Äther/einmal ges. NaHCO₃-Lsg., 2mal ges. NaCl-Lsg.) und Chromatographie (50 g, A) ergaben 273 mg (58,8%) **16** als Schaum. Zur Analyse wurde eine Probe 24 Std. i.HV. über P₂O₅ getrocknet. Rf (C) 0,4. $[\alpha]_D^{20} = -19,6^\circ$ ($c = 1,9$). - IR.: 3090w, 3060w, 3000m, 2960s, 2930m, 2870m, 1660s, 1620m, 1500m, 1470m, 1455m, 1425w, 1385s, 1365m, 1350m, 1315m, 1295w, 1195s, 1170s, 1140s, 1125s, 1115s, 1100s, 1070s, 1035s, 1005m, 980w, 935m, 920m, 895w. - ¹H-NMR. (90 MHz): 7,5-7,1 (m, 15 H); 6,15 ($d \times d \times d$, $J = 16/10/6$, H-C(4')); 5,7-5,3 (m, 2 H-C(5')); 4,95-4,25 (m, 3 H₂C-Ph und H-C(3')); 4,22 (br. d, $J = 1,5$, H-C(6)); 3,73 ($d \times d$, $J = 7,2/4,5$, H-C(2')); 3,46 ($d \times d$, $J = 4,5/1,5$, H-C(1')); 2,5-1,65 (m, 8 H); 1,02 (s, CH₃); 0,95 (s, CH₃); 0,92 (s, CH₃); 0,81 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 197,61(s), 196,52(s), 165,93(s), 163,79(s), 139,47(s), 138,98(s), 138,68(s), 135,31(d), 129,55-126,94 (mehrere d), 117,62(t), 112,98(s), 112,70(s), 82,92(d), 81,83(d), 80,84(d), 75,34(t), 71,90(t), 71,22(t), 50,79(t), 50,58(t), 41,06(2t), 32,39(s), 32,02(s), 29,02(qa), 28,47(qa), 28,01(qa), 27,66(qa), 26,58(d). - MS. (*Du Pont* Massenspektrograph): 289(1), 287(1), 275(4), 274(22), 273(100), 257(5), 217(10), 106(6), 105(9), 91(27), 83(5), 79(6), 78(10), 77(50), 51(10), 50(5), 43(5).

C₄₃H₄₈O₆ (660,85) Ber. C 78,15 H 7,32% Gef. C 77,98 H 7,40%

Fragmentierung von **14** und Cyclisierung des Rohproduktes mit *N*-Methylhydroxylamin. Eine Lösung von 788 mg (1,49 mmol) **14** in 13 ml Propanol und 1 ml Wasser wurde mit 968 mg (14,9 mmol) aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert und das Filtrat 30 Min. mit *Amberlite* IR-45 (OH⁻) und Aktivkohle gerührt. Filtrieren durch *Celite*, Verdampfen des Lösungsmittels i.RV. und Trocknen des Rückstandes i.HV. während 10 Min. ergaben rohes **15**. Das rohe **15** wurde mit 10 ml Methanol (inkl. Nachwaschen) in eine Suspension aus 1,13 g (13,6 mmol) *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 784 mg (14,52 mmol) Natriummethanolat und 120 mg (1,42 mmol) NaHCO₃ versetzt und das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Essigester/einmal ges. NaHCO₃-Lsg., 2mal Wasser) und Chromatographie (60 g, C) ergaben 160 mg eines Gemisches A, 428 mg (64,2%) **18** und 31 mg eines Gemisches B. Chromatographie (35 g, A) des Gemisches A ergab 44 mg (5,7%) **20** und 86 mg eines (8:1)-Gemisches aus **14** (9,5%) und **21** (1,3%)³. Das Gemisch B wurde mittels präp. DC. (Essigester) in 10 mg (1,5%) eines Gemisches zweier nicht näher charakterisierter Verbindungen und 12 mg (2,4%) **19** aufgetrennt, das sich im DC. und nach IR.-Spektrum nicht von einer entsprechenden, aus *D*-Glucose stammenden Probe (vgl. [1]) unterscheiden liess.

1*D*-(1, 2, 5/3, 4)-1', 2'-Anhydro-3, 4, 5-tri-O-benzyl-1-(hydroxymethyl)-2-(hydroxymethylamino)-3, 4, 5-cyclopentantriol¹⁴) (**18**). Zur Analyse wurde eine Probe bei 140° i.HV. destilliert. Öl. Rf (C) 0,23. $[\alpha]_D^{20} = -53,9^\circ$ ($c = 0,7$). - IR.: 3060w, 3030w, 3000m, 2960m, 2880m, 2780w, 1495m, 1455s, 1365m, 1355m, 1310w, 1115s, 1090s, 1075s, 1030s, 915m. - ¹H-NMR. (90 MHz): 7,4-7,1 (m, 15 H); 4,71 und 4,51 (AB-System, $J = 11,5$, H₂C-Ph); 4,63 (s, 2 H₂C-Ph); 4,35-3,7 (m, 5 H); 3,4-3,1 (m, H-C(1) und H-C(2)); 2,57 (s, NCH₃). - ¹³C-NMR.: 138,31(2s), 138,02(s), 128,14-127,33 (mehrere d), 82,56(d), 80,97(d), 79,09(d), 73,27(d), 72,44(2t), 72,24(t), 64,89(t), 45,67(d), 43,76(qa). - MS. (*Du Pont* Massenspektrograph): 445 (1, M⁺), 444(2), 430(1), 368(1), 354(5), 246(3), 232(8), 204(6), 140(16), 126(5), 92(10), 91(100).

C₂₈H₃₁NO₄ (445,56) Ber. C 75,48 H 7,01 N 3,14% Gef. C 75,20 H 7,02 N 3,03%

- ³) Orientierendes NMR.-Spektrum: 3,3 (s, 2,67 H, OCH₃ von **14**); 3,22 (s, 0,33 H, OCH₃ von **21**); 1,3 (d. ca. 0,5 H, 3 H-C(6) von **21**).
- ⁴) Den IUPAC-Regeln der systematischen Nomenklatur entsprechend ist das Grundgerüst dieser Verbindung das Cyclopentano[c]isoxazolidin; Verbindung **18** ist demnach als (2a*S*, 3*R*, 4*S*, 5*R*, 5a*S*)-3, 4, 5-Tribenzyloxy-*N*-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin zu bezeichnen und die Verbindungen **27**, **30** als (2a*S*, 3*R*, 4*S*, 5*R*, 5a*S*)-3, 4, 5-Trihydroxy-3, 4-*O*-isopropyliden-*N*-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin bzw. (2a*S*, 3*R*, 4*S*, 5*R*, 5a*S*)-3, 4, 5-trihydroxy-3, 4-*O*-isopropyliden-*N*-methyl-5-*O*-phenoxycarbonyl-cyclopentano[c]isoxazolidin.

2,3,4-Tri-O-benzyl-5,6-didesoxy-D-lyxo-hex-5-enose-dipropylacetal (20). Öl. Rf (B) 0,48. - IR.: 3070w, 3040w, 2980m, 2940m, 2910m, 2860m, 1490m, 1450m, 1380m, 1350m, 1105s, 1085s, 1060s, 1025s, 990m, 930m, 905w. - ¹H-NMR. (90 MHz): 7,45-7,05 (m, 15 H); 6,05-5,65 (m, H-C(5)); 5,35-5,05 (m, 2 H-C(6)); 4,85-4,0 (m, 8 H); 4,0-3,1 (m, 6 H); 2,1-1,25 (m, 4 H); 0,90 (t, J = 7, 2 CH₃).

1-O-Benzoyl-2,3-O-isopropyliden-5,6-di-O-p-toluolsulfonyl-α-D-mannofuranose (23). Eine Lösung von 4,962 g (15,31 mmol) 1-O-Benzoyl-2,3-O-isopropyliden-α-D-mannofuranose (22) [13] in 60 ml Pyridin wurde mit 11 g (57,9 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid 32 Std. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Äther 1:4/1mal Wasser, 2mal 2N KHSO₄, 1mal NaHCO₃-Lsg. und 1mal Wasser; Pyridin wurde mit Benzol azeotrop abdestilliert) und Kristallisieren aus Äther ergaben 8,777 g 23. Die Chromatographie (65 g, C) der Mutterlauge erbrachte weitere 475 mg 23 (Total 9,252 g (95,6%)). Zur Analyse wurde eine Probe 30 Std. i.HV. getrocknet. Smp. 138-139°. Rf (C) 0,25. [α]_D = +14,7° (c = 1,8). - IR.: 3030w, 2990w, 2950w, 1730s, 1600w, 1490w, 1450m, 1370s, 1315m, 1305m, 1290m, 1260s, 1180s, 1175s, 1120m, 1090s, 1055s, 1025m, 1000s, 975s, 955s, 920s, 865m, 835m, 815m. - IR. (KBr): 1720s, 1600m, 1490w, 1450m, 1365s, 1360s, 1190s, 1175s, 1085s, 915s, 810s, 665s, 550s. - ¹H-NMR.: 8,05-7,0 (m, 13 H); 6,21 (s, H-C(1)); 4,92 (t × d, J = 6/2, H-C(5)); 4,8-4,6 (m, H-C(2) und H-C(3)); 4,45 (d × d, J = 12/2, H-C(6)); 4,45-4,3 (m, H-C(4)); 4,09 (d × d, J = 12/6, H-C(6)); 2,39 (s, CH₃); 2,35 (s, CH₃); 1,40 (s, CH₃); 1,17 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 164,57(s), 145,07(s), 144,98(s), 133,69(d), 133,20(s), 132,24(s), 129,74-127,87 (mehrere d), 129,14(s), 113,27(s), 100,58(d), 84,59(d), 79,78(d), 78,50(d), 75,42(d), 68,16(t), 25,58(qa), 24,19(qa), 21,56(2qa). - MS.: 617(6), 527(5), 281(6), 251(7), 155(35), 139(5), 137(9), 125(12), 123(5), 122(28), 106(10), 105(100), 92(7), 91(46), 85(6), 77(39), 69(6), 65(9), 55(6), 51(18), 50(11), 43(19), 41(6), 39(7).

C₃₀H₃₂O₁₁S₂ (632,70) Ber. C 56,95 H 5,10 S 10,14% Gef. C 57,27 H 5,30 S 10,18%

1-O-Benzoyl-2,3-O-isopropyliden-5,6-di-O-methansulfonyl-α-D-mannofuranose (24). Zu einer Lösung von 42,4 g (0,131 mol) 22 [13] in 700 ml abs. Tetrahydrofuran wurden bei -10° unter Rühren 59,4 ml (37,3 g, 0,37 mol) Triäthylamin und dann innert 30 Min. 21,2 ml (36,1 g, 0,315 mol) Methansulfonsäurechlorid (*Fluka, puriss.*) getropft. Nach dem Erwärmen auf RT. wurde die Lösung i.RV. eingengt und das Produkt normal aufgearbeitet (CH₂Cl₂, 3× Waschen mit ges. NaHCO₃-Lösung und 2× mit ges. NaCl-Lösung). Die nach dem Eindampfen i.RV. erhaltenen, gelblichen Kristalle wurden aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert. Ausbeute: 55,33 g (88,1%) 24 als Nadeln. Zur Analyse wurde eine Probe erneut aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert und 24 Std. getrocknet (RT., 0,01 Torr). Smp. 124-125°. Rf (Essigester/Hexan 1:1) 0,30. [α]_D = +20,0 (c = 0,94). - IR.: 3030w, 2997w, 2938w, 1719s, 1602w, 1452m, 1363s, 1336m, 1290m, 1266m, 1208m, 1179s, 1162m, 1123m, 1105m, 1088s, 1067m, 1050s, 1029m, 1005m, 1000s, 977s, 950m, 930s, 913m, 900m, 864m, 840w, 822m, 800m, 737m, 713s, 614m, 530s. - ¹H-NMR. (90 MHz): 8,10-7,92 (m, 2 H); 7,73-7,30 (m, 3 H); 6,42 (s, H-C(1)); 5,14 (d × d × d, J = 7,5/4,5 und 2,7, H-C(5)); 5,06-4,85 (m, H-C(2) und H-C(3)); 4,73 (d × d, J = 12 und 2,7, H-C(6)); 4,50 (d, J = 7,5, H-C(4)); 4,43 (d × d, J = 12 und 4,5, H-C(6)); 3,18 (s, CH₃); 3,03 (s, CH₃); 1,58 (s, CH₃); 1,41 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 164,75(s), 133,79(d), 129,82(2d), 129,07(s), 128,63(2d), 113,82(s), 100,87(d), 84,90(d), 79,34(d), 78,69(d), 75,72(d), 68,67(t), 38,60(qa), 37,31(qa), 25,93(qa), 24,69(qa). - MS.: (*Du Pont* Massenspektrograph): 465(18), 375(34), 247(5), 205(8), 185(9), 137(8), 129(10), 125(8), 105(100), 97(5), 85(5).

C₁₈H₂₄O₁₁S₂ (480,51) Ber. C 44,99 H 5,03% Gef. C 45,00 H 5,09%

1-O-Benzoyl-5,6-didesoxy-2,3-O-isopropyliden-α-D-lyxo-hex-5-enofuranose (25). - a) Eine Lösung von 400 mg (0,63 mmol) 23 in 6 ml Butanon wurde mit 815 mg (5,4 mmol) NaI (getrocknet i.HV. über P₂O₅) während 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Die anfangs farblose Lösung färbte sich rasch gelb und dann unter Abscheidung von Natriumtoluolsulfonat intensiv braun. Normale Aufarbeitung (Äther/2mal ges. Na₂S₂O₃-Lösung, 1mal Wasser) und Chromatographie ergaben 170 mg (92,6%) 25 und 18 mg (4,5%) 23. Zur Analyse wurde eine Probe 25 aus Äther/Hexan umkristallisiert und bei 95° i.HV. sublimiert. Smp. 60°. Rf (C) 0,44. [α]_D = -6,9° (c = 1). - IR.: 3010w sh, 2980m, 2930m, 2890w, 2870w sh, 1725s, 1640w, 1600m, 1580w, 1485w, 1450s, 1425w, 1385s, 1375s, 1315s, 1285s, 1260s, 1175m, 1160s, 1090s, 1060s, 1020s, 980s, 945s, 875s, 850s. - IR. (KBr): 1720s, 1645w, 1600w, 1585w, 1490w, 1450m, 1380m, 1370m, 1290s, 1255s, 1090s, 1025m, 955s, 855m, 705s. - ¹H-NMR.: 8,1-7,85 (m, 2 H); 7,7-7,25 (m, 3 H); 6,38 (s, H-C(1)); 5,99 (d × d × d, J = 17/10/7, H-C(5)); 5,40 (br. d × d, J = 17/2, H-C(6)); 5,31 (br. d × d, J = 10/2, H-C(6)); 4,95-4,7 (m, H-C(2) und H-C(3)); 4,60 (br. d × d, J = 7/3, H-C(4)); 1,60 (s, CH₃); 1,30 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 164,91(s), 133,39(d), 131,71(d), 129,73 (s und 2d), 128,44(2d), 119,49(t), 113,13(s), 101,36(d), 85,46(d), 83,53(d), 81,23(d), 26,13(qa), 25,01(qa). - MS.: 276(1), 275(8),

232(2), 185(6), 163(6), 127(5), 111(7), 110(5), 106(10), 105(100), 82(14), 81(7), 77(20), 71(7), 69(16), 59(15), 55(8), 53(5), 51(7), 43(17), 41(13), 39(5), 29(5), 27(5).

$C_{16}H_{18}O_5$ (290,32) Ber. C 66,19 H 6,25% Gef. C 66,37 H 6,23%

b) Einer Lösung von 20 g (41,7 mmol) **24** in 700 ml Butanon wurden 53,4 g (0,354 mol) NaI zugefügt und das Gemisch 11 Std. bei 100° Badtemperatur unter Rückfluss gerührt. Die anfangs farblose Lösung färbte sich rasch gelb und dann unter Abscheidung von Natriummethansulfonat stark braun. Die i. RV. eingeengte Lösung wurde normal aufgearbeitet (Äther, 3× waschen mit ges. $Na_2S_2O_3$ -Lösung und 2× mit Wasser). 11,85 g (98%) **25**, spontan kristallisiert. (Laut Integral der Methansulfonyl-Methylgruppen im NMR.-Spektrum ca. 3% **24** enthaltend.) Smp.: 59°. Nach IR.-Spektrum und DC. ist das Produkt identisch mit aus **23** hergestelltem **25**.

5,6-Didesoxy-2,3-O-isopropyliden-a-D-lyxo-hex-5-enofuranose (**26**). Eine Lösung von 646 mg (2,23 mmol) **25** in 11 ml abs. Methanol wurde mit 88 mg (1,62 mmol) Natriummethanolat 10 Min. bei RT. gerührt. Nach normaler Aufarbeitung (Essigester/1mal ges. $NaHCO_3$ -Lsg., 2mal Wasser; 4 Scheidetrichter) kristallisierten aus Äther/Hexan 254 mg **26**. Die Chromatographie der Mutterlauge (10 g, C) ergab weitere 137 mg **26** (Totalausbeute 391 mg (94,5%)). Zur Analyse wurde eine Probe 3 Std. i.HV. getrocknet. Smp. 61°. Rf (C) 0,25. $[\alpha]_D = -38,5^\circ$ ($c=0,9$), konstant während 50 Std. - IR.: 3600m, 3410w br., 3070w, 3010w sh, 2980m, 2940m, 2890w sh, 1640w, 1450w, 1380s, 1375s, 1350w, 1335w, 1305w, 1265m, 1160s, 1085s, 1050s, 1005s, 990s, 985m, 935m, 900m, 880s, 850s. - IR. (KBr): 3100w, 1650w, 1385s, 1380s, 1095s, 1070s, 1040s, 1015s, 995s, 945s, 905s, 880s, 850s. - 1H -NMR.: 5,97 ($d \times d \times d$, $J=14/10/7$, H-C(5)); 5,37 ($d \times d$, $J=17/2$, H-C(6)); 5,37 (d , $J=2$, H-C(1)); mit D_2O : s); 5,30 ($d \times d$, $J=10/2$, H-C(6)); 4,8-4,4 (m, 3 H); 3,00 (d , $J=2$, OH, mit D_2O austauschbar); 1,42 (s, CH_3); 1,30 (s, CH_3). - ^{13}C -NMR.: 132,26(d), 119,19(t), 112,58(s), 100,80(d), 85,80(d), 81,48(d), 81,28(d), 25,99(qa), 24,83(qa). - MS.: 171(15), 149(3), 125(4), 115(9), 111(6), 83(9), 82(25), 81(17), 71(18), 60(5), 59(100), 57(21), 55(15), 54(16), 53(7), 43(32), 41(10), 39(12), 31(6), 29(7), 27(11), 18(12).

$C_9H_{14}O_4$ (186,21) Ber. C 58,05 H 7,58% Gef. C 57,86 H 7,60%

Umsetzung von **26** mit N-Methylhydroxylamin. Zur Lösung von 1,249 g (54,3 mmol) Natrium in 50 ml abs. Methanol wurden nacheinander 4,348 g (52,4 mmol) N-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 193 mg (2,3 mmol) $NaHCO_3$ und 1,778 g (9,56 mmol) **26** gegeben. Das Gemisch wurde 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Essigester/2mal ges. $NaHCO_3$ -Lsg., einmal ges. $NaCl$ -Lsg.) ergab 1,794 g Rohprodukt. Nochmalige Extraktion der Wasserphase mit Essigester erbrachte weitere 127 mg Rohprodukt. Chromatographie (60g, D) ergab 1,718 g (83,6%) **27** und 65 mg (3,2%) **28**.

1D-1,2,5/3,4-1',2'-Anhydro-1-(hydroxymethyl)-2-(hydroxymethylamino)-3,4,5-cyclopentantriole (**27**)⁴. Zur Analyse wurde **27** aus Äther/Hexan umkristallisiert und bei 90° i.HV. sublimiert. Smp. 95°. Rf (D) 0,12. $[\alpha]_D = -38,1^\circ$ ($c=0,7$). - IR.: 3600w, 3490w br., 3020w sh, 2990s, 2930m, 2860m, 2830w, 2780w, 1450m, 1430m, 1385s, 1375s, 1355w, 1270m, 1160s, 1110m, 1075s, 1055s, 1030s, 1015m, 950m, 865m. - IR. (KBr): 3420s, 2790w, 1385s, 1380s, 1215s, 1085s, 1055s, 1040s, 865s. - 1H -NMR.: 4,67 ($d \times d$, $J=5/1$, H-C(4); Einstrahlen⁵) bei 4,40: d , $J=1$; E. bei 3,97: d , $J=5$); 4,40 (d , $J=5$, H-C(3)); 4,17 ($d \times d$, $J=8/2,5$, HC-C(1)); E. bei 3,37: d , $J=8$); 4,15-3,9 (m, H-C(5), verändert sich bei der Zugabe von D_2O ; E. bei 4,67 oder 3,37: Veränderung des Signals); 4,00 (t , $J=8$, HC-C(1)); E. bei 3,37: d , $J=8$); 3,37 ($d \times t \times d$, $J=8/6/2,5$, H-C(1)); E. bei 4,17: $d \times t$, $J=8/6$; E. bei 3,07: Veränderung des Signals); 3,3-3,0 (br., OH, mit D_2O austauschbar); 3,07 (d , $J=6$, H-C(2)); E. bei 3,37: s); 2,63 (s, NCH_3); 1,40 (s, CH_3); 1,28 (s, CH_3). - ^{13}C -NMR.: 111,00(s), 87,39(d), 81,44(d), 77,49(d), 76,74(d), 64,63(t), 51,43(d), 43,22(qa), 26,92(qa), 24,59(qa). - MS.: 216(5), 215 (34, M^+), 200(12), 115(8), 114(100), 100(12), 98(13), 86(22), 85(95), 70(9), 68(13), 59(9), 57(9), 56(9), 55(9), 43(25), 42(30), 41(18), 39(9), 31(9), 30(8), 29(9), 28(9), 27(9), 15(7).

$C_{10}H_{17}NO_4$ (215,25) Ber. C 55,80 H 7,96 N 6,51% Gef. C 55,88 H 8,09 N 6,44%

1',3-Anhydro-1,2-didesoxy-1-(hydroxymethylamino)-5,6-O-isopropyliden-L-allo-inositol (**28**)⁶. Zur Analyse wurde **28** aus Äther/Hexan kristallisiert und bei 102° i.HV. sublimiert. Smp. 106°. Rf (D) 0,05. $[\alpha]_D = -136,4^\circ$ ($c=1$). - IR.: 3560w, 2990s, 2960s, 2930m, 2850w, 2770w, 1455m, 1450m, 1440w, 1390m,

⁵) «Einstrahlen» wird im folgenden als E. abgekürzt.

⁶) Den IUPAC-Regeln der systematischen Nomenklatur entsprechend ist das Grundgerüst dieser Verbindung das 3,7-Methano-1,2-oxazepin; Verbindung **28** ist demnach als (3S,4R,5S,6R,7R)-4,5,6-Trihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-3,7-methano-perhydro-1,2-oxazepin zu bezeichnen und Verbindung **29** als (3S,4R,5S,6R,7R)-6-Acetoxy-4,5-dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-3,7-methano-perhydro-1,2-oxazepin.

1385s, 1375s, 1335w, 1320w, 1310w, 1285m, 1260s, 1160m, 1145m, 1065s, 1045s, 1015s, 1000m, 965m, 905w, 880s, 865w, 840m. - IR. (KBr): 3420s, 2990s, 2950s, 2900s, 1380s, 1365m, 1240s, 1220s, 1095s, 1085s, 1070s, 1050s, 1020s, 1000s, 890m, 850s, 845s. - $^1\text{H-NMR.}$: 4,46-4,2 (*m*, 2 H); 4,10 ($d \times d$, $J = 7/3$, 1 H); 3,6-3,3 (*m*, H-C(1) und H-C(4), Veränderung bei der Zugabe von D_2O); 2,86 (br. *d*, $J = 8$, OH, mit D_2O austauschbar); 2,63 (*s*, NCH_3); 2,3-2,1 (*m*, 2 H-C(2)); 1,54 (*s*, CH_3); 1,30 (*s*, CH_3). - $^1\text{H-NMR.}$ (C_6D_6): 4,4-4,1 (*m*, H-C(5) und H-C(6)); 4,07 (br. $d \times d$, $J = 6/2$, H-C(3), mit D_2O : br. $d \times d$, $J = 6/3$); 3,5-3,3 (br., H-C(4), Veränderung bei der Zugabe von D_2O); 3,4-3,0 (br., OH, mit D_2O austauschbar); 2,97 (br. $d \times d$, $J = 5/2$, H-C(1)); 2,28 (*s*, NCH_3); 1,87 (*d*, $J = 12$, H-C(2)); 1,63 ($d \times d \times d$, $J = 12/6/5$, H-C(2)); 1,36 (*s*, CH_3); 1,16 (*s*, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 109,85(*s*), 81,38(*d*), 78,60(*d*), 76,46(*d*), 75,32(*d*), 64,19(*d*), 46,84(*qa*), 27,77(*t*), 27,48(*qa*), 25,19(*qa*). - MS.: 215 (8, M^+), 200(12), 172(2), 158(2), 140(5), 111(6), 110(5), 100(10), 98(5), 86(19), 85(12), 84(100), 83(7), 73(9), 70(6), 59(27), 58(10), 57(29), 56(10), 55(10), 43(21), 42(30), 41(10), 39(6), 29(7), 28(11), 18(10).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (215,25) Ber. C 55,80 H 7,96 N 6,51% Gef. C 55,67 H 7,91 N 6,45%

4-O-Acetyl-1',3-anhydro-1,2-didesoxy-1-(hydroxymethylamino)-5,6-O-isopropyliden-L-allo-inositol (29)⁶). Eine Lösung von 39 mg (0,18 mmol) **28** in 1,2 ml Pyridin und 0,6 ml Acetanhydrid wurde 20 Std. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Rohprodukt wurde eine Std. in ges. NaHCO_3 -Lsg. gerührt; dann Äther/ges. NaHCO_3 -Lsg.; Pyridin wurde mit Benzol azeotrop abdestilliert) ergab 24 mg **29**. Die Extraktion der Wasserphase mit Essigester erbrachte weitere 15 mg **29** (Totalausbeute 39 mg (83,7%)). Zur Analyse wurde **29** aus Äther/Hexan kristallisiert und bei 95° i.HV. sublimiert. Smp. 111°. Rf (Essigester) 0,42. $[\alpha]_D = -225^\circ$ ($c = 0,8$). - IR.: 3020w, 2980m, 2950m, 2920w, 2900w, 2840w, 2770w, 1725s, 1460m, 1445m, 1430w, 1380s, 1370s, 1315w, 1285m, 1275m, 1170m, 1155m, 1140w, 1115m, 1080s, 1075s, 1050s, 1025s, 995w, 960m, 895w, 870w, 850m. - $^1\text{H-NMR.}$ (90 MHz, C_6D_6): 4,68 ($d \times d$, $J = 5,5/1,5$, H-C(4)); 4,42 ($d \times d$, $J = 6/5,5$, H-C(5)); 4,38 ($d \times d$, $J = 8/1,5$, H-C(3); E. bei 1,66: *d*, $J = 1,5$); 4,17 ($d \times d \times d$, $J = 6/3,5/1,2$, H-C(6); E. bei 1,66: $d \times d$, $J = 6/3,5$); 3,04 ($d \times d$, $J = 4,2/3,5$, H-C(1); E. bei 4,17: *d*, $J = 4,2$; E. bei 1,66: *d*, $J = 3,5$); 2,28 (*s*, NCH_3); 1,99 (br. *d*, $J = 12$, H-C(2)); 1,66 ($d \times d \times d \times d$, $J = 12/8/4,2/1,2$, H-C(2); E. bei 4,38 oder 3,04: Veränderung des Signals; E. bei 4,17: $d \times d \times d$, $J = 12/8/4,2$); 1,7 (*s*, Ac); 1,38 (*s*, CH_3); 1,17 (*s*, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 170,43(*s*), 110,86(*s*), 78,73(*d*), 77,92(*d*), 76,52(*d*), 76,24(*d*), 63,78(*d*), 46,81(*qa*), 28,31(*t*), 27,77(*qa*), 25,83(*qa*), 21,16(*qa*). - MS. (*Du Pont* Massenspektrograph): 257 (25, M^+), 243(39), 143(10), 140(22), 123(10), 111(14), 106(50), 98(11), 94(22), 86(16), 85(21), 84(90), 81(27), 73(17), 69(21), 60(10), 59(20), 57(30), 56(17), 55(25), 43(100), 42(16), 41(13), 29(10), 28(23), 18(31), 17(12).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (257,29) Ber. C 56,02 H 7,44 N 5,44% Gef. C 56,22 H 7,61 N 5,50%

1*D*-(1, 2, 5/3, 4)-1', 2'-Anhydro-1-(hydroxymethyl)-2-(hydroxymethylamino)-3, 4-O-isopropyliden-5-O-phenoxy-carbonyl-3, 4, 5-cyclopentanetriol (30)⁴). Ein Gemisch aus 481 mg (2,24 mmol) **27**, 1 ml (7,95 mmol) Phenoxy-carbonylchlorid und 24 ml Methylenchlorid/Benzol/Pyridin 1:1:1 wurde 40 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von einigen ml Wasser wurde 10 Min. weitergerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/2mal 2*N* NaOH, 1mal ges. NaCl-Lsg., Pyridin wurde mit Benzol azeotrop abdestilliert) und Chromatographie (60 g, C) ergaben nach 2 Std. Trocknen i.HV. 740 mg (98%) **30** als dickflüssiges Öl. Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. destilliert. Rf (C) 0,26. $[\alpha]_D = -94,1^\circ$ ($c = 1,9$). - IR.: 3020w sh, 2980m, 2960m, 2930w, 2890w, 1760s, 1590w, 1490m, 1450w, 1440w, 1385m, 1375m, 1325w, 1155s, 1085m, 1060s, 1020m, 975m, 960m, 925w, 900w, 860w, 840m. - $^1\text{H-NMR.}$: 7,5-7,0 (*m*, 5 H); 5,09 ($d \times d$, $J = 7/6$, H-C(5); E. bei 4,63: *d*, $J = 7$; E. bei 3,70: *d*, $J = 6$); 4,63 (*t*, $J = 6$, H-C(4); E. bei 5,09: *d*, $J = 6$); 4,45 (*d*, $J = 6$, H-C(3)); 3,97 (*d*, $J = 6$, 2 HC-C(1); E. bei 3,70: *s*); 3,70 (*qi*, $J = 6,5$, H-C(1); E. bei 5,09: *qa*, $J = 6,5$); 3,51 (br. *d*, $J = 7$, H-C(2)); 2,61 (*s*, NCH_3); 1,50 (*s*, CH_3); 1,30 (*s*, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 153,03(*s*), 150,99(*s*), 129,48(2*d*), 126,17(*d*), 120,93(2*d*), 112,33(*s*), 84,16(*d*), 83,60(*d*), 82,63(*d*), 73,90(*d*), 64,20(*t*), 49,03(*d*), 43,24(*qa*), 27,46(*qa*), 25,14(*qa*). - MS.: 336(18), 335 (90, M^+), 320(11), 235(14), 234(100), 140(18), 139(8), 114(9), 110(14), 100(47), 98(9), 96(7), 95(7), 94(20), 86(8), 85(98), 84(33), 82(18), 81(10), 77(25), 68(9), 65(7), 55(7), 43(14), 42(23), 41(9), 39(8), 28(12), 18(8).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (335,36) Ber. C 60,88 H 6,31 N 4,18% Gef. C 60,71 H 6,29 N 4,18%

Hydrogenolyse von **30**. Eine Lösung von 316 mg (0,94 mmol) **30** in 10 ml Essigester/Äthanol 1:1 wurde mit 100 mg Pt/C und 50 mg Platin(IV)oxid 12 Std. bei RT. unter Wasserstoff (Normaldruck) gerührt. Filtrieren durch *Celite* und Eindampfen i.RV. ergaben 287 mg Rohprodukt. Aus Methylenchlorid/Äther kristallisierten 65 mg **32** (Smp. 195°). Chromatographie (40 g, Hexan/Essigester/Aceton 5:5:2) ergab 100 mg **31**, 26 mg Gemisch aus **31** und **32** und 10 mg **32**. Totalausbeute an **31** und **32**: 201 mg (87,5%).

(4*S*, 5*R*, 6*S*, 7*R*, 8*S*)-*N*-methyl-5,6-*O*-isopropyliden-5,6-dihydroxy-perhydro-4,7-(hydroxymethyl)-methano-1,3-oxazepin (**31**). Zur Analyse wurde **31** aus Methylenchlorid/Äther/Hexan kristallisiert und bei 108° i.HV. sublimiert. Smp. 117°. Rf (Essigester) 0,14. $[a]_D = -23,6^\circ$ ($c = 1,2$). - IR.: 3620w, 3410w br., 3020w sh, 2990m, 2930m, 2890w, 1695s, 1435m, 1400s, 1385s, 1375s, 1365m, 1330w, 1310w, 1295m, 1265m, 1160m, 1120m, 1085m, 1065s, 1050s, 960w, 935w, 910w, 860m. - IR. (KBr): 3470s, 2990m, 2940m, 2820w, 1680s, 1525w, 1480m, 1450s, 1400s, 1385s, 1380s, 1255s, 1210s, 1200s, 1100s, 1070s, 1050s, 910m, 870m, 855m, 760s. - ¹H-NMR.: 4,65 und 4,57 (*AB*-System, $J = 5,5$, H-C(3) und H-C(4)); 4,44 (*t*, $J = 2,5$, H-C(5)); 4,0-3,4 (*m*, HC-C(1); mit D₂O: 3,86 und 3,71 (*AB*-System, $J = 11$; sowohl *A*- wie *B*-Teil durch zusätzliche Kopplung $J = 7,5$ aufgespalten)); 3,50 (*t*, $J = 2,5$, H-C(2)); 3,1-2,9 (*m*, OH, mit D₂O austauschbar); 3,03 (*s*, NCH₃); 2,57 (*t* × *t*, $J = 7,5/2,5$, H-C(1)); 1,43 (*s*, CH₃); 1,27 (*s*, CH₃). - ¹³C-NMR.: 152,13(*s*), 111,54(*s*), 81,79(*d*), 81,28(*d*), 79,53(*d*), 61,01(*d*), 56,19(*t*), 38,59(*d*), 36,31(*qa*), 25,59(*qa*), 24,10(*qa*). - MS.: 244(6), 243 (6, *M*⁺), 228(20), 167(6), 156(5), 143(25), 142(34), 124(32), 123(13), 113(10), 112(23), 110(28), 101(100), 100(8), 95(8), 94(26), 83(8), 82(25), 81(15), 70(9), 69(13), 59(8), 57(13), 55(10), 44(10), 43(26), 42(68), 41(18), 39(10), 31(8).

C₁₁H₁₇N₂O₅ (243,26) Ber. C 54,31 H 7,04 N 5,76% Gef. C 54,24 H 7,06 N 5,69%

(3*aR*, 3*bS*, 7*aS*, 8*R*, 8*aS*)-8-Hydroxy-2,2,4-trimethyl-perhydro-1,3-dioxolo[4.5]cyclopent[1.2-*d*][1.3]-oxazin-5-on (**32**). Zur Analyse wurde **32** aus Methylenchlorid/Äther/Hexan umkristallisiert und bei 160° i.HV. sublimiert. Smp. 195°. Rf (Essigester) 0,14. $[a]_D = +4,0^\circ$ ($c = 0,6$). - IR.: 3610w, 3380w br., 3020w sh, 2990m, 2930m, 1690s, 1480m, 1440m, 1420m, 1385s, 1375s, 1325w, 1175s, 1130m, 1095m, 1060s, 1015w sh, 960w, 860m. - IR. (KBr): 3420s, 1685s, 1485m, 1410m, 1380m, 1375m, 1250m, 1210m, 1160s, 1060s, 1050m, 870m. - ¹H-NMR.: 4,7-4,47 (*m*, H-C(3) und H-C(4)); 4,5-4,3 (*m*, H-C(5)); mit D₂O: 4,38 (*d* × *d*, $J = 7/3$); 4,40 (*d* × *d*, $J = 12/5$, HC-C(1)); 4,10 (*d* × *d*, $J = 12/8$, HC-C(1)); 3,6-3,4 (*m*, OH, mit D₂O austauschbar); 3,52 (*br.* *d* × *d*, $J = 7/2$, H-C(2)); 3,1-2,6 (*m*, H-C(1)); 2,98 (*s*, NCH₃); 1,46 (*s*, CH₃); 1,29 (*s*, CH₃). - ¹³C-NMR.: 154,26(*s*), 113,07(*s*), 85,71(*d*), 84,34(*d*), 77,40(*d*), 65,52(*d*), 65,02(*t*), 40,43(*d*), 34,92(*qa*), 26,95(*qa*), 24,69(*qa*). - MS.: 244(4), 243 (5, *M*⁺), 228(18), 156(5), 143(29), 142(33), 124(17), 114(12), 113(100), 112(12), 110(13), 101(46), 98(10), 94(13), 85(12), 82(14), 81(9), 69(41), 68(33), 59(10), 57(14), 55(10), 44(9), 43(29), 42(56), 41(19), 39(10), 31(8), 29(9).

C₁₁H₁₇N₂O₅ (243,26) Ber. C 54,31 H 7,04 N 5,76% Gef. C 54,22 H 7,00 N 5,76%

Die NMR.-Spektren wurden an der ETH Zürich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth und im Institut für Organische Chemie in Freiburg von Fräulein A. Lachat, Herrn Dipl.-Chem. P. Bischofberger und Herrn Dipl.-Chem. M. Cosandey aufgenommen. Die massenspektrometrischen Analysen verdanken wir an der ETH Zürich Herrn Prof. Dr. J. Seibl und in Freiburg Herrn Dipl.-Chem. W. Bernhard. Die Elementaranalysen wurden an der ETH Zürich im Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr W. Manser) und im Institut für Organische Chemie in Freiburg von Herrn F. Nydegger durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Bernet & A. Vasella, *Helv.* 62, 1990 (1979).
- [2] H. S. Isbell & H. L. Frush, *J. Res. Natl. Bur. Standards* 24, 125 (1940).
- [3] H. B. Borén, K. Eklind, P. J. Garegg, B. Lindberg & A. Pilotti, *Acta chem. Scand.* 26, 4143 (1972).
- [4] T. Imagawa, N. Murai, T. Akiyama & M. Kawanisi, *Tetrahedron Letters* 1979, 1619.
- [5] N. A. LeBel, M. E. Post & J. J. Wang, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3759 (1964).
- [6] R. Huisgen, *Angew. Chemie* 75, 742 (1963).
- [7] R. Huisgen, *J. org. Chemistry* 33, 2291 (1968).
- [8] R. J. Ferrier, *Adv. Carbohydr. Chemistry* 20, 116 (1965).
- [9] R. J. Ferrier, *Adv. Carbohydr. Chemistry* 24, 255 (1969).
- [10] J. M. J. Tronchet, B. Baehler, H. Eder, N. Le-Hong, F. Perret, J. Poncet & J.-B. Zumwald, *Helv.* 56, 1310 (1973).
- [11] J. M. J. Tronchet, Ch. Cottet, B. Gentile, E. Mihaly & J.-B. Zumwald, *Helv.* 56, 1802 (1973).
- [12] L. M. Lerner, *Carbohydr. Res.* 44, 13 (1975).
- [13] H. Ohri & S. Emoto, *Tetrahedron Letters* 1975, 2765.
- [14] P. Brügger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Ü. 1979.
- [15] S. Sternhell, *Quart. Rev.* 23, 236 (1969).
- [16] G. Procter, pers. Mitt. an A. V.