

220. Desoxy-nitrozucker

3. Mitteilung¹⁾

Synthese von Ketosen durch Kettenverlängerung von 1-Desoxy-1-nitroaldosen. Nucleophile Additionen und Solvolyse von Nitroäthern

von Bernard Aebischer^{a)}), Jost H. Bieri^{b)}), Roland Prewé^{b)} und Andrea Vasella^{a)} b)²⁾

^{a)} Institut de chimie organique, Pérolles, CH-1705 Fribourg und

^{b)} Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(25. VIII. 82)

Synthesis of Ketoses by Chain Elongation of 1-Deoxy-1-nitroaldoses. Nucleophilic Additions and Solvolysis of Nitro Ethers

Summary

A method for the preparation of chain elongated uloses based upon the base-catalyzed addition of 1-deoxy-1-nitroaldoses to aldehydes and *Michael* acceptors and subsequent solvolytic replacement of the nitro group by a hydroxy group is described. Thus, addition of **1**, **3** and **9** to formaldehyde, followed by solvolysis gave the chain elongated ulose derivatives **2**, **8** and **10** (63–76%), respectively. The configuration at the anomeric center of the addition products was deduced from ¹³C-NMR. spectra and mutarotation. In the case of **3**, the primary addition products **4** and **6** were isolated and acetylated to **5** and **7**. The nitro derivatives **4**–**7** do not follow *Hudson's* rule of isorotation. Addition of **1** to benzaldehyde (44%) and to nonanal (74%) proceeded with a small degree of diastereoselectivity to give **15 a/15 b**, and **11/12**, respectively. The configuration of the secondary hydroxyl group of **12** was determined by correlation with methyl 2-hydroxydecanoate (**14**). Addition of **1** to the *galacto*aldehyde **16** gave a single compound **17** (78%). The structure of this dodecosulose was determined by X-ray crystallography. Solvolysis of the acetylation product **18** in formamide gave the hemiacetal **19** (69%). *Michael* addition of **1** to acrylonitrile, methyl vinyl ketone and cyclohexenone under solvolytic conditions gave the hemiacetals **27**, **30** and **31 a, b** (49%, 71% and 76%, respectively). Under non-solvolytic conditions (Bu₄NF), **1** reacted with acrylonitrile, and crotononitrile to give the anomeric nitro ethers **23** and **24** (67%) and **25** and **26** (84%), respectively. Similarly, **3** added to acrylonitrile to give **28** and **29** (55%, 4:1). This reaction appears to proceed under kinetic control. Addition of **1** to ethyl propiolate and solvolysis yielded the unsaturated spiro lactone **32** (50%) and the

¹⁾ 2. Mitteilung: [1].

²⁾ Korrespondenzautor.

hemiacetal **33** (17%). Hydrogenation of **32** gave the saturated spirolactone **34** (100%) which was also obtained from **1** and methyl acrylate (63%). Addition of **1** to dimethylmaleate gave the unsaturated ester **35** (48%).

1. Einleitung. – Höhere Zucker sind ausgehend von Aldosen durch Verlängerung der C-Kette am anomeren Zentrum oder am Kettenende zugänglich [2] [3]. Zur Kettenverlängerung vom anomeren Zentrum aus werden beinahe ausschliesslich (gegebenenfalls umgepolte) Carbanionen verwendet. Bei den klassischen Methoden sind dies Äquivalente von Formyl-anionen, wie Cyanid [2], Nitromethanion [2] und Diazomethan [2]. Methoden zur Umpolung der Reaktivität am anomeren Zentrum sind zur Erweiterung der synthetischen Möglichkeiten ebenfalls erwünscht, müssen jedoch *a priori* (ausser im Fall von 2-Desoxyzuckern) eine β -Eliminierung vermeiden. Dies ist *Paulsen* mit der Verwendung von offenkettigen, doppelt deprotonierten, von Monosacchariden abgeleiteten 2-Hydroxydithianen erstmals gelungen [4], während die cyclischen, geschützten 1-Desoxy-1-isocyanaldosen von *Descotes et al.* [5] sich zu diesem Zweck nicht eignen.

Die bequem zugänglichen, geschützten 1-Desoxy-1-nitroaldosen, wie **1**, **3** und **9** [1] versprochen, den potentiellen Vorteil cyclischer Derivate (Diastereoselektivität?) mit der Unempfindlichkeit gegenüber β -Eliminierungen zu vereinigen³⁾. Zudem war zu erwarten, dass die Nitrogruppe in den kettenverlängerten Produkten solvolytisch⁴⁾ oder nach Reduktion und Hydrolyse leicht gegen eine Hydroxygruppe ausgetauscht werden kann, was auf einfache Weise höhere Ketosen ergeben sollte. Im folgenden beschreiben wir erste Ergebnisse der in diesem Zusammenhang untersuchten Additionen von 1-Desoxy-1-nitroaldosen, insbesondere von **1**, an Aldehyde und an *Michael*-Akzeptoren.

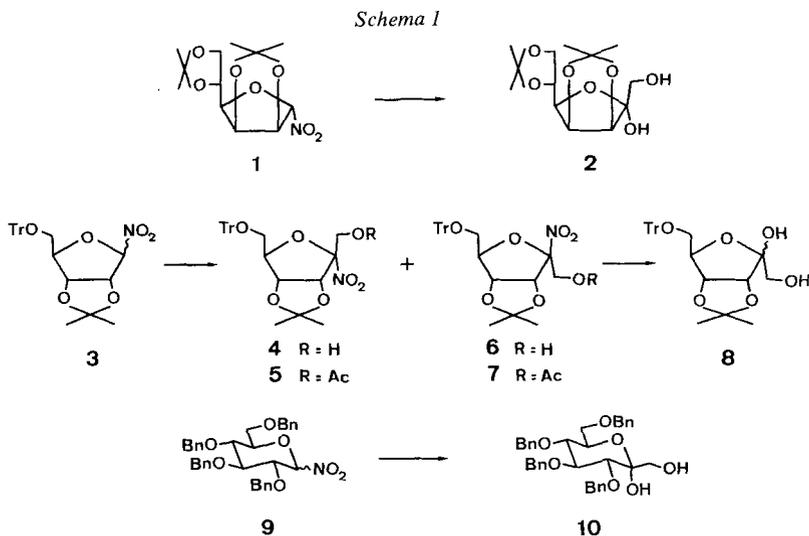
2. Additionen von 1-Desoxy-1-nitroaldosen an Aldehyde. – Als repräsentative Aldehyde wählten wir Formaldehyd, Nonanal (Pelargonaldehyd), Benzaldehyd und den *galacto*-Aldehyd **16** [9] (vgl. *Schema 1* und *2*). Die Umsetzung des Nitrozuckers **1** mit Paraformaldehyd und Tetraäthylammoniumhydroxid in Methylenechlorid verlief ohne Schwierigkeiten. Das primäre Additionsprodukt wurde nicht isoliert⁵⁾, vielmehr das Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogencarbonat in wässrigem Dioxan erwärmt. Diese im Eintopfverfahren durchgeführte Reaktionsfolge ergab in 76proz. Ausbeute das kristalline α -D-Mannoheptulofuranosederivat **2**. Für die α -D-Konfiguration von **2** sprechen die Mutarotation zu tieferen Drehwerten und die NMR.-Spektren.

Im ¹H-NMR.-Spektrum von **2** tritt die Hydroxymethylgruppe als verbreitertes Singulett (3,77 ppm) auf. Die Multiplizität dieses Signals (Singulett bzw. Multiplett) wurde von *Tipson & Brady* [10] ver-

³⁾ Die *Henry*-Reaktion führt ohne nachfolgende β -Eliminierung zu β -Hydroxynitroverbindungen [6].

⁴⁾ Mehrere Beispiele sind bekannt, in denen die Nitrogruppe als Abgangsgruppe auftritt [7]; besonders hervorzuheben ist die säurekatalysierte, vermutlich über entsprechende Carbokationen führende Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen [8]. Die Solvolyse der bei der Kettenverlängerung gebildeten Desoxynitroketosen ergäbe besonders stabile tertiäre Oxoniumionen; jene der Desoxynitroaldosen entsprechende sekundäre Oxoniumionen.

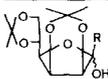
⁵⁾ Dieses Additionsprodukt wird bereits im Kontakt mit Kieselgel auf der DC.-Platte solvolytisiert; es ist unklar, ob es sich um eine einheitliche Verbindung oder um ein Anomerengemisch handelt.



suchsweise mit der *exo*- bzw. *endo*-Lage der Hydroxymethylgruppe korreliert. Dies deutet auf die β -D-Konfiguration von **2**, scheint aber kein brauchbares Kriterium zu sein. Vielmehr sprechen das Mutarotationsverhalten von **2** (vgl. *Exper. Teil*) und die chemischen Verschiebungen von C(2) und C(3) im ^{13}C -NMR.-Spektrum für die α -D-Konfiguration. Bei ungeschützten Ketosen unterscheiden sich die chemischen Verschiebungswerte von C(2) und C(3) der Anomeren um *ca.* 2.4–3.4, bzw. 3.6–6.5 ppm [11]; die Zuordnung stützte sich hauptsächlich auf die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von C(2) und C(3) von der *cis*-, bzw. *trans*-Anordnung der C(2)- und C(3)-Hydroxygruppen [11] [12]. Entsprechende Unterschiede fanden sich bei den Methylglycosiden [11] und scheinen ebenfalls bei unseren C(3)-Alkoxyderivaten zu gelten (vgl. *Tab. 1*).

In Übereinstimmung mit den relativen thermodynamischen Stabilitäten der anomeren Ketosen [11] [13] überwiegt das α -D-Anomere von **2** auch im Gleich-

Tabelle 1. Ausgewählte chemische Verschiebungswerte (CDCl_3 , TMS) im ^{13}C -NMR.-Spektrum anomerer Ketosen

	α -D-Anomeres		β -D-Anomeres	
	C(2)	C(3)	C(2)	C(3)
R = CH_2OH 2	104,71	84,93	103,02	a)
R = $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_{17}$ 11	105,92	85,37	104,27	80,28
R = $\text{CH}(\text{OH})\text{C}_8\text{H}_{17}$ 12	106,39	84,17	b)	b)
R = $\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ 15a	104,96	84,87	103,98	a)
R = $\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ 15b	105,91	85,42	b)	b)
R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 27	105,17	84,46	102,93	81,36
D-Tagatose ^{c)} [11]	105,7	77,6	103,3	71,7
D-Fructose ^{c)} [11]	105,5	82,9	102,6	76,4

a) Genauer Verschiebungswert nicht feststellbar.

b) Signale des zweiten Anomeren sehr schwach.

c) In D_2O .

gewicht. Diese Stabilitätsverhältnisse stimmen mit Kraftfeldberechnungen für die analogen, homomorphen L-Lyxofuranosederivate überein [14].

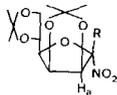
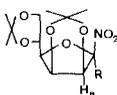
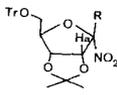
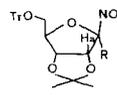
Auf analoge Weise ergab das Ribosederivat **3** in 63proz. Ausbeute das Derivat **8** der Psicofuranose. Hier haben wir die primären, im Verhältnis von *ca.* 95:5 gebildeten Additionsprodukte **4** und **6** isoliert und in die stabileren *O*-Acetyl-derivate **5** und **7** übergeführt. Aus der chemischen Verschiebung von H–C(3) im ¹H-NMR.-Spektrum von **4** und **6** und den Derivaten **5** und **7** geht die β-D-Konfiguration des Hauptproduktes hervor. Wie im Fall von **3** bewirkt die Nitrogruppe eine Abschirmung des vicinalen, *cis*-ständigen H–C(3) (vgl. *Tab. 2*), was bedeutet, dass die Nitrogruppe bevorzugt koplanar zur C(2), O(4)-Bindung angeordnet ist [15]. Diese Konfiguration entspricht dem Ergebnis eines (erwarteten) *exo*-Angriffs von Formaldehyd, bzw. dem erwarteten thermodynamischen Stabilitätsverhältnis der Anomeren. Dies bedeutet, dass die spezifischen Drehwerte der Anomeren **4** und **6** und der entsprechenden *O*-Acetyl-derivate **5** und **7** der Regel von *Hudson* [16] nicht folgen, im Gegensatz zum Verhalten der 1-Desoxy-1-nitroaldosen [1].

Die Tetra-*O*-benzyl-1-desoxy-1-nitroglucopyranose **9** setzten wir mit Formaldehyd unter basischen, solvolytischen Bedingungen um (Lithiumcarbonat in wässrigem Dioxan). Dabei reagierte das zunächst entstehende Additionsprodukt *in situ* weiter zum kristallinen, nicht mutarotierenden α-D-Glucoheptulosederivat **10** (63proz. Ausbeute).

In befriedigenden Ausbeuten, aber diastereounselektiv reagierte auch Nonanal. Aus **1** entstanden die diastereomeren Halbacetale **11** und **12** in 74% Ausbeute und im Verhältnis von 54:46 als Anomerengemische, in denen jeweils ein Anomeres stark überwog, für das wir aufgrund oben diskutierter Argumente die α-D-Konfiguration annehmen (*Schema 2*). Zur weiteren Konfigurationsbestimmung korrelierten wir **12** über den Benzoesäureester **13** mit dem (*R*)-2-Hydroxydecansäure-methylester (**14**) [17] (vgl. *Exper. Teil*).

Eine etwas höhere Diastereoselektivität (2:1)⁶⁾ beobachteten wir bei der Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd. Sie führte in mässiger Ausbeute zu den Diastereomeren **15**, die wiederum hauptsächlich als α-D-Anomere vorliegen.

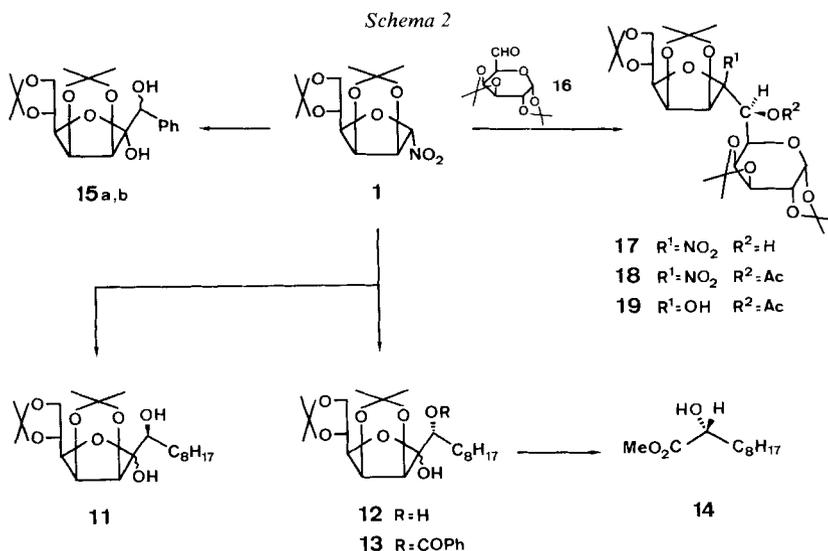
Tabelle 2. Chemische Verschiebung des zur NO₂-Gruppe vicinalen H_a (CDCl₃, TMS)

R				
H [1]	5,03	–	5,21	4,97
Br [1]	–	5,34	5,37	–
CH ₂ CH ₂ CN	4,78	5,07	5,07	4,80
CH(CH ₃)CH ₂ CN	5,10–4,88 ^{a)}	5,40, 5,23 ^{b)}	–	–
CH ₂ OH	–	–	5,27	5,06
CH ₂ OAc	–	–	5,17	5,03–4,84 ^{a)}

a) Genauer Verschiebungswert nicht feststellbar.

b) Gemisch zweier Diastereomere.

6) Wir haben keine Versuche zur Erhöhung der Diastereoselektivität unternommen.



Schliesslich setzten wir **1** unter milden Bedingungen (Bu₄NF, CH₂Cl₂, Raumtemperatur) mit dem *galacto*-Aldehyd **16** [9] um. Dies ergab in 78% Ausbeute die einheitliche Dodecosulose **17**⁷⁾ die sich zu **18** acetylieren, nicht aber in ein gemischtes Carbonat überführen liess. Versuche, **17** unter den oben erwähnten Bedingungen (wässriges Dioxan, NaHCO₃) zu solvolysieren, führte zu Produktgemischen. Die Umsetzung von **18** in Formamid bei 100° ergab jedoch in 69% Ausbeute das gesuchte Halbacetal als Gemisch zweier Anomerer im Gleichgewichtsverhältnis von 1:3.

3. Röntgenstrukturanalyse von 17⁸⁾. – *Kristalldaten.* Farblose Kristalle aus Methanol/Wasser; Raumgruppe *P*1; Gitterparameter (aus 96 automatisch zentrierten Reflexen einer Halbkugel, 38 < |2θ| < 43°, λ = 0,71069 Å): a = 9,914 (1), b = 13,678 (2), c = 11,105 (2) Å, α = 67,85 (1), β = 74,00 (2), γ = 73,99 (1)°, Z = 2.

Intensitätsmessung und Strukturbestimmung. Mit einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit Tieftemperaturzusatz *LT-1* wurden 8000 symmetrieunabhängige Reflexe mit MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator) im 'ω-scan'-Modus gemessen (2θ ≤ 61°). Sie wurden den üblichen Korrekturen (ohne Absorptionskorrektur) unterworfen. Jene Reflexe, deren Intensität *I* kleiner als die Hälfte ihrer Standardabweichungen σ(*I*) waren, erhielten *I* = 0,25 σ(*I*). Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem

⁷⁾ Paulsen *et al.* [4] haben einige der eingangs erwähnten doppelt deprotonierten 2-Hydroxyalkyl-dithiane mit Ausbeuten von 9–54% an **16** addiert und dabei ebenfalls eine hohe Diastereoselektivität beobachtet. In einem Fall wurde die *L-glycero*-Konfiguration des neuen Chiralitätszentrums röntgenspektroskopisch bewiesen.

⁸⁾ Durchgeführt bei ca. –140°. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können bei *J. H. Bieri* angefordert werden.

SHELXTL [18]. Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichteberechnungen lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die 981 Variablen wurden in der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung (ca. 100 Variablen/Block) unter Einschluss aller Reflexe, die nach der Formel $w = (\sigma^2(F) + 0,0007 F^2)^{-1}$ gewichtet wurden, zur vollständigen Konvergenz gebracht ($R = 0,050$, $R_w^9 = 0,050$). Der Chiralitätssinn wurde entsprechend den bekannten absoluten Konfigurationen der Ausgangsverbindungen **1** und **16** gewählt. Die beiden symmetrieeunabhängigen Molekeln wurden mit **17A** und **17B** bezeichnet. Da eine Isopropylidengruppe in **17A** etwas ungeordnet ist, musste dort der Abstand C(24)–H(24) bei der Verfeinerung als zusätzliche Observable (1,0 Å) eingegeben werden.

Diskussion der Struktur. Figur 1 zeigt die intraannularen Torsionswinkel und die Numerierung. Die Koordinaten der Atome (ohne H-Atome) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Temperaturfaktoren liegen, auf isotrope Werte umgerechnet, zwischen $u = 0,015$ und $0,036 \text{ \AA}^2$, jedoch sind sie infolge der erwähnten Unordnung in Molekel **17A** für O(12), C(23), C(24) und geringfügig für C(12) grösser.

Figur 2 zeigt Molekel **17A**. Die Konformationen der beiden symmetrieeunabhängigen Molekeln der Elementarzelle sind einander sehr ähnlich und lassen sich durch eine lokale zweizählige Schraubenachse parallel zur *c*-Achse etwa ineinander überführen (siehe Fig. 3). Stärkere Abweichungen zwischen den beiden Molekeln treten hauptsächlich in den Konformationen der C(3), C(4) bzw. C(11), C(12) umfassenden Dioxolanringe auf. Auch innerhalb der beiden Molekel zeigen die Dioxolanringe recht unterschiedliche Konformationen. Die Pyranoseringe liegen etwa in einer 0S_2 -Konformation [19] vor; die Abweichungen von einer reinen Twist-

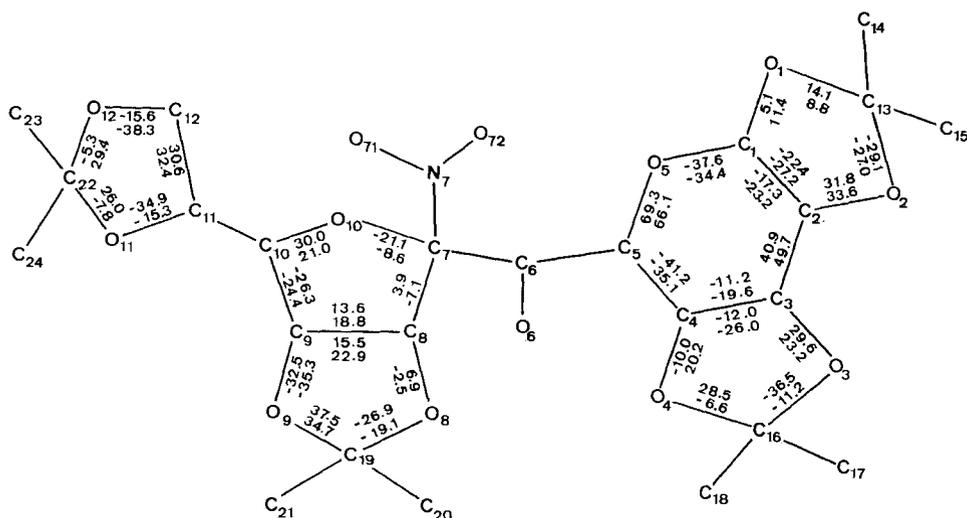


Fig. 1. Numerierung der Atome und intraannuläre Torsionswinkel (in Grad, Standardabweichungen 0,2–0,4°) von **17** (Der Wert für Molekel **17B** steht jeweils unter dem für Molekel **17A**)

⁹⁾ $R_w = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2} / \sqrt{\sum w F_o^2}$.

Tabelle 3. *Koordinaten der Atome von 17* (in Klammern Standardabweichungen)

Atom	Molekel 17A			Molekel 17B		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,6139 (2)	0,8070 (2)	0,7151 (2)	0,5296 (2)	0,3271 (2)	0,4277 (2)
O(1)	0,7288 (2)	0,7245 (1)	0,6902 (2)	0,4095 (2)	0,4066 (1)	0,3866 (2)
C(2)	0,6775 (2)	0,8673 (2)	0,7715 (2)	0,4668 (2)	0,2551 (2)	0,5630 (2)
O(2)	0,7962 (2)	0,7901 (1)	0,8205 (2)	0,3453 (2)	0,3257 (1)	0,6093 (2)
C(3)	0,5794 (2)	0,8994 (2)	0,8870 (2)	0,5678 (2)	0,2118 (2)	0,6603 (2)
O(3)	0,4709 (2)	0,9880 (1)	0,8366 (2)	0,6895 (2)	0,1442 (1)	0,6071 (2)
C(4)	0,4937 (2)	0,8135 (2)	0,9891 (2)	0,6306 (2)	0,2992 (2)	0,6685 (2)
O(4)	0,3494 (2)	0,8706 (1)	1,0052 (2)	0,7753 (2)	0,2474 (1)	0,6803 (2)
C(5)	0,5047 (2)	0,7223 (2)	0,9369 (2)	0,6199 (2)	0,4005 (2)	0,5469 (2)
O(5)	0,4947 (2)	0,7642 (1)	0,8000 (1)	0,6386 (2)	0,3738 (1)	0,4299 (1)
C(6)	0,3812 (2)	0,6628 (2)	1,0101 (2)	0,7360 (2)	0,4628 (2)	0,5241 (2)
O(6)	0,3779 (2)	0,6223 (1)	1,1490 (2)	0,7287 (2)	0,4867 (1)	0,6400 (2)
C(7)	0,3856 (2)	0,5681 (2)	0,9638 (2)	0,7302 (2)	0,5686 (2)	0,4059 (2)
N(7)	0,3474 (2)	0,6134 (2)	0,8257 (2)	0,7635 (2)	0,5423 (2)	0,2767 (2)
O(71)	0,2408 (2)	0,6837 (1)	0,8123 (2)	0,8712 (2)	0,4753 (1)	0,2618 (2)
O(72)	0,4200 (2)	0,5755 (2)	0,7391 (2)	0,6839 (2)	0,5897 (2)	0,1970 (2)
C(8)	0,2744 (2)	0,4969 (2)	1,0605 (2)	0,8437 (2)	0,6325 (2)	0,3982 (2)
O(8)	0,1829 (2)	0,4825 (1)	0,9928 (2)	0,9514 (2)	0,6443 (1)	0,2829 (2)
C(9)	0,3692 (2)	0,3855 (2)	1,1097 (2)	0,7565 (2)	0,7462 (2)	0,3868 (2)
O(9)	0,3485 (2)	0,3284 (1)	1,0341 (2)	0,7861 (2)	0,8000 (1)	0,2473 (2)
C(10)	0,5209 (2)	0,4055 (2)	1,0690 (2)	0,6010 (2)	0,7319 (2)	0,4355 (2)
O(10)	0,5207 (2)	0,5021 (1)	0,9546 (2)	0,5961 (2)	0,6344 (1)	0,4157 (2)
C(11)	0,6296 (2)	0,3140 (2)	1,0324 (2)	0,4955 (2)	0,8242 (2)	0,3640 (2)
O(11)	0,6302 (2)	0,2256 (1)	1,1522 (2)	0,4920 (2)	0,9143 (1)	0,4021 (2)
C(12)	0,7864 (3)	0,3264 (2)	0,9897 (3)	0,3406 (2)	0,8107 (2)	0,4056 (3)
O(12)	0,8610 (2)	0,2195 (2)	1,0402 (4)	0,2648 (2)	0,9190 (1)	0,3870 (2)
C(13)	0,8507 (2)	0,7243 (2)	0,7375 (2)	0,2892 (2)	0,3999 (2)	0,4957 (2)
C(14)	0,9060 (3)	0,6115 (2)	0,8203 (3)	0,2311 (3)	0,5096 (2)	0,5128 (3)
C(15)	0,9630 (3)	0,7725 (2)	0,6209 (2)	0,1768 (3)	0,3576 (2)	0,4706 (3)
C(16)	0,3484 (2)	0,9826 (2)	0,9411 (2)	0,8162 (2)	0,1565 (2)	0,6340 (2)
C(17)	0,3600 (3)	1,0324 (2)	1,0387 (3)	0,8709 (3)	0,0585 (2)	0,7436 (3)
C(18)	0,2161 (3)	1,0354 (2)	0,8806 (3)	0,9266 (3)	0,1777 (2)	0,5066 (3)
C(19)	0,2053 (2)	0,3690 (2)	1,0128 (2)	0,9308 (2)	0,7565 (2)	0,2006 (2)
C(20)	0,1001 (2)	0,3168 (2)	1,1314 (2)	1,0360 (2)	0,8087 (2)	0,2204 (3)
C(21)	0,1965 (3)	0,3563 (2)	0,8862 (3)	0,9444 (3)	0,7634 (3)	0,0596 (3)
C(22)	0,7643 (3)	0,1540 (2)	1,1358 (3)	0,3445 (2)	0,9686 (2)	0,4277 (2)
C(23)	0,7512 (4)	0,0743 (3)	1,0786 (4)	0,3330 (3)	1,0863 (2)	0,3428 (3)
C(24)	0,8148 (3)	0,1028 (3)	1,2637 (3)	0,2985 (3)	0,9536 (2)	0,5747 (3)

form lassen sich mit den Asymmetrieparametern $\Delta C_2(1) = 26,6$ bzw. $14,5^\circ$ und $\Delta C_2(2-3) = 5,0$ bzw. $2,6^\circ$ (vgl. [20]) beschreiben. Die Furanoseringe haben ${}_4T^0$ - bzw. ${}_4T^3$ -Konformation (zur Konformationsbezeichnung vgl. [21]; hier gilt $3 = C(9)$, $4 = C(10)$); die Phasenwinkel der Pseudorotation (vgl. [22]) sind 63 bzw. 39° . O(6) ist sowohl zu O(5) wie auch zur Nitrogruppe antiperiplanar; die betreffenden Torsionswinkel weichen maximal 16° von 180° ab. Neben den Dipolmomenten der Bindungen, die hierfür eine Rolle spielen, ist eine intermolekulare H-Brücke zwischen O(6) und einem O-Atom der Nitrogruppe zu berücksichtigen, die die Molekeln entlang der *c*-Achse miteinander verbindet (siehe Fig. 3).

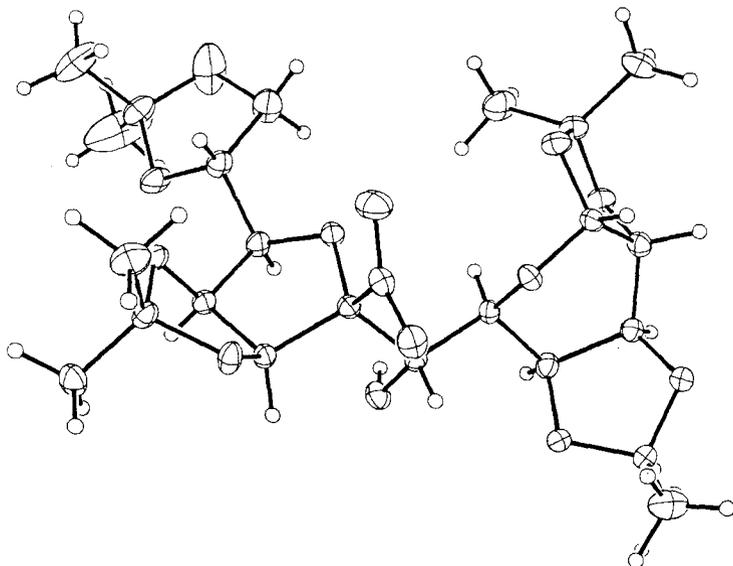


Fig. 2. Stereoprojektion einer der beiden symmetrieunabhängigen Molekeln 17A (Die H-Atome wurden mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome mit thermischen Ellipsoiden für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt)

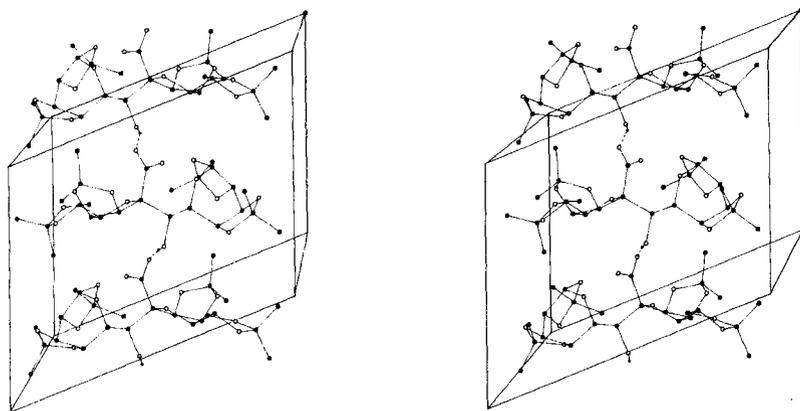


Fig. 3. Stereoskopisches Packungsdiagramm von 17 ohne die an C-Atome gebundenen H-Atome (Die H-Brücken sind gestrichelt wiedergegeben)

Die beinahe koplanare Anordnung (Fig. 4) der Nitrogruppe und der C(7)–O(10)-Bindung ist kein Einzelfall. Eine ähnliche Konformation findet sich im kristallinen 1-Desoxy-2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden-1-nitro- α -D-mannofuranosylbromid [1] (Diederwinkel $8,1^\circ$). In den α -Nitroäthern **20** [23], **21** [24] und **22** [25] betragen die entsprechenden Diederwinkel $21,5^\circ$, $10,3^\circ$ und $-13,8^\circ$ / $-35,8^\circ$. Der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auftretende abschirmende Einfluss der Nitrogruppe auf die

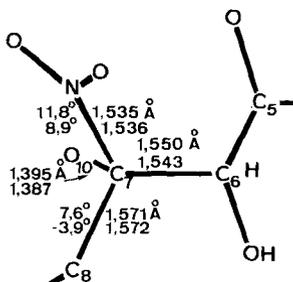
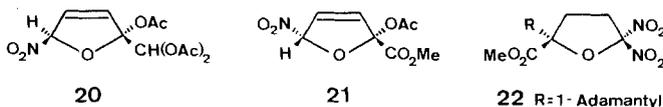


Fig. 4. Bindungslängen und Diederwinkel um C(7) von **17** (Der Wert für Molekel **17B** steht jeweils unter dem für Molekel **17A**)

vicinalen *cis*-ständigen Protonen (vgl. *Tab. 2*) zeigt, dass diese koplanare Anordnung auch in Lösung bevorzugt wird.

Die Bindungslängen liegen im allgemeinen im Bereich des Erwarteten. Bemerkenswert sind die Längen einiger von C(7) ausgehenden Bindungen (*Fig. 4*). In beiden Molekeln ist C(7)–C(8) mit 1,571 bzw. 1,572 Å die längste C, C-Bindung. Dies dürfte auf die ekliptische Anordnung von C(9) und O(10) und besonders der nicht überbrückten Atome N(7) und O(8) (Diederwinkel: 7,6 bzw. –3,9°) zurückzuführen sein. Allerdings ist auch C(6)–C(7) mit 1,550 bzw. 1,543 Å verhältnismässig lang. Umgekehrt ist C(7)–O(10) mit 1,395 bzw. 1,387 Å recht kurz. Dies ist ein bei Nucleosiden bekannter Effekt, wo teilweise noch kürzere Abstände gemessen wurden. Zum Beispiel geben *Sprang et al.* [26] einen entsprechenden C, O-Abstand mit 1,366 Å an. Offensichtlich wirkt sich die Nitrogruppe ähnlich wie die Purin- oder Pyrimidinbase aus.



4. Michael-Additionen. – Wir haben erste Untersuchungen zur Verwendung von 1-Desoxy-1-nitro-aldosen als Nucleophile in *Michael*-Reaktionen hauptsächlich mit dem Mannosederivat **1** durchgeführt. Dabei interessierte uns wieder die Diastereoselektivität und die Solvolyse der zunächst entstehenden tertiären Nitroverbindungen mit oder ohne Nachbargruppenbeteiligung. Die Ergebnisse der (nicht optimierten) Versuche sind in der *Tabelle 4* zusammengefasst. Bei der Addition an Acrylonitril und Crotononitril in Gegenwart von Tetrabutylammoniumfluorid entstanden wiederum hauptsächlich die (β -D-konfigurierten) Produkte **23** und **25** eines *exo*-Angriffs neben wenig **24** bzw. **26**. Die Konfigurationsbestimmung des anomeren Zentrums stützte sich auf die bei der Synthese der Heptulosen **4** und **6** diskutierten Kriterien (s. *Kap. 2*, *Tab. 2* und *Exper. Teil*). Bei der Addition an Crotononitril entstanden beide β -D-konfigurierten Diastereomeren in gleichen Mengen, während nur eines der beiden möglichen α -D-konfigurierten Diastereomeren gefunden wurde. Da sich diese wie auch die anderen unten

Tabelle 4. Michael-Additionen mit **1**

Michael-Akzeptor	Reaktionsbedingungen ^{a)}	Produkte (Ausbeute)
CH ₂ =CH ₂ CN	A	23 (60%), 24 (7%)
CH ₃ CH=CHCN	A	25 (76%) ^{b)} , 26 (8%)
CH ₂ =CH ₂ CN	B	27 (49%)
CH ₂ =CH ₂ CN ^{c)}	C	28 (44%), 29 (11%)
CH ₂ =CHCOCH ₃	D	30 (71%)
Cyclohexanon	D	31 (76%) ^{d)}
HC≡CCO ₂ Et	E	32 (50%), 33 (17%)
H ₂ C=CHCO ₂ Me	B	34 (63%)
MeO ₂ CCH=CHCO ₂ Me	E	35 (48%)

a) A: Bu₄NF · 3 H₂O, THF.

B: 1) Et₄NOH, CH₂Cl₂; 2) NaHCO₃, DMSO/H₂O, 50–70°.

C: Bu₄NF · 3 H₂O, CH₂Cl₂.

D: 1) Bu₄NF · 3 H₂O, THF; 2) NaHCO₃, THF/H₂O, RT. – 40°.

E: K₂CO₃, DMSO/H₂O, 50–60°.

b) (1:1)-Gemisch zweier Diastereomerer.

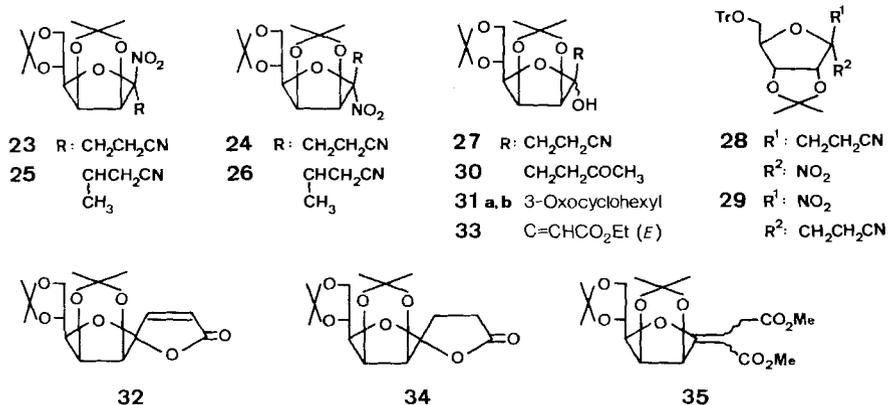
c) Michael-Addition mit **3**.

d) Ca. (4:1)-Gemisch zweier Diastereomerer.

besprochenen Additionsprodukte im Kontakt mit Kieselgel oder langsam beim Aufbewahren bei Raumtemperatur unter Entwicklung bräunlicher Gase zersetzen, haben wir sie in den meisten Fällen sogleich solvolysiert. So erhielten wir aus **1** und Acrylonitril in 49% Ausbeute **27** als Anomerengemisch, während die primären Additionsprodukte an Crotononitril nicht weiter umgesetzt wurden.

Auf analoge Weise setzte sich **3** mit Acrylonitril zu den anomeren Nitroverbindungen **28** (44%) und **29** (11%) um, wobei wiederum das Produkt eines *exo*-Angriffs überwog. Beide Produkte waren unter den Reaktionsbedingungen stabil (kinetische Kontrolle oder irreversible Protonierung). Auch hier folgen die Drehwerte der anomeren Nitroverbindungen nicht der Regel von *Hudson*.

Die Addition an α,β -ungesättigte Ketone, als deren Vertreter wir Methylvinylketon (MVK) und Cyclohexanon untersuchten, verlief ebenfalls ohne Schwierig-



keiten. Die primären Additionsprodukte, besonders jenes der Addition an MVK waren deutlich labiler als die Nitroderivate **23–26**, was mit einer (schwachen) Beteiligung der Carbonylgruppe bei der Solvolyse zu vereinbaren ist (\rightarrow **30** bzw. **31**). Die solvolysierten Additionsprodukte an Cyclohexanon, **31a** und **31b**, wurden im Verhältnis 4:1 gebildet und lagen im Gleichgewicht hauptsächlich als α -D-Anomere vor¹⁰).

Die basenkatalysierte Addition von **1** an Propiolsäure-äthylester unter solvolytischen Bedingungen ergab die beiden Produkte **32** und **33** in 50- und 17proz. Ausbeute.

Das Hauptprodukt **32** gab sich im IR.-Spektrum durch eine Bande bei 1775 cm^{-1} sowie die Abwesenheit von OH- und NO_2 -Banden, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im besonderen durch die Signale der olefinischen Protonen (Dublette bei 7,27 und 6,25 ppm, $J=5,7\text{ Hz}$) und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch die Singulette der Carbonylgruppe (168,82 ppm) und des anomeren Zentrums (113,67 oder 112,45 ppm) und die Dublette bei 149,31 und 125,15 ppm als ungesättigtes γ -Lacton zu erkennen. Die chemische Verschiebung von C(5), das dem in *Tabelle 1* angegebenen C(3) entspricht, beträgt 85,98 ppm und weist auf die α -D-Konfiguration des Spirozentrums hin. Beim Nebenprodukt **33** handelt es sich um einen *trans*-konfigurierten α,β -ungesättigten Äthylester, dessen Struktur aus den IR.- und NMR.-Spektren eindeutig hervorgeht. Insbesondere sind im IR.-Spektrum die Banden bei 3580, 3380, 1720, 1670 und 1655 cm^{-1} hervorzuheben, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die *trans*-Kopplung der olefinischen Protonen von 15 Hz und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die chemische Verschiebung von C(5), deren Wert (86,76 ppm) wiederum für die α -D-Konfiguration spricht.

Unsere Beobachtungen gestatten es nicht, zwischen einer konzertiert oder stufenweise ablaufenden Solvolyse und Lactonbildung zu unterscheiden. Diese Bemerkung gilt auch für das Produkt der Addition von **1** an Acrylsäure-methylester, das sich in Gegenwart von methanolischem Tetraäthylammoniumhydroxid und Methylenchlorid bildet, jedoch bereits auf der DC.-Platte in das gesättigte Spirolacton **34** übergeht. Präparativ wurde die Solvolyse der Nitrogruppe und die Lactonbildung durch Erwärmen des rohen Additionsproduktes in wässrigem Dimethylsulfoxid und Natriumhydrogencarbonat erreicht. Die chemische Verschiebung von C(5) (84,47 ppm) unterscheidet sich kaum von jener von C(5) des ungesättigten Lactons **32**. Die dadurch nahegelegte Annahme einer gleichen Konfiguration am Spirozentrum von **32** und **34** wurde durch Hydrierung des Lactons **32** zu **34** bewiesen.

Schliesslich setzten wir **1** unter Bedingungen, die sowohl eine Addition als auch eine Solvolyse ermöglichen, mit dem Maleinsäure-dimethylester um. Dies ergab nach Chromatographie und Destillation in 48% Ausbeute einen einheitlichen α,β -ungesättigten Ester **35** unbekannter Konfiguration. Es ist nicht ungewöhnlich, dass die Nitrogruppe in β -Eliminierungen als Abgangsgruppe auftritt [7a] [7b], wenn auch im vorliegenden Fall diese Reaktion durch die Solvolyse der Nitrogruppe eingeleitet werden dürfte.

Die Solvolyse der Produkte der *Michael*-Additionen läuft leichter ab als jene der Produkte der Nitro-Aldolisierungen. Die Leichtigkeit, mit der die Nitrogruppe

¹⁰) Beide Diastereomeren kristallisieren als α -D-Anomere (Hauptprodukt: $[\alpha]_{\text{D}} = +38 \rightarrow +25^\circ$; Nebenprodukt: $[\alpha]_{\text{D}} = +17 \rightarrow +1,8^\circ$). Eine Konfigurationsbestimmung aufgrund spektroskopischer Daten war undurchführbar; der Vergleich der Drehwerte mit jenem von (+)-(R)-3-Methylcyclohexanon ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +14,8^\circ$, CHCl_3 [27]) spricht für die bevorzugte Bildung des (3R)-Diastereomeren.

solvolysiert wird, scheint somit hauptsächlich von der Anwesenheit von σ -Akzeptor-substituenten in der Nähe des anomeren Zentrums beeinflusst zu werden und nur wenig von möglichen Nachbargruppenbeteiligungen. Analog dazu hängt die Reaktivität von Glycosylhalogeniden von der Anzahl und Akzeptorstärke von σ -Akzeptorsubstituenten ab [28]. Schliesslich hat auch die erhöhte Solvolysietendenz der Kettenverlängerungsprodukte (tertiäre Nitroäther) im Vergleich mit jener der Ausgangsverbindungen eine Bedeutung für die präparative Anwendbarkeit der 1-Desoxy-1-nitroaldosen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma Sandoz AG (Basel) für die Unterstützung dieser Arbeit. Frl. S. Vogt und den Herren W. Bernhard, N. Bild, M. Cosandey, J. P. Fasel, A. Hafner, Dr. R. W. Kunz, H. Frohofer und F. Nydegger danken wir für die Aufnahme der Spektren und die Mikroanalysen. Unser Dank geht auch an Prof. Dr. W. von Philipsborn und an die Firma Bruker für die Aufnahme des 400-MHz-¹H-NMR.-Spektrums von **17**.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. S. [29]. Normale Aufarbeitung bedeutet Extraktion der wässrigen Phase mit dem in Klammern angegebenen Lösungsmittel, Trocknen mit MgSO₄ und Einengen im Rotationsverdampfer. Blitzchromatographie [30] wurde mit Kieselgel 60 (230–400 mesh, Merck) durchgeführt. Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat (TBAF) von Fluka wurde nicht entwässert. Tetraäthylammoniumhydroxid wurde als 40proz. wässrige Lösung von Fluka eingesetzt. In den NMR.-Daten von Anomerengemischen wird das C-Gerüst des Nebenanomeren mit Strich gekennzeichnet.

3,4:6,7-Di-O-isopropyliden-D-manno-heptulofuranose (2) [31]. Zu einer Lösung von 578 mg (2 mmol) **1** und 300 mg (10 mmol) Paraformaldehyd in 5 ml CH₂Cl₂ wurden bei RT. 74 μ l Tetraäthylammoniumhydroxidlösung (0,2 mmol) gegeben. Nach DC. (Essigester/Hexan 1:1) war **1** nach 45 Min. umgesetzt; zwei neue Flecken (Rf 0,42 und 0,13) hatten sich gebildet. Das Gemisch wurde mit 168 mg (2 mmol) NaHCO₃, 6 ml Dioxan/Wasser 1:1 versetzt und das CH₂Cl₂ bei 70° abdestilliert, was eine homogene Lösung ergab. Laut DC. hatte sich nach 7 Std. bei 70° das Produkt mit Rf 0,42 in dasjenige mit Rf 0,13 umgewandelt. Das Gemisch wurde normal aufgearbeitet (Essigester) und der ölige Rückstand an 30 g Kieselgel (Essigester/Hexan 2:1) chromatographiert. Umkristallisation des Produktes mit Rf 0,13 in CH₂Cl₂/Hexan ergab 439 mg (76%) **2**, Smp. 88,5–89,5°. Sublimation (80°/HV.) ergab eine analytische Probe. Smp. 88,5–89,5°, [α]_D = +19,8 \rightarrow +10,4° (c = 1,0). – IR.: 3560 br. m, 3460 br. s, 3000s, 2960s, 2955m, 2900 br. m, 1610 br. w, 1480s, 1459m, 1390s, 1380s, 1345s, 1324m, 1275s, 1168s, 1155s, 1120s, 1070 br. s, 1040 br. s, 977s, 962m, 905s, 899m, 870s. – ¹H-NMR.: 4,87 (d \times d, J = 6,0 und 3,6, H–C(4)); 4,57 (d, J = 6,0, H–C(3)); 4,40 (t \times d, J = 6,9 und 5,4, H–C(6)); 4,24–3,94 (m, 4 H wovon 1 mit D₂O austauschbar); 3,77 (verbreitertes s, H₂C(1)); 3,13 (br., H–O, mit D₂O austauschbar); 1,45 (s, 2 CH₃); 1,37 (s, CH₃); 1,32 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: Hauptsignale 112,79 (s); 109,03 (s); 104,71 (s); 84,93 (d); 80,20 (d); 79,37 (d); 73,06 (d); 66,53 (t); 64,18 (t); 26,82 (qa); 25,75 (qa); 25,09 (qa); 24,26 (qa); mit Signalen kleinerer Intensität bei 113,35 (s); 109,22 (s); 103,02 (s); 79,87 (d); 77,77 (d); 66,87 (t); 63,83 (t). – MS. (70 eV): 291 (8), 276 (14), 275 (100), 273 (8), 259 (15), 257 (20), 217 (57), 215 (15), 157 (13), 156 (8), 141 (20), 139 (23), 131 (10), 126 (10), 115 (8), 101 (86), 99 (12), 98 (16), 97 (14), 85 (11), 81 (10), 73 (12), 72 (12), 71 (10), 68 (9), 59 (35), 43 (44).

C₁₃H₂₂O₇ (290,31) Ber. C 53,78 H 7,64% Gef. C 53,82 H 7,69%

3,4-O-Isopropyliden-6-O-trityl-D-psicofuranose (8). Zu 230 mg (0,5 mmol) **3** und 75 mg (2,5 mmol) Paraformaldehyd in 3 ml CH₂Cl₂ wurden 19 μ l (0,05 mmol) Tetraäthylammoniumhydroxidlösung gegeben. Das Gemisch wurde bei RT. 40 Min. gerührt; 42 mg (0,5 mmol) NaHCO₃, 6 ml Wasser/Dioxan 1:1 wurden zugegeben und CH₂Cl₂ bei 70° abgedampft. Nach 22 Std. bei 70° waren die Primärprodukte mit Rf 0,37 und 0,33 (Essigester/Hexan 1:2) laut DC. annähernd verschwunden. Normale Aufarbeitung

(Äther) ergab 248 mg Schaum, der an 30 g Kieselgel (Äther/Hexan 1:1) chromatographiert wurde. Die erste Fraktion, Rf 0,31 (Essigester/Hexan 1:1) enthielt 145 mg (63%) **8** als Anomerengemisch. – IR.: 3580w, 3400 br. w, 3090w, 3060w, 3000m, 2940m, 2880w, 1598w, 1490m, 1450s, 1385s, 1375s, 1342w, 1320 br. w, 1270m, 1160s, 1075s, 1032s, 1012 s, 985m, 900m, 870m. – ¹H-NMR. (200 MHz): 7,45–7,22 (m, 15 H, 3 Ph); 4,80–4,71 (m, 1,4 H); 4,61 (d, J = 6,0, 0,6 H–C(4)); 4,35–4,25 (m, 1,4 H darin s bei 4,25 von HO–C'(2), mit D₂O austauschbar); 4,18 (s, 0,6 HO–C(2), mit D₂O austauschbar); 3,77 (d, J = 6,4, 1,2 H₂C(1), mit D₂O → s); 3,63 (d, J = 6,8, 0,8 H₂C'(1), mit D₂O → s); 3,46–3,31 (m, 1,6 H); 3,23 (d × d, J = 10,2 und 4,0, 0,4 H); 2,35–2,09 (m, 0,6 HO–C(1) und 0,4 HO–C'(1), mit D₂O austauschbar); 1,59, 1,48, 1,39 und 1,32 (4 s, 2:3:2:3, 6 H). – ¹³C-NMR.: 143,43 (s); 143,05 (s); 128,64 (d); 128,58 (d); 128,54 (d); 128,46 (d); 127,80 (d); 127,72 (d); 127,18 (d); 127,01 (d); 115,11 (s); 112,68 (s); 106,09 (s); 102,76 (s); 87,76 (s); 86,89 (s); 86,05 (d); 85,21 (d); 82,54 (d); 81,70 (d); 81,53 (d); 80,92 (d); 65,73 (t); 65,04 (t); 64,71 (t); 63,65 (t); 26,61 (qa); 26,43 (qa); 25,04 (qa); 24,96 (qa). – MS. (70 eV): 462 (1), 244 (31), 243 (100), 183 (10), 165 (40), 119 (16), 105 (21), 84 (12), 77 (9), 69 (9), 59 (12), 57 (9), 56 (18), 55 (10), 43 (18), 41 (19), 39 (9).

C₂₈H₃₀O₆ (462,54) Ber. C 72,70 H 6,54% Gef. C 72,71 H 6,76%

2-Desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-nitro-6-O-trityl-α-D-psicofuranose **4** und 2-Desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-nitro-6-O-trityl-β-D-psicofuranose (**6**). Zu 923 mg (2 mmol) Anomerengemisch **3** in 10 ml CH₃OH wurden 600 mg (20 mmol) Paraformaldehyd und 28 mg (0,2 mmol) K₂CO₃ gegeben. Nach 140 Min. Rühren bei RT. wurde das Gemisch normal aufgearbeitet (Äther). Der resultierende Schaum (1 g) wurde an 60 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:3) chromatographiert. In einer ersten Fraktion wurden 18 mg (2%) reines **6** (Rf 0,38, Essigester/Hexan 1:2) gesammelt: [α]_D = +3,0° (c = 1,4). – IR.: 3580 br. w, 3080w, 3060w, 2995w, 2940w, 2880w, 1597w, 1562s, 1492m, 1452m, 1389m, 1377m, 1368m, 1331w, 1273w, 1155m, 1093s, 1068s, 1035m, 1010m, 1004m, 973m, 903w, 865m. – ¹H-NMR.: 7,50–7,10 (m, 15 H, 3 Ph); 5,06 (d, J = 6,3, H–C(3)); 4,97–4,77 (m, H–C(4) und H–C(5)); 4,13 (m, mit D₂O AB-System, bei 4,24 und 4,02, J = 12,0, 2 H–C(1)); 3,60 (d × d, J = 10,5 und 3, H–C(6)); 3,31 (d × d, J = 10,5 und 3, H'–C(6)); 2,43 (t, J = 7, HO, mit D₂O austauschbar); 1,39 (s, CH₃); 1,30 (s, CH₃). Eine zweite Fraktion enthielt 105 mg (11%) Gemisch der beiden Anomeren und in einer dritten Fraktion wurden 730 mg (74%) reines **4** (Rf 0,34) als erstarrter Schaum isoliert, [α]_D = –25,5° (c = 1,1). – IR.: 3590 br. w, 3085w, 3060w, 2995m, 2960w, 2880w, 1599w, 1562s, 1492m, 1452m, 1387m, 1381m, 1347 br. w, 1332w, 1265m, 1154m, 1080s, 1034m, 1020s, 1000m, 972w, 950w, 912m, 905s, 872m. – ¹H-NMR.: 7,52–7,13 (m, 15 H, 3 Ph); 5,27 (d, J = 5,4, H–C(3)); 4,61–4,43 (m, darin ein d, J = 5,4, H–C(4) und H–C(5)); 4,13 und 3,97 (AB-System, J = 12,6, 2 H–C(1)); 3,43 (d × d, J = 10,5 und 4,5, H–C(6)); 3,28 (d × d, J = 10,5 und 5,4, H'–C(6)); 2,16 (br., H–O, mit D₂O austauschbar); 1,51 (s, CH₃); 1,30 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 143,00 (s); 128,41 (d); 127,73 (d); 127,05 (d); 119,54 (s); 113,64 (s); 87,77 (s); 87,40 (d); 84,51 (d); 82,06 (d); 64,68 (t); 62,99 (t); 25,89 (qa); 24,49 (qa).

C₂₈H₂₉NO₇ (491,54) Ber. C 68,42 H 5,95 N 2,85% Gef. C 68,38 H 6,05 N 2,70%

1-O-Acetyl-2-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-nitro-6-O-trityl-α-D-psicofuranose (**5**) durch Kondensation von **3** mit Paraformaldehyd. Das aus 2,3 g (5 mmol) **3**, 1,5 g (50 mmol) Paraformaldehyd und 69 mg (0,5 mmol) K₂CO₃ in 25 ml CH₃OH in gleicher Weise wie oben erhaltene Rohprodukt wurde 2 Std. i.HV. getrocknet. Eine Lösung des obigen Rückstandes in 25 ml Pyridin wurde bei 0° mit 12,5 ml Essigsäureanhydrid versetzt und das Gemisch 75 Min. bei RT. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i.HV. abgedampft und der Rückstand an 60 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:3) chromatographiert: 2,28 g (86%) reines **5** (Rf 0,50 in Essigester/Hexan 1:2), [α]_D = –32,2° (c = 1,1). – IR.: 3080w, 3060w, 2990m, 2940w, 2880 br. w, 1752s, 1597w, 1564s, 1492m, 1450s, 1385s, 1382s, 1352w, 1332w, 1154s, 1080 br. s, 1052s, 1000m, 982w, 957w, 902w, 870m. – ¹H-NMR.: 7,52–7,07 (m, 15 H, 3 Ph); 5,17 (d, J = 5,5, H–C(3)); 4,77–4,37 (m, H–C(4) und H–C(5)); 4,67 und 4,45 (AB-System, J = 12,3, 2 H–C(1)); 3,47 (d × d, J = 10,5 und 4,5, H–C(6)); 3,30 (d × d, J = 10,5 und 5,9, H'–C(6)); 2,01 (s, CH₃CO); 1,61 (s, CH₃); 1,28 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 169,40 (s); 142,96 (s); 128,38 (d); 127,73 (d); 127,07 (d); 117,61 (s); 113,74 (s); 87,85 (s); 87,65 (d); 85,18 (d); 81,85 (d); 64,58 (t); 62,85 (t); 25,94 (qa); 24,53 (qa); 20,49 (qa).

C₃₀H₃₁NO₈ (533,58) Ber. C 67,53 H 5,86 N 2,63% Gef. C 67,80 H 6,15 N 2,44%

Eine weitere Fraktion enthielt 180 mg (7%) Gemisch von **5** und einem Nebenprodukt (Rf 0,44).

Acetylierung von 4. Zu einer Lösung von 623 mg (1,27 mmol) **4** in 6 ml Pyridin wurden bei 0° 3 ml Essigsäureanhydrid gegeben. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurde das Lösungsmittel i.HV. entfernt und der Rückstand an 13 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:3) chromatographiert: 637 mg (94%) **5**.

1-O-Acetyl-2-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-nitro-6-O-trityl-β-D-psicofuranose (7). Die analoge Acetylierung von 169 mg (0,34 mmol) **6** in 1 ml Pyridin und 0,5 ml Essigsäureanhydrid ergab nach Blitzchromatographie an 20 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:3) 169 mg (92%) **7** Smp. 132–133°. Eine Umkristallisation (Äther/Hexan) lieferte eine analytische Probe, Smp. 132,5–133°, $[\alpha]_D^{20} = +4,4^\circ$ ($c = 1,1$). – IR.: 3090w, 3060w, 3020m, 2990S, 2940m, 2875w, 1755s, 1598w, 1567s, 1490m, 1450s, 1386s, 1377m, 1368m, 1329m, 1100S, 1090s, 1045s, 1010m, 1003m, 970m, 900m, 860m. – ¹H-NMR. (200 MHz): 7,52–7,20 (m, 15 H, 3 Ph); 5,03–4,84 (m, 4 H); 4,68 (d, $J = 12$, 1 H–C(1)); 3,58 ($d \times d$, $J = 11$ und 3, H–C(6)); 3,24 ($d \times d$, $J = 11$ und 3, H'–C(6)); 1,96 (s, CH₃CO); 1,40 (s, CH₃); 1,32 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 169,44 (s); 143,17 (s); 128,39 (d); 127,77 (d); 127,12 (d); 116,38 (s); 115,77 (s); 86,87 (s); 86,73 (d); 82,56 (d); 80,92 (d); 64,10 (t); 63,01 (t); 25,94 (qa); 24,86 (qa); 20,39 (qa). – MS. (70 eV): 533 (0,9), 456 (6), 258 (7), 243 (100), 166 (5), 165 (25), 143 (5), 127 (7), 105 (15), 101 (5), 77 (5), 69 (5), 59 (7), 43 (51), 41 (6).

C₃₀H₃₁NO₈ (533,58) Ber. C 67,53 H 5,86 N 2,63% Gef. C 67,75 H 5,82 N 2,88%

3,4,5,7-Tetra-O-benzyl-α-D-gluco-heptulopyranose (10). Bei 60° wurden 627 mg (1,1 mmol) **9**, 165 mg (5,5 mmol) Paraformaldehyd und 82 mg (1,1 mmol) Li₂CO₃ in 6 ml Pyridin/Wasser 1:1 gerührt. Nach 14 Std. wurde die Lösung i.HV. eingedampft und der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt. Die org. Phase wurde 2mal mit NaHSO₃- und mit NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und unter vermindertem Druck zu einem teilweise kristallisierenden Sirup eingengt (615 mg). Umkristallisation (Äther/Hexan) ergab 356 mg **10**, Smp. 111,5–112,5°. Präp. DC. der Mutterlauge ergab weitere 100 mg **10**, Smp. 111,5–112,5° (Gesamtausbeute 73%). Eine weitere Umkristallisation lieferte eine analytische Probe, Smp. 112,5–113,5°. $[\alpha]_D^{20} = +14,7^\circ$, unverändert nach 20 Std. ($c = 0,97$). – IR.: 3550 br. w, 3500–3140 br. S, 3100w, 3075w, 3015m, 2940m, 2880m, 1610w, 1500m, 1458s, 1400w, 1367m, 1335w, 1290w, 1150 br. S, 1125S, 1090S, 1070s, 1032s, 995 br. m, 915w, 888w. – ¹H-NMR.: 7,42–7,03 (m, 20 H, 4 Ph); 4,88 und 4,61 (AB-System, $J = 11,1$, Ph–CH₂); 4,87 (s, Ph–CH₂); 4,81 und 4,51 (AB-System, $J = 10,8$, Ph–CH₂); 4,47 (s, Ph–CH₂); 4,20–3,88 (m, 2 H); 3,80–3,28 (m, 7 H, wovon 1 mit D₂O austauschbar); 2,55 (br., HO, mit D₂O austauschbar). – ¹³C-NMR.: 138,32 (s); 137,89 (s); 137,54 (s); 137,39 (s); 128,16 (d); 127,67 (d); 127,56 (d); 127,05 (s); 97,26 (d); 83,17 (d); 78,81 (d); 78,16 (t); 75,43 (t); 75,18 (t); 74,69 (t); 73,10 (d); 70,91 (t); 68,65 (t).

C₃₅H₃₈O₇ (570,68) Ber. C 73,66 H 6,71% Gef. C 73,80 H 6,81%

3,4:6,7-Di-O-isopropyliden-1-octyl-D-manno-D-glycero-heptulofuranose (11) und 3,4:6,7-Di-O-isopropyliden-1-octyl-D-manno-L-glycero-heptulofuranose (12). Eine Emulsion von 1,16 g (4 mmol) **1**, 296 mg (4 mmol) Li₂CO₃ und 2,88 g Pelargonaldehyd in 40 ml Wasser/Pyridin 1:1 wurde unter N₂ 10 Std. bei 60° intensiv gerührt. Laut DC. (Essigester/Hexan 1:4) hatten sich dabei zwei Primärprodukte (Rf 0,21 und 0,14) beinahe vollständig in zwei Folgeprodukte (Rf 0,1 und 0,03) umgewandelt. Das Lösungsmittel wurde i.HV. abgedampft, der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt und die org. Phase je 2mal mit konz. NaHSO₃- und NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einengen wurde der gelbe Sirup an 100 g Kieselgel zuerst mit 700 ml Essigester/Hexan 1:4, dann mit Essigester/Hexan 1:2 chromatographiert. Die erste Fraktion (Rf 0,10 in Essigester/Hexan 1:4) ergab 539 mg (34%) **12** als farblosen Sirup, (Anomerengemisch Verhältnis laut ¹³C-NMR.-Spektroskopie > 9:1) $[\alpha]_D^{20} = +32,6 \rightarrow +27,8^\circ$ ($c = 1,0$). – IR.: 3600w, 3560m, 3500–3300S, 3000s, 2960S, 2940s, 2870s, 1468S, 1458m, 1440S, 1387s, 1377s, 1337w, 1320 br. m, 1274s, 1167s, 1155S, 1130S, 1117m, 1069s, 1057S, 1040S, 1008S, 976m, 892m, 868m. – ¹H-NMR.: 4,83 ($d \times d$, $J = 5,7$ und 3,6, H–C(4)); 4,47 (d, $J = 5,7$, H–C(3)); 4,37 ($t \times d$, $J = 7,1$ und 5,4, H–C(6)); 4,10 ($d \times d$, $J = 7,1$ und 3,6, H–C(5)); 4,03 (d, $J = 5,4$, 2 H–C(7)); 3,97–3,67 (m, H–C(1)); 3,67–3,00 (br., HO, mit D₂O austauschbar); 3,0–2,0 (br., HO, mit D₂O austauschbar); 1,67–1,03 (m, 26 H); 0,87 (t, $J = 6$, CH₃) neben Signalen schwacher Intensität des zweiten Anomeren. – ¹³C-NMR.: 112,34 (s); 108,92 (s); 106,39 (s); 84,17 (d); 80,50 (d); 78,89 (d); 73,16 (d); 72,86 (d); 66,51 (t); 31,92 (t); 30,45 (t); 29,48 (t); 29,32 (2t); 26,83 (qa); 25,71 (qa und t); 25,08 (qa); 24,25 (qa); 22,66 (t); 14,10 (qa). – MS. (70 eV): 387 (55), 329 (32), 311 (24), 259 (83), 201 (41), 183 (22), 173 (21), 141 (33), 131 (18), 126 (18), 115 (19), 101 (100), 99 (18), 98 (25), 71 (19), 59 (56), 43 (47).

C₂₁H₃₈O₇ (402,53) Ber. C 62,66 H 9,52% Gef. C 62,70 H 9,60%

Die zweite Fraktion (Rf 0,03) ergab 650 mg (40%) **11** als farblosen Sirup, der gemäss ^{13}C -NMR.-Spektroskopie als Anomerengemisch im Verhältnis 4:1 vorlag, $[\alpha]_{\text{D}} = -0,3^\circ$ ($c = 1,4$). – IR.: 3590 m , 3540–3240 S , 3000 S , 2960 S , 2940 S , 2870 S , 1465 S , 1456 m , 1440 S , 1385 S , 1375 S , 1314 br. w, 1276 m , 1164 s , 1115 m , 1067 s , 1050 S , 1010 S , 974 m , 928 m , 890 m , 865 m . – ^1H -NMR.: 4,83 ($d \times d$, $J = 5,7$ und 3,9, H–C(4)); 4,58 (d , $J = 5,7$, H–C(3)); 4,28 ($t \times d$, $J = 7,2$ und 5,1, H–C(6)); 4,31–3,52 (m , 4 H, darin bei 4,15 ein $d \times d$, $J = 7,2$ und 3,6, H–C(5)); 3,52–2,11 (br., 2 HO, mit D_2O austauschbar); 1,83–1,10 (m , 26 H); 0,87 (t , $J = 6$, CH_3) neben Signalen geringer Intensität des zweiten Anomeren. – ^{13}C -NMR.: 112,63 (s); 108,99 (s); 105,92 (s); 85,37 (d); 79,76 (d); 79,33 (d); 73,16 (d); 72,26 (d); 66,50 (t); 31,85 (t); 30,29 (t); 29,71 (t); 29,58 (t); 29,28 (t); 26,80 (qa); 26,08 (t); 25,74 (qa); 25,31 (qa); 24,20 (qa); 22,64 (t); 14,09 (qa); daneben folgende Signale des zweiten Anomeren: 113,19 (s); 109,16 (s); 104,27 (s); 80,28 (d); 78,67 (d); 77,21 (d); 75,49 (d); 73,58 (d); 66,97 (t). – MS. (70 eV): 387 (16), 259 (22), 201 (17), 185 (25), 173 (18), 141 (38), 115 (13), 111 (13), 101 (100), 99 (18), 98 (23), 81 (13), 73 (14), 71 (16), 69 (13), 59 (56), 57 (15), 55 (14), 43 (56), 41 (13).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_7$ (402,53) Ber. C 62,66 H 9,52% Gef. C 62,65 H 9,55%

Korrelation von 12 mit (R)-2-Hydroxydecansäuremethylester (14). Eine Lösung von 1,2 g (3 mmol) **12** und 1,2 ml (15 mmol) Pyridin in 12 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0° mit 487 μl (4,2 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 160 Min. wurden 2 ml CH_3OH zugegeben und das Gemisch auf RT. gebracht. Nach normaler Aufarbeitung (CH_2Cl_2), Trocknen i. HV. und Chromatographie an 100 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:4) wurden 1,1 g Hauptprodukt (Rf 0,21) isoliert. – IR.: 3590 w , 3040 w , 3000 m , 2970 S , 2940 S , 2870 m , 1730 s , 1610 w , 1590 w , 1500 w , 1460 m , 1390 s , 1380 s , 1322 m , 1275 s , 1170 m , 1112 s , 1105 s , 1075 s , 1055 s , 1035 s , 980 m , 900 m , 870 m , 850 m .

Dieses Produkt wurde in 8 ml Trifluoressigsäure/Wasser 1:1 135 Min. gerührt. Nach Neutralisation mit NaHCO_3 und normaler Aufarbeitung (Essigester) wurden 910 mg eines nach DC. ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 4:1) einheitlichen Produktes erhalten, das in 30 ml CH_3OH gelöst und bei RT. mit einer Lösung von 1,82 g (8,5 mmol) Natriummetaperiodat in 30 ml Wasser versetzt wurde. Nach 2 Std. wurde filtriert und das Filtrat nach Einengen normal (Äther) aufgearbeitet.

Das Rohprodukt (840 mg) wurde 30 Min. in 10 ml 1 M NaOH bei 120° erhitzt, mit Äther gewaschen und die Lösung bei 0° mit konz. Salzsäure angesäuert. Normale Aufarbeitung (6 Extraktionen mit Essigester) ergab 720 mg eines kristallinen braunen Produktes, dessen Lösung in 20 ml CH_3OH mit einem Überschuss von Diazomethan versetzt wurde. Aufarbeitung ergab 360 mg braunes Öl, das nach Chromatographie an 30 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:2) 142 mg (23%) gelben Sirup lieferte, Rf 0,32 (Essigester/Hexan 1:3). Destillation im Kugelrohr (150°/16 Torr) ergab **14** als farblose Flüssigkeit, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -3,0^\circ$ (in Substanz, angenommen $\rho = 1$), $n_{\text{D}}^{25} = 1,4368$ ((*S*)-Enantiomer [17]: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +3,0^\circ$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,4371$). – IR.: 3540 m , 3000 m , 2950 s , 2930 s , 2855 s , 1734 s , 1460 m , 1442 m , 1380 w , 1175 m , 1134 m , 1092 s , 1002 w . – ^1H -NMR.: 4,27–4,07 (m , H–C(2)); 3,78 (s , CH_3O); 2,83 (br., HO, mit D_2O austauschbar; 2,00–1,05 (m , 14 H); 0,88 (t , 3 H–C(10)).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (202,29) Ber. C 65,31 H 10,96% Gef. C 65,15 H 10,95%

3,4:6,7-Di-*isopropyliden*-1-phenyl-D-manno-glycero-heptulofuranose (15a,b). Eine Lösung von 289 mg (1 mmol) **1**, 74 mg (1 mmol) Li_2CO_3 und 1 ml (10 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Wasser/Pyridin 1:1 wurde 6 Std. unter N_2 bei 60° gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt zwischen Essigester und Wasser verteilt. Die org. Phase wurde je 2mal mit 10proz. NaHSO_3 - und mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Trocknen (MgSO_4), Einengen und Chromatographie an 20 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:2) ergaben in einer ersten Fraktion (Rf 0,16, Essigester/Hexan 1:2) 110 g (30%) **15a** als Anomerengemisch (Verhältnis 4:1, laut ^{13}C -NMR.). Destillation bei $140^\circ/10^{-3}$ Torr ergab eine analytische Probe, $[\alpha]_{\text{D}} = -0,3^\circ$ ($c = 1,1$). – IR.: 3550 m , 3500–3300 S , 3080 S , 3060 S , 2990 m , 2940 m , 2890 w , 1602 br. w, 1494 w , 1454 m , 1386 s , 1376 s , 1336 w , 1319 w , 1302 w , 1271 m , 1152 s , 1113 m , 1069 s , 1050 S , 1030 s , 970 m , 955 w , 922 w , 891 m , 868 m . – ^1H -NMR.: 7,67–7,15 (m , 5 H, Ph); 5,00 (s , 0,8 H–C(1)); 4,91–4,64 (m , 1,2 H, darin bei 4,82 ein $d \times d$, $J = 5, 8$ und 4,0, H–C(4)); 4,57–3,75 (m , 5 H darin bei 4,40 ein d , $J = 5,8$, H–C(3)); 3,00 (br., HO); 1,62–1,23 (m , 12 H darin 4 s bei 1,54, 1,43, 1,37 und 1,28, 4 CH_3). – ^{13}C -NMR.: 137,39 (s); 128,12 (d); 127,87 (d); 112,65 (s); 108,99 (s); 104,96 (s); 84,87 (d); 80,26 (d); 79,02 (d); 74,71 (d); 73,11 (d); 66,57 (t); 26,85 (qa); 25,69 (qa); 25,16 (qa); 24,01 (qa). Folgende Signale schwächerer Intensität wurden dem zweiten Anomeren zugeordnet: 138,31 (s); 127,09 (d); 113,46 (s); 109,18 (s); 103,98 (s); 79,63 (d); 79,28 (d);

75,10 (*d*); 73,25 (*d*); 66,95 (*t*); 24,49 (*qa*). – MS. (70 eV): 351 (4), 349 (4), 293 (5), 291 (5), 260 (12), 259 (100), 251 (21), 233 (29), 215 (14), 201 (32), 173 (32), 159 (11), 145 (11), 141 (11), 131 (17), 129 (10), 115 (20), 108 (46), 107 (33), 105 (56), 101 (68), 97 (11), 85 (13), 79 (19), 77 (21), 73 (12), 71 (14), 59 (47), 43 (40).

$C_{19}H_{26}O_7$ (366,41) Ber. C 62,28 H 7,15% Gef. C 62,37 H 7,09%

Die zweite Fraktion (Rf 0,10, Essigester/Hexan 1:2) ergab 51 mg (14%) **15b**, ein Epimer an C(1) (spektroskopisch, nur ein Anomer), Smp. 150–154°. Umkristallisation (CH_2Cl_2 /Hexan) lieferte eine analytische Probe, Smp. 161,5–162,5°, $[a]_D = -9,3 \rightarrow -3,7^\circ$ ($c=0,9$). – IR.: 3560*m*, 3500–3300*S*, 3080*S*, 3060*S*, 3000*m*, 2940*m*, 2910*S*, 1606*w*, 1495*w*, 1465*m*, 1386*s*, 1376*s*, 1325*w*, 1277*m*, 1166*s*, 1125 *br. m*, 1070*s*, 1048*S*, 1030*s*, 974*m*, 956*w*, 915*w*, 892*m*, 868*m*. – 1H -NMR.: 7,57–7,20 (*m*, 5 H, Ph); 4,99 (*d*, $J=4,9$, H–C(1), mit D_2O : *s*); 4,87 ($d \times d$, $J=5,8$ und 3,6, H–C(4)); 4,69 (*d*, $J=5,8$, H–C(3)); 4,39 ($d \times d \times d$, $J=6,5$, 5,7 und 5,4, H–C(6)); 4,07 ($d \times d$, $J=6,5$ und 3,6, H–C(5)); 4,00 ($d \times d$, $J=8,4$ und 5,7, H–C(7)); 3,87 ($d \times d$, $J=8,4$ und 5,4, H'–C(7)); 3,03 (*d*, $J=4,9$, HO, mit D_2O austauschbar); 2,28 (*s*, HO, mit D_2O austauschbar); 1,53 (*s*, CH_3); 1,37 (*s*, 3 CH_3). – ^{13}C -NMR.: 137,20 (*s*); 127,92 (*d*); 127,43 (*d*); 112,91 (*s*); 108,92 (*s*); 105,91 (*s*); 85,42 (*d*); 80,06 (*d*); 79,71 (*d*); 73,77 (*d*); 73,14 (*d*); 66,32 (*t*); 26,78 (*qa*); 25,89 (*qa*); 25,39 (*qa*); 24,36 (*qa*). – MS. (70 eV): 351 (22), 333 (7), 275 (8), 260 (15), 259 (64), 201 (30), 185 (16), 173 (16), 115 (22), 108 (41), 107 (19), 105 (100), 101 (83), 77 (35), 71 (16), 69 (16), 59 (58), 55 (16), 43 (92), 18 (35).

$C_{19}H_{26}O_7$ (366,41) Ber. C 62,28 H 7,15% Gef. C 62,31 H 7,21%

7-Desoxy-1,2:3,4:8,9:11,12-tetra-O-isopropyliden-7-nitro- β -D-manno-D-glycero- α -D-galacto-dodeco-1,5-pyranos-7-ulo-7,10-furanose (**17**). Eine Lösung von 289 mg (1 mmol) **1** und 516 mg (2 mmol) galacto-Aldehyd **16** [9] in 5 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. portionenweise im Abstand von je 20 Min. mit TBAF (114 mg und 30 mg und 30 mg, 0,69 mmol) versetzt und 45 Min. bei RT. weitergerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der gelbe Sirup direkt an 60 g Kieselgel (Essigester/Hexan 1:3) chromatographiert. Die erste Fraktion ergab 196 mg (0,76 mmol) unreactiertes **16**. Eine zweite Fraktion (64 mg) erwies sich (Essigester/ $CHCl_3$ 1:9) als ein Gemisch von zwei Produkten (nicht näher untersucht). Die dritte Fraktion lieferte 496 mg (90%) **17** (Smp. 158–160°). Umkristallisation (Äther/Hexan) und Chromatographie der Mutterlage an 11 g Kieselgel (Essigester/ $CHCl_3$ 1:9) ergab 427 mg (78%) reines **17**, Smp. 172,5–173°, $[a]_D = -15,2^\circ$ ($c=1,0$). – IR.: 3600*w*, 3440*w*, 2990*s*, 2940*m*, 2910*m*, 1572*S*, 1565*m*, 1453*m*, 1435*w*, 1384*s*, 1375*s*, 1342*w*, 1323*w*, 1308*w*, 1162*s*, 1148*S*, 1122*m*, 1105*s*, 1070*s*, 1004*s*, 972*m*, 918*m*, 893*m*, 861*m*, 839*m*. – 1H -NMR. (400 MHz): 5,51 (*d*, $J=4,9$, H–C(1)); 5,32 (*d*, $J=5,9$, H–C(8)); 4,95 ($d \times d$, $J=5,9$ und 4,5, H–C(9)); 4,85 ($d \times d$, $J=7,5$ und 4,9, H–C(6), mit $D_2O \rightarrow d$); 4,65–4,58 (*m*, H–C(3) und H–C(11)); 4,53 ($d \times d$, $J=7,9$ und 1,8, H–C(4)); 4,43 ($d \times d$, $J=7,9$ und 4,5, H–C(10)); 4,31 ($d \times d$, $J=4,9$ und 2,3, H–C(2)); 4,24–4,17 (*AB*-Teil vom *ABX*-System, $J_{AB}=9,2$, 2 H–C(12)); 3,86 (*d*, $J=7,5$, HO, mit D_2O austauschbar); 3,82 ($d \times d$, $J=4,9$ und 1,8, H–C(5)); 1,49 (*s*, CH_3); 1,47 (*s*, CH_3); 1,46 (*s*, CH_3); 1,40 (*s*, CH_3); 1,39 (*s*, CH_3); 1,37 (*s*, CH_3); 1,35 (*s*, CH_3); 1,31 (*s*, CH_3). – ^{13}C -NMR.: 115,75 (*s*); 114,51 (*s*); 109,77 (*s*); 109,36 (*s*); 108,99 (*s*); 96,20 (*d*); 84,67 (*d*); 83,94 (*d*); 79,41 (*d*); 75,39 (*d*); 73,02 (*d*); 72,65 (*d*); 70,74 (*d*); 70,13 (*d*); 66,67 (*t*); 64,86 (*d*); 26,99 (*qa*); 25,85 (2 *qa*); 25,45 (*qa*); 25,20 (*qa*); 24,89 (*qa*); 24,42 (2 *qa*). – MS. (70 eV): 532 (8), 485 (10), 243 (12), 201 (14), 185 (10), 171 (11), 155 (9), 143 (10), 141 (21), 139 (9), 129 (10), 127 (8), 125 (9), 115 (9), 113 (21), 101 (85), 100 (26), 99 (10), 98 (9), 97 (28), 85 (30), 83 (10), 81 (13), 73 (11), 71 (36), 69 (18), 59 (55), 57 (9), 43 (100), 41 (15).

$C_{24}H_{37}NO_{13}$ (547,55) Ber. C 52,65 H 6,81 N 2,56% Gef. C 52,91 H 7,00 N 2,66%

6-O-acetyl-7-desoxy-1,2:3,4:8,9:11,12-tetra-O-isopropyliden-7-nitro- β -D-manno-D-glycero- α -D-galacto-dodeco-1,5-pyranos-7-ulo-7,10-furanose (**18**). Eine Lösung von 165 mg (0,3 mmol) **17** in 1 ml Pyridin wurde bei 0° mit 500 μ l Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 2 Std. bei RT. wurde das Lösungsmittel i.HV. abgedampft und der Rückstand an 8 g Kieselgel blitzchromatographiert (Essigester/Hexan 1:3): 165 mg (93%) **18** als Schaum, $[a]_D = -9,9^\circ$ ($c=1,4$). – IR.: 2985*s*, 2940*s*, 2900*m*, 2875*S*, 1762*s*, 1578*s*, 1482*w*, 1455*m*, 1435*S*, 1383*s*, 1373*s*, 1350*m*, 1330*S*, 1310*m*, 1166*s*, 1146*S*, 1104*s*, 1070*s*, 1008*s*, 970*m*, 942*m*, 920*m*, 895*m*, 866*m*, 841*m*. – 1H -NMR. (200 MHz): 5,85 (*d*, $J=8,7$, H–C(6)); 5,43 (*d*, $J=4,9$, H–C(1)); 5,12 (*d*, $J=6,0$, H–C(8)); 4,84 ($d \times d$, $J=6,0$ und 4,4, H–C(9)); 4,65 ($d \times d$, $J=8,5$ und 4,7, H–C(11)); 4,61 ($d \times d$, $J=7,7$ und 2,6, H–C(3)); 4,44 ($d \times d$, $J=8,7$ und 2,0, H–C(5)); 4,31 ($d \times d$, $J=4,9$ und 2,6, H–C(2)); 4,25–4,06 (*m*, H–C(4), H–C(10) und 2 H–C(12)); 2,09 (*s*, CH_3CO); 1,60 (*s*, CH_3);

1,48 (s, CH₃); 1,42 (s, 2 CH₃); 1,40 (s, CH₃); 1,33 (s, 2 CH₃); 1,29 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 168,23 (s); 115,00 (s); 114,56 (s); 109,61 (s); 109,41 (s); 108,98 (s); 95,97 (d); 82,89 (d); 82,01 (d); 79,18 (d); 72,68 (d); 71,62 (d); 70,62 (2d); 70,26 (d); 66,76 (t); 65,79 (d); 26,97 (qa); 25,95 (qa); 25,83 (qa); 25,40 (qa); 25,14 (qa); 24,80 (qa); 24,72 (qa); 24,52 (qa); 20,62 (qa). – MS. (70 eV): 574 (8), 113 (11), 101 (47), 100 (16), 97 (9), 85 (11), 71 (13), 59 (25), 43 (100), 41 (9).

1, 2, 3, 4: 8, 9: 11, 12-Tetra-O-isopropyliden-D-manno-D-glycero-α-D-galacto-dodeco-1, 5-pyrano-7-ulo-7, 10-furanose (**19**). Eine Lösung von 147 mg (0,25 mmol) **18** in 3 ml Formamid (*Fluka, puriss*) wurde bei 100° gerührt. Nach 2,5 und 5 Std. wurden je 10,5 mg (0,125 mmol) NaHCO₃ zugegeben und nach 6,5 Std. wurde das Gemisch normal aufgearbeitet (Äther). Nach Blitzchromatographie an 12 g Kieselgel (CH₂Cl₂/C₂H₅OH 99:1) wurden 97 mg (69%) **19** als farbloser Schaum isoliert. Im Gleichgewicht liegt **19** als ein Anomerengemisch im Verhältnis 1:3 vor, [α]_D = –49,8° (c = 1,2). – IR.: 3480 br. w, 2995m, 2940m, 2910s, 1750m, 1455w, 1385s, 1373s, 1310w, 1165m, 1110m, 1070s, 1005m, 975m, 945w, 920w, 892m, 860m, 842m. – ¹H-NMR. (200 MHz, Nebenanomerer mit Strich angegeben): 5,56 (d, J = 5,0, H-C'(1)); 5,50 (d, J = 5,0, H-C(1)); 5,42 (d, J = 8,5, H-C'(6)); 5,06 (d, J = 8,5, H-C(6)); 4,88 (d, J = 6,0, H-C(8)); 4,81 (d × d, J = 6,0 und 3,0, H-C(9) und H-C'(9)); 4,67–4,55 (m, 1,25 H); 4,46 (s, HO, mit D₂O austauschbar); 4,41–4,22 (m, 4 H); 4,14 (d × d, J = 7,2 und 4,0, 0,25 H); 4,10–3,98 (m, 1,25 H); 3,90 (s, HO', mit D₂O austauschbar); 3,85 (d × d, J = 8,5 und 5,0, 0,75 H); 3,79 (d × d, J = 8,5 und 3,0, 0,75 H); 2,11 (s, CH₃CO); 2,05 (s, C'H₃CO); 1,57, 1,55, 1,43, 1,37, 1,33, 1,30 und 1,27 (alle s, 24 H). – ¹³C-NMR.: Signale des Hauptanomerer: 169,01 (s); 112,98 (s); 109,18 (2 s); 109,03 (s); 103,37 (s); 96,01 (d); 79,86 (d); 79,77 (d); 76,79 (d); 72,79 (d); 70,65 (2 d); 70,38 (d); 69,30 (d); 67,13 (t); 66,33 (d); 26,70 (qa); 25,94 (2 qa); 25,85 (qa); 25,51 (qa); 25,08 (qa); 24,99 (qa); 24,33 (qa); 20,70 (qa). Folgende Signale wurden dem zweiten Anomerer zugeordnet: 168,35 (s); 112,44 (s); 109,60 (s); 108,93 (s); 104,68 (s); 96,42 (d); 86,12 (d); 79,46 (2 d); 73,18 (d); 70,28 (d); 69,79 (d); 66,67 (t); 66,52 (d); 26,82 (qa); 25,31 (qa); 24,88 (qa); 20,81 (qa). – MS. (70 eV): 545 (11), 347 (6), 259 (8), 156 (9), 141 (11), 126 (8), 113 (9), 101 (26), 100 (11), 98 (10), 97 (11), 85 (12), 81 (10), 71 (11), 69 (7), 59 (37), 43 (100), 41 (10).

C₂₆H₄₀O₁₃ (560,59) Ber. C 55,71 H 7,19% Gef. C 55,80 H 7,29%

2, 3, 4-Tridesoxy-5, 6: 8, 9-di-O-isopropyliden-4-nitro-β-D-manno-4-nonulo-4, 7-furanosonitril (**23**) und 2, 3, 4-Tridesoxy-5, 6: 8, 9-di-O-isopropyliden-4-nitro-α-D-manno-4-nonulo-4, 7-furanosonitril (**24**). Zu einer Lösung von 578 mg (2 mmol) **1** und 158 mg (0,5 mmol) TBAF in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 160 μl (2,4 mmol) Acrylonitril gegeben. Die Lösung wurde bei RT. 50 Min. gerührt und normal aufgearbeitet (Äther). Der Sirup wurde durch Blitzchromatographie (50 g Kieselgel, je 400 ml CH₂Cl₂/Essigester 95:5 und 90:10) gereinigt. Eine erste Fraktion, Rf 0,43 (Essigester/CHCl₃ 1:9) ergab 408 mg (60%) **23** (Smp. 97,5°–98,5°). Umkristallisation (Äther/Hexan) lieferte eine analytische Probe, Smp. 99–100°, [α]_D = +34,1° (c = 1,0). – IR.: 3000s, 2970s, 2950m, 2900w, 2260w, 1557s, 1481w, 1456w, 1440m, 1387s, 1377s, 1350w, 1330w, 1262s, 1167s, 1150s, 1120m, 1088s, 1073s, 1047m, 1026m, 976m, 896m, 862m. – ¹H-NMR.: 5,07 (d, J = 5,8, H-C(5)); 4,87 (d × d, J = 5,8 und 3,4, H-C(6)); 4,45 (t × d, J = 7,7 und 5,1, H-C(8)); 4,30–3,97 (m, 3 H, wovon d × d bei 4,20, J = 7,7 und 3,4, H-C(7)); 2,71–2,21 (m, 2 H-C(2) und 2 H-C(3)); 1,55 (s, CH₃); 1,45 (s, CH₃); 1,38 (s, 2 CH₃). – ¹³C-NMR.: 118,75 (s); 117,77 (s); 114,38 (s); 109,68 (s); 85,66 (d); 83,40 (d); 79,47 (d); 72,13 (d); 66,67 (t); 29,02 (t); 26,84 (qa); 25,70 (qa); 25,07 (qa); 24,25 (qa); 11,91 (t). – MS. (70 eV): 328 (6), 327 (36), 238 (7), 162 (7), 101 (44), 85 (8), 82 (14), 81 (10), 73 (9), 72 (10), 59 (25), 55 (11), 54 (7), 43 (100), 41 (16), 39 (8).

C₁₅H₂₂N₂O₇ (342,35) Ber. C 52,63 H 6,48 N 8,18% Gef. C 52,80 H 6,56 N 8,01%

Eine zweite Fraktion, Rf 0,11 (Essigester/CHCl₃ 1:9), enthielt noch 88 mg verunreinigtes **24**, das durch präp. DC. (Essigester/CHCl₃ 1:4) und Umkristallisation (Äther/Hexan) gereinigt wurde: 46 mg (7%), Smp. 111–112°, [α]_D = –6,3° (c = 1,1). – IR.: 3000s, 2950m, 2900w, 2260w, 1572s, 1485w, 1460w, 1440m, 1390s, 1380s, 1358w, 1331w, 1179s, 1168s, 1160s, 1130s, 1092s, 1073s, 1051s, 998m, 980m, 962s, 950w, 892m, 868m. – ¹H-NMR.: 4,95 (d × d, J = 6,0 und 4,2, H-C(6)); 4,84–4,61 (m, 2 H, darin d bei 4,78, J = 6,0, H-C(5)); 4,22 (d, J = 4,8, 2 H-C(9)); 4,21 (d × d, J = 8,0 und 4,2, H-C(7)); 2,98 (d × d × d, J = 12,0, 7,8 und 4,2, 1 H); 2,58–1,97 (m, 3 H); 1,47 (s, CH₃); 1,41 (s, 2 CH₃); 1,34 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 117,70 (s); 116,27 (s); 115,64 (s); 109,64 (s); 85,54 (d); 82,71 (d); 79,36 (d); 72,54 (d); 66,55 (t); 31,81 (t); 26,98 (qa); 25,29 (qa); 25,23 (qa); 24,47 (qa); 11,86 (t).

2, 3, 4-Tridesoxy-5, 6: 8, 9-di-O-isopropyliden-3-methyl-4-nitro-β-D-manno-4-nonulo-4, 7-furanosonitril (**25**) und 2, 3, 4-Tridesoxy-5, 6: 8, 9-di-O-isopropyliden-3-methyl-4-nitro-α-D-manno-4-nonulo-4, 7-furanosonitril (**26**)

furanosononitril (**26**). Zu einer Lösung von 289 mg (1 mmol) **1** und 63 mg (0,2 mmol) TBAF in 1 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 98 μ l (1,2 mmol) Crotononitril gegeben. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurden zusätzlich 32 mg (0,1 mmol) TBAF zugegeben. Nach 2 weiteren Std. wurde das Gemisch normal aufgearbeitet (Äther). Durch Blitzchromatographie des Sirups an 25 g Kieselgel (je 300 ml Essigester/Hexan 1:3 dann 1:2) wurden 2 Fraktionen isoliert. Die erste, Rf 0,45 (Essigester/Toluol 1:4), enthielt 272 mg (76%) **25** als Diastereomergemisch (bzgl. C(3)) im Verhältnis 1:1. – IR.: 3000m, 2950m, 2900w, 2260m, 1556s, 1480w, 1457m, 1423w, 1387s, 1377s, 1348w, 1266m, 1164s, 1120m, 1071s, 1014w, 971m, 958w, 928w, 896m, 865m, 844m, 826m. – ¹H-NMR. (das C-Gerüst des einen Diastereomeren ist mit Strich gekennzeichnet): 5,40 (*d*, *J* = 5,9, H–C(5)); 5,23 (*d*, *J* = 5,9, H–C'(5)); 4,82 (*d* × *d*, *J* = 5,9 und 3,7, H–C(6) und H–C'(6)); 4,54–4,22 (*m*, H–C(8) und H–C'(8)); 4,22–4,02 (*m*, 2 H–C(9) und 2 H–C'(9)); 3,92 (*d* × *d*, *J* = 7,8 und 3,7, H–C(7)); 3,82 (*d* × *d*, *J* = 7,5 und 3,7, H–C(7)); 3,13–2,10 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C'(2), H–C(3) und H–C'(3)); 1,53 (*s*, 2 CH₃); 1,42 (*s*, 2 CH₃); 1,37 (*s*, 4 CH₃); 1,23 (*d*, *J* = 6,0, CH₃); 1,19 (*d*, *J* = 6,0, CH₃). – ¹³C-NMR.: 121,14 (2*s*); 117,85 (*s*); 117,72 (*s*); 114,09 (*s*); 113,91 (*s*); 109,68 (2*s*); 84,77 (*d*); 84,15 (*d*); 82,76 (*d*); 82,55 (*d*); 79,36 (*d*); 79,12 (*d*); 72,03 (*d*); 71,95 (*d*); 66,63 (2 *t*); 34,98 (*d*); 33,87 (*d*); 26,82 (2 *qa*); 25,65 (2 *qa*); 25,06 (2 *qa*); 24,17 (2 *qa*); 20,29 (*t*); 19,44 (*t*); 14,60 (*qa*); 13,71 (*qa*). – MS. (70 eV): 341 (50), 312 (24), 201 (16), 176 (17), 121 (30), 119 (80), 117 (89), 101 (91), 96 (23), 85 (41), 84 (25), 83 (61), 82 (18), 72 (16), 69 (14), 68 (25), 59 (31), 47 (18), 43 (100), 41 (22).

C₁₆H₂₄N₂O₇ (356,38) Ber. C 53,93 H 6,79 N 7,86% Gef. C 54,07 H 6,91 N 7,59%

Eine 2. Fraktion, Rf 0,17 (Essigester/Toluol 1:4) ergab 52 mg (15%) **26** (Smp. 120–135°). Umkristallisieren (CH₂Cl₂/Hexan) ergab 27 mg (8%) analytisch reines **26**, Smp. 144–145°, [α]_D = –4,1° (*c* = 1,2). – IR.: 3000m, 2950m, 2900w, 2260w, 1566s, 1481w, 1458m, 1426m, 1386s, 1376s, 1346S, 1331w, 1181m, 1160S, 1150m, 1128m, 1110m, 1068s, 1046m, 981s, 887w, 865m, 840m. – ¹H-NMR.: 5,10–4,88 (*m*, H–C(5) und H–C(6)); 4,88–4,60 (*m*, H–C(8)); 4,42–4,15 (*m*, 3 H, darin *d* bei 4,23, *J* = 4,9, 2 H–C(9)); 3,00 (*sext.*, *J* = 6,6, H–C(3)); 2,40 (*d*, *J* = 6,6, 2 H–C(2)); 1,47 (*s*, CH₃); 1,40 (*s*, 2 CH₃); 1,35 (*s*, CH₃); 1,25 (*d*, *J* = 6,6, H₃C–C(3)). – ¹³C-NMR.: 119,40 (*s*); 117,22 (*s*); 115,84 (*s*); 109,73 (*s*); 84,39 (*d*); 83,43 (*d*); 79,48 (*d*); 72,62 (*d*); 66,57 (*t*); 36,83 (*d*); 27,07 (*qa*); 25,28 (*qa*); 25,21 (*qa*); 24,36 (*qa*); 20,35 (*t*); 13,74 (*qa*).

C₁₆H₂₄N₂O₇ (356,38) Ber. C 53,93 H 6,79 N 7,86% Gef. C 53,71 H 6,66 N 7,61%

2,3-Didesoxy-5,6:8,9-di-O-isopropyliden-D-manno-4-nonulo-4,7-furanosonitril (**27**). Zu einem Gemisch von 289 mg (1 mmol) **1** und 370 μ l (1 mmol) Tetraäthylammoniumhydroxidlösung in 1 ml CH₂Cl₂ wurden bei 0° 100 μ l (1,5 mmol) Acrylonitril gegeben. Nach 40 Min. Rühren wurden 84 mg (1 mmol) NaHCO₃, 1 ml Dimethylsulfoxid und 1 ml Wasser zugefügt; CH₂Cl₂ wurde bei 50° abgedampft und das Gemisch 24 Std. bei 50° gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther) führte zu 240 mg Sirup, dessen Chromatographie an 30 g Kieselgel (CH₂Cl₂/Essigester 9:1) 154 mg (49%) einheitliches Produkt (Rf 0,08, Smp. 85–89°) ergab. Umkristallisieren (Äther/Hexan) ergab 120 mg **27**, Smp. 92,5–93,5°, [α]_D = +17,2° → +6,9° (*c* = 1,3). – IR.: 3580m, 3380 br. w, 2990s, 2940m, 2900w, 2250w, 1477w, 1452w, 1440w, 1422w, 1382s, 1374s, 1333w, 1317w, 1160s, 1110s, 1065s, 1050s, 993w, 970m, 940m, 920m, 888m, 862m, 839s. – ¹H-NMR.: 4,84 (*d* × *d*, *J* = 5,7 und 3,6, H–C(6)); 4,44 (*d*, *J* = 5,7, H–C(5)); 4,41 (*d* × *t*, *J* = 7,5 und 5,4, H–C(8)); 4,24–3,87 (*m*, H–C(7) und 2 H–C(9)); 3,20 (*s*, HO, mit D₂O austauschbar); 2,68–2,34 (*m*, 2 H–C(2)); 2,27–1,97 (*m*, 2 H–C(3)); 1,47 (*s*, 2 CH₃); 1,40 (*s*, CH₃); 1,33 (*s*, CH₃). – ¹³C-NMR.: 119,70 (*s*); 112,84 (*s*); 109,17 (*s*); 105,17 (*s*); 84,46 (*d*); 80,06 (*d*); 79,17 (*d*); 72,97 (*d*); 66,47 (*t*); 31,51 (*t*); 26,84 (*qa*); 25,81 (*qa*); 25,13 (*qa*); 24,31 (*qa*); 12,24 (*t*); folgende Signale schwacher Intensität wurden dem zweiten Anomeren zugeordnet: 119,51 (*s*); 113,45 (*s*); 102,39 (*s*); 81,36 (*d*); 79,64 (*d*); 76,80 (*d*); 66,92 (*t*); 30,99 (*t*); 24,48 (*qa*); 11,05 (*t*). – MS. (70 eV): 299 (14), 298 (71), 240 (12), 193 (11), 180 (13), 101 (67), 99 (9), 98 (9), 82 (11), 81 (10), 69 (10), 59 (23), 58 (25), 43 (100), 41 (9), 18 (11).

C₁₅H₂₃NO₆ (313,35) Ber. C 57,50 H 7,40 N 4,47% Gef. C 57,54 H 7,55 N 4,42%

2,3,4-Tridesoxy-5,6-O-isopropyliden-4-nitro-8-O-trityl- α -D-ribo-4-octulo-4,7-furanosonitril (**28**) und 2,3,4-Tridesoxy-5,6-O-isopropyliden-4-nitro-8-O-trityl- β -D-ribo-4-octulo-4,7-furanosonitril (**29**). Eine Lösung von 920 mg (2 mmol) **3** in 6 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. mit 160 μ l (2,4 mmol) Acrylonitril und 315 mg (1 mmol) TBAF versetzt. Nach 1 Std. wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand an 150 g Kieselgel blitzchromatographiert (Essigester/Toluol 1:99). Die erste Fraktion, Rf 0,38 (Essigester/Toluol 5:95), enthielt 664 mg **28**, das durch ein Nebenprodukt (IR.-Bande bei 1785 cm⁻¹)

verunreinigt war. Eine zweite Blitzchromatographie an 120 g Kieselgel (Äther/Hexan 1:3) ergab 451 mg reines **28** (44%) als erstarrten Schaum, $[\alpha]_D = -36,8^\circ$ ($c = 1,3$). – IR.: 3090w, 3060w, 3000m, 2940w, 2880w, 2260w, 1598w, 1571s, 1565s, 1490m, 1450m, 1442m, 1386m, 1378m, 1353w, 1330w, 1275m, 1155m, 1141m, 1080s, 1035m, 1000m, 972m, 968w, 902m, 870m. – $^1\text{H-NMR.}$: 7,50–7,02 (*m*, 15 H, 3 Ph); 5,07 (*d*, $J = 6,0$, H–C(5)); 4,62–4,37 (*m*, H–C(6) und H–C(7)); 3,58–3,15 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB} = 10,5$, 2 H–C(8)); 2,63–2,22 (*m*, 2 H–C(1) und 2 H–C(2)); 1,52 (*s*, CH₃); 1,28 (*s*, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 142,90 (*s*); 128,28 (*d*); 127,61 (*d*); 126,94 (*d*); 119,24 (*s*); 117,82 (*s*); 113,67 (*s*); 87,62 (*s*); 87,39 (*d*); 85,05 (*d*); 81,70 (*d*); 62,94 (*t*); 30,69 (*t*); 25,95 (*qa*); 24,43 (*qa*); 11,58 (*t*). – MS. (70 eV): 431 (1,4), 244 (25), 243 (100), 183 (45), 165 (40), 154 (18), 105 (86), 91 (18), 82 (26), 77 (62), 68 (24), 59 (44), 51 (16), 43 (50).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (514,58) Ber. C 70,02 H 5,88 N 5,44% Gef. C 70,06 H 5,65 N 5,20%

Eine zweite Fraktion (150 mg) enthielt neben **29** (Rf 0,32, Essigester/Toluol 5:95) ein Nebenprodukt von Rf 0,16. Eine zweite Blitzchromatographie an 20 g Kieselgel (Essigester/Toluol 1:99) ergab 109 mg (11%) reines **29** als erstarrten Schaum, $[\alpha]_D = +20,3^\circ$ ($c = 1,1$). – IR.: 3090w, 3060w, 3000w, 2940w, 2880w, 2255w, 1598w, 1561s, 1490m, 1449m, 1438s, 1385m, 1375m, 1330w, 1270s, 1180m, 1150m, 1090s, 1070s, 1033m, 1001m, 970w, 961w, 900w, 860m. – $^1\text{H-NMR.}$ (200 MHz): 7,47–7,22 (*m*, 15 H, 3 Ph); 5,00–4,84 (*m*, H–C(6) und H–C(7)); 4,80 (*d*, $J = 6,5$, H–C(5)); 3,57 (*d* × *d*, $J = 10,8$ und 2,7, H–C(8)); 3,36 (*d* × *d*, $J = 10,8$ und 2,9, H–C(8)); 3,21–1,95 (*m*, 1 H); 2,68–2,16 (*m*, 3 H); 1,39 (*s*, CH₃); 1,33 (*s*, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 143,11 (*s*); 128,38 (*d*); 127,95 (*d*); 127,34 (*d*); 117,79 (*s*); 117,39 (*s*); 116,58 (*s*); 87,12 (*s*); 86,79 (*d*); 85,36 (*d*); 81,20 (*d*); 63,00 (*t*); 32,64 (*t*); 25,94 (*qa*); 24,91 (*qa*); 12,09 (*t*). – MS. (70 eV): 514 (1,5), 244 (21), 243 (100), 165 (31), 105 (24), 77 (14), 59 (11), 43 (31).

Versuche zur Äquilibrierung von 28 und 29. Zu einer Lösung von 51 mg (0,1 mmol) **28** in 0,3 ml CH₂Cl₂ wurden bei 0° 2,6 µl (0,04 mmol) Acrylonitril und 16 mg (0,05 mmol) TBAF zugegeben. Nach 1 Std. wurde gemäss DC. (Essigester/Toluol 5:95) keine Reaktion beobachtet. Nach Erwärmen auf RT. wurden weitere 8 µl (0,12 mmol) Acrylonitril und 16 mg (0,05 mmol) TBAF zugegeben. Nach 1 Std. bei RT. wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand rasch an 6 g Kieselgel chromatographiert (Essigester/Toluol 1:99): 50 mg **28** (98%), die nach $^1\text{H-NMR.}$ kein **29** enthielten. Auch **29** wurde unter gleichen Bedingungen nicht anomerisiert und zu 90% zurückgewonnen.

1,3,4-Tridesoxy-6,7:9,10-di-O-isopropyliden-D-manno-2,5-decodiulo-5,8-furanose (30). Zu einer Lösung von 289 mg (1 mmol) **1** und 63 mg (0,2 mmol) TBAF in 2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 98 µl (1,2 mmol) Methylvinylketon gegeben. Nach 80 Min. Rühren bei RT. wurden 84 mg (1 mmol) NaHCO₃ und 2 ml Wasser hinzugefügt. Nach 38 Std. Rühren bei RT. hatte sich das Primärprodukt, Rf 0,56 (Essigester/CHCl₃ 1:4) in ein Produkt mit Rf 0,18 umgewandelt. Normale Aufarbeitung (Äther) ergab 348 mg Rohprodukt, dessen Chromatographie an 30 g Kieselgel (Essigester/Hexan 2:3) 277 mg (84%) spontan kristallisierendes **30** (Smp. 100–105°) ergab. Umkristallisieren (Äther/Hexan) lieferte 233 mg (71%) **30**, Smp. 113,5–114°. – IR.: 3590w, 3380 br. w, 3000s, 2950m, 2910m, 1708s, 1480s, 1455m, 1436m, 1400m, 1385s, 1375s, 1320m, 1165s, 1115s, 1066s, 1050s, 995m, 975m, 925w, 894m, 866m, 845m. – $^1\text{H-NMR.}$: 4,83 (*d* × *d*, $J = 6,0$ und 3,7, H–C(7)); 4,43 (*d*, $J = 6,0$, H–C(6)); 4,37 (*t* × *d*, $J = 7,2$ und 5,7, H–C(9)); 4,20–3,84 (*m*, 4 H, darin *s* bei 4,11, mit D₂O austauschbar); 2,73 (verbr. *t*, $J = 6,9$, 2 H–C(3)); 2,34–1,84 (*m*, 5 H, darin *s* bei 2,19, 3 H–C(1)); 1,45 (*s*, CH₃); 1,43 (*s*, CH₃); 1,37 (*s*, CH₃); 1,32 (*s*, CH₃) und Spuren des zweiten Anomeren. – $^{13}\text{C-NMR.}$: 210,46 (*s*); 112,44 (*s*); 108,87 (*s*); 105,60 (*s*); 84,85 (*d*); 80,25 (*d*); 78,58 (*d*); 73,16 (*d*); 66,63 (*t*); 38,60 (*t*); 29,84 (*qa*); 28,45 (*t*); 26,81 (*qa*); 25,88 (*qa*); 25,28 (*qa*); 24,47 (*qa*). – MS. (70 eV): 315 (10), 179 (12), 142 (12), 141 (11), 101 (52), 99 (89), 98 (12), 81 (9), 72 (15), 71 (13), 68 (11), 59 (38), 55 (11), 43 (100), 41 (12).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (330,38) Ber. C 58,17 H 7,93% Gef. C 58,20 H 8,01%

3-(1-Hydroxy-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-D-mannofuranosyl)cyclohexanon (31a,b). Zu einer Lösung von 578 mg (2 mmol) **1** und 200 mg (0,6 mmol) TBAF in 2 ml Tetrahydrofuran wurden 222 µl (2,3 mmol) Cyclohexanon gegeben. Das Gemisch wurde 1 Std. bei RT. gerührt, mit 168 mg (2 mmol) NaHCO₃ und 2 ml Wasser versetzt und 22 Std. bei 40° weiter gerührt. Das Primärprodukt mit Rf 0,62 (Essigester/Toluol 1:4) hatte sich dabei in zwei Folgeprodukte, beide mit Rf 0,21, umgewandelt. Normale Aufarbeitung (Äther) ergab 679 mg Sirup, der an 100 g Kieselgel (Essigester/CH₂Cl₂ 1:4) chromatographiert wurde. Die erste Fraktion, Rf 0,13 (Essigester/Toluol 1:4), enthielt 317 mg (44%) reines **31a**. Umkristallisieren (Äther/Hexan) lieferte eine analytische Probe, Smp. 121,5–122°, $[\alpha]_D =$

+ 38,1 → + 25,1° ($c = 1,2$). – IR.: 3590 m , 3400 br. w , 2990 s , 2940 s , 2900 m , 2870 m , 1708 s , 1480 w , 1455 m , 1422 w , 1386 s , 1376 s , 1349 w , 1315 m , 1268 s , 1163 s , 1115 s , 1105 s , 1090 s , 1068 s , 1042 s , 1005 s , 975 s , 930 m , 892 m , 868 s , 845 s . – ¹H-NMR.: 4,83 ($d \times d$, $J = 5,9$ und 3,7, H-C(3)); 4,45 (d , $J = 5,9$, H-C(2)); 4,40 ($d \times t$, $J = 6,9$ und 5,7, H-C(5)); 4,12 ($d \times d$, $J = 6,9$ und 3,7, H-C(4)); 4,08 ($d \times d$, $J = 8,7$ und 6,0, H-C(6)); 3,95 ($d \times d$, $J = 8,7$ und 5,4, H'-C(6)); 2,73–1,21 (m , 22 H, darin s bei 2,50, mit D₂O austauschbar, HO und 3 s bei 1,47, 1,40 und 1,31, im Verhältnis 2:1:1, 4 CH₃). – ¹³C-NMR.: 211,38 (s); 112,46 (s); 108,90 (s); 106,62 (s); 84,21 (d); 79,68 (d); 79,16 (d); 73,24 (d); 66,43 (t); 42,72 (t und d); 41,25 (t); 26,83 (qa); 25,75 (qa); 25,27 (qa); 24,73 (t); 24,15 (qa); 23,72 (t). – MS. (70 eV): 341 (10), 173 (17), 145 (12), 141 (11), 125 (16), 115 (18), 101 (100), 99 (14), 98 (21), 97 (55), 85 (14), 81 (15), 73 (13), 72 (13), 71 (15), 69 (20), 68 (13), 59 (59), 55 (23), 43 (92), 41 (35), 39 (11).

C₁₈H₂₈O₇ (356,42) Ber. C 60,66 H 7,92% Gef. C 60,48 H 8,10%

Eine zweite Fraktion enthielt 138 mg (19%) der beiden Diastereomeren **31a** und **b** und die dritte Fraktion, Rf 0,11 (Essigester/Toluol 1:4) ergab 91 mg (13%) reines **31b**. Umkristallisieren (Äther/Hexan) lieferte eine analytische Probe, Smp. 132,5–133°, $[\alpha]_D = +17,0 \rightarrow +1,8^\circ$ ($c = 1,5$). – IR.: 3590 m , 3400 br. w , 2990 s , 2940 s , 2900 m , 2870 m , 1705 s , 1480 s , 1452 m , 1420 w , 1385 s , 1375 s , 1349 w , 1315 m , 1165 s , 1110 s , 1086 s , 1069 s , 1048 s , 1010 s , 972 m , 968 m , 893 m , 868 m , 845 s . – ¹H-NMR.: 4,83 ($d \times d$, $J = 6,0$ und 3,7, H-C(3)); 4,52 (d , $J = 6,0$, H-C(2)); 4,37 ($d \times t$, $J = 6,9$ und 5,4, H-C(5)); 4,07 ($d \times d$, $J = 6,9$ und 3,7, H-C(4)); 4,05 ($d \times d$, $J = 8,7$ und 5,4, H-C(6)); 3,92 ($d \times d$, $J = 8,7$ und 5,4, H'-C(6)); 2,75 (s , HO, austauschbar mit D₂O); 2,60–1,23 (m , 21 H, darin 3 s bei 1,45, 1,37 und 1,33 im Verhältnis 2:1:1, 4 CH₃). – ¹³C-NMR.: 211,81 (s); 112,52 (s); 108,94 (s); 106,79 (s); 84,69 (d); 79,85 (d); 79,03 (d); 73,23 (d); 66,45 (t); 42,78 (d); 41,36 (t); 40,82 (t); 26,88 (qa); 25,87 (t und qa); 25,33 (qa); 24,90 (t); 24,38 (qa). – MS. (70 eV): Gleiches Spektrum wie **30** mit geringeren Intensitätsunterschieden.

C₁₈H₂₈O₇ (356,42) Ber. C 60,66 H 7,92% Gef. C 60,49 H 7,93%

2,3-Didesoxy-5,6:8,9-di-O-isopropyliden-D-manno-2-nonen-4-ulo-4,7-furanosono-1,4-lacton (**32**) und (2E)-2,3-didesoxy-5,6:8,9-di-O-isopropyliden-D-manno-2-nonen-4-ulo-4,7-furanosonsäure-äthylester (**33**). In einem Ölbad wurden 578 mg (2 mmol) **1**, 981 mg (10 mmol) Propiolsäure-äthylester, 276 mg (2 mmol) K₂CO₃ in 3 ml Dimethylsulfoxid und 1,5 ml Wasser bei 50° 28 Std. gerührt. Dann wurde mit 114 μ l (2 mmol) Essigsäure versetzt und das Gemisch normal aufgearbeitet (Äther). Nach Trocknen i.HV. wurde der tiefrote Sirup an 100 g Kieselgel (CH₂Cl₂/Essigester 95:5) chromatographiert. Die ersten Fraktionen (Rf 0,26) ergaben 336 mg (54%) leicht gelbes **32**. Nach Destillation (120°/10⁻³ Torr) im Kugelrohr wurden 313 mg (50%) farbloses **32** isoliert. Smp. 103–104°, $[\alpha]_D = +111,8^\circ$ ($c = 1,0$). – IR.: 3115 w , 2990 m , 2940 m , 2890 w , 1775 s , 1612 w , 1480 w , 1455 w , 1438 w , 1386 s , 1376 s , 1351 w , 1341 w , 1280 s , 1266 m , 1163 s , 1150 s , 1114 m , 1065 br. s , 1050 S , 1015 s , 997 s , 970 m , 918 S , 914 m , 890 s . – ¹H-NMR.: 7,27 (d , $J = 5,7$, H-C(3)); 6,25 (d , $J = 5,7$, H-C(2)); 5,00 ($d \times d$, $J = 5,7$ und 3,3, H-C(6)); 4,77 (d , $J = 5,7$, H-C(5)); 4,44 (verbr. $t \times d$, $J = 7,8$ und 5,1, H-C(8)); 4,20 ($d \times d$, $J = 7,8$ und 3,3, H-C(7)); 4,11 ($d \times d$, $J = 8,7$ und 5,3, H-C(9)); 3,99 ($d \times d$, $J = 8,7$ und 4,9, H'-C(9)); 1,54 (s , CH₃); 1,45 (s , CH₃); 1,39 (s , CH₃); 1,36 (s , CH₃). – ¹³C-NMR.: 168,82 (s); 149,31 (d); 125,15 (d); 113,67 (s); 112,95 (s); 109,38 (s); 85,96 (d); 83,09 (d); 79,97 (d); 72,47 (d); 66,61 (t); 26,87 (qa); 25,79 (qa); 25,16 (qa); 24,31 (qa). – MS. (70 eV): 297 (46), 254 (11), 153 (26), 115 (11), 101 (100), 99 (13), 97 (23), 85 (21), 83 (13), 82 (33), 81 (13), 73 (11), 72 (20), 69 (18), 68 (15), 59 (33), 55 (27), 54 (14), 43 (86), 41 (16), 18 (14).

C₁₅H₂₀O₇ (312,32) Ber. C 57,69 H 6,45% Gef. C 57,75 H 6,48%

Eine zweite Fraktion (Rf 0,04) wurde mit CH₂Cl₂/Essigester 4:1 eluiert: 160 mg stark gelber Sirup. Kugelrohrdestillation (130°/10⁻³ Torr) ergab 120 mg (17%) **33** als farblosen Sirup. $[\alpha]_D = +60,0$ ($c = 1,0$). – IR.: 3580 w , 3380 br. w , 3000 m , 2950 w , 2910 w , 1720 s , 1670 w , 1655 w , 1478 w , 1458 w , 1388 s , 1378 s , 1309 s , 1278 s , 1167 s , 1113 br. s , 1068 s , 1055 S , 1030 s , 938 m , 928 w , 915 w , 895 m , 864 m . – ¹H-NMR.: 6,94 (d , $J = 15$, H-C(3)); 6,19 (d , $J = 15$, H-C(2)); 4,87 ($d \times d$, $J = 6,0$ und 3,7, H-C(6)); 4,57 (d , $J = 6,0$, H-C(5)); 4,50–3,97 (m , 6 H); 3,78 (verbr. s , HO; mit D₂O austauschbar); 1,55–1,17 (m , darin 2 s bei 1,47, 1 s bei 1,37 und 1 s bei 1,31, 5 CH₃). – ¹³C-NMR.: 165,82 (s); 144,11 (d); 123,23 (d); 113,05 (s); 109,08 (s); 103,76 (s); 86,76 (d); 80,24 (d); 79,63 (d); 73,09 (d); 66,41 (t); 60,67 (t); 26,84 (qa); 25,80 (qa); 25,15 (qa); 24,36 (qa); 14,15 (qa). – MS. (70 eV): 344 (21), 343 (99), 285 (34), 243 (13), 231 (10), 225 (13), 197 (11), 173 (18), 145 (15), 141 (19), 128 (15), 127 (54), 115 (13), 101 (100), 99 (21), 98 (14), 97 (19), 85 (13), 81 (16), 73 (12), 72 (16), 71 (12), 68 (13), 59 (40), 55 (15), 43 (73), 41 (11).

C₁₇H₂₆O₈ (358,39) Ber. C 56,97 H 7,31% Gef. C 56,84 H 7,35%

2,3-Didesoxy-5,6:8,9-di-O-isopropyliden-D-manno-4-nonulo-4,7-furanosono-1,4-lacton (**34**). Eine Lösung von 579 mg (2 mmol) **1** und 344 mg (4 mmol) Acrylsäuremethylester in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. mit 134 μl (0,2 mmol) 25proz. methanolischer Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid versetzt. Nach 25 Min. wurden 168 mg (2 mmol) NaHCO_3 , 10 ml Dimethylsulfoxid und 5 ml Wasser zugefügt; CH_2Cl_2 wurde bei 70° abgedampft und die Lösung bei dieser Temperatur 17 Std. gerührt. Nach normaler Aufarbeitung (Essigester) ergab die Chromatographie des Rohproduktes an 60 g Kieselgel (Essigester/ CHCl_3 1:9) 396 mg reines **34** (63%), Rf 0,47 (Essigester/ CHCl_3 1:9). Destillation ($120^\circ/10^{-3}$ Torr) ergab eine analytische Probe, $[\alpha]_D^{20} = +47,7^\circ$ ($c = 1,0$). – IR.: 3000s, 2945m, 2895m, 1785 br. s, 1480w, 1456m, 1420w, 1387s, 1377s, 1348w, 1325w, 1280m, 1164s, 1116s, 1072s, 1050s, 1030s, 1015s, 975s, 948m, 935m, 907m, 890s, 875s. – $^1\text{H-NMR.}$: 4,83 ($d \times d$, $J = 6,0$ und 3,3, H-C(6)); 4,67 (d , $J = 6,0$, H-C(5)); 4,37 ($t \times d$, $J = 7,8$ und 5,2, H-C(8)); 4,19–3,85 (m , H-C(7) und 2 H-C(9)); 2,87–2,00 (m , 2 H-C(2) und 2 H-C(3)); 1,47 (s , CH_3); 1,43 (s , CH_3); 1,37 (s , 2 CH_3). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 175,00 (s); 114,73 (s); 113,08 (s); 109,23 (s); 84,47 (d); 81,00 (d); 79,57 (d); 72,60 (d); 66,62 (t); 27,60 (t); 27,43 (t); 26,86 (qa); 25,89 (qa); 25,20 (qa); 24,65 (qa). – MS. (21 eV): 315 (0,2), 314 (0,3), 313 (1), 300 (13), 299 (100), 241 (8), 155 (5), 141 (12), 126 (8), 101 (58), 99 (5), 98 (10), 85 (5), 81 (5), 72 (10), 68 (5), 59 (7), 43 (10), 28 (5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (314,33) Ber. C 57,32 H 7,06% Gef. C 57,40 H 7,07%

Reduktion von **32**. Eine Lösung von 80,5 mg (0,26 mmol) **32** in 2 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurde mit 4,4 mg 10proz. Pd/C unter H_2 bei 1 atm 2 Std. gerührt. Die Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand i.HV. getrocknet: 81 mg (100%) nach DC. (Essigester/ CHCl_3 1:9) einheitliches Produkt, Rf 0,51, $[\alpha]_D^{20} = +44,9^\circ$. – IR. und $^1\text{H-NMR.}$ -Spektren stimmen mit denen von **34** überein.

4,7-Anhydro-2,3-didesoxy-5,6:8,9-di-O-isopropyliden-3-methoxycarbonyl-D-manno-non-3-ensäuremethylester (**35**). Eine Lösung von 1,16 g (4 mmol) **1**, 552 mg (4 mmol) K_2CO_3 und 2,9 g (20 mmol) Maleinsäuredimethylester in 6 ml Dimethylsulfoxid/Wasser 2:1 wurde unter N_2 44 Std. bei 60° gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther) und Trocknen i.HV. ergab 2,7 g Sirup. Durch Blitzchromatographie an 100 g Kieselgel (Essigester/ CH_2Cl_2 1:9) und Kugelrohrdestillation ($130\text{--}150^\circ/10^{-3}$ Torr) wurden 472 mg (48%) **35** (farbloser Sirup) isoliert, $[\alpha]_D^{20} = 191,0^\circ$ ($c = 1,0$). – IR.: 3000s, 2960m, 2900w, 2850w, 1738s, 1720 br. s, 1656s, 1480s, 1458m, 1441s, 1413w, 1388s, 1378s, 1350s, 1324s, 1312s, 1173s, 1123s, 1072s, 1031m, 1010m, 890s, 871m. – $^1\text{H-NMR.}$: 5,80 (d , $J = 6,0$, H-C(5)); 4,83 ($d \times d$, $J = 6,0$ und 3,9, H-C(6)); 4,47 ($t \times d$, $J = 6,6$ und 5,4, H-C(8)); 4,20 ($d \times d$, $J = 6,6$ und 3,9, H-C(7)); 4,14 ($d \times d$, $J = 9,0$ und 5,7, H-C(9)); 4,00 ($d \times d$, $J = 9,0$ und 5,1, H-C(9)); 3,77 (s , CH_3O); 3,67 (s , CH_3O); 3,36 (s , 2 H-C(2)); 1,43 (s , 3 CH_3); 1,39 (s , CH_3). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 171,35 (s); 167,86 (s); 166,67 (s); 113,00 (s); 109,34 (s); 101,28 (s); 83,13 (d); 80,32 (d); 77,73 (d); 72,97 (d); 66,08 (t); 51,78 (qa); 51,61 (qa); 31,75 (t); 26,77 (qa); 26,59 (qa); 25,69 (qa); 25,23 (qa). – MS. (70 eV): 386 (2), 371 (11), 313 (13), 239 (16), 211 (8), 113 (11), 111 (7), 105 (7), 101 (100), 73 (15), 72 (10), 59 (28), 55 (7), 45 (12), 43 (75), 41 (14).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_9$ (368,40) Ber. C 55,95 H 6,78% Gef. C 55,86 H 6,82%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *B. Aebischer, A. Vasella & H. P. Weber*, *Helv. Chim. Acta* 65, 621 (1982).
- [2] *L. Hough & A. C. Richardson*, in: 'The Carbohydrates', *W. Pigman und D. Horton* (Eds.), Academic Press, New York, Vol. I A (1972), S. 118.
- [3] *Y. Fukuda, H. Kitasato, H. Sasai & T. Suami*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 880 (1982) und dort zit. Lit.
- [4] *H. Paulsen, K. Roden, V. Sinnwell & P. Luger*, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 2009.
- [5] *D. Marmet, P. Boullanger & G. Descotes*, *Can. J. Chem.* 59, 373 (1981).
- [6] *H. H. Baer & L. Urbas*, 'The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups', *H. Feuer and S. Patai* (Eds.), Interscience, New York 1970, S. 76.
- [7a] *D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr & T. Weller*, *Chimia* 33, 1 (1979).
- [7b] *H. H. Baer & C. B. Madumelu*, *Carbohydr. Res.* 39, C8 (1975).
- [7c] *F. Pietra & D. Vitali*, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, 385.
- [8] *T.-L. Ho*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1149.
- [9] *R. F. Butterworth & S. Hanessian*, *Synthesis* 1971, 70.
- [10] *R. S. Tipson & R. F. Brady, Jr.*, *Carbohydr. Res.* 10, 549 (1969).
- [11] *S. J. Angyal & G. S. Bethell*, *Austr. J. Chem.* 29, 1249 (1976).
- [12] *A. S. Perlin, N. Cyr, H. J. Koch & B. Korsch*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 222, 935 (1973).
- [13] *A. S. Perlin, P. H. du Penhoat & H. S. Isbell*, *Adv. Chem. Ser.* 117, 39 (1973); *P. H. du Penhoat & A. S. Perlin*, *Carbohydr. Res.* 36, 111 (1974).
- [14] *U. Burkert, A. Gohl & R. R. Schmidt*, *Carbohydr. Res.* 85, 1 (1980).
- [15] *A. C. Huitric & W. F. Trager*, *J. Org. Chem.* 27, 1926 (1962); *G. Kresze, N. M. Mayer & J. Winkler*, *Liebigs Ann. Chem.* 747, 172 (1971).
- [16] *J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek & J. Pacak*, 'The Monosaccharides', Academic Press, New York 1963, S. 50.
- [17] *D. H. S. Horn & Y. Y. Pretorius*, *J. Chem. Soc.* 1954, 1460.
- [18] *G. M. Sheldrick*, SHELXTL, Revision 3.0, Universität Göttingen 1980.
- [19] Rules for Conformation Nomenclature for Five- and Six-membered Rings in Monosaccharides and their Derivatives. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 505.
- [20] *W. L. Duax & D. A. Norton*, 'Atlas of Steroid Structure', Vol. I, New York 1975, S. 16ff.
- [21] *M. Sundaralingam*, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6644 (1971).
- [22] *C. Altona & M. Sundaralingam*, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8205 (1972).
- [23] *A. F. Mishnev, J. J. Bleidelis & K. K. Venters*, *Tetrahedron* 36, 1817 (1980).
- [24] *K. Venters, A. Kemme & J. Bleidelis*, *Latv. PSR Zin. Akad. Vest. Kim.* 1980, 479.
- [25] *P. F. Zanazzi*, *Cryst. Struct. Commun.* 9, 377 (1980).
- [26] *S. Sprang, D. C. Rohrer & M. Sundaralingam*, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34, 2803 (1978).
- [27] *O. Wallach*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 332, 338 (1904).
- [28] a) *H. Paulsen*, *Angew. Chem.* 94, 184 (1982); b) *T. Ishikawa & H. G. Fletcher, Jr.*, *J. Org. Chem.* 34, 563 (1969).
- [29] *B. Aebischer, H. Hanssen & A. Vasella*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, im Druck.
- [30] *W. C. Still, M. Kuhn & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).
- [31] *A. Kampf & E. Dimant*, *Carbohydr. Res.* 32, 380 (1974).