

## 63. Desoxy-nitrozucker

2. Mitteilung [1]

### Herstellung geschützter 1-Desoxy-1-nitroaldosen

von **Bernard Aebischer** und **Andrea Vasella**<sup>1)</sup>

Institut de chimie organique, Pérolles, CH-1705 Fribourg

und **Hans-Peter Weber**

Sandoz AG, CH-4002 Basel

(26.1.82)

---

#### Synthesis of Protected 1-Deoxy-1-nitroaldoses

##### Summary

The direct oxidation of the oxime **1** with *t*-butyl hydroperoxide and vanadyl acetylacetonate yielding the nitro derivative **2** (54%, *Scheme 1*) could not be applied to other oximes. Diastereoselective bromination of the aldonolactone oxims **7** and **10-12** according to known procedures gave the corresponding bromonitroso compounds which were oxidized to the bromonitro compounds **9**, **14**, **18** and **22**, respectively. Oxidation of the bromonitroso compound in the D-mannopyranose series proved difficult, but the corresponding chloronitro derivative **23** was easily obtained according to *Corey & Estreicher* (*Scheme 2* and *3*). The structure of the bromonitro compound **9** was determined by an X-ray analysis, and the configurations of the bromonitro compounds **14**, **18** and **22** were deduced from their molecular rotations. Reduction of the bromonitro compounds gave the protected 1-deoxy-1-nitroaldoses **2**, **15/16**, **19/20**, and **24/25**, respectively, in good overall yields. The ribose derivatives **15** and **16** were detritylated to give the nitro compound **4**, and the mannose derivative **2** was partially deprotected to give the monoisopropylidene compound **26**. The nitro group shows a normal anomeric effect which is reflected in the IR spectra of the pyranose derivatives **19** and **20**, and **24** and **25**.

---

**Einleitung.** – Bisher sind 1-Desoxy-1-nitroaldosen als einzige Vertreter der Desoxynitroaldosen präparativ nur schlecht [1] beziehungsweise nicht zugänglich. Wir erwarten, dass diese Verbindungen unter milden basischen Bedingungen nucleophile Reaktivität am anomeren Zentrum aufweisen ohne dabei eine  $\beta$ -Eliminierungsreaktion zu erleiden. Dazu besteht die Aussicht, die Nitrogruppe infolge

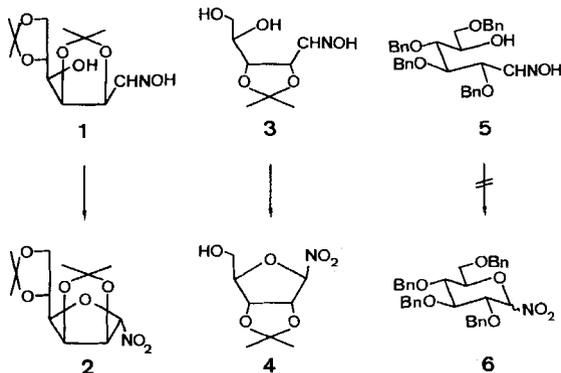
<sup>1)</sup> Korrespondenzautor. Neue Adresse: Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

ihrer Lage am anomeren Zentrum solvolytisch durch eine Hydroxylgruppe oder auch durch andere Substituenten zu ersetzen. Dies würde einen neuen Weg zur Herstellung höherer Ketosen eröffnen. Voraussetzung dafür ist ein präparativ ergiebiger Zugang zu den 1-Desoxy-1-nitroaldosen. Nachdem die direkte Oxydation des 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosylamins mit Persäure die gewünschte stabile Nitroverbindung nur in unbefriedigender Ausbeute ergeben hatte [1], untersuchten wir die Oxydation der entsprechenden Hydroxylamine. Diese im Gleichgewicht mit den entsprechenden offenkettigen Hydroxy-oximen vorliegenden Verbindungen [2] [3] besitzen ebenfalls die gewünschte C(1),N-Bindung, sind aber bereits höher oxydiert als die Glycosylamine. Partiiell geschützte 4- bzw. 5-Hydroxy-oxime werden mit gepuffertem Perjodat in ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden Aldonolacton-oximen oxydiert [1].

Im folgenden beschreiben wir weitere Versuche zur direkten Oxydation solcher Hydroxy-oxime zu 1-Desoxy-1-nitroaldosen sowie eine Methode zur Herstellung der gewünschten Nitroverbindungen und ihrer Halonitroderivate aus den oben erwähnten Aldonolacton-oximen.

**Herstellung von 1-Desoxy-1-nitroaldosen durch direkte Oxydation von Hydroxy-oximen.** – Wir untersuchten zunächst wiederum [1] die Oxydation des in zwei Stufen in hohen Ausbeuten zugänglichen, kristallinen Diisopropyliden-mannose-oxims **1** [4] (*Schema 1*). Die Wahl der untersuchten Methoden stützte sich auf die Analogie zwischen der Herstellung von *N*-Oxiden und der Epoxydierung von Olefinen. In der Tat ergab die Oxydation des Oxims **1** mit *t*-Butyl-hydroperoxid in Gegenwart von Vanadyl-acetylacetonat [5] [6] in einer Ausbeute von 54% ein kristallines Produkt, das sich im IR.-Spektrum durch eine neue, scharfe Bande bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  und im Massenspektrum durch ein intensives Signal bei  $m/z$  274 (Basispik) auszeichnet. Dieser Befund spricht für das Vorliegen des gewünschten Nitrozuckers **2** (*Schema 1*), wobei das im Massenspektrum auftretende Signal durch die für Isopropylidenverbindungen typische Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Molekular-Ion ( $M^+$  289) entsteht. Die Struktur von **2** lässt sich durch die NMR.-Spektren weiter präzisieren und bestätigen. So tritt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spek-

*Schema 1*



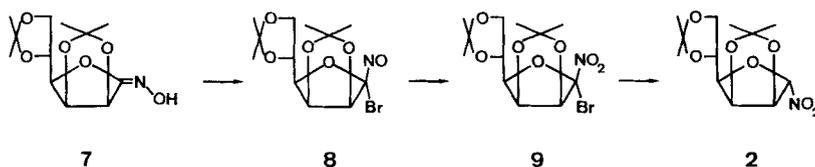
trum H–C(1) als ein die  $\alpha$ -D-Konfiguration charakterisierendes Singulett bei 5,63 ppm auf, während H–C(2) bei 5,03 ppm erscheint und durch die vicinale, *cis*-ständige Nitrofunktion offenbar in seiner chemischen Verschiebung wenig beeinflusst wird (vgl. [4] [7]). Das H–C(1)-Signal der in Deuteriomethanol gelösten Nitroverbindung verschwand bei Zugabe katalytischer Mengen Natrium-deuteriomethanolat, und nach Zugabe von einem Mol-Äquiv. dieser Base erschien H–C(2) um 0,42 ppm bei tieferem Feld. Eine solche Verschiebungsdifferenz wird typischerweise beim Übergang von Nitroverbindungen in die Nitronate beobachtet [8]. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum stimmt ebenfalls mit der Struktur von **2** überein, wobei das C(1) entsprechende Dublett bei 110,54 ppm auftritt.

Leider liess sich diese Oxydationsmethode nicht verallgemeinern. Während das 2,3-*O*-Isopropyliden-D-ribose-oxim (**3**) [2] unter analogen Reaktionsbedingungen noch in einer Ausbeute von ca. 20% in die Nitroverbindung **4** überging, versagte die Methode beim Tetrabenzylglucose-oxim **5**; die bekannte [1] Nitroverbindung **6** konnte dünnschichtchromatographisch höchstens in Spuren nachgewiesen werden. Die Verbindung **4** zeigt ähnliche typische Spektraldaten wie das entsprechende Mannosederivat **2**.

Insbesondere findet sich im IR.-Spektrum von **4** wiederum eine Bande bei  $1565\text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum treten die Signale von H–C(1) und H–C(2) bei 5,63 (br. s) und 5,09 ppm auf, während im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum das Signal von C(1) bei 112,88 ppm erscheint.

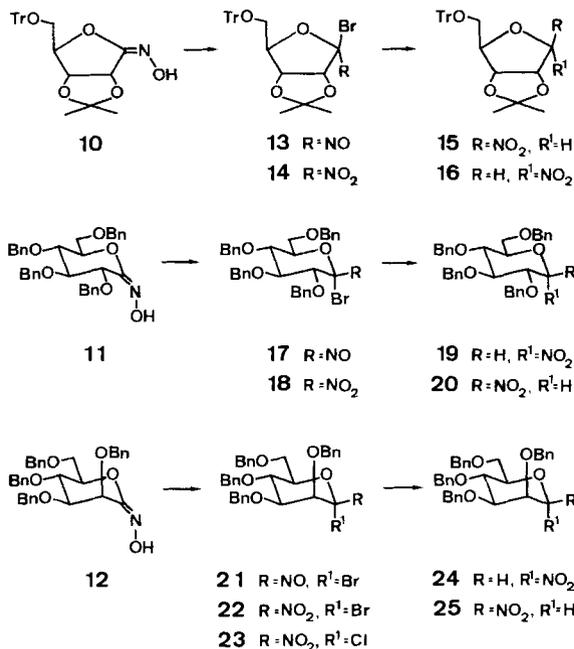
**Herstellung von 1-Desoxy-1-nitroaldosen aus Aldonolacton-oximen.** – Nachdem wir keine befriedigende Methode zur direkten Oxydation gefunden hatten, wandten wir uns den gut zugänglichen [1] Aldonolacton-oximen **7** und **10–12** zu, deren weitere Umwandlung zu den gewünschten Nitroverbindungen analog zur Überführung von Oximen in Nitroverbindungen [7] [9–12] problemlos schien. Diese Erwartung erfüllte sich weitgehend (*Schema 2* und 3). In Anlehnung an die Vorschrift von *Iffland* [9] setzten wir das Aldonolacton-oxim **7** [1] mit einem Überschuss von Hypobromit um. Dies ergab die einheitliche, aber wenig beständige, blaue Bromnitrosoverbindung **8**, die durch Behandlung mit Ozon bei  $-78^\circ$  zur beständigen, kristallinen Bromnitroverbindung **9** (81%) führte. Die Reduktion von **9** mit Zink in Gegenwart von Hydroxylamin-hydrochlorid [12] ergab die Nitroverbindung **2** in 71% Ausbeute.

*Schema 2*



Im IR.-Spektrum von **9** tritt wiederum eine scharfe Nitrobande bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektrum findet sich das Signal von C(1) als neues s bei 115,07 (oder 114,20) ppm, während das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum durch das Fehlen eines Signals für H–C(1) charakterisiert ist. Das H–C(2) entsprechende *d* erscheint bei 5,34 ppm, also um 0,3 ppm bei tieferem Feld als im Spektrum der Nitroverbindung **2**.

Schema 3



Die *a*-D-Konfiguration<sup>2)</sup> am anomeren Zentrum von **9** liess sich aufgrund der chemischen Verschiebung von H–C(2) vermuten. Bewiesen wurde die Konfiguration an C(1) jedoch erst durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (s. unten), die auch zur Ermittlung der Strukturparameter von **9** im Zusammenhang mit dem Interesse am anomeren Effekt der Nitrogruppe durchgeführt wurde. Die *a*-D-Konfiguration stimmt mit der Annahme einer kinetisch kontrollierten Bromierung überein<sup>3)</sup>.

Die Anwendungsbreite der Methode wurde anhand der geschützten Aldono-lacton-oxime **10–12** [1] untersucht (Schema 3). Die Oxydation des *D*-ribo-Aldono-lacton-oxims **10** mit Hypobromit führte zur blauen Bromnitrosoverbindung **13**, die sogleich mit Ozon zur kristallinen Bromnitroverbindung **14** weiteroxydiert wurde. Die Gesamtausbeute betrug dabei 86%. Die Bromierung verlief wiederum völlig diastereoselektiv, und die spektroskopischen Daten von **14** entsprechen weitgehend jenen der Verbindung **9** (Schema 2); insbesondere deutet die chemische Verschiebung von H–C(2) (5,37 ppm) auf eine *trans*-Anordnung von H–C(2) und O<sub>2</sub>N–C(1). Die Bromnitroverbindung **14** liess sich schliesslich mit Natriumbor-

<sup>2)</sup> Die Bromnitroverbindung **9** wird formal als C-nitriertes Derivat eines Glycosylbromids aufgefasst. Die *a*-D-Konfiguration entspricht hier der (1*S*)-Chiralität.

<sup>3)</sup> Die analoge Bromierung des Campher-oxims erfolgt diastereoselektiv von der *exo*-Seite [13]. Nitronat-Anionen werden unter kinetischer Kontrolle protoniert [13] [14] und ihre Bromierung führt überwiegend zu geminalen Bromnitroverbindungen, in denen die Nitrogruppe äquatorial steht [15].

hydrid in Diäthylenglykol-dimethyläther (diglyme) [10] in einer Ausbeute von 95% in ein Anomerengemisch der gesuchten Desoxynitroaldosen **15** und **16** überführen. Es wurden Anomerengemische verschiedener Zusammensetzung ( $\alpha/\beta = 5:95$  bis  $52:48$ ) charakterisiert.

Das  $\beta$ -D-Anomere **15** ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das H-C(1)-Signal ( $d, J = 1,2$  Hz) bei 5,59 ppm und das H-C(2)-Signal bei 4,97 ppm charakterisiert, während die chemische Verschiebungsdifferenz ( $\Delta\delta$ ) der Isopropyliden-Methylgruppen einen für  $\beta$ -D-Anomere typischen Wert von 0,2 ppm aufweist [16]. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheinen die  $d$  von C(1) und C(2) bei 112,15 und 89,09 ppm und das  $s$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  bei 113,61 ppm. Demgegenüber zeigen die NMR.-Spektren des  $\alpha$ -D-Anomeren **16** das Signal von H-C(1) bei 6,01 ppm ( $d, J = 5,7$  Hz), von H-C(2) bei 5,21 ppm und von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  bei 115,47 ppm;  $\Delta\delta$  der Isopropyliden-Methylgruppen beträgt 0,08 ppm.

Die chemischen Verschiebungen von H-C(2) der Verbindungen **15** und **16** stützen die Konfigurationszuordnung der Bromnitroverbindungen **9** und **14**, indem in **15** das zur  $\text{NO}_2$ -Gruppe *cis*-ständige H-C(2) bei deutlich höherem Feld erscheint. Die Verschiebungsdifferenz der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Isopropyliden-Methylgruppen von **16** entspricht einer *cis*-Anordnung der Isopropyliden- und der Nitrogruppe; diese Konfiguration wird im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch die Tieffeldverschiebung des Singulets von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$  bestätigt. Schliesslich betragen die durch Messung von Anomerengemischen verschiedener Zusammensetzung ermittelten spezifischen Drehwerte  $+17^\circ$  für das  $\alpha$ -D-Anomere **16** und  $-30^\circ$  für das  $\beta$ -D-Anomere **15**; die 1-Desoxy-1-nitroverbindungen folgen somit qualitativ den Regeln von Hudson [17] [18].

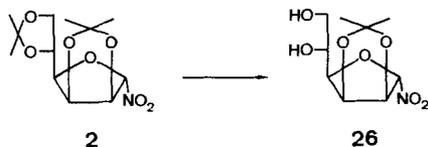
Ganz analog liess sich das Tetrabenzylgluconolacton-oxim **11** diastereoselektiv über **17** in die Bromnitroverbindung **18** (83%) und weiter in Gemische der bekannten [1] Anomeren **19** ( $[\alpha]_{\text{D}} = +71^\circ$ ) und **20** ( $[\alpha]_{\text{D}} = +31^\circ$ ) (82%) überführen.

Anders verhielt sich die Tetrabenzyl-D-*manno*-Verbindung **12**. Sie liess sich nach dem Dünnschichtchromatogramm zu schliessen zwar in hohen Ausbeuten in die wenig stabile, einheitliche Bromnitroverbindung **21** überführen, aber deren Weiteroxydation verlief träge und ergab die kristalline Bromnitroverbindung **22** in nur 38% Ausbeute. Die Reduktion von **22** zum Anomerengemisch der Nitroverbindungen **24** und **25** bereitete hingegen keine Schwierigkeiten. Das Aldonolacton-oxim **12** liess sich jedoch nach der Methode von Corey & Estreicher [12] mit Hypochlorit unter Phasentransferbedingungen in 81% Ausbeute in die einheitliche Chlornitroverbindung **23** überführen, die problemlos zum Anomerengemisch von **24** und **25** reduziert wurde<sup>4</sup>). Die Anomeren wurden wieder als Gemische wechselnder Zusammensetzung isoliert. Die Konfigurationszuordnung stützte sich hauptsächlich auf die chemische Verschiebung von H-C(1) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [19], wo H-C(1) des  $\alpha$ -D-Anomeren **24** bei 5,57 ppm ( $d, J = 2,9$  Hz) und jenes des  $\beta$ -D-Anomeren **25** bei 5,17 ppm ( $d, J = 1,5$  Hz) erscheint. Die spezifischen Drehwerte betragen  $+71^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ) für das  $\alpha$ -D-Anomere und  $-11^\circ$  für das  $\beta$ -D-Anomere, wiederum in Übereinstimmung mit den Regeln von Hudson.

Um einen ersten Anhaltspunkt über die Säurebeständigkeit der Nitrodesoxyverbindungen zu erhalten, behandelten wir das Gemisch der anomeren Ribosederivate **15** und **16** mit wässriger Essigsäure bei Raumtemperatur und erhielten

<sup>4</sup>) Dieser Versuch wurde von Dr. H. Hanssen durchgeführt.

dabei die detritylierte, kristalline Verbindung **4** (s. *Schema 1*) in einer Ausbeute von 65%. Aus das Diisopropyliden-mannosederivat **2** liess sich in Gegenwart wässriger Ameisensäure bei 0° selektiv in das Monoisopropylidenderivat **26** überführen, das in einer Ausbeute von 86% kristallin anfiel. Die 1,2-*trans*-Konfiguration ergab sich aus dem im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum bei 5,67 ppm als Singulett auftretenden Signal von H–C(1). Die zweite Isopropylidengruppe konnte allerdings nicht mehr abgespalten werden, ohne bei den dazu erforderlichen, energischeren Bedingungen eine Zersetzung herbei zu führen. Damit belegen diese Versuche eine mässige Säurestabilität der 1-Desoxy-1-nitroverbindungen.



Dagegen waren Vorversuche zur Bestimmung des anomeren Effektes der Nitrogruppe wenig aussagekräftig. Die basenkatalysierte Äquilibrierung [20] der Desoxy-nitroglucosederivate **19** und **20** führte zwar zu einer relativen Anreicherung des  $\alpha$ -D-Anomeren; etwa in gleichem Umfang wurden aber Zersetzungsprodukte gebildet, so dass zwischen einer selektiven Zersetzung des  $\beta$ -D-Anomeren und seiner Umwandlung in das  $\alpha$ -D-Anomere nicht zu unterscheiden war. Im Fall der entsprechenden Mannosederivate **24** und **25** zeigte die zweidimensionale Dünnschichtchromatographie jedoch eine deutliche, zersetzungsfreie Anomerisierung zugunsten des  $\alpha$ -D-Anomeren, womit ein Indiz für den normalen anomeren Effekt der Nitrogruppe gegeben ist<sup>5)</sup>. Bemerkenswerterweise zeigt sich der anomere Effekt der Nitrogruppe in den IR.-Spektren (vgl. [22] [23]). So erscheint die asymm. (N, O)-Valenzschwingung der Nitrogruppe des  $\beta$ -D-Anomeren **25** bei 1574 cm<sup>-1</sup>, diejenige des  $\alpha$ -D-Anomeren **24** jedoch bei 1558 cm<sup>-1</sup>. Ein entsprechender, geringerer Unterschied von 10 Wellenzahlen findet sich für die *gluco*-konfigurierten Anomeren **19** und **20**. Diese Unterschiede korrelieren mit der Rationalisierung des anomeren Effektes als Folge einer Hyperkonjugation; die entsprechenden Valenzschwingungen des Nitrit-Ions finden sich bei 1250–1270 cm<sup>-1</sup> [24]. Die grössere Differenz im Falle der *manno*-konfigurierten Anomeren entspricht dem – erwarteten – grösseren anomeren Effekt ( $\Delta$ 2-Effekt, vgl. [25]) in der *manno*-Reihe.

**Röntgenstrukturanalyse von 1-Desoxy-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-1-nitro- $\alpha$ -D-mannofuranosylbromid (9).** – *Kristalldaten.* C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>7</sub>, *M* = 368,19, sechseckige, farblose Nadeln aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan, hexagonale Raumgruppe *P*6<sub>1</sub> (Nr. 169), mit den Zelldimensionen *a* = 15,021 (3), *c* = 14,194 (4) Å, *V* = 2774 Å<sup>3</sup>, *d*<sub>c</sub> = 1,32 g/cm<sup>3</sup>, *Z* = 6.

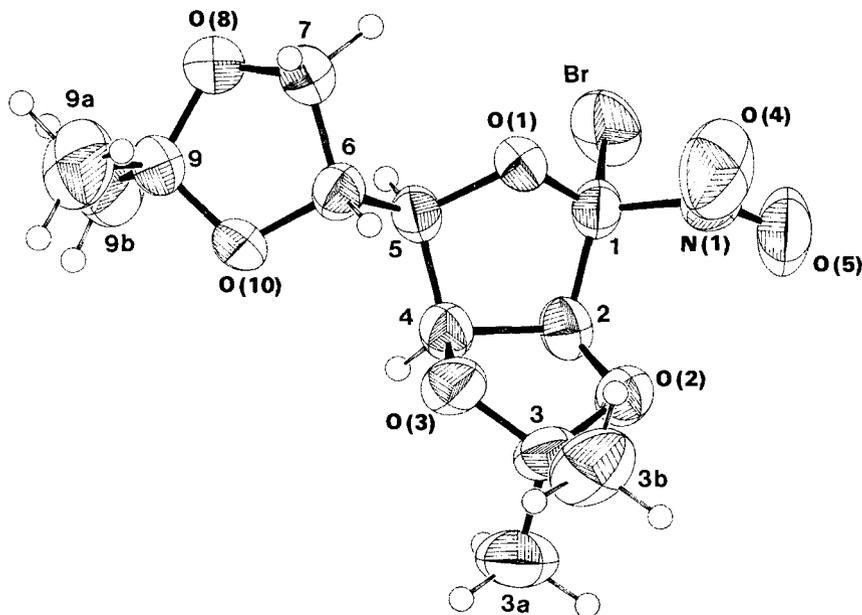
*Intensitätsmessungen.* Auf einem CAD-4F-Diffraktometer wurden mit CuK<sub>α</sub>-Strahlung (Graphitmonochromator,  $\lambda$  = 1,542 Å) die Intensitätsprofile der 1435 unabhängigen Röntgenreflexe im Streubereich  $\sin \theta / \lambda \leq 0,562$  Å<sup>-1</sup> ausgemessen. Aufgrund einer einfachen Profilanalyse wurde die Nettointensität *I*<sub>h</sub> und Varianz  $\sigma^2(I_h)$  der Reflexe errechnet; 1368 Reflexe (ca. 95%) wiesen Intensitäten

<sup>5)</sup> Nimmt man einen  $\Delta G^\circ$ -Wert von 1,1 kcal/mol zugunsten der äquatorialen Lage der Nitrogruppe am Sechsring und einen  $\Delta G^\circ$ -Wert von 0,35 kcal/mol für die Wechselwirkung der Nitrogruppe mit der synclinalen BnO-Gruppe an C(2) an [21], so muss der anomere Effekt der Nitrogruppe in diesen Mannosederivaten 0,7–0,8 kcal/mol übersteigen.

mit  $I_h > 3\sigma(I_h)$  auf. Korrektur der Intensitäten (Lorentz- und Polarisierungseffekte, keine Absorption), Skalierung auf absolute Werte für die Strukturformfaktoren  $|F_h|$  nach der Methode von Wilson [26] und die Berechnung von normalisierten Strukturformfaktoren  $|E_h|$  ergab folgende Mittelwerte:  $\bar{B} = 5,6 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle |E_h| \rangle = 0,867$ ,  $\langle |E_h^2 - 1| \rangle = 0,760$ ,  $\langle |E_h|^2 \rangle = 0,990$ . Die Standardabweichung der Strukturformfaktoren,  $\sigma(F_h)$ , wurde aus den experimentellen Werten wie folgt berechnet:  $\sigma(F_h) = K \cdot \sigma(I_h) / 2 \cdot F_{h_2}$ , wobei  $K$  der Korrektur- und Skalierungsfaktor zwischen  $|F_h|^2$  und  $I_h$  darstellt.

*Strukturanalyse und Verfeinerung.* Die Struktur wurde durch Anwendung der direkten Methoden aus der Programmsuite SHELX [27] gelöst. Die Verfeinerung der Struktur nach dem 'least-squares'-Verfahren ergab nach Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome und von H-Atomen in 'riding mode' (d.h. ein H-Atom vibriert gleich wie das C-Atom, an das es gebunden ist) einen  $R$ -Faktor von 0,058 (189 Atomparameter, 1 Skalierungsfaktor, 1368 Strukturformfaktoren mit  $\omega_h = 1/\sigma^2(F_h)$ ). Die mittleren Standardabweichungen der Atompositionen betragen 0,014 Å für C, N, O und 0,002 für Br.

*Diskussion.* Eine Liste der Koordinaten und eine perspektivische Darstellung der Molekel mit Numerierung der Atome sind in *Tabelle 1* und der *Figur* gegeben. Der Mannofuranose-Ring hat eine nicht-planare Konformation, die angenähert als  ${}^{\circ}E$ -Konformation bezeichnet werden kann. Der kleinste Ringtorsionswinkel liegt O(1) gegenüber und beträgt  $9^\circ$ . Die Nitrogruppe am C(1) nimmt eine pseudo-äquatoriale Stellung am Ring ein, das Brom eine pseudo-axiale, was durch die Torsionswinkel  $[C(5)-O(1)-C(1)-Br] = 88^\circ$  und  $[C(4)-C(2)-C(1)-Br] = -107^\circ$  bzw.  $[C(5)-O(1)-C(1)-NO_2] = -156^\circ$  und  $[C(4)-C(2)-C(1)-NO_2] = 137^\circ$  belegt wird. Interessant ist die *Verengung* des Bindungswinkels  $[Br-C(1)-NO_2]$  auf  $105^\circ$ , während der entsprechende Bindungswinkel im Fünfring,  $[O(1)-C(1)-C(2)]$ , mit  $109^\circ$  eher *gespreizt* erscheint (die vier übrigen Winkel im Ring betragen  $101^\circ$  [C(2)],



Figur. Stereoprojektion von **9**. Die schweren Atome sind als Vibrationsellipsoide, die H-Atome einheitlich als kleine Kugeln dargestellt (ORTEP-Zeichnung [28]).

Tabelle 1. *Kristallographische Koordinaten von 9*. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben; Numerierung der Atome gemäss *Fig. 1*.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Br(1)	0,4203 (1)	0,1404 (1)	0,6788 (2)
O(1)	0,5421 (6)	0,2822 (6)	0,5443 (6)
C(1)	0,4445 (9)	0,2407 (9)	0,5779 (9)
N(1)	0,4290 (8)	0,3252 (8)	0,6258 (9)
O(4)	0,4932 (9)	0,4078 (8)	0,618 (1)
O(5)	0,3488 (9)	0,2972 (9)	0,661 (1)
C(2)	0,3673 (8)	0,1882 (9)	0,496 (1)
O(2)	0,3372 (7)	0,2573 (7)	0,4596 (7)
C(3)	0,3660 (9)	0,276 (1)	0,362 (1)
C(3)–A	0,281 (1)	0,200 (2)	0,299 (1)
C(3)–B	0,396 (1)	0,383 (1)	0,341 (2)
O(3)	0,4520 (6)	0,2611 (7)	0,3553 (7)
C(4)	0,4377 (9)	0,1827 (9)	0,4192 (9)
C(5)	0,5387 (9)	0,2143 (8)	0,4692 (9)
C(6)	0,6362 (9)	0,2730 (9)	0,4115 (9)
C(7)	0,7330 (9)	0,296 (1)	0,463 (1)
O(8)	0,7430 (7)	0,2087 (8)	0,4442 (7)
C(9)	0,7056 (9)	0,1775 (9)	0,350 (1)
C(9)–A	0,791 (1)	0,235 (2)	0,278 (2)
C(9)–B	0,654 (1)	0,060 (1)	0,351 (2)
O(10)	0,6287 (6)	0,2058 (7)	0,3371 (7)
H(2)	0,308	0,116	0,517
H(3)–A(1)	0,303	0,215	0,229
H(3)–A(2)	0,215	0,206	0,309
H(3)–A(3)	0,263	0,125	0,316
H(3)–B(1)	0,331	0,391	0,346
H(3)–B(2)	0,424	0,400	0,272
H(3)–B(3)	0,451	0,431	0,388
H(4)	0,402	0,109	0,390
H(5)	0,537	0,150	0,498
H(6)	0,639	0,338	0,383
H(71)	0,723	0,304	0,534
H(72)	0,794	0,363	0,437
H(9)–A(1)	0,761	0,210	0,210
H(9)–A(2)	0,849	0,218	0,290
H(9)–A(3)	0,819	0,313	0,284
H(9)–B(1)	0,710	0,038	0,360
H(9)–B(2)	0,616	0,030	0,287
H(9)–B(3)	0,601	0,030	0,406

105° [C(4)], 104° [C(5)] und 106° [O(1)]). Bindungslängen und -winkel entsprechen im übrigen unter Berücksichtigung des (relativ hohen) experimentellen Fehlers normalen Standardwerten.

**Ableitung der Konfiguration der geminalen Bromnitroverbindungen 14, 18 und 22.** – Die Festlegung der Konfiguration von **9** erlaubte es, mit Hilfe der Isorotationsregel [17] [18] die Konfiguration am anomeren Zentrum der restlichen Bromnitroverbindungen abzuleiten. Zur Berechnung des *A*-Wertes (Beitrag des anomeren Zentrums zur molekularen Drehung) der [Br–C(1)–NO<sub>2</sub>]-Gruppierung

Tabelle 2. *Ableitung der Konfiguration der geminalen Bromnitroverbindungen 14, 18 und 22*

Bromnitro- derivat	Angenommener <i>B</i> -Wert <sup>a)</sup>	$[M]_D^{25}$ gemessen	$[M]_D$ berechnet für	
			(1 <i>S</i> )-Konfig. <i>B</i> + <i>A</i> <sup>b)</sup>	(1 <i>R</i> )-Konfig. <i>B</i> – <i>A</i> <sup>b)</sup>
<b>14</b>	+ 81° (27–34)	– 358°	+ 663°	– 501°
<b>18</b>	+ 119° (35–38)	+ 733°	+ 701°	– 463°
<b>22</b>	+ 166° (39,40)	+ 442°	+ 748°	– 417°

a) Gemittelter *B*-Wert unter Berücksichtigung der Drehwerte der in Klammern angegebenen Anomeren 27–34 [29], 35 und 36 [30] [31], 37 [32], 38 [31] sowie 39 und 40 [33].

	<b>27</b>	R = H, R' = CH(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>	<b>28</b>	R = CH(CO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> , R' = H
	<b>29</b>	R = H, R' = CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	<b>30</b>	R = CH(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> , R' = H
	<b>31</b>	R = H, R' = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	<b>32</b>	R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me, R' = H
	<b>33</b>	R = H, R' = CH <sub>2</sub> CN	<b>34</b>	R = CH <sub>2</sub> CN, R' = H
	<b>35</b>	R = H, R' = OBn	<b>36</b>	R = OBn, R' = H
	<b>37</b>	R = H, R' = OMe	<b>38</b>	R = OMe, R' = H
	<b>39</b>	R = H, R' = <i>p</i> -OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>		
	<b>40</b>	R = <i>p</i> -OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> , R' = H		

b) Aus den in [29] beschriebenen Anomerenpaaren 41–44 wird für **9** ein gemittelter *B*-Wert von – 35° berechnet. Unter Berücksichtigung der für **9** gemessenen molekularen Drehung  $[M]_D^{25} = +547^\circ$  wird für (1*S*)-Konfiguration ein *A*-Wert von + 582° erhalten.

	<b>41</b>	R = H, R' = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	<b>42</b>	R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me, R' = H
	<b>43</b>	R = H, R' = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et	<b>44</b>	R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et, R' = H

leiteten wir einen *B*-Wert (Beitrag der übrigen Chiralitätszentren zur molekularen Drehung) für den 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-mannofuranosyl-Rest von **9** mit Hilfe der Drehwerte bekannter Anomerenpaare ab (vgl. *Tab.* 2, Fussnote b). Dies ergab einen *A*-Wert für die (*S*)-konfigurierte [Br–C(1)–NO<sub>2</sub>]-Gruppierung von + 582°<sup>6)</sup>. Dieser Wert ist genügend gross, um die anomere Konfiguration der Bromnitroverbindungen **14**, **18** und **22** eindeutig ableiten zu können (*Tab.* 2). Sie stimmt in jedem Fall mit den NMR.-Daten und mit der Annahme einer kinetisch kontrollierten Bromierung überein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma Sandoz AG, für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank geht auch an Fräulein A. Lachat und S. Vogt und an die Herren M. Cosandey, J. P. Fasel, W. Bernhard und F. Nydegger für die Mikroanalysen und für die Aufnahme der Spektren.

### Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. S. [1].

Herstellung von 1-Desoxy-2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden-1-nitro-*α*-*D*-mannofuranose (**2**) durch direkte Oxydation des Oxims **1**. Zu einer Lösung von 1,38 g (5 mmol) **1** [4] und 53 mg (0,2 mmol) Vanadylacetylacetonat in 30 ml Essigester wurden bei 60° 1,24 g (11 mmol) 80proz. *t*-Butylhydroperoxid gegeben. Die grüne Farbe der Lösung schlug nach rot um. Nach 30 Min. Rühren bei 60° wurde das Gemisch auf 50 ml Wasser gegossen und mit Essigester normal aufgearbeitet. Chromatographie des

<sup>6)</sup> Demgegenüber beträgt der *A*-Wert der [H–C(1)–NO<sub>2</sub>]-Gruppierung nur 109° (Ribosederivate **15** und **16**) bzw. 114° (Glucosederivate **19** und **20**) und 234° (Mannosederivate **24** und **25**).

resultierenden roten Sirups an 100 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:4) ergab 777 mg **2** (54%) als farblose Kristalle, Smp. 111–112°,  $[\alpha]_D^{20} = +18,3^\circ$  ( $c=0,9$ ). – IR.: 2990s, 2950 S, 2940m, 2890m, 1565s, 1480w, 1455m, 1440w, 1385s, 1375s, 1350m, 1330w, 1310w, 1255s, 1160s, 1145s, 1115s, 1085 S, 1070s, 995m, 980m, 970m, 950m, 900m, 885m, 860s. – <sup>1</sup>H-NMR.: 5,63 (s, H–C(1)); 5,03 (d,  $J=5,7$ , H–C(2)); 4,88 (d×d,  $J=2,9$  und 5,7, H–C(3)); 4,57–4,11 (m, 2 H–C(6), H–C(5), H–C(4)); 1,44 (s, CH<sub>3</sub>); 1,38 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 1,30 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>OD): 5,77 (s, H–C(1), bei Zugabe katalytischer Mengen CD<sub>3</sub>ONa verschwand das Signal); 5,10 (d,  $J=6,0$ , H–C(2)); 4,89 (d×d,  $J=3,0$  und 6,0, H–C(3)); 4,58–4,32 (m, H–C(4) und H–C(5)); 4,23–4,00 (m, 2 H–C(6)); 1,47 (s, CH<sub>3</sub>); 1,42 (s, CH<sub>3</sub>); 1,35 (s, 2 CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>OD mit 1 Mol-Äquiv. CD<sub>3</sub>ONa): 5,52 (d,  $J=6,0$ , H–C(2)); 4,91 (d×d,  $J=3,3$  und 6,0, H–C(3)); 4,44 (d×t,  $J=5,6$  und 7,2, H–C(5)); 4,23 (d×d,  $J=3,3$  und 7,2, H–C(4)); 4,11 (d,  $J=5,6$ , 2 H–C(6)); 1,43 (s, CH<sub>3</sub>); 1,40 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 1,33 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR.: 114,25 (s), 110,54 (d), 109,54 (s), 86,08 (d), 85,27 (d), 79,27 (d), 72,43 (d), 66,58 (t), 26,80 (qa), 25,96 (qa), 25,07 (qa), 24,61 (qa). – MS. (20 eV): 275 (13), 274 (100), 216 (7), 185 (13), 129 (6), 127 (8), 110 (9), 101 (33), 99 (6), 85 (8), 72 (6), 68 (5), 59 (7), 43 (21).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>7</sub> (289,28) Ber. C 49,82 H 6,62 N 4,84% Gef. C 49,85 H 6,70 N 4,88%

Herstellung von 1-Desoxy-2,3-O-isopropyliden-1-nitro-β-D-ribofuranose (**4**) durch direkte Oxydation des Oxims **3**. Die Oxydation von 0,99 g (4,82 mmol) **3** [2] mit 1,13 g (10 mmol) 80proz. *t*-Butylhydroperoxid und 53 mg (0,2 mmol) Vanadyl-acetylacetonat in 20 ml Essigester analog der Oxydation von **1** ergab nach Chromatographie an 70 g Kieselgel (Essigester/CHCl<sub>3</sub> 1:9) neben mindestens vier Nebenprodukten 225 mg (21%) **4**. Durch Umkristallisation (Äther/Hexan) und Sublimation (85°/10<sup>-3</sup> Torr) wurde eine analytische Probe erhalten, Smp. 92–93°,  $[\alpha]_D^{20} = -110^\circ$  ( $c=1,1$ ). – IR.: 3630m, 3580m br., 3030 S, 2995m, 2945m, 2880w, 1565s br., 1458m, 1387s, 1380s, 1355w, 1344w, 1271m, 1155s br., 1090s, 1066s, 1038m, 978m, 970w, 943w, 869m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 5,63 (verbr. s, H–C(1)); 5,09 (d×d,  $J=1,2$  und 6,0, H–C(2)); 4,77 (verbr. d,  $J=6,0$ , H–C(3)); 4,64 (verbr. d×d,  $J=3,6$  und 4,2, H–C(4)); 3,93 (d×d×d,  $J=3,6$ , 6,1 und 12,5, H–C(5)); Veränderung bei der Zugabe von D<sub>2</sub>O: d×d,  $J=3,0$  und 12,6); 3,65 (d×d×d,  $J=4,2$ , 6,1 und 12,5, H–C(5)); Veränderung bei der Zugabe von D<sub>2</sub>O: d×d,  $J=4,5$  und 12,6); 2,48 (t,  $J=6,1$ , HO, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 1,54 (s, CH<sub>3</sub>); 1,37 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR.: 113,73 (s), 112,88 (d), 90,72 (d), 86,31 (d), 81,04 (d), 62,65 (t), 26,54 (qa), 25,85 (qa). – MS. (70 eV): 205 (10), 204 (100), 173 (58), 157 (20), 129 (11), 115 (19), 114 (35), 101 (11), 99 (12), 98 (34), 97 (11), 85 (46), 73 (19), 71 (46), 69 (50), 68 (37), 59 (96), 57 (23), 55 (20), 43 (90), 41 (25), 31 (16), 30 (15), 29 (12), 28 (49).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub> (219,19) Ber. C 43,84 H 5,98 N 6,39% Gef. C 43,90 H 5,98 N 6,39%

Herstellung von 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-1-desoxy-1-nitro-α-D-glucopyranosyl-bromid (**18**). Eine Lösung von 553,6 mg (1 mmol) **11** [1] in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 0° rasch mit einer eisgekühlten Lösung von 800 mg (5 mmol) Brom in 7,5 ml 2N NaOH versetzt. Nach 2 Std. Rühren wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde bei 0° schnell mit einer 10proz. wäss. NaHSO<sub>3</sub>- und dann mit NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i.V. bei RT. auf ca. 10 ml eingengt. Ein DC. (Essigester/Hexan 1:2) zeigte neben einer Spur **11** (Rf 0,20) ein einheitliches blaues Produkt **17** (Rf 0,59; IR.: 1561s). Die 10 ml Lösung wurden auf –78° abgekühlt und mit Ozon behandelt bis die intensiv blaue Färbung von **17** von der schwach blauviolettten Farbe des gelösten Ozons verdrängt wurde<sup>7)</sup>. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des resultierenden Sirups an 10 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:3) wurden 540 mg (83%) nach DC. einheitliches **18** (Rf 0,52, Essigester/Hexan 1:2) erhalten,  $[\alpha]_D^{20} = 113^\circ$  ( $c=1,4$ ). – IR.: 3090w, 3060w, 3000w, 2910m br., 2870m, 1580s, 1498m, 1455m, 1403w, 1363m, 1345m, 1155s, 1125s, 1090 S, 1080 S, 1075s, 1045s, 1031s, 1000m, 915w, 880w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 7,38–7,07 (m, 20 arom. H); 4,83 (s, PhCH<sub>2</sub>); 4,82 und 4,58 (AB-System,  $J=10,8$ , PhCH<sub>2</sub>); 4,80 (s, PhCH<sub>2</sub>); 4,60 und 4,45 (AB-System,  $J=12,3$ , PhCH<sub>2</sub>); 4,17–3,60 (m, 6 H). – <sup>13</sup>C-NMR.: 137,50 (s), 137,30 (s), 137,21 (s), 136,77 (s), 128,27 (d), 127,72 (d), 127,64 (d), 127,53 (d), 120,94 (s), 83,53 (d), 81,60 (d), 79,01 (d), 75,74 (t), 75,24 (d), 75,10 (2 t), 73,32 (t), 66,69 (t). – MS. (21 eV): 507 (0,1), 506 (0,1), 214 (2), 182 (2), 181 (11), 172 (3), 170 (2), 163 (6), 108 (15), 107 (10), 106 (5), 105 (5), 92 (8), 91 (100), 79 (7), 77 (5), 65 (3).

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>BrNO<sub>7</sub> (648,55) Ber. C 62,97 H 5,28 N 2,16% Gef. C 63,09 H 5,34 N 2,10%

7) Eine längere Reaktionsdauer erniedrigte die Ausbeute an **18**.

*Herstellung von 1-Desoxy-2,3-O-isopropyliden-1-nitro-5-O-trityl- $\beta$ -D-ribofuranosyl-bromid (14).* Rohes Aldonolacton-oxim **10** [1], aus 2,14 g (4 mmol) 2,3-O-Isopropyliden-5-O-trityl-D-ribose-oxim<sup>8)</sup> [2] wurde analog zu **11**  $\rightarrow$  **18** in 2,15 g (99%) rohes **14** (Smp. 127–136°) übergeführt<sup>9)</sup>. Die Reinigung von 1,07 g Rohprodukt an 11 g Kieselgel (Toluol) ergab nach Umkristallisation (Äther/Hexan) 932 mg (86% bzgl. 2,3-O-Isopropyliden-5-O-trityl-D-ribose-oxim) **14**, Smp. 140,5–141°,  $[\alpha]_D = -66,2^\circ$  ( $c = 1,0$ ). – IR.: 3090w, 3065w, 3000w br., 2950w, 2880w, 1584s, 1493m, 1451s, 1390m, 1380m, 1348w, 1320m, 1272m, 1158s, 1100s, 1035m, 1003m, 972m, 903m, 881m, 861m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 7,54–7,17 (m, 15 arom. H); 5,37 (d,  $J = 6,0$ , H–C(2)); 4,97–4,74 (m, H–C(3) und H–C(4)); 3,61 ( $d \times d$ ,  $J = 4,3$  und 10,5, H–C(5)); 3,31 ( $d \times d$ ,  $J = 4,3$  und 10,5, H'–C(5)); 1,38 (s, CH<sub>3</sub>); 1,29 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR.: 142,87 (s), 128,37 (d), 127,78 (d), 127,09 (d), 115,69 (s), 115,37 (s), 91,24 (d), 90,58 (d), 87,30 (s), 80,46 (d), 62,01 (t), 25,80 (qa), 25,00 (qa). – MS. (35 eV): 541 (0,2), 539 (0,3), 430 (5), 353 (8), 258 (5), 244 (23), 243 (100), 242 (25), 241 (23), 240 (5), 239 (13), 229 (8), 166 (6), 165 (30).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>BrNO<sub>6</sub> (540,41) Ber. C 60,01 H 4,85 N 2,59% Gef. C 59,99 H 4,84 N 2,60%

*Herstellung von 1-Desoxy-1-nitro-2,3,4,6-tetra-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranosyl-bromid (22).* Die analoge Umsetzung von 4,53 g (8,2 mmol) Aldonolacton-oxim **12** [1] in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer Lösung von 6,55 g Brom (41 mmol) in 62 ml 2N NaOH ergab nach 1 Std. ein blaues, nach DC. (Essigester/Hexan 1:3) nur sehr schwach verunreinigtes Produkt **21** (IR.: 1565s). Die Oxydation mit Ozon (s. oben) ergab nach DC. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol 1:1) ein Hauptprodukt (Rf 0,37) und mindestens vier Nebenprodukte (Rf 0,24, 0,17, 0,10 und 0,04). Chromatographie an 200 g Kieselgel (Toluol) lieferte 2,00 g (38%) spontan kristallisierendes **22**, Smp. 65–66°, Rf 0,37 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol 1:1). Mit Essigester/Toluol 1:4 wurde zusätzlich 1,92 g Gemisch der Nebenprodukte eluiert: starke IR.-Banden bei 1730 und 1590 cm<sup>-1</sup>. Umkristallisation (Äther/Hexan) von **22** ergab eine analytische Probe, Smp. 66–66,5°,  $[\alpha]_D = +68,1^\circ$  ( $c = 1,0$ ). – IR.: 3090w, 3065w, 3030w, 3010w, 2920w br., 2870m, 1585s, 1499m, 1456m, 1396w, 1365m, 1349m, 1310w, 1265m, 1105s br., 1078s, 1029s, 1000 br. s, 911w, 884w br. – <sup>1</sup>H-NMR.: 7,40–7,10 (m, 20 arom. H); 4,93–3,70 (m, 14 H). – <sup>13</sup>C-NMR.: 137,67 (s), 137,42 (s), 137,10 (s), 136,74 (s), 128,42 (d), 128,20 (d), 128,10 (d), 127,96 (d), 127,86 (d), 127,69 (d), 127,38 (d), 109,77 (s), 80,22 (d), 79,72 (d), 79,07 (d), 75,91 (t), 75,34 (t), 73,40 (t), 73,06 (t), 72,57 (d), 66,96 (t). – MS. (14 eV): 630 (0,2), 629 (0,4), 628 (0,1), 627 (0,2), 355 (5), 182 (6), 181 (27), 163 (12), 108 (7), 107 (10), 106 (19), 105 (16), 92 (10), 91 (100).

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>BrNO<sub>7</sub> (648,55) Ber. C 62,97 H 5,28 N 2,16% Gef. C 62,93 H 5,28 N 2,14%

*Herstellung von 1-Desoxy-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-1-nitro- $\alpha$ -D-mannofuranosyl-bromid (9).* – a) Die analoge Umsetzung von 1,09 g (4 mmol) Aldonolacton-oxim **7** [1] in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 1,92 g (12 mmol) Brom in 18 ml 2N NaOH und Oxydation des resultierenden Produktes mit Ozon ergab nach Chromatographie an 20 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:2) 635 mg (43%) **9**, Smp. 108–110°. Umkristallisation (Äther/Hexan) und Sublimation bei 90°/10<sup>-3</sup> Torr ergaben eine analytische Probe, Smp. 112,5–113,5°,  $[\alpha]_D = +148,5^\circ$  ( $c = 1,0$ ). – IR.: 2995m, 2940w, 2900w, 1590s, 1485w, 1460w, 1392s, 1382s, 1357m, 1324w, 1184s, 1154s, 1132m, 1075s, 1005m, 976m, 969m, 904s, 876m. – <sup>1</sup>H-NMR.: 5,34 (d,  $J = 5,7$ , H–C(2)); 4,98 ( $d \times d$ ,  $J = 3,5$  und 5,7, H–C(3)); 4,59 ( $d \times d \times d$ ,  $J = 4,8$ , 5,4 und 7,7, H–C(5)); 4,20 ( $d \times d$ ,  $J = 5,4$  und 9,6, H–C(6)); 4,21 ( $d \times d$ ,  $J = 3,5$  und 7,7, H–C(4)); 4,07 ( $d \times d$ ,  $J = 4,8$  und 9,6, H'–C(6)); 1,48 (s, CH<sub>3</sub>); 1,40 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 1,33 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR.: 115,07 (s), 114,20 (s), 109,87 (s), 90,27 (d), 83,43 (d), 78,02 (d), 71,47 (d), 66,51 (t), 26,93 (qa), 25,39 (qa), 25,04 (qa), 24,74 (qa). – MS. (70 eV): 354 (7), 352 (6), 274 (11), 243 (30), 190 (13), 185 (11), 101 (49), 85 (10), 84 (13), 72 (10), 69 (18), 59 (17), 57 (37), 56 (44), 55 (18), 43 (100), 42 (20), 41 (36), 29 (12), 27 (10), 18 (15).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>7</sub> (368,18) Ber. C 39,15 H 4,93 N 3,80% Gef. C 39,16 H 4,95 N 3,80%

b) *Oxydation in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat.* Unter Rühren wurde eine Lösung von 19,2 g (120 mmol) Brom, 10,1 g (120 mmol) NaHCO<sub>3</sub> und 9,6 g (240 mmol) NaOH in 240 ml Wasser innerhalb 15 Min. in grossen Portionen zu einer Lösung von 6,56 g (24 mmol) **7** [1] gegeben. Die organische Phase wurde sofort blau und die wässrige Phase farblos. Unter Rühren wurden dann ca. 2 g (12,5 mmol) Brom in kleinen Portionen zugegeben bis zur konstanten Grünfärbung der Lösung; ein DC. (Essigester/Hexan 1:1) zeigte vollständige Umsetzung an (Rf(Produkt) 0,62). Nach Trennen

<sup>8)</sup> Mit 1 Mol-Äquiv. Essigester kristallisiert.

<sup>9)</sup> Die Reaktionsdauer der Umsetzung von **10** mit NaOBr betrug 1 Std.

der Phasen wurde die organische Phase mit einer 10proz. wässrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete und auf 100 ml eingeeignete Lösung wurde auf  $-78^\circ$  abgekühlt und wie oben mit Ozon behandelt. Das erhaltene Rohprodukt (8,50 g) wurde an 170 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:2) chromatographiert: 7,20 g (81%) **9**. Smp. 110–112°.

*Herstellung von 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-1-desoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-mannopyranosyl-chlorid (23).* Zu einer Lösung von 730 mg (1,32 mmol) Aldonolacton-oxim **12** [1] in 25 ml Essigester wurden 25 ml 13–14proz. wässrigen Lösung von  $\text{NaOCl}$  und 200 mg (0,59 mmol) Tetrabutylammoniumhydrogensulfat gegeben. Die blaugrüne Farbe des gut gerührten Gemisches war nach 20 Std. verschwunden, worauf es mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, mit ges.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) wurde. Nach Eindampfen i.V. ergab die Chromatographie des Rückstandes an 50 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:4) 646 mg (81%) **23**,  $[\alpha]_{\text{D}} = +24,0^\circ$  ( $c = 3,1$ ). – IR.: 3090<sub>w</sub>, 3065<sub>w</sub>, 3005<sub>w</sub>, 2920<sub>w</sub>, 2870<sub>w</sub>, 1590<sub>s</sub>, 1500<sub>w</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1400<sub>w</sub>, 1365<sub>m</sub>, 1350<sub>m</sub>, 1265<sub>w</sub>, 1100<sub>s</sub> br., 1070<sub>m</sub>, 1030<sub>s</sub>, 910<sub>w</sub>, 895<sub>w</sub>. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 7,2 (m, 20 arom. H); 5,0–3,8 (m, 13 H); 3,75 (m, 1H–C(6)). –  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 137,73 (s), 137,45 (s), 137,13 (s), 136,70 (s), 128,41 (d), 128,12 (d), 127,71 (d), 127,37 (d), 115,08 (s), 79,31 (2 d), 78,81 (d), 75,80 (t), 75,30 (t), 73,45 (t), 73,06 (t), 72,68 (d), 67,15 (t).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{ClNO}_7$  (604,10) Ber. C 67,60 H 5,67 N 2,32% Gef. C 67,66 H 5,64 N 2,20%

*Herstellung von 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-1-desoxy-1-nitro-D-glucopyranose (19 und 20).* Eine Lösung von 3,14 g (4,8 mmol) **18** in 15 ml *diglyme* wurde unter Rühren bei  $0^\circ$  innert 30 Min. zu einer Lösung von 1,09 g (28,8 mmol) Natriumborhydrid in 50 ml *diglyme* getropft. Nach 2 Std. war die Reaktion unter Gasentwicklung (ca. 650 ml) beendet. Die Lösung wurde mit Trockeneis neutralisiert und mit Äther normal aufgearbeitet. Nach Abdampfen des restlichen *diglyme* i.HV. wurde der Rückstand an 200 g Kieselgel (400 ml Toluol, dann Essigester/Toluol 1:19) chromatographiert. Behandeln mit Aktivkohle und Trocknen i.HV. ergaben 2,26 g (82%) Sirup, der aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ . ein Gemisch **19/20** im Verhältnis 83:17 war. Anhand der spektroskopischen Daten liess sich dieses Gemisch von dem durch direkte Oxydation [1] von 1-Amino-2,3,4,6-tetra-O-benzyl-1-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose erhaltenen Produkt nicht unterscheiden. Das Verhältnis **19/20** war je nach Versuch verschieden; die folgenden spektroskopischen Daten stammen von einem (1:4)-Gemisch:  $[\alpha]_{\text{D}} = +38,8^\circ$  ( $c = 0,8$ ). – IR.: 3095<sub>w</sub>, 3070<sub>w</sub>, 3040<sub>w</sub>, 3015<sub>w</sub>, 2920<sub>w</sub> br., 2880<sub>m</sub>, 1572<sub>s</sub>, 1565<sub>s</sub>, 1500<sub>m</sub>, 1458<sub>m</sub>, 1400<sub>s</sub>, 1366<sub>m</sub>, 1332<sub>w</sub>, 1300<sub>w</sub>, 1155<sub>m</sub>, 1120<sub>s</sub>, 1090<sub>s</sub> br., 1032<sub>s</sub>, 1005<sub>m</sub> br., 915<sub>w</sub>. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 7,29–7,05 (m, 20 arom. H); 5,77 (d,  $J = 5,3$ , 0,2 H–C(1) von **19**); 5,27 (d,  $J = 7,5$ , 0,8 H–C(1) von **20**); 4,82–3,73 (m, 14 H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 137,50 (s), 137,26 (s), 136,47 (s), 128,22 (d), 127,99 (d), 127,67 (d), 105,21 (d), 83,94 (d), 79,36 (d), 77,76 (d), 76,51 (d), 75,21 (t), 75,03 (t), 74,81 (t), 73,37 (t), 67,87 (t), dazu Signale kleinerer Intensität der  $\alpha$ -D-Form **19** [1].

*Herstellung der 1-Desoxy-1-nitro-2,3-O-isopropyliden-5-O-trityl-D-ribofuranose (15 und 16).* Eine Lösung von 2,16 (4 mmol) **14** in 20 ml *diglyme* wurde wie oben beschrieben mit 756 mg (20 mmol) Natriumborhydrid in 60 ml *diglyme* reduziert (580 ml Gas). Nach Chromatographie des rohen Sirups (2,45 g) an 40 g mit 2%  $\text{NaHCO}_3$  gepuffertem Kieselgel<sup>10)</sup> (Toluol) wurden nach Trocknen i.HV. 1,76 g (95%) **15/16** als erstarrer Schaum isoliert. Nach dem  $^1\text{H-NMR}$ . handelte es sich um 85% **15** (Rf 0,24 in Toluol) und 15% **16** (Rf 0,16),  $[\alpha]_{\text{D}} = -24,2^\circ$  ( $c = 1,1$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_6$  (461,51) Ber. C 70,27 H 5,90 N 3,04% Gef. C 70,44 H 6,02 N 2,94%

Für die spektroskopische Untersuchung und die optische Drehung wurden chromatographisch Fraktionen mit unterschiedlichen Anomerenverhältnissen erhalten. 1. Fraktion: **15/16** = 95:5,  $[\alpha]_{\text{D}} = -26,3^\circ$  ( $c = 1,1$ ). – IR.: 3090<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 3030<sub>s</sub>, 2995<sub>m</sub>, 2940<sub>w</sub>, 2870<sub>w</sub>, 1599<sub>w</sub>, 1569<sub>s</sub>, 1492<sub>m</sub>, 1451<sub>s</sub>, 1389<sub>s</sub>, 1380<sub>s</sub>, 1345<sub>w</sub>, 1272<sub>w</sub>, 1159<sub>s</sub>, 1150<sub>s</sub>, 1092<sub>s</sub>, 1075<sub>s</sub> br., 1035<sub>m</sub>, 996<sub>m</sub>, 972<sub>s</sub>, 950<sub>w</sub>, 902<sub>m</sub>, 870<sub>m</sub>. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 7,55–7,07 (m, 15 arom. H); 5,59 (d,  $J = 1,2$ , H–C(1)); 4,97 ( $d \times d$ ,  $J = 1,2$  und 5,7, H–C(2)); 4,59 (verbr.  $d \times d$ ,  $J = 4,8$  und 6,0, H–C(4)); 4,47 ( $d \times d$ ,  $J = 1,2$  und 5,7, H–C(3)); 3,49 und 3,32 (AB-Teil eines ABX-Systems,  $J = 4,8$ , 6,0 und 10,2, H–C(5) und H'–C(5)); 1,50 (s,  $\text{CH}_3$ ); 1,30 (s,  $\text{CH}_3$ ); zusätzlich sehr schwache Signale von **16**. –  $^{13}\text{C-NMR}$ .: 143,06 (s), 128,41 (d), 127,73 (d), 127,04 (d), 113,61 (s), 112,15 (d), 89,09 (d), 87,60 (s), 85,52 (d), 81,60 (d), 63,28 (t), 26,59 (qa), 25,00 (qa); zusätzlich sehr schwache Signale von **16**.

<sup>10)</sup> Eine Aufschlammung von 500 g Kieselgel in einer wässrigen Lösung von 10 g  $\text{NaHCO}_3$  wurde gut geschüttelt. Das Wasser wurde i.RV. abgedampft und das resultierende gepufferte Gel über Nacht bei  $120^\circ$  aktiviert.

2. Fraktion: **16/15** = 55:45,  $[\alpha]_D = -4.3$  ( $c = 1.1$ ). – IR.: 3090<sub>w</sub>, 3060<sub>w</sub>, 3030<sub>S</sub>, 2990<sub>w</sub>, 2940<sub>w</sub>, 2880<sub>w</sub>, 1600<sub>w</sub>, 1575<sub>s</sub>, 1495<sub>m</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1390<sub>m</sub>, 1382<sub>m</sub>, 1345<sub>w</sub>, 1333<sub>w</sub>, 1272<sub>w</sub>, 1162<sub>s</sub>, 1095<sub>s</sub>, 1075<sub>br.S</sub>, 1037<sub>w</sub>, 1005<sub>m</sub>, 977<sub>w</sub>, 955<sub>w</sub>, 906<sub>w</sub>, 869<sub>m</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: neben den Signalen von **15** (s. oben) die Signale von **16** bei 6,01 ( $d$ ,  $J = 5,7$ , H–C(1)); 5,21 ( $d \times d$ ,  $J = 5,7$  und 6,5, H–C(2)); 4,88 ( $m$ , H–C(4)); 4,69 ( $d \times d$ ,  $J = 2,4$  und 6,5, H–C(3)); 3,56 ( $d \times d$ ,  $J = 2,9$  und 10,8, H–C(5)); 3,14 ( $d \times d$ ,  $J = 2,9$  und 10,8, H–C(5)); 1,38 (s, CH<sub>3</sub>); 1,30 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR.: 143,06 (s), 128,43 (d), 128,28 (d), 127,85 (d), 127,73 (d), 127,17 (d), 127,04 (d), 115,48 (s), 113,65 (s), 112,17 (d), 107,93 (d), 89,14 (d), 87,65 (s), 87,16 (s), 85,92 (d), 85,57 (d), 81,60 (d), 80,99 (d), 63,64 (t), 63,30 (t), 26,64 (qa), 25,69 (qa), 25,05 (qa), 24,66 (qa).

*Herstellung von 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-1-desoxy-1-nitro-D-mannopyranose (24 und 25) durch Reduktion von 22.* In analoger Weise wurden aus 1,9 g (2,9 mmol) **22** in 10 ml *diglyme* und 658 mg (11,4 mmol) Natriumborhydrid in 40 ml *diglyme* unter 425 ml Gasentwicklung 1,95 g roher Sirup erhalten. Nach Chromatographie an 100 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:9) wurden 1,17 g (70%) **24/25** isoliert (auf DC. zwei Flecke). Die Äquilibration der beiden Anomeren wurde durch zweidimensionale DC. nachgewiesen, wobei folgende Laufmittelsysteme verwendet wurden: Essigester/CHCl<sub>3</sub> 5:95 (Rf 0,76 und 0,63, Rf des intensiveren Flecks jeweils zuerst angegeben); Essigester/Toluol 5:95 (Rf 0,34 und 0,15); Essigester/Hexan 1:3 (Rf 0,42 und 0,24); Äther/Hexan 1:1 (Rf 0,50 und 0,26). Für die Analyse wurden zwei Fraktionen mittels präp. DC. (Essigester/Hexan 1:3) getrennt (rasches Eluieren mit Äther). 1. Fraktion (Rf 0,42): 89%  $\alpha$ -D-Form **24** und 11%  $\beta$ -D-Form **25**,  $[\alpha]_D = +61.7^\circ$  ( $c = 1,5$ ). – IR. (Film): 3090<sub>w</sub>, 3065<sub>m</sub>, 3030<sub>m</sub>, 2920<sub>m</sub> br., 2870<sub>m</sub>, 1607<sub>w</sub>, 1587<sub>w</sub>, 1562<sub>S</sub>, 1558<sub>s</sub>, 1499<sub>m</sub>, 1458<sub>s</sub>, 1400<sub>w</sub>, 1368<sub>s</sub>, 1317<sub>w</sub>, 1287<sub>w</sub>, 1265<sub>w</sub> br., 1197<sub>s</sub>, 1105<sub>s</sub> br., 1063<sub>s</sub>, 1031<sub>s</sub>, 914<sub>w</sub>, 849<sub>w</sub>, 822<sub>w</sub>, 812<sub>S</sub>, 742<sub>s</sub> br., 702<sub>s</sub>, 675<sub>m</sub> br. – <sup>1</sup>H-NMR.: 7,43–7,17 (m, 20 arom. H); 5,57 (d,  $J = 2,9$ , 0,9 H–C(1) von **24**); 5,17 (d,  $J = 1,5$ , 0,1 H–C(1) von **25**); 4,93–3,97 (m, 11H); 3,97–3,45 (m, darin bei 3,54  $d \times d$ ,  $J = 3,0$  und 7,5, H–C(4) und 2 H–C(6)). – <sup>13</sup>C-NMR.: 137,64 (s), 137,31 (s), 136,69 (s), 128,23 (d), 128,09 (d), 127,60 (d), 103,57 (d), 77,68 (d), 76,87 (t), 74,55 (t und d), 73,12 (t und d), 72,83 (d), 72,34 (t), 68,34 (t); Signalspuren von **25**. – MS. (7 eV): 569 (0,1), 568 (0,3), 540 (1), 539 (1), 523 (3), 522 (3), 478 (18), 447 (11), 431 (22), 347 (11), 282 (11), 271 (16), 254 (16), 253 (81), 235 (17), 197 (14), 191 (11), 182 (22), 181 (100), 179 (14), 163 (33), 108 (29), 107 (14), 92 (10), 91 (95).

C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>7</sub> (569,65) Ber. C 71,69 H 6,19 N 2,46% Gef. C 71,73 H 6,22 N 2,43%

2. Fraktion (Rf 0,24): 19% **24** und 81% **25**,  $[\alpha]_D = +4.2^\circ$  ( $c = 1,7$ ). – IR. (Film): 3090<sub>w</sub>, 3060<sub>m</sub>, 3030<sub>m</sub>, 2920<sub>m</sub> br., 2870<sub>m</sub>, 1608<sub>w</sub>, 1574<sub>s</sub>, 1559<sub>m</sub>, 1499<sub>m</sub>, 1457<sub>s</sub>, 1398<sub>w</sub>, 1368<sub>s</sub>, 1312<sub>m</sub>, 1268<sub>w</sub>, 1210<sub>S</sub>, 1188<sub>m</sub>, 1130<sub>S</sub>, 1102<sub>s</sub> br., 1043<sub>m</sub>, 1031<sub>s</sub>, 913<sub>w</sub>, 809<sub>w</sub>, 741<sub>s</sub>, 701<sub>s</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 7,43–7,17 (m, 20 arom. H); 5,57 (d,  $J = 2,9$ , 0,2 H–C(1) von **24**); 5,17 (d,  $J = 1,5$ , 0,8 H–C(1) von **25**); 4,92–4,47 (m, 4 PhCH<sub>2</sub>); 4,47–3,44 (m, 6 H).

*Herstellung von 24/25 durch Reduktion von 23.* Eine Lösung von 205 mg (0,34 mmol) **23** in 9 ml Tetrahydrofuran/Wasser 8:1 wurde mit 26 mg (0,37 mmol) Hydroxylamin-HCl versetzt. Dann wurden innert 10 Min. 28 mg (0,43 mmol) Zink zugefügt. Nach 35 Min. intensivem Rühren bei RT. wurde filtriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> normal aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch präp. DC. (Essigester/Hexan 1:4) gereinigt: 155 mg (80%) **24/25**, identisch mit dem durch Reduktion aus **22** erhaltenen Produkt.

*Herstellung von 2 durch Reduktion von 9 mit Zink.* Zu einer Lösung von 368 mg (1 mmol) **9** in 4,5 ml Tetrahydrofuran wurden eine Lösung von 83 mg (1,2 mmol) Hydroxylamin-HCl in 0,5 ml Wasser und sofort nachher 79 mg (1,2 mmol) Zink gegeben. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels DC. (Essigester/Hexan 1:1) kontrolliert. Nach 16 Std. wurde das Gemisch in Wasser gegossen und mit Äther normal aufgearbeitet. Chromatographie des Rohprodukts (270 mg) an 6 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:2) ergab 205 mg (71%) **2**, Smp. 110–112°.

*Herstellung von 1-Desoxy-2,3-O-isopropyliden-1-nitro- $\alpha$ -D-mannofuranose (26).* Bei 0° wurden 578 mg (2 mmol) **2** zu 5 ml 80proz. wässriger Ameisensäure gegeben. Die Substanz löste sich langsam im Verlauf der Reaktion. Nach 40 Min. wurde die Säure i.V. abgedampft und der Rückstand an 60 g Kieselgel (Essigester/Hexan 2:1) chromatographiert. Umkristallisieren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan) ergab 428 mg (86%) **2**, Smp. 107–107,5°. Zur Analyse wurde eine Probe bei 95°/0,001 Torr sublimiert, Smp. 107–107,5°,  $[\alpha]_D = +33,6^\circ$  ( $c = 1,0$ ). – IR.: 3590<sub>m</sub>, 3480<sub>br.S</sub>, 2990<sub>m</sub>, 2940<sub>m</sub>, 2880<sub>w</sub>, 1562<sub>s</sub>, 1457<sub>w</sub>, 1385<sub>s</sub>, 1377<sub>s</sub>, 1350<sub>m</sub>, 1327<sub>w</sub>, 1302<sub>m</sub>, 1271<sub>s</sub>, 1162<sub>s</sub>, 1150<sub>s</sub>, 1100<sub>S</sub>, 1080<sub>s</sub>, 1045<sub>m</sub>, 1030<sub>S</sub>, 991<sub>m</sub>, 970<sub>S</sub>, 946<sub>w</sub>, 915<sub>m</sub>, 885<sub>m</sub>, 860<sub>m</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR.: 5,67 (s, H–C(1)); 5,07 (d,  $J = 5,8$ , H–C(2)); 4,96 ( $d \times d$ ,  $J = 3,0$  und 5,8, H–C(3)); 4,52 ( $d \times d$ ,  $J = 3,0$  und 8,1, H–C(4)); 4,23–3,63 (m, H–C(5) und 2 H–C(6));

3,2 und 2,8 (br., 2 HO, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 1,53 (s, CH<sub>3</sub>); 1,37 (s, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR.: 114,28 (s), 110,52 (d), 85,86 (d), 83,98 (d), 79,62 (d), 69,50 (d), 63,69 (t), 26,03 (qa), 24,74 (qa). – MS. (10 eV): 235 (8), 234 (100), 218 (16), 145 (63), 129 (7), 127 (11), 119 (7), 114 (7), 101 (10), 100 (15), 97 (8), 85 (30), 84 (8), 71 (16), 69 (5), 59 (26).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (249,22) Ber. C 43,37 H 6,07 N 5,62% Gef. C 43,48 H 6,11 N 5,49%

*Herstellung von 4 aus 15/16.* Bei RT. wurden 460 mg (1 mmol) **15/16** in 10 ml Essigsäure/Wasser 4:1 60 Std. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.HV. abgedampft. Aus dem festen Rückstand (458 mg) wurden mittels Blitz-Chromatographie [34] (60 g Kieselgel und Essigester/CHCl<sub>3</sub> 1:9) 142 mg (65%) kristallines Produkt (Rf 0,26) isoliert, das sich von **4** nicht unterscheiden liess.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Mitt.: *B. Aebischer, H. Hanssen & A. Vasella*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, eingereicht.
- [2] *A. Vasella*, Helv. Chim. Acta 60, 426 (1977).
- [3] *P. Finch & Z. Merchant*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1975, 1682.
- [4] *A. Vasella*, Helv. Chim. Acta 60, 1273 (1977).
- [5] *S. Tanaka, H. Yamamoto, H. Nozaki, K.B. Sharpless, R.C. Michaelson & J.D. Cutting*, J. Am. Chem. Soc. 96, 5254 (1974).
- [6] *M.N. Sheng & J.G. Zajacek*, J. Org. Chem. 33, 588 (1968).
- [7] *T. Takamoto, R. Sudoh & T. Nakagawa*, Tetrahedron Lett. 1971, 2053.
- [8] *W.R. Bowman, B.T. Golding & W.P. Watson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1980, 731.
- [9] *D.C. Iffland & T. Yen*, J. Am. Chem. Soc. 76, 4083 (1954).
- [10] *D.C. Iffland & G.X. Criner*, J. Am. Chem. Soc. 75, 4047 (1953).
- [11] *D.C. Iffland, G.X. Criner, F.J. Lotspeich, M. Koral, Z.B. Papanastassiou & S.M. White*, J. Am. Chem. Soc. 75, 4044 (1953).
- [12] *E.J. Corey & H. Estreicher*, Tetrahedron Lett. 21, 1117 (1980).
- [13] *S. Ranganathan, H. Raman & C.V. Srinivasan*, Tetrahedron 34, 3129 (1978).
- [14] *H.H. Baer & J. Kovář*, Can. J. Chem. 49, 1940 (1971).
- [15] *H.H. Baer & W. Rank*, Can. J. Chem. 51, 2001 (1973).
- [16] *C. Tapiero & J.-L. Imbach*, in 'Nucleic Acid Chemistry', Part 2, Herausgeber L.B. Townsend & R.S. Tipson, Wiley-Intersc., New York 1978, S. 1055.
- [17] *C.S. Hudson*, Adv. Carbohydr. Chem. 3, 15 (1948).
- [18] *J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek & J. Pacak*, 'The Monosaccharides', Academic Press, New York 1963, S. 50.
- [19] *R.U. Lemieux & J.D. Stevens*, Can. J. Chem. 43, 2059 (1965).
- [20] *R.J. Ouellette & G.E. Booth*, J. Org. Chem. 31, 587 (1966).
- [21] *H.H. Baer & J. Kovář*, Can. J. Chem. 54, 2038 (1976).
- [22] *C. Altona*, Tetrahedron Lett. 1968, 2325.
- [23] *D. Mc Kean*, Chem. Soc. Rev. 7, 415 (1978).
- [24] *K. Nakamoto*, 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', Wiley, New York 1978.
- [25] *H. Steinlin & A. Vasella*, Helv. Chim. Acta 62, 378 (1979).
- [26] *A.J.C. Wilson*, Nature 151, 150 (1942).
- [27] *G. Sheldrick*, SHELX, 'Program for Crystal Structure Determination', University Chemical Laboratory, Cambridge (UK) 1976.
- [28] *C.K. Johnson*, ORTEP, 'A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program', Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3794, 1965.
- [29] *H. Ohru, G.H. Jones, J.G. Moffatt, M.L. Maddox, A.T. Christensen & S.K. Byram*, J. Am. Chem. Soc. 97, 4602 (1975).
- [30] *M.E. Tate & C.T. Bishop*, Can. J. Chem. 41, 1801 (1963).
- [31] *F. Weygand & H. Ziemann*, Justus Liebigs Ann. Chem. 657, 179 (1962).
- [32] *T. Iwashige & H. Saeki*, Chem. Pharm. Bull. 15, 1803 (1967).
- [33] *S. Koto, N. Morishima, Y. Miyata & S. Zen*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 2639 (1976).
- [34] *W.C. Still, M. Kahn & A. Mika*, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).