

## 126. Desoxy-nitrozucker

13. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Herstellung ungeschützter und partiell geschützter 1-Desoxy-1-nitro-D-aldosen sowie Röntgenstrukturanalysen einiger ihrer Vertreter

von Dieter Beer, Jost H. Bieri, Ingolf Macher<sup>2)</sup>, Roland Prewo und Andrea Vasella\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(2.VI.86)

---

#### Preparation of Unprotected and Partially Protected 1-Deoxy-1-nitro-D-aldoses and Some Representative X-Ray Structure Analyses

The unprotected and partially protected 1-deoxy-1-nitro derivatives of  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-glucopyranose (see **15** and **14**),  $\beta$ -D-mannopyranose (see **16**), *N*-acetyl- $\beta$ -D-glucosamine (see **17**),  $\beta$ -D-galactofuranose (see **19**),  $\beta$ -D-ribofuranose (see **20**),  $\alpha$ -D-arabinofuranose (see **21**), 4,6-*O*-benzylidene- $\beta$ -D-glucose (see **40**), *N*-acetyl-4,6-*O*-benzylidene- $\beta$ -D-glucosamine (see **41**), and 4,6-*O*-benzylidene- $\beta$ -D-galactose (see **42**) were prepared by ozonolysis of the corresponding nitrones which were obtained from the acid-catalyzed reaction of *p*-nitrobenzaldehyde with the hydroxylamine **4**, the unprotected oximes **3** and **5–9** and the 4,6-*O*-benzylidene oximes **35–37**, respectively (Schemes 1–3). The *gluco*- and *manno*-nitrones **10** and **12** were isolated, and their ring size and their anomeric and (*E/Z*) configurations were determined by NMR spectroscopy and by their transformation into their corresponding nitro derivatives. The structure of the deoxynitroaldoses were determined by NMR spectroscopy, polarimetry, and, in the case of **14**, **16**, and **17**, by formation of the 4,6-*O*-benzylidene (**14**→**40**) or 4,6-*O*-isopropylidene (**16**→**43**, **17**→**23**) derivatives (Scheme 3). Acetylation of the nitroglucopyranose **14**, the 2-acetamido-nitroglucopyranose **17**, and the nitrogalactofuranose **19** gave the crystalline peracetylated nitroaldoses **22**, **24**, and **45**, respectively (Scheme 4, Figs. 1 and 3); acetylation of the nitromannopyranose **16** gave the nitro-*arabino*-glycal **44** (Scheme 4). The structure of the peracetylated nitroglucopyranose **22**, the nitroglucosamine **25**, the nitrogalactofuranose **45**, and the nitroribofuranose **20** were confirmed by X-ray analysis (Figs. 1–4). In all cases, including the  $\beta$ -D-glucopyranose derivative **22**, considerably shortening of the (endocyclic) C(1)–O bond was observed. Base-catalyzed anomerization of the  $\beta$ -D-configured nitroglucopyranose **14**, the nitromannopyranose **16**, the benzylidene acetal **40** of nitroglucose, and the 2,3,4,6-tetraacetylated glucosamine derivative **24** gave the corresponding nitro- $\alpha$ -D-aldoses **15**, **26**, **47**, and **25**, respectively (Scheme 4).

---

**Einleitung.** – Vollständig geschützte 1-Desoxy-1-nitroaldosen haben sich als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von kettenverlängerten Zuckern [2] und ‘C-Nucleosiden’ [3] bewährt. Ungeschützte und partiell geschützte, wasserlösliche Zucker-Derivate erlauben oder erleichtern eine direkte Umsetzung mit anderen, ebenfalls wasserlöslichen Verbindungen wie Kohlenhydraten und Proteinen<sup>3)</sup>. Der anfängliche Verzicht auf

<sup>1)</sup> 12. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Beurlaubt vom Sandoz Forschungsinstitut, Wien (März–Juni 1983).

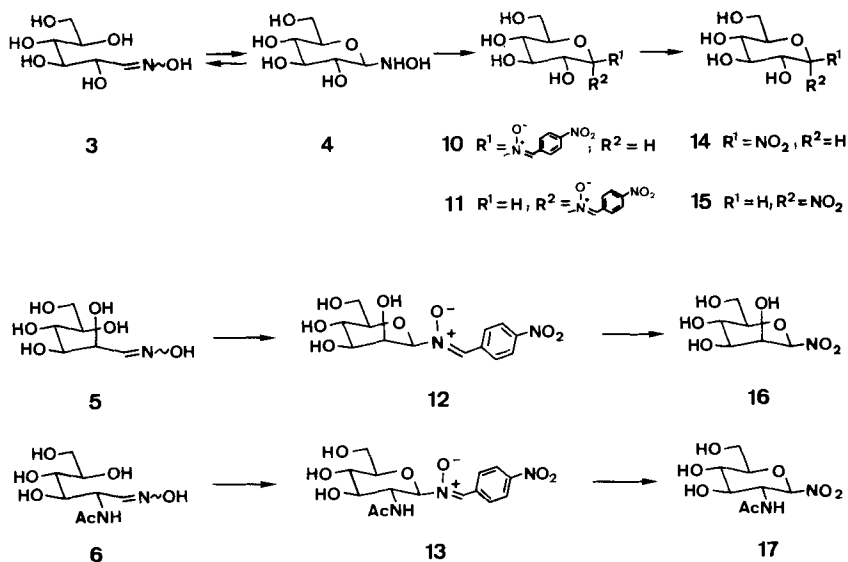
<sup>3)</sup> Reaktionen ungeschützter Kohlenhydrate, kennzeichnend für die Anfänge der Zuckerchemie [4] fanden in jüngster Zeit zur Herstellung von an C(1) modifizierten Aldosen erneutes Interesse [5–8].

Schutzgruppen kann die Flexibilität in ihrer Wahl und in der Reihenfolge ihrer Einführung erhöhen. Die Herstellung ungeschützter sowie partiell bzw. differentiell geschützter 1-Desoxy-1-nitroaldosen ist somit erwünscht, zumal einige Vertreter aus vollständig blockierten Vorläufern schlecht oder nicht zugänglich sind [9]. Insbesondere suchten wir einen Zugang zu an OH-C(2) ungeschützten Nitrozuckern und damit zu 1-C-Nitroglycalen [10]. Die Anwesenheit einer (OH-C(2))-Gruppe stört bei der Herstellung von 1-Desoxy-1-nitroaldosen durch Ozonolyse von *N*-Glycosylnitronen nicht [11] [12], und die so gewonnenen, anomeren 3,4,6-Tri-*O*-benzyl-1-desoxy-1-nitromannosen **1** und **2** [13] (s. unten) waren gut haltbar.

Wir berichten im folgenden über die Herstellung ungeschützter 1-Nitropyranosen und 1-Nitrofuranosen, über die Gewinnung partiell geschützter 1-Nitropyranosen aus ihren teilgeschützten Aldoximen und über einige Versuche zur Einführung von Schutzgruppen in ungeschützte 1-Nitropyranosen.

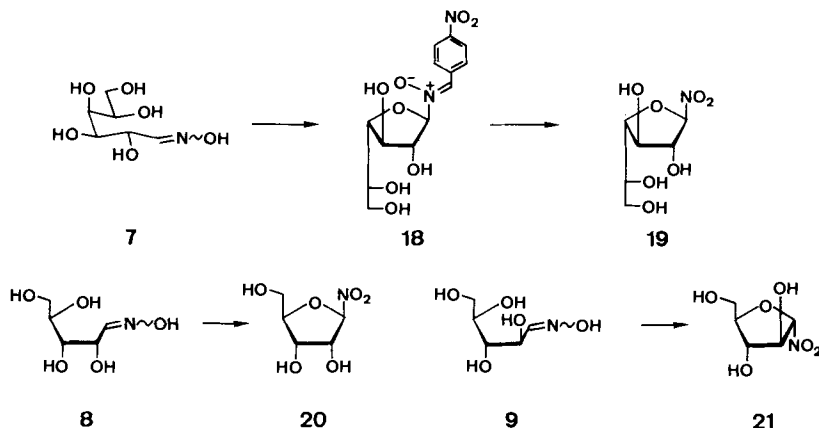
**Ergebnisse.** – 1) *Ungeschützte Nitroaldosen aus Oximen.* D-Glucose-oxim (**3**) [14] kristallisiert als das  $\beta$ -D-konfigurierte Hydroxylamin **4** (*Schema 1*)<sup>4)</sup>, das sich in Lösung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel rascher oder langsamer mit **3** ins Gleichgewicht setzt [15]. In Gegenwart katalytischer Säuremengen entstand aus einem Gemisch von **4** und *p*-Nitrobenzaldehyd bei Zugabe von DMSO rasch eine gelbe Lösung, aus der beim Eindampfen das leuchtend gelbe,  $\beta$ -D-konfigurierte Nitron **10** (93%) kristallisierte. D-Glucose-oxim **3** reagierte bedeutend langsamer als das unmittelbar nach Lösen der Kristalle hauptsächlich vorliegende Hydroxylamin **4** und ergab neben **10** das  $\alpha$ -D-konfigurierte Anomere **11** (9:1). Analog ergaben die Oxime **5** [16] und **6** [8] von D-Mannose bzw. *N*-Acetyl-D-glucosamin die  $\beta$ -D-konfigurierten Nitrone **12** (91%) bzw. **13** (92%).

Schema 1



<sup>4)</sup> Kurzzeit-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Messzeit  $\leq 10$  min) frischer Lösungen der kristallinen Oxime **4–9** (s. *Schema 1* und 2) in (D<sub>6</sub>)DMSO bestätigten die cyclische Struktur von **4** [15], während **5–9** in der Oxim-Form vorlagen.

Schema 2



Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten und molekulare Drehwerte von 1-Desoxy-1-nitropyranosen

$\alpha$ -D-Konfigurierte Verbindung	$\delta(\text{H}-\text{C}(1))$ [ppm]	$J(1,2)$ [Hz]	$\delta(\text{C}(1))$ [ppm]	$\tilde{\nu}(\text{NO}_2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$[M]_D$ (ber.)	$[M]_D$ (gef.)
15	5,83 <sup>a)</sup>	5,4	106,7 <sup>d)</sup>	1570 <sup>f)</sup>	+254 <sup>g)</sup>	+271 <sup>e)</sup>
47	5,99 <sup>b)</sup>	5,3	-	1565 <sup>g)</sup>	+149 <sup>h)</sup>	+327 <sup>e)</sup>
29	5,77 <sup>c)</sup>	5,3	104,3 <sup>c)</sup>	1570 <sup>g)</sup>	+258 <sup>h)</sup>	+403 <sup>e)</sup>
26	5,86 <sup>d)</sup>	2,1	105,8 <sup>d)</sup>	1565 <sup>f)</sup>	+149 <sup>m)</sup>	+164 <sup>e)</sup>
1	5,62 <sup>e)</sup>	2,5	105,1 <sup>c)</sup>	-	-	+296 <sup>e)</sup>
27	5,57 <sup>e)</sup>	2,9	103,6 <sup>c)</sup>	1562 <sup>h)</sup>	+305 <sup>n)</sup>	+403 <sup>e)</sup>
$\beta$ -D-Konfigurierte Verbindung	$\delta(\text{H}-\text{C}(1))$ [ppm]	$J(1,2)$ [Hz]	$\delta(\text{C}(1))$ [ppm]	$\tilde{\nu}(\text{NO}_2)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$[M]_D$ (ber.)	$[M]_D$ (gef.)
14	5,30 <sup>d)</sup>	8,7	105,9 <sup>d)</sup>	1568 <sup>f)</sup>	-14 <sup>i)</sup>	+72 <sup>e)</sup>
40	5,63 <sup>b)</sup>	6,0	106,9 <sup>b)</sup>	1570 <sup>f)</sup>	-128 <sup>k)</sup>	-62 <sup>e)</sup>
30	5,28 <sup>e)</sup>	7,5	105,2 <sup>c)</sup>	1565 <sup>g)</sup>	-20 <sup>l)</sup>	+175 <sup>e)</sup>
17	5,42 <sup>b)</sup>	9,3	104,9 <sup>b)</sup>	1570 <sup>f)</sup>	-32 <sup>o)</sup>	+15 <sup>e)</sup>
41	5,61 <sup>b)</sup>	8,4	104,5 <sup>b)</sup>	1575 <sup>f)</sup>	-231 <sup>p)</sup>	-115 <sup>e)</sup>
42	5,34 <sup>e)</sup>	8,7	108,5 <sup>e)</sup>	1591 <sup>f)</sup>	+24 <sup>q)</sup>	+127 <sup>u)</sup>
16	5,66 <sup>d)</sup>	1,4	103,9 <sup>d)</sup>	1565 <sup>f)</sup>	-129 <sup>m)</sup>	-57 <sup>v)</sup>
2	5,17 <sup>e)</sup>	1,5	101,7 <sup>c)</sup>	-	-	+84 <sup>e)</sup>
28	5,57 <sup>e)</sup>	1,5	104,5 <sup>c)</sup>	1562 <sup>h)</sup>	+27 <sup>n)</sup>	-34 <sup>e)</sup>

a) CD<sub>3</sub>OD.g) CHCl<sub>3</sub>.n)  $B = +166^\circ$  [9].

l) DMF.

b) (D<sub>6</sub>)DMSO.

h) Film.

o)  $B = +107^\circ$  [55-58].

u) Aceton.

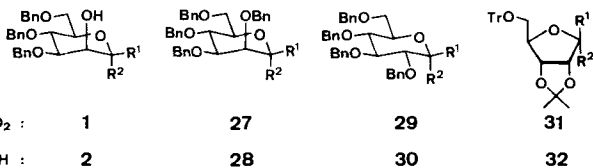
c) CDCl<sub>3</sub>.i)  $B = +125^\circ$  [21].p)  $B = -92^\circ$  [31] [59].

v) EtOH.

d) D<sub>2</sub>O.k)  $B = +10^\circ$  [53] [54].q)  $B = +163^\circ$  [60] [61].e) CD<sub>3</sub>CN.j)  $B = +119^\circ$  [9].

r) MeOH.

f) KBr.

m)  $B = +10^\circ$  [22] [23].s) H<sub>2</sub>O.R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub> :

1

27

29

31

R<sup>1</sup>=NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H :

2

28

30

32

Die Nitron-Bildung ist abhängig vom Lösungsmittel; in Pyridin reagierte **4** langsam und **5** nicht. In EtOH, MeOH, DMF, Formamid und Hexamethylphosphortriamid (HMPT) bildeten sich nach DC nur Spuren der gewünschten Nitrone.

Die Ozonolyse der Nitrone **10**, **12** und **13** in MeOH oder DMF ergab die kristallinen Nitro-Verbindungen **14** (87%)<sup>5)</sup>, **16** (79%) bzw. **17** (89%) jeweils unter Konfigurationserhaltung.

D-Galactose-oxim (**7**) [16] [17] (*Schema 2*) reagierte mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum gelben, einheitlichen, aber wenig stabilen Nitron **18** der  $\beta$ -D-Galactofuranose, dessen Struktur aus seiner ozonolytischen Umwandlung in die kristalline Nitro- $\beta$ -D-galactofuranose **19** (52% aus **7**) folgt. Die Oxime **8** [18] und **9** [19] der D-Ribose bzw. der D-Arabinose wurden ohne Isolierung der amorphen, ebenfalls wenig stabilen, intermediären Nitrone in die kristalline Nitro- $\beta$ -D-ribofuranose **20** (67% aus **8**) bzw. die kristalline Nitro- $\alpha$ -D-arabinofuranose **21** (36% aus **9**) übergeführt.

Die UV-Spektren der *gluco*- und *manno*-Nitrone **10** bzw. **12** zeigen mit Absorptionen bei 340 und 245 nm das charakteristische Bandenmuster von Aldonitronen des *p*-Nitrobenzaldehyds [20]. Aufgrund der Struktur des Hydroxylamins **4** [15] ist für die Nitrone **10** und **11** und die Nitro-Verbindungen **14** und **15** die Pyranose-Form zu erwarten. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse des Acetats **22** (s. u., *Fig. 1*) und durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **10**, **11**, **14** und **15** bestätigt ( $J(2,3) = 8,7\text{--}10,2$  Hz,  $J(3,4) = 8,7\text{--}9,8$  Hz,  $J(4,5) = 9,8$  Hz), welche auch die  $\beta$ -D-Konfiguration von **10** und **14** ( $J(1,2) = 8,5$  bzw.  $8,7$  Hz) und die  $\alpha$ -D-Konfiguration von **11** und **15** ( $J(1,2) = 4,1$  bzw.  $5,4$  Hz) belegen (s. *Tab. 1*). Die Ringgröße und die anomere Konfiguration des 2-Acetamido-D-glucosyl-nitrons **13** gehen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der daraus gewonnenen Nitro-Verbindung **17** ( $J(1,2) = 9,3$  Hz) und deren Derivate (s. u. und *Schema 3* und *4*) **23–25** ( $J(2,3) = 9,5\text{--}10,8$  Hz,  $J(3,4) = 9,5\text{--}10,0$  Hz,  $J(4,5) = 10,0$  Hz) sowie aus der Röntgenstrukturanalyse des Acetats **25** (s. u., *Fig. 2*) hervor. Die Ringgröße des *manno*-konfigurierten Nitrons **12** und der daraus abgeleiteten Nitro-Verbindungen **16** und **26** (s. *Schema 1* und *4*) ist durch die chemische Verschiebung von C(1) in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **16** und **26** belegt (103,9 ppm für **16** bzw. 105,8 ppm für **26**); diese Werte liegen unterhalb von 108 ppm und sind charakteristisch für 1-Desoxy-1-nitropyranosen (s. *Tab. 1*). Die Bestimmung der Konfiguration an C(1) des Mannosyl-nitrons **12** und der anomeren Nitromannosen **16** und **26** wird durch Vergleich ihrer Kopplungskonstanten ( $J(1,2) = 1$  (**12**),  $1,4$  (**16**) und  $2,1$  Hz (**26**)) mit denjenigen der früher hergestellten Nitromannopyranosen (**1/2** und **27/28** [9] [13]; s. *Tab. 1*) ermöglicht; die Kopplungskonstanten der  $\beta$ -D-Anomeren sind dabei jeweils  $\leq 1,5$  Hz, jene der  $\alpha$ -D-Anomeren  $\geq 2,1$  Hz. Diese Zuordnung wird durch die optischen Drehwerte der Nitro-Derivate<sup>6)</sup> bestätigt: Aus den molekularen Drehwerten der anomeren 1-Desoxy-1-nitropyranosen **1/2**, **27/28**, **29/30** und **31/32** [9] [13] [20] lässt sich ein *A*-Wert von  $+139^\circ$  ermitteln. Unter Berücksichtigung eines *B*-Wertes des Mannopyranosyl-Rests von  $+10^\circ$  [22] [23] berechnet sich die molekulare Drehung der Nitro- $\beta$ -D-mannose **16** zu  $-129^\circ$ , diejenige seines  $\alpha$ -D-Isomeren **26** zu  $+149^\circ$ . Diese Werte stimmen mit den gemessenen Werten ( $+57^\circ$  für **16** bzw.  $+164^\circ$  für **26**) tendenziell überein. Die Anwendbarkeit der *Hudsonschen* Regeln [21] [24] auf 1-Desoxy-1-nitropyranosen wird durch den Vergleich der gemessenen und berechneten molaren Drehwerte der anderen ungeschützten und teilgeschützten Nitropyranosen bestätigt (s. *Tab. 1*).

In den IR-Spektren (KBr) der Nitrone **10**, **12** und **13** sowie **33** und **34** (s. u., *Schema 3*) war die Lage der (C=N)-Banden ( $1587\text{--}1556$  cm<sup>-1</sup>) wenig charakteristisch für die Konfiguration an der (C=N)-Bindung. Die erwartete (*Z*)-Konfiguration [25–27] der Nitrone **10** und **12** geht aus dem Nuclear-Overhauser-Effekt zwischen H–C(1) und dem benzyllischen H hervor (Intensitätszunahme von H–C(1) in **10** um 17% ( $25^\circ$ ) und in **12** um 19% ( $43^\circ$ )). Während die Lage der Nitro-Banden ( $\nu_{\text{NO}_2}$ (asym)) in den IR-Spektren anomerer, geschützter 1-Desoxy-1-nitroaldosen [9] mit der C(1)-Konfiguration korreliert, ist dies bei ungeschützten Nitroaldosen nicht durchgehend der Fall: Die Nitro- $\beta$ -D-glucose **14** und ihr  $\alpha$ -D-Anomeres **15** absorbieren bei  $1568$  bzw.  $1570$  cm<sup>-1</sup>; die anomeren Nitromannosen **16** und **26** zeigen beide eine Nitro-Bande bei  $1565$  cm<sup>-1</sup> (s. *Tab. 1*).

<sup>5)</sup> Ozonolyse des Gemischs der anomeren Nitrone **10** und **11** (s. o.) ergab neben **14** die Nitro- $\alpha$ -D-glucose **15** (**14/15** = 9:1).

<sup>6)</sup> Die *Hudsonschen* Regeln [21] lassen sich zwar nicht auf Glycosyl-nitrone anwenden, da das Vorzeichen des *A*-Wertes bei *N*-Glycosyl-*C*-(*p*-nitrophenyl)nitronen von der Natur des Glycosyl-Rests abhängt, wohl aber auf 1-Desoxy-1-nitroaldosen.

Tab. 2. Molekulare Drehwerte von 1-Desoxy-1-nitrofuransen

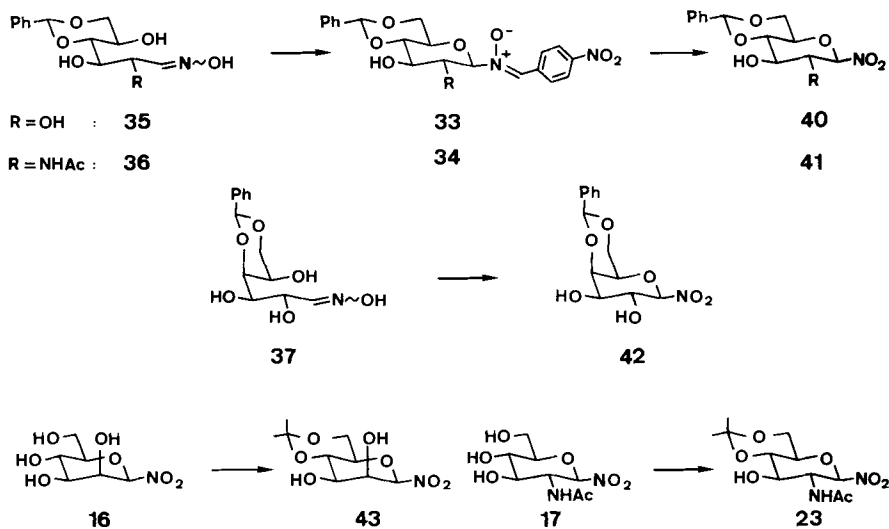
Verbindung	$[M]_D$ (ber.)	$[M]_D$ (gef.)
<b>19</b>	-147° <sup>a)</sup>	-211° <sup>e)</sup>
<b>20</b>	-60° <sup>b)</sup>	-70° <sup>e)</sup>
<b>21</b>	+148° <sup>c)</sup>	+136° <sup>e)</sup>
<b>31</b>	+220° <sup>d)</sup>	+72° <sup>f)</sup>
<b>32</b>	-58° <sup>d)</sup>	-132° <sup>f)</sup>

<sup>a)</sup>  $B = -8^\circ$  [28]. <sup>b)</sup>  $B = +79^\circ$  [28]. <sup>c)</sup>  $B = +9^\circ$  [28]. <sup>d)</sup>  $B = +81^\circ$  [9]. <sup>e)</sup>  $B = \text{H}_2\text{O}$ . <sup>f)</sup>  $B = \text{CHCl}_3$ .

Die Nitrogalactose **19**, die Nitroribose **20** und die Nitroarabinose **21** liegen gemäss ihrer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\delta(\text{C}(1)) \geq 110,7$  ppm; vgl. [9] [11] [20]) als Furanosen vor. Aufgrund der kleinen ( $J(1,2)$ -Werte in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (1,9 (**19**), 1,5 (**20**) und 1,8 Hz (**21**); vgl. [20] [28] [29]) sind diese Nitrofuransen 1,2-*trans*-konfiguriert. Röntgenstrukturanalysen der Nitroribose **20** und der Tetra-*O*-acetylnitrogalactose **45** (s. u., Fig. 3) bestätigen die 1,2-*trans*-Konfiguration, die auch in Übereinstimmung mit den Hudsonschen Regeln ist (vgl. [28] und Tab. 2).

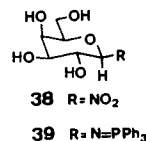
2) Nitroaldosen aus 4,6-*O*-Benzyliden-aldoximen. Als einzige Vertreter der partiell geschützten Aldoxime untersuchten wir die 4,6-*O*-Benzyliden-aldoxime **35** [30], **36** [31] und **37** [32] der D-Glucose, des *N*-Acetyl-D-glucosamins bzw. der D-Galactose (Schema 3). Die 4,6-*O*-Benzyliden-Schutzgruppe in Aldoximen gewährleistet die Bildung von 1-Desoxy-1-nitroaldopyranosen und ermöglicht insbesondere die Herstellung einer 1-Desoxy-1-nitrogalactopyranose<sup>7)</sup>. Die Umsetzung des 4,6-*O*-Benzyliden-D-glucoseoxims (**35**) bzw. des 2-Acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-glucose-oxims (**36**; s. Schema 3) mit *p*-Nitrobenzaldehyd ergab die kristallinen Nitrone **33** (98%)<sup>8)</sup> bzw. **34** (84%). Das

Schema 3



<sup>7)</sup> Aus dem ungeschützten Galactose-oxim **7** wurde nur die entsprechende Nitrofurannose **19** erhalten (s. o.). Versuche, 1-Desoxy-1-nitro-D-galactopyranose (**38**) in Anlehnung an eine Vorschrift von Corey et al. [33] durch Ozonolyse des Iminophosphins **39** [34] herzustellen, brachten keine brauchbaren Resultate.

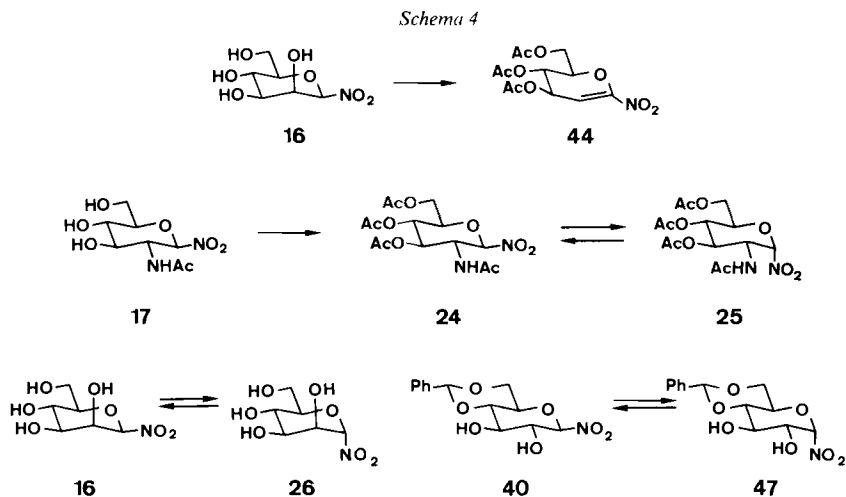
<sup>8)</sup> Hergestellt von Dr. S. N. Ganguly, Postdoktorand, Mai-Juli 1984.



aus dem Oxim **37** der 4,6-*O*-Benzylidengalactose [32] hergestellte Nitron wurde nicht isoliert. Die Ozonolyse dieser Nitrone ergab in jedem Fall kristalline,  $\beta$ -D-konfigurierte Nitro-Verbindungen (**40**: 86%<sup>9)</sup>; **41**: 66%<sup>10)</sup>; **42**: 87% aus **37**), deren Strukturen in ähnlicher Weise wie diejenigen ungeschützter Nitrozucker bestimmt wurden.

3) *Umsetzungen ungeschützter Nitroaldosen.* Wegen der häufig in unbefriedigenden Ausbeuten verlaufenden Herstellung der Benzyliden-Derivate von Aldosen [32] [35] und der Labilität der 4,6-*O*-Isopropyliden-acetale untersuchten wir die nachträgliche Einführung von Acetal-Schutzgruppen an den Nitro-Derivaten **14**, **16** und **17** der D-Glucose, der D-Mannose bzw. des *N*-Acetyl-D-glucosamins (*Schema 3*). Umsetzung der Nitroglucose **14** unter bewährten Bedingungen mit Benzaldehyd/ZnCl<sub>2</sub> ergab die bereits beschriebene Benzyliden-Verbindung **40** (70%), wobei das nachträgliche Einführen der Benzyliden-Gruppe zu höheren Gesamtausbeuten an **40** (54% *vs.* 26% bzgl. D-Glucose) führte [36]. Die säurekatalysierte Umsetzung von **16** und **17** mit Isopropenyl-methyl-äther [37] [38] ergab die säurelabilen 4,6-*O*-Isopropyliden-Derivate **43** (70%)<sup>11)</sup> bzw. **23** (82%) der Nitromannose und des *N*-Acetylglucosamins. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **23** und **43** belegen Singulette bei 100,3 bzw. 98,8 ppm sowie Quadruplette bei 29,3 und 19,4 ppm bzw. 28,1 und 18,2 ppm das Vorliegen von 1,3-Dioxan-Ringen [39–41].

4) *Röntgenstrukturuntersuchungen.* Mit Ausnahme der Nitroribofuranose **20** konnten von keiner ungeschützten Nitroaldose für die Röntgenstrukturanalyse brauchbare Einkristalle hergestellt werden. Zur Gewinnung geeignet kristallisierender Derivate von 1-Desoxy-1-nitroglucose (**14**), 1-Desoxy-1-nitromannose (**16**), *N*-Acetyl-1-desoxy-1-nitroglucosamin (**17**) und 1-Desoxy-1-nitrogalactose (**19**), die für eine röntgenographische Untersuchung von Interesse waren, wurden diese Verbindungen peracetyliert (Ac<sub>2</sub>O, HClO<sub>4</sub>). Dabei entstand aus dem amorphen **14** die kristalline  $\beta$ -D-konfigurierte, peracetylierte Tetra-*O*-acetylnitroglucose **22** (93%; *s. u.*, *Fig. 1*), während ausgehend von **16** das



<sup>9)</sup> Hergestellt von Dr. H. Harder, Postdoktorand, Dezember 1983–Mai 1984.

<sup>10)</sup> Hergestellt von Dr. I. Müller, Postdoktorand, November 1984–November 1985.

<sup>11)</sup> Hergestellt von Dipl.-Chem. F. Baumberger, Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich, 1986.

amorphe 1-*C*-Nitroglucal **44** (89%; *Schema 4*) erhalten wurde<sup>12)</sup>. Auch **17** wurde unter Konfigurationserhaltung in das Peracetat **24** (93%) umgewandelt, dessen Kristalle jedoch für eine Röntgenstrukturbestimmung ungeeignet waren. Das durch Isomerisierung von **24** (s. u.) hergestellte  $\alpha$ -*D*-Anomere **25** ergab röntgentaugliche Kristalle, ebenso wie die aus der Nitroglucose **19** hergestellte Tetra-*O*-acetylfuranose **45** (s. u., *Fig. 3*; 73%). Die Verbindungen **22**, **25**, **45** und **20** wurden röntgenographisch untersucht.

Die Intensitäten wurden im ' $\omega$ -scan'-Modus auf einem *Nicolet-R3*-Diffraktometer, das mit dem Tieftemperaturzusatz *LT-1* ausgerüstet war, mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessen und den üblichen Korrekturen (ohne Absorptionskorrektur) unterzogen. Reflexe mit  $I < 0,5\sigma(I)$  wurden auf  $I = 0,25\sigma(I)$  gesetzt. Die Strukturaufklärungen durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [42]. Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In den letzten geblockten Kaskadenverfeinerungen mit etwa 100 Variablen pro Block wurden jeweils alle symmetrie-unabhängigen Reflexe verwendet.

Tab. 3. Kristalldaten

	<b>22</b>	<b>25</b>	<b>45</b>	<b>20</b>
Kristallisiert aus	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$	$\text{AcOEt}/\text{Hexan}$	EtOH	EtOH
Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_{11}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_{11}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_6$
Molmasse	377,3	376,3	377,3	179,1
<i>T ca.</i> [K]	130	130	130	130
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Z	4	2	4	4
<i>a</i> [Å]	8,164(1)	8,381(2)	9,278(1)	5,106(1)
<i>b</i> [Å]	10,114(1)	9,495(2)	12,538(1)	7,702(1)
<i>c</i> [Å]	21,951(1)	11,575(3)	15,217(2)	17,133(2)
$\beta$ [°]	90	107,94(2)	90	90
Zentrierte Reflexe	104	72	86	72
Bereich [°]	$40 < 2\theta < 48$	$40 < 2\theta < 48$	$43 < 2\theta < 52$	$45 < 2\theta < 53$
$D_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,38	1,43	1,42	1,77
$2\theta(\text{max})$ [°]	70	60	73	75
Symmetrie-unabhängige Reflexe	4454	2701	4812	2061
Variable	311	315	311	145
<i>R</i>	0,067	0,048	0,045	0,029
$R_w$	0,051	0,045	0,048	0,032
$1/w - \sigma^2(F)$	0,0005 $F^2$	0,0004 $F^2$	0,0006 $F^2$	0,0003 $F^2$
$\langle \sigma(d_{c,c}) \rangle$ [Å]	0,002	0,003	0,002	0,001

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **22** (ohne H-Atome)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{äq}}^a$
C(1)	3940(2)	1507(1)	2333(1)	24(1)
N(1)	3136(2)	613(1)	1869(1)	28(1)
O(1N)	2706(2)	-490(1)	2031(1)	36(1)
O(2N)	2874(2)	1101(1)	1369(1)	39(1)
C(2)	2575(2)	2198(1)	2692(1)	23(1)
O(2)	1610(1)	3002(1)	2296(1)	26(1)
C(3)	3388(2)	3066(1)	3168(1)	22(1)
O(3)	2120(1)	3598(1)	3545(1)	26(1)
C(4)	4511(2)	2213(1)	3560(1)	24(1)

<sup>12)</sup> Die Leichtigkeit, mit der diese  $\beta$ -Eliminierung erfolgt, überrascht angesichts der axialen Lage von  $\text{AcO}-\text{C}(2)$  im *manno*-konfigurierten Zwischenprodukt nicht [10].

Tab. 4 (Forts.)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$
O(4)	5371(2)	3108(1)	3959(1)	28(1)
C(5)	5743(2)	1461(1)	3165(1)	25(1)
O(5)	4845(1)	701(1)	2719(1)	27(1)
C(6)	6782(2)	500(2)	3517(1)	29(1)
O(6)	5691(2)	-456(1)	3791(1)	31(1)
C(7)	42(2)	2598(2)	2188(1)	28(1)
O(7)	-532(2)	1631(1)	2414(1)	47(1)
C(8)	-774(2)	3515(2)	1751(1)	35(1)
C(9)	2243(2)	4902(2)	3701(1)	26(1)
O(9)	3335(2)	5609(1)	3531(1)	33(1)
C(10)	868(3)	5279(2)	4108(1)	39(1)
C(11)	5268(3)	2894(2)	4567(1)	39(1)
O(11)	4716(3)	1890(2)	4774(1)	75(1)
C(12)	5944(3)	4043(3)	4913(1)	49(1)
C(13)	6296(2)	-1161(2)	4261(1)	31(1)
O(13)	7683(2)	-1063(2)	4434(1)	45(1)
C(14)	4999(3)	-2037(2)	4524(1)	39(1)

<sup>a)</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*-Tensors.

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **25** (ohne H-Atome)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$
C(1)	5996(2)	1424(2)	2671(2)	19(1)
N(1)	7341(2)	2488(3)	2616(2)	27(1)
O(1N)	7009(2)	3743(2)	2635(1)	31(1)
O(2N)	8698(2)	2025(3)	2608(2)	46(1)
C(2)	4299(2)	1809(2)	1762(2)	15(1)
N(2)	4471(2)	2249(2)	605(1)	16(1)
C(3)	3338(2)	2901(2)	2245(2)	15(1)
O(3)	1616(2)	2828(2)	1493(1)	20(1)
C(4)	3396(2)	2555(2)	3550(2)	16(1)
O(4)	2552(2)	3701(2)	3925(1)	18(1)
C(5)	5238(2)	2461(2)	4337(2)	19(1)
O(5)	6014(2)	1324(2)	3876(1)	21(1)
C(6)	5505(3)	2098(3)	5659(2)	25(1)
O(6)	7278(2)	2027(2)	6280(1)	30(1)
C(7)	4727(2)	1291(2)	-184(2)	17(1)
O(7)	4867(2)	30(2)	77(2)	26(1)
C(8)	4799(3)	1854(3)	-1387(2)	24(1)
C(9)	887(3)	4034(3)	968(2)	25(1)
O(9)	1610(2)	5127(2)	1039(2)	49(1)
C(10)	-943(3)	3800(4)	298(2)	35(1)
C(11)	1632(3)	3383(2)	4681(2)	22(1)
O(11)	1728(2)	2270(2)	5188(2)	33(1)
C(12)	562(3)	4605(3)	4786(2)	27(1)
C(13)	8008(3)	3130(3)	6976(2)	25(1)
O(13)	7242(2)	4157(2)	7101(2)	44(1)
C(14)	9844(3)	2874(3)	7571(2)	34(1)

<sup>a)</sup> S. Fussnote a in Tab. 4.



Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **45** (ohne H-Atome)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}}^a$
C(1)	4109(1)	6053(1)	3776(1)	17(1)
N(1)	2730(1)	6584(1)	4158(1)	23(1)
O(1N)	2718(1)	7556(1)	4190(1)	45(1)
O(2N)	1759(1)	6017(1)	4411(1)	31(1)
C(2)	5303(1)	6130(1)	4468(1)	16(1)
O(2)	6685(1)	6070(1)	4057(1)	19(1)
C(3)	5124(1)	5091(1)	4987(1)	17(1)
O(3)	4373(1)	5363(1)	5789(1)	21(1)
C(4)	4145(1)	4378(1)	4417(1)	17(1)
O(4)	3856(1)	4990(1)	3623(1)	19(1)
C(5)	4766(1)	3312(1)	4143(1)	19(1)
O(5)	6085(1)	3537(1)	3675(1)	22(1)
C(6)	3698(2)	2735(1)	3550(1)	24(1)
O(6)	4193(1)	1685(1)	3302(1)	25(1)
C(7)	7202(1)	7008(1)	3735(1)	20(1)
O(7)	6486(1)	7803(1)	3700(1)	27(1)
C(8)	8732(1)	6891(1)	3442(1)	30(1)
C(9)	4599(1)	4698(1)	6473(1)	22(1)
O(9)	5454(1)	3975(1)	6447(1)	38(1)
C(10)	3632(2)	4968(1)	7226(1)	30(1)
C(11)	7194(1)	2850(1)	3763(1)	25(1)
O(11)	7133(1)	2015(1)	4160(1)	30(1)
C(12)	8495(2)	3275(1)	3295(1)	39(1)
C(13)	4028(1)	920(1)	3924(1)	24(1)
O(13)	3513(1)	1092(1)	4635(1)	30(1)
C(14)	4581(2)	-135(1)	3615(1)	44(1)

<sup>a</sup>) S. Fussnote a in Tab. 4.

Tab. 7. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **20** (ohne H-Atome)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{äq}}^a$
C(1)	5838(2)	6187(1)	3921(1)	9(1)
N(1)	4110(2)	7739(1)	4158(1)	11(1)
O(1N)	2085(2)	8014(1)	3798(1)	17(1)
O(2N)	4856(2)	8590(1)	4721(1)	15(1)
C(2)	4883(2)	4570(1)	4368(1)	10(1)
O(2)	6965(1)	3385(1)	4475(1)	13(1)
C(3)	2896(2)	3805(1)	3780(1)	9(1)
O(3)	2528(1)	1985(1)	3848(1)	13(1)
C(4)	3927(2)	4387(1)	2978(1)	9(1)
O(4)	5598(1)	5882(1)	3130(1)	11(1)
C(5)	1717(2)	4886(1)	2436(1)	12(1)
O(5)	2739(2)	5400(1)	1694(1)	15(1)

<sup>a</sup>) S. Fussnote a in Tab. 4.

Stereoskopische Zeichnungen der Strukturen von **22**, **25**, **45** und **20** sind in Fig. 1–4 dargestellt, ihre Kristalldaten in Tab. 3 und die Koordinaten ihrer C-, N- und O-Atome in Tab. 4–7 aufgeführt. Das Glucose-Derivat **22** liegt als Pyranose in der üblichen  ${}^4C_1$ -Konformation vor. Alle Substituenten des Ringes sind äquatorial angeordnet. Auch das Glucosamin-Derivat **25** liegt als Pyranose vor (Fig. 2). Seine  ${}^4C_1$ -Konformation ist etwas zum Halbsessel  ${}^4H_5$  hin verzerrt; der Torsionswinkel O(5)–C(1)–C(2)–C(3) beträgt nur  $39,0^\circ$ . Die  $\text{NO}_2$ -Gruppe steht axial

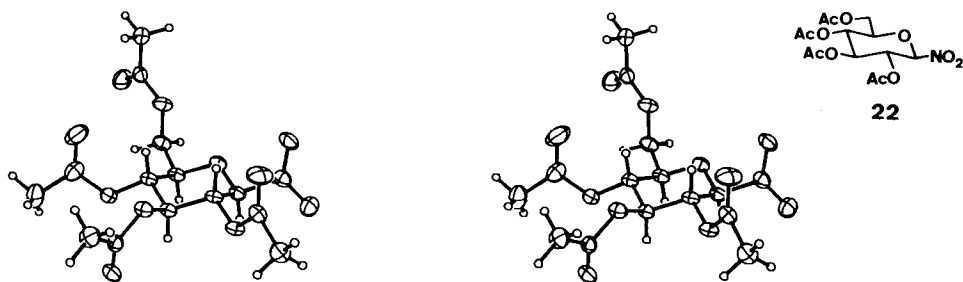


Fig. 1. Stereoskopische Zeichnung der Molekülstruktur von 22 im Kristall<sup>13)</sup>

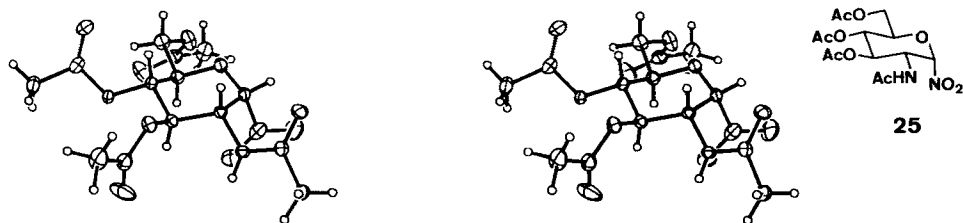


Fig. 2. Stereoskopische Zeichnung der Molekülstruktur von 25 im Kristall<sup>13)</sup>

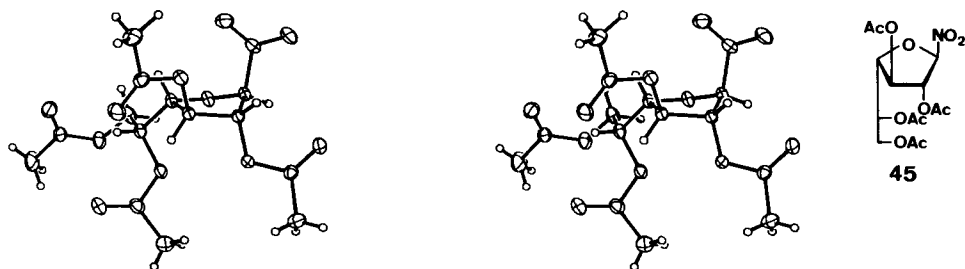


Fig. 3. Stereoskopische Zeichnung der Molekülstruktur von 45 im Kristall<sup>13)</sup>

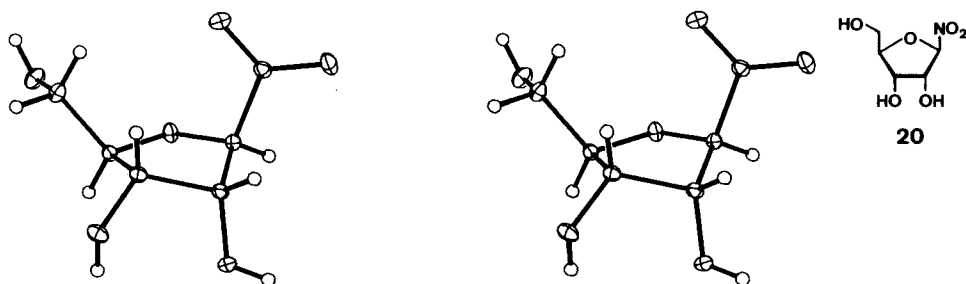
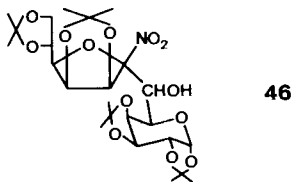


Fig. 4. Stereoskopische Zeichnung der Molekülstruktur von 20 im Kristall<sup>13)</sup>

<sup>13)</sup> Die H-Atome sind mit willkürlichem Radius gezeichnet, die übrigen Atome mit ihren thermischen Ellipsoiden, entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(163,2°)<sup>14</sup>), die übrigen Substituenten äquatorial (117,4°, 62,4°, 109,3°, 72,9°). Das Galactose-Derivat **45** liegt als Furanose in der <sup>1</sup>E-Konformation vor. Die NO<sub>2</sub>-Gruppe an C(1) und die AcO-Gruppe an C(2) stehen axial (168,1° bzw. 15,8°); die Substituenten an C(3) und C(4) inklinial (154,0° bzw. 45,1°) [43]. Die Konformation der furanoiden Nitroribose **20** wird am besten als intermediär zwischen der E<sub>2</sub>- und der <sup>3</sup>T<sub>2</sub>-Konformation beschrieben. Die NO<sub>2</sub>-Gruppe an C(1) und die OH-Gruppe an C(2) stehen axial (18,4° bzw. 167,4°), die OH-Gruppe an C(3) äquatorial (119,7°) und die CH<sub>2</sub>OH-Gruppe an C(4) inklinial (46,5°). Im Kristall der ungeschützten Nitroribose **20** sind die Moleküle über H-Brücken stark vernetzt, was zur deutlich höheren Dichte von **20** gegenüber denen der acetylierten Derivate **22**, **25** und **45** führt (vgl. Tab. 3).



Bei der Strukturbeschreibung der 7-Nitrododecosulose **46** [2] erwähnten wir einen recht kurzen (C–O)-Abstand am anomeren C-Atom, das eine NO<sub>2</sub>-Gruppe trägt. Diese Erscheinungsform des anomeren Effekts [44] tritt auf, wenn in Fragmenten R–Y–C–X (Y = Zentrum, das mindestens ein nichtbindendes Elektronenpaar trägt, X = elektropositives Atom oder Y = Y–R mit R = H oder Alkyl) das σ\*-Orbital der (C–X)-Bindung mit einem nichtbindenden Orbital von Y in Wechselwirkung treten kann. Trägt Y zwei freie Elektronenpaare, so muss der Torsionswinkel R–Y–C–X zwischen –90° und +90° liegen. Aufgrund der Orbital-Wechselwirkung sollte die (C–Y)-Bindung stärker und damit kürzer und die (C–X)-Bindung schwächer und damit länger werden [45] [46]. In den hier beschriebenen Strukturen ist X = NO<sub>2</sub> und Y = O. Anhand der in Tab. 8

Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel an C(1)<sup>a)</sup>

Verbindung		<b>22</b>	<b>25</b>	<b>45</b>	<b>20</b>	<b>46<sup>b)</sup></b>	
C(1)–O(n)	[Å]	1,388(2)	1,394(3)	1,373(1)	1,381(1)	1,395(2)	1,387(2)
C(1)–N(1)	[Å]	1,512(2)	1,529(3)	1,555(1)	1,540(1)	1,535(3)	1,536(3)
C(n)–O(n)–C(1)–N(1)	[°]	176,9(1)	76,7(2)	–86,9(1)	–103,3(1)	–137,8(2)	–126,1(2)
C(n)–O(n)–C(1)	[°]	111,8(1)	116,8(2)	109,8(1)	111,2(1)	109,3(1)	111,4(2)
O(n)–C(1)–C(2)	[°]	109,9(1)	115,2(2)	107,5(1)	108,8(1)	108,4(1)	108,4(2)
O(n)–C(1)–N(1)–O <sup>c)</sup>	[°]	34,0(2)	–78,9(2)	12,6(1)	30,7(1)	11,8(3)	8,9(3)

<sup>a)</sup> **22** und **25**: n = 5; **45**, **20** und **46**: n = 4.

<sup>b)</sup> Quarternäres C(7); zwei symmetrieunabhängige Moleküle.

<sup>c)</sup> O-Atom mit dem kleineren absoluten Torsionswinkel.

aufgeführten Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel wird der beschriebene Effekt erkennbar. Sieht man von **25** und **46** ab, so geht der kleinste (C–O–C–N)-Torsionswinkel mit der kürzesten (C(1)–O(4 bzw. 5))-Bindung und der längsten (C(1)–N(1))-Bindung einher; umgekehrt findet man bei dem grössten Torsionswinkel die kürzeste (C(1)–N(1))-Bindung und die längste (C(1)–O(4 bzw. 5))-Bindung. Die betreffenden Bindungen in der Dodecosulose **46** sind länger als aufgrund des Torsionswinkels erwartet wird, was mit dem hohen Substitutionsgrad des anomeren Zentrums zusammenhängen mag. Im Glucosamin-Derivat **25** kann der grosse Torsionswinkel O(5)–C(1)–N(1)–O(1) sterisch bedingt sein und die (C(1)–N(1))- und die (C(1)–O(5))-

<sup>14)</sup> Der Winkel zur Normalen der mittleren Ringebene wird hier und im folgenden in Klammern angegeben.

Bindungslängen beeinflussen. Dieser Torsionswinkel der NO<sub>2</sub>-Gruppe in **25** ermöglicht (neben dem anomeren Effekt) eine Wechselwirkung des  $\sigma^*$ -Orbitals der (C(1)–O(5))-Bindung mit dem tiefsten  $\pi$ -Orbital der NO<sub>2</sub>-Gruppe ('*exo*'-anomere Effekt) und eine Wechselwirkung zwischen dem  $\sigma$ -Orbital der (C(1)–O(5))-Bindung und dem  $\pi^*$ -Orbital der NO<sub>2</sub>-Gruppe. Diese Wechselwirkungen sollten die (C(1)–O(5))-Bindung verlängern, die (C(1)–N(1))-Bindung verkürzen und somit die strukturellen Folgen des anomeren Effekts abschwächen.

Auch in der Glucopyranose **22**, die eine äquatoriale NO<sub>2</sub>-Gruppe trägt (Torsionswinkel C–O–C–N *ca.* 180°), ist die (C(1)–O(5))-Bindung recht kurz<sup>15</sup>). Aus geometrischen Gründen sind Orbital-Wechselwirkungen der erwähnten Art als Ursache auszuschliessen, während direkte Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des endocyclischen O-Atoms und dem  $\pi$ -System der NO<sub>2</sub>-Gruppe, wie sie in ähnlicher Weise beim inversen anomeren Effekt auftreten [48], oder Wechselwirkungen unter Einbeziehung der (C(1)–H(1))-Bindungsorbitale eine Rolle spielen können. Die Bindungswinkel C(4)–O(4)–C(1) und O(4)–C(1)–C(2) bzw. C(5)–O(5)–C(1) und O(5)–C(1)–C(2) sind ausser in **22** (äquatoriale NO<sub>2</sub>-Gruppe) grösser als sonst in Fünf- oder Sechsringen üblich. Die O–N–O-Winkel sind mit 124,5–125,5° recht konstant. Auch die (N–O)-Bindungen variieren nur zwischen 1,226 und 1,211 Å.

5) *Äquilibrierungsversuche.* Basische Bedingungen (*Amberlite IRA-93*; vgl. [13]) führten zur Anomerisierung der Glucose-Derivate **14** und **40** sowie der Nitromannose **16**, aber auch zur teilweisen Zersetzung, was eine Bestimmung der Gleichgewichtslage verhinderte. In bescheidener Ausbeute wurden die auch aus dem Gemisch der anomeren Nitrone **10** und **11** zugängliche Nitro- $\alpha$ -D-glucose **15** (*Schema 1*) die Nitro- $\alpha$ -D-mannose **26** und die Nitro- $\alpha$ -D-glucopyranose **47** (*Schema 4*) isoliert. Die peracetylierte 2-Acetamido-1-nitroglucose **24** wurde grösstenteils ( $\alpha/\beta = 96:4$ ) in die kristalline Nitro- $\alpha$ -D-glucopyranose **25** übergeführt, während sich das  $\beta$ -D-konfigurierte Glucosamin-Derivat **17** unter basischen Bedingungen rasch zersetzte.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firma *Sandoz AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Lsgm. wurden vor Gebrauch destilliert, H<sub>2</sub>O bidestilliert. Normale Aufarbeitung bedeutet Verteilung zwischen dem in Klammern angegebenen Lsgm. und der angegebenen wässr. Phase, Trocknen der org. Phase mit MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 40° im Wasserstrahlvakuum oder im Hochvakuum (HV.). DC: Fertigplatten Kieselgel 60 *F-254* (*Merck*); Schichtdicke 0,25 mm; Entwicklung durch Besprühen mit einer 0,025M I<sub>2</sub>-Lsg. in 10% wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und nachfolgendes Erhitzen auf *ca.* 200°. Säulenchromatographie: Menge Kieselgel in Klammern; 'flash'-Chromatographie (FC, s. [49]): Kieselgel 60 (*Merck*); 40–63  $\mu$ ; Mitteldruckchromatographie (MC, s. [50]): Kieselgel 60 (*Merck*), 15–40  $\mu$ ; Laufmittelgemische: *A* (Dimethoxyethan/Toluol), *B* (AcOEt/Toluol), *C* (AcOEt/MeOH/H<sub>2</sub>O), *D* (AcOEt/MeOH), *E* (AcOEt/CHCl<sub>3</sub>/Hexan), *F* (AcOEt/Hexan), *G* (CHCl<sub>3</sub>/MeOH), *H* (AcOEt/MeOH). Schmp. (nicht korrigiert): *Büchi-510* Schmp.-Apparat. Optische Drehungen: *Perkin-Elmer-241*-Polarimeter, 1-dm-Zelle, Messungen bei 365, 436, 546, 578 und 589 nm;  $[\alpha]_{589}$  wurde mittels einer Regressionskurve bestimmt. UV: *Perkin-Elmer-555*-Spektrophotometer. IR: *Perkin-Elmer-298*-Spektrometer; 3% CHCl<sub>3</sub>-Lsg., wenn nicht anders vermerkt. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: *Varian-HA-100* (<sup>13</sup>C(25,2 MHz)), *Varian-XL-200* (<sup>1</sup>H(200 MHz), <sup>13</sup>C(50,4 MHz)), oder *Bruker-AM-400*-Spektrometer (<sup>1</sup>H(400

<sup>15</sup>) In Pyranosen mit äquatorialem C(1),O-Substituenten sind Werte von 1,40–1,44 Å üblich [47].

MHz),  $^{13}\text{C}$ (100,8 MHz)); mit \* bezeichnete Signale sind H-Atomen zugeordnet, die durch  $\text{D}_2\text{O}$  ausgetauscht werden; chemische Verschiebungen bzgl. TMS oder Natrium-[3-(trimethylsilyl)-sulfonat] als interner Standard. MS: *Varian-711* (EI, FAB) oder *Varian-112* (CI). Elementaranalysen: *FR-84-CHN*-Apparat.

2. *Allgemeine Methoden*. 2.1. *Herstellung der Aldoxime*. Eine Lsg. von NaOEt, hergestellt aus Na (27,6 g, 1,2 mol) in EtOH (600 ml), wurde zu einer intensiv gerührten Lsg. von gepulvertem  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (90,3 g, 1,3 mol) in EtOH (1100 ml) gegossen. Die Mischung wurde im Eisbad gekühlt und filtriert. Zum auf  $50^\circ$  erwärmten Filtrat (pH 7) wurde unter Rühren die Aldose (1 mol) in kleinen Portionen zugegeben. Nach Ende der Reaktion (DC: C 7:2:1) liess man das Gemisch abkühlen, dampfte i. RV. ein<sup>16)</sup> und kristallisierte den Rückstand aus dem angegebenen Lsgm.

2.2. *Herstellung der N-(p-Nitrobenzyliden)-D-glycosylamin-N-oxide*. In einem 500-ml-Zweihalskolben wurde ein Gemisch des gemäss 2.1 hergestellten Aldoxims (10 g Hexose-oxim bzw. 9,3 g Pentose-oxim, 51,2 mmol), *p*-Nitrobenzaldehyd (9,3 g, 1,2 Äquiv.), TsOH  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) und DMSO (50 ml) bei RT. bis zur vollständigen Umsetzung des Oxims (DC: C 7:2:1) gerührt. Der grösste Teil des Lsgm. wurde bei  $40^\circ/10^{-3}$  Pa abdestilliert, der Rückstand 2mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (je 300 ml) digeriert, i. HV. getrocknet und weiter umgesetzt.

2.3. *Herstellung der 1-Desoxy-1-nitro-D-aldosen*. Eine Lsg. des gemäss 2.2 gewonnenen rohen Nitrons in 300 ml MeOH wurde bei  $0^\circ$  bis zum Verschwinden der gelben Farbe ozonisiert. Das Gemisch wurde 30 min mit  $\text{N}_2$  gespült, das Lsgm. abdestilliert und der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml) verdünnt. MC an 1 kg Kieselgel ergab Nitroaldosen, die in der angegebenen Weise weiter gereinigt wurden.

2.4. *Acetylierung der 1-Desoxy-1-nitro-D-aldosen*. Eine eisgekühlte Suspension der gemäss 2.3 gewonnenen Desoxynitroaldose (1 mmol) in  $\text{Ac}_2\text{O}$  (5 ml) wurde mit  $\text{HClO}_4$  (6  $\mu\text{l}$ , 60% Lsg.; Merck) versetzt und das Eisbad entfernt. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Gemisch i. HV. eingedampft und der Rückstand normal aufgearbeitet ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1M  $\text{NaHCO}_3$ ). Die rohen peracetylierten Nitrozucker wurden in der angegebenen Weise gereinigt.

3. *Aldoxime* (s. 2.1). *D-Glucose-oxim* (3) [14] wurde ohne Kristallisation als Sirup verwendet.  $[\alpha]_D^{25} = -4,6^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; [51]:  $[\alpha]_D^{20} = -2,2^\circ$  ( $c = 9,37$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Endwert)).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO): 152,3 (*d*, C(1), (*E*)-Isomer); 150,5 (*d*, C(1), (*Z*)-Isomer); 72,3 (*d*); 71,5 (*d*); 71,1 (*d*); 71,0 (*d*); 70,1 (*d*); 66,4 (*t*); 63,6 (*t*).

*1-Desoxy-N-hydroxy- $\beta$ -D-glucopyranosylamin* (4) [14] wurde in EtOH kristallisiert. Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe. Schmp. 143–145° (Zers.); [14]: 137,5°; [16]: 136–137°.  $[\alpha]_D^{25} = -10,7^\circ$  ( $c = 1,09$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 2$  min).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO,  $t = 8$  min): 93,0 (*d*, C(1)); 78,0 (*d*); 77,6 (*d*); 70,4 (*d*); 70,3 (*d*); 61,5 (*t*, C(6)).

*D-Mannose-oxim* (5) [16]: Schmp. 184° ([52]: 176–184°).  $[\alpha]_D^{25} = +7,0^\circ$  ( $c = 1,0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 3$  min; [16]:  $[\alpha]_D = +3,1^\circ$  ( $c = 4,8$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Endwert)).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO,  $t = 9$  min): 152,0 (*d*, C(1)); 71,4 (*d*); 70,9 (*d*); 69,6 (*d*); 68,8 (*d*); 64,0 (*t*).

*D-Galactose-oxim* (7) [16] [17] wurde in EtOH kristallisiert. Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe. Schmp. 163–165° (Zers.; [17]: 175–176°).  $[\alpha]_D^{25} = +77^\circ$  ( $c = 1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 3$  min; [16]:  $[\alpha]_D^{20} = +14,8^\circ$  ( $c = 5,1$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Endwert)).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO,  $t = 7$  min): 154,0 (*d*, C(1), (*E*)-Isomer); 151,8 (*d*, C(1), (*Z*)-Isomer); 72,4 (*d*); 71,0 (*d*); 70,1 (*d*); 68,4 (*d*); 69,2 (*d*); 64,1 (*d*); 63,4 (*t*, C(6)); 63,3 (*t*, C(6)).

*D-Ribose-oxim* (8) [18] wurde in EtOH kristallisiert. Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe. Schmp. 122–124° (Zers.; [18]: 141° (Zers.)).  $[\alpha]_D^{25} = +17,5^\circ$  ( $c = 1,01$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 4$  min; [18]:  $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ$  ( $c = 7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 10$  min); [18]:  $[\alpha]_D^{20} = +6,3^\circ$  ( $c = 7$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Endwert)).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO,  $t = 10$  min): 152,0 (*d*, C(1), (*E*)-Isomer); 150,5 (*d*, C(1), (*Z*)-Isomer); 74,4 (*d*); 73,6 (*d*); 72,2 (*d*); 71,6 (*d*); 70,1 (*d*); 65,9 (*d*); 63,4 (*t*, C(5)).

*D-Arabinose-oxim* (9) [19] wurde in EtOH kristallisiert. Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe. Schmp. 135–136° (Zers.; [19]: 136°).  $[\alpha]_D^{25} = -48,0^\circ$  ( $c = 1,01$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t = 3$  min; [19]:  $[\alpha]_D = -13,3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO,  $t = 10$  min): 153,7 (*d*, C(1), (*E*)-Isomer); 151,5 (*d*, C(1), (*Z*)-Isomer); 73,6 (*d*); 72,1 (*d*); 71,1 (*d*); 71,0 (*d*); 68,4 (*d*); 64,1 (*d*); 63,6 (*t*); 63,5 (*t*).

2-Acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-glucose-oxim (36) wurde gemäss 2.1 aus 2-Acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-glucose [31] hergestellt und in EtOH/ $\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert.  $R_f$  (*G* 8:1) 0,25. Schmp. 191–193°.  $[\alpha]_D^{25} = -57,6^\circ$  ( $c = 0,98$ , DMF). IR (KBr): 3290 (br.), 1660s, 1640m, 1545m, 1485m, 1400m, 1320w, 1095s, 1075m, 1020m, 925w, 740m.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO): 11,00 (s, 0,67 NOH); 10,68 (s, 0,33 NOH); 8,00 (*d*,  $J = 7,0$ , 0,33 NH); 7,86 (*d*,  $J = 7,0$ , 0,67 NH); 7,48–7,33 (m, 5 H); 6,64 (*d*,  $J = 6,4$ , H–C(1)); 5,43 (s, PhCH); 5,16–5,13 (m, 2 H, OH\*, H–C(4)); 5,10\* (m, OH); 4,78–3,42 (m, 4 H); 1,80 (s, 0,33  $\text{CH}_3$ ); 1,73 (s, 0,67  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)$ DMSO): 169,2 (s); 169,1 (s); 149,3 (s); 148,2 (s); 138,3 (s); 138,3 (s); 128,5 (*d*); 127,8 (*d*); 126,2 (*d*);

<sup>16)</sup> Mit Ausnahme von *D*-Mannose-oxim (5), das direkt aus dem Gemisch abfiltriert wurde.

100,1 (*d*); 99,9 (*d*); 82,3 (*d*); 81,1 (*d*); 72,0 (*t*); 67,6 (*d*); 66,7 (*d*); 60,0 (*d*); 47,8 (*d*); 22,8 (*q*); 22,7 (*q*). Anal. ber. für  $C_{15}H_{20}N_2O_6$  (324,333): C 55,54, H 6,21, N 8,64; gef.: C 55,80, H 6,27, N 8,50.

4,6-*O*-Benzyliden-*D*-galactose-*oxim* (**37**) wurde aus 4,6-*O*-Benzyliden-*D*-galactose [32] gemäss 2.1 kristallin erhalten.  $R_f$  (C 85:12:3) 0,50. Schmp. 186–187°;  $[\alpha]_D^{25} = -11,9^\circ$  ( $c = 1,07$ , Aceton). IR (KBr): 3480s, 3300 (br.), 2970m, 2940m, 2900w, 2850m, 1477m, 1450s, 1408s, 1381s, 1359s, 1377w, 1310m, 1271w, 1246m, 1231s, 1220m, 1210m, 1160m, 1150s, 1140m, 1080s, 1055s, 1010s, 986s, 960s, 930s, 906m, 880w, 840m, 815m, 747s, 720m, 700s, 675w, 659w, 618m.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CD_3OD$ ): 7,59–7,46 (*m*, 3 H); 7,39–7,29 (*m*, 3 H); 5,61 (*s*, PhCH); 4,41 (*dd*,  $J = 6,8, 2,0$ , H–C(2)); 4,25 (*dd*,  $J = 12,1, 1,6$ , H–C(6)); 4,15 (*dd*,  $J = 12,1, 1,5$ , H'–C(6)); 4,08 (*dd*,  $J = 9,3, 1,3$ , H–C(4)); 3,91 (*dd*,  $J = 9,3, 2,0$ , H–C(3)); 3,81 (*m*, H–C(5)).  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz,  $CD_3OD$ ): 154,0 (*d*, C(1), (*E*)-Isomer); 152,1 (*d*, C(1), (*Z*)-Isomer); 139,7 (*s*); 129,6 (*m*); 128,8 (*m*); 127,3 (*m*); 102,4 (*d*, PhCH); 79,1 (*d*); 73,8 (*d*); 71,8 (*d*); 70,6 (*d*); 69,3 (*d*); 65,2 (*t*, C(6), (*E*)-Isomer); 63,8 (*t*, C(6), (*Z*)-Isomer). FAB-MS: 284 ( $M^{++} + 1$ ). Anal. ber. für  $C_{15}H_{17}NO_6$  (283,280): C 55,12, H 6,05, N 4,94; gef.: C 54,90, H 5,97, N 4,79.

4. N-(*p*-Nitrobenzyliden)-*D*-glycosylamin-N-oxide (s. 2.2). N-(*p*-Nitrobenzyliden)- $\beta$ -*D*-glucopyranosylamin-N-oxid (**10**) wurde aus **4** kristallin erhalten (93%). Umkristallisation (EtOH/AcOEt) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (C 78:15:7) 0,35. Schmp. 110–111° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -7,9^\circ$  ( $c = 1,10$ , MeOH). UV (MeOH): 246 (8700), 339 (14600). IR (KBr): 3470 (br.), 3110m, 2980w, 2920m, 2880m, 1599m, 1523w, 1518s, 1410m, 1346s, 1325m, 1310m, 1240 (br.), 1160s, 1140s, 1128s, 1100s, 1075s, 1050 (sh), 1030s, 1015 (sh), 955m, 899w, 870s, 842w, 769w, 749w, 690m.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CD_3OD$ ): 8,57 (*d*,  $J = 9,1, 2$  H); 8,31 (*d*,  $J = 9,1, 2$  H); 8,19 (*s*, 1 H); 5,08 (*d*,  $J = 8,5$ , H–C(1)); 3,96–3,70 (*m*, 3 H); 3,57–3,46 (*m*, 3 H).  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz,  $CD_3OD$ ): 149,5 (*s*); 137,0 (*s*); 136,4 (*s*); 131,3 (*d*); 124,4 (*d*); 100,7 (*d*, C(1)); 80,7 (*d*); 77,9 (*d*); 72,0 (*d*); 70,2 (*d*); 62,2 (*t*, C(6)). CI-MS: 330 ( $[M + 2]^+$ ), 329 ( $[M + 1]^+$ ), 314, 313, 293, 286, 270, 269, 255, 251, 222, 221, 209, 208, 207, 205. Anal. ber. für  $C_{13}H_{16}N_2O_8$  (328,277): C 47,56, H 4,91, N 8,53; gef.: C 47,28, H 5,19, N 8,32.

N-(*p*-Nitrobenzyliden)- $\alpha$ - und  $\beta$ -*D*-glucopyranosylamin-N-oxid (**11–10**) wurde aus **3** als (1:9)-Gemisch erhalten (90%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CD_3OD$ ): 8,57–8,31 (*m*, 4 H); 8,19 (*s*, PhCH); 5,16 (*d*,  $J = 4,1, 0,1$  H–C(1)); 5,08 (*d*,  $J = 8,5, 0,9$  H–C(1)); 3,96–3,70 (*m*, 3 H); 3,57–3,46 (*m*, 3 H).

N-(*p*-Nitrobenzyliden)- $\beta$ -*D*-mannopyranosylamin-N-oxid (**12**) wurde kristallin erhalten (91%). Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (C 85:12:3) 0,31. Schmp. 100°  $[\alpha]_D^{25} = +116,2^\circ$  ( $c = 1$ , MeOH). UV (MeOH): 244 (8200), 338 (12100). IR (KBr): 3370 (br.), 3000w, 2920 (br.), 2830w, 1600m, 1570m, 1510s, 1425 (br.), 1377 (br.), 1347s, 1325m, 1310m, 1245w, 1220w, 1160s, 1145m, 1129m, 1110s, 1090s, 1075s, 1062s, 1032s, 1010m, 955m, 910m, 880m, 865m, 842m, 790m, 748m, 700m, 690m, 618m.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CD_3OD$ ): 8,60 (*d*,  $J = 9,0, 2$  H); 8,34 (*d*,  $J = 9,0, 2$  H); 8,28 (*s*, 1 H); 5,13 (*d*,  $J = 1$ , H–C(1)); 4,46 (*dd*,  $J = 2,2, 1$ , H–C(2)); 4,01 (*dd*,  $J = 12,0, 2,4$ , H–C(6)); 3,89 (*dd*,  $J = 12,0, 5,6$ , H'–C(6)); 3,75 (*t*,  $J = 8,0$ , H–C(4)); 3,67 (*dd*,  $J = 8,0, 2,2$ , H–C(3)); 3,54 (*m*, H–C(5)).  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz,  $CD_3OD$ ): 149,4 (*s*); 136,6 (*s*); 133,9 (*d*); 131,2 (*d*); 124,4 (*d*); 96,6 (*d*, C(1)); 81,2 (*d*); 75,0 (*d*); 70,2 (*d*); 67,8 (*d*); 62,4 (*t*, C(6)). CI-MS: 166, 165, 151, 150, 149, 148, 102, 76, 75, 73, 44, 37. Anal. ber. für  $C_{13}H_{16}N_2O_8 \cdot H_2O$  (346,291): C 45,09, H 5,24, N 8,09; gef.: C 45,20, H 5,38, N 7,88.

2-Acetamido-2-desoxy-*l*-N-(*p*-nitrobenzyliden)- $\beta$ -*D*-glucopyranosylamin-N-oxid (**13**) wurde kristallin erhalten (92%).  $R_f$  (C 7:2:1) 0,62. Schmp. 213° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -102,5^\circ$  ( $c = 1,2$ , DMF). IR (KBr): 3490 (br.), 3360s, 3190 (br.), 2870m, 2945m, 2905m, 2880m, 1660s, 1602m, 1587m, 1555s, 1515s, 1490w, 1430m, 1375m, 1347s, 1322m, 1300m, 1285 (sh), 1260w, 1230w, 1195w, 1155 (sh), 1150 (sh), 1135s, 1110m, 1100 (sh), 1080w, 1060s, 1033m, 1015w, 978w, 965m, 920w, 900m, 880w, 860m, 835m, 800w, 770w, 750 (sh), 735m, 715w, 680m, 605m.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $(D_6)DMSO$ ): 8,51–8,27 (*m*, 4 H); 8,18 (*s*, CH=N); 7,93 (*d*,  $J = 8,6$ , NH); 5,25–5,21\* (*m*, 2 OH); 5,16 (*d*,  $J = 9,2$ , H–C(1)); 4,72\* (*t*,  $J = 5,7$ , OH); 3,90–3,20 (*m*, 6 H); 1,71 (*s*,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50,4,  $(D_6)DMSO$ ): 169,3 (*s*); 147,0 (*s*); 135,9 (*s*); 131,9 (*d*); 128,8 (*d*); 123,5 (*d*); 98,2 (*d*); 80,0 (*d*); 73,1 (*d*); 69,9 (*d*); 60,7 (*d*); 54,6 (*d*); 22,8 (*q*).

4,6-*O*-Benzyliden-N-(*p*-nitrobenzyliden)- $\beta$ -*D*-glucopyranosylamin-N-oxid (**33**) wurde aus **35** [30] kristallin erhalten (98%). Umkristallisation (DMSO/EtOH) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (C 90:9:1) 0,62. Schmp. 180–182° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -45^\circ$  ( $c = 0,08$ , DMSO). IR (KBr): 1592, 1556, 1503, 1335, 1126, 1090, 1056, 1018, 977, 952, 867, 749, 694.  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $(D_6)DMSO$ ): 8,58 (*d*,  $J = 8, 2$  H); 8,36 (*d*,  $J = 8, 2$  H); 8,35 (*s*, CH=N); 7,60–7,35 (*m*, 5 H); 5,91\* (*d*,  $J = 5,8$ , OH); 5,69 (*s*, PhCH); 5,64\* (*d*,  $J = 4,9$ , OH); 5,24 (*d*,  $J = 8,4$ , H–C(1)); 4,28 (*dd*,  $J = 9,5, 3,5, 1$  H); 4,0–3,4 (*m*, 5 H).  $^{13}C$ -NMR (25,2 MHz,  $(D_6)DMSO$ ): 147,1 (*s*); 137,4 (*s*); 135,9 (*s*); 134,0 (*d*); 129,0 (*2d*); 128,7 (*d*); 127,8 (*2d*); 126,1 (*2d*); 123,6 (*2d*); 100,6 (*d*); 99,9 (*d*); 79,8 (*d*); 73,0 (*d*); 70,5 (*d*); 68,5 (*d*); 67,4 (*t*, C(6)). EI-MS: 400 (0,5), 295 (1), 294 (6), 251 (22), 191 (6), 179 (25), 166 (40), 150 (19), 149 (22), 136 (20), 107 (96), 106 (47), 105 (100), 102 (24), 91 (61), 89 (20), 79 (54), 78 (270), 77 (98), 76 (40), 75 (38), 73 (40), 65 (45), 57 (40), 51 (73). Anal. ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O_8$  (416,386): C 57,69, H 4,81, N 6,73; gef.: C 57,94, H 4,69, N 6,49.

2-Acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-*l*-N-(*p*-nitrobenzyliden)- $\beta$ -*D*-glucopyranosylamin-N-oxid (**34**) wurde kristallin erhalten (84%).  $R_f$  (C 85:15:5) 0,55. Schmp. 250–253°.  $[\alpha]_D^{25} = -124,6^\circ$  ( $c = 1,2$ , DMF). IR (KBr): 3400

(br.), 3330s, 2940w, 1670s, 1645m, 1600m, 1515s, 1385m, 1375m, 1350s, 1345s, 1320m, 1300w, 1270w, 1200w, 1175m, 1140s, 1110s, 1070m, 1040m, 1015m, 980m, 865m, 705m.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_6\text{DMSO}$ ): 8,51–8,27 (m, 4 H); 8,22 (s, CH=N); 8,23 (d,  $J = 8,0$ , NH); 7,51–7,37 (m, 5 H); 5,68 (s, PhCH); 5,61\* (d,  $J = 5,3$ , OH); 5,50 (d,  $J = 9,0$ , H–C(1)); 4,30–3,31 (m, 6 H); 1,73 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz,  $\text{D}_6\text{DMSO}$ ): 169,7 (s); 147,3 (s); 137,5 (s); 135,9 (s); 133,0 (d); 129,1 (d); 128,9 (d); 128,0 (d); 126,3 (d); 123,7 (d); 100,8 (d); 98,0 (d); 80,5 (d); 69,4 (d); 68,6 (d); 67,4 (t); 54,7 (d); 22,8 (q). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$  (457,439): C 57,69, H 5,28, N 9,17; gef.: C 57,63, H 5,10, N 8,89.

5. *1-Desoxy-1-nitro-D-aldosen. 1-Desoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose (14)* wurde gemäss 2.3 (MC: C 85:12:3) als Sirup erhalten (87%).  $R_f$  (C 85:12:3) 0,41;  $R_f$  (D 9:1) 0,23.  $[\alpha]_D^{25} = +34,4^\circ$  ( $c = 1,34$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3480 (br.), 2925m, 2850 (sh), 1568s, 1450 (sh), 1385s, 1305m, 1250 (br.), 1195w, 1152s, 1108 (sh), 1072s, 1050s, 1028s, 995m, 935 (br.), 889m.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 5,30 (d,  $J = 8,7$ , H–C(1)); 3,92 (dd,  $J = 12,3$ , 2,1, H–C(6)); 3,63 (dd,  $J = 12,3$ , 4,8, H–C(6)); 3,56 (t,  $J = 8,7$ , H–C(2)); 3,44 (ddd,  $J = 9,5$ , 4,8, 2,1, H–C(5)); 3,48–3,40 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 105,9 (d, C(1)); 79,0 (d); 75,6 (d); 72,6 (d); 68,8 (d); 60,7 (t, C(6)). CI-MS: 192 ( $[M - \text{OH}]^+$ ), 179 ( $[M - \text{NO}]^+$ ), 163 ( $[M - \text{NO}_2]^+$ ), 145, 133, 127, 115, 103, 97, 91, 85, 73.

*1-Desoxy-1-nitro-α-D-glucopyranose (15)*. Eine Mischung von **14** (15 mg),  $\text{H}_2\text{O}$  (1 ml) und Amberlite-IRA-93 (30 mg) wurde bei  $25^\circ$  unter  $\text{N}_2$  gerührt. Nach 11 h wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat eingedampft: (53:47)-Gemisch ( $^1\text{H-NMR}$ ), das durch FC (2 g, D 9:1) getrennt wurde.

Daten von **15**:  $R_f$  (D 9:1) 0,13.  $[\alpha]_D^{25} = +129,7^\circ$  ( $c = 1,89$ , MeOH).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 5,83 (d,  $J = 5,4$ , H–C(1)); 4,38 (ddd,  $J = 9,8$ , 4,7, 2,5, H–C(5)); 3,89 (dd,  $J = 9,8$ , 8,7, H–C(4)); 3,85 (dd, 12,7, 2,5, H–C(6)); 3,81 (dd,  $J = 10,2$ , 5,4, H–C(2)); 3,73 (dd,  $J = 12,7$ , 4,7, H–C(6)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 106,7 (d, C(1)); 77,9 (d); 71,8 (d); 68,9 (d); 68,4 (d); 60,6 (t, C(6)).

**14/15 aus 10/11**. Aus dem Gemisch **10/11** (9:1, s.o.) wurde gemäss 2.3 ein Gemisch **14/15** (9:1 gemäss  $^1\text{H-NMR}$ ) als farbloser Schaum erhalten (84%).

*1-Desoxy-1-nitro-β-D-mannopyranose (16)* wurde gemäss 2.3 als Festkörper erhalten (91%). Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (C 85:12:3) 0,38. Schmp.  $105\text{--}107^\circ$   $[\alpha]_D^{25} = +27,2^\circ$  ( $c = 1,0$ , EtOH). IR (KBr): 3300 (br.), 2920m, 2890m, 1565s, 1430 (sh), 1400 (sh), 1385s, 1315m, 1245 (br.), 1170s, 1115s, 1060s, 1040 (sh), 1015s, 952s, 940 (sh), 895 (sh), 880m, 815s, 777s, 702s, 660m, 602 (br.).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 5,66 (s, H–C(1)); 4,46 (d,  $J = 1,0$ , H–C(2)); 3,98 (dd,  $J = 12,0$ , 1,0, H–C(6)); 3,80 (dd,  $J = 12,0$ , 5,5, H–C(6)); 3,64 (m, 2 H); 3,45 (m, H–C(5)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 103,9 (d, C(1)); 80,7 (d); 74,5 (d); 72,1 (d); 67,3 (d); 62,3 (t, C(6)). Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7$  (209,154): C 34,46, H 5,30, N 6,69; gef.: C 34,34, H 5,60, N 6,40.

*1-Desoxy-1-nitro-α-D-mannopyranose (26)*. Eine Mischung von **16** (150 mg),  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) und Amberlite-IRA-93 (300 mg) wurde 28,5 h bei  $25^\circ$  unter  $\text{N}_2$  gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und im RV. eingedampft: (66:34)-Gemisch ( $^1\text{H-NMR}$ ) **26/16** (91%). FC (12 g, C 85:12:3) ergab **26** als farblosen Schaum.

Daten von **26**:  $R_f$  (C 85:12:3) 0,32.  $[\alpha]_D^{25} = +78,4^\circ$  ( $c = 1,13$ , MeOH).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 5,76 (d,  $J = 2,1$ , H–C(1)); 4,61 (dd,  $J = 3,1$ , 2,1, H–C(2)); 3,96 (m,  $J = 10,8$ , 5,0, 2,0, 0,5, H–C(5)); 3,89 (dd,  $J = 12,2$ , 2,1, H–C(6)); 3,78 (t,  $J = 10,8$ , H–C(4)); 3,75 (dd,  $J = 12,2$ , 5,0, H–C(6)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 105,8 (d, C(1)); 78,5 (d); 69,9 (d); 69,4 (d); 65,3 (d); 60,9 (t, C(6)).

*2-Acetamido-1,2-didesoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose (17)* wurde analog 2.3 (Ozonolyse in DMF,  $-20^\circ$ ) kristallin erhalten (89%).  $R_f$  (C 85:12:3) 0,34. Schmp.  $119^\circ$  (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = +6,0^\circ$  ( $c = 1,7$ , DMF). IR (KBr): 3520s, 3420 (br.), 3350 (br.), 3290s, 3060w, 2960w, 2910m, 1650s, 1570s, 1535s, 1415m, 1380s, 1360m, 1310s, 1295m, 1275w, 1250w, 1235w, 1165s, 1100s, 1060s, 1040m, 1025s, 955w, 935w, 915w, 890m, 770w, 720w, 665m, 600w.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_6\text{DMSO}$ ): 8,06 (d,  $J = 8,8$ , NH); 5,42 (d,  $J = 9,3$ , H–C(1)); 5,40–5,20\* (m, 2 OH); 4,80\* (br. OH); 3,92–3,00 (m, 6 H); 1,80 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz,  $\text{D}_6\text{DMSO}$ ): 169,5 (s); 104,9 (d); 79,7 (d); 73,1 (d); 69,5 (d); 60,4 (t); 54,6 (d); 22,7 (q).

*1-Desoxy-1-nitro-β-D-galactofuranose (19)* wurde gemäss 2.3 kristallin erhalten (52% aus **7**). Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (C 85:12:3) 0,47. Schmp.  $135^\circ$   $[\alpha]_D^{25} = -101,0^\circ$  ( $c = 1,36$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). IR (KBr): 3320 (br.), 3210 (br.), 1580s, 1555s, 1392m, 1420w, 1368m, 1342m, 1312w, 1242w, 1218w, 1150m, 1128s, 1108s, 1090s, 1070m, 1039s, 1024s, 1012 (sh), 939m, 865w, 750 (br.), 690 (br.).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 5,81 (d,  $J = 1,9$ , H–C(1)); 4,62 (dd,  $J = 4,1$ , 1,9, H–C(2)); 4,46 (dd,  $J = 5,0$ , 4,1, H–C(3)); 4,27 (dd,  $J = 5,0$ , 3,5, H–C(4)); 3,94 (m, H–C(5)); 3,76 (m, 2 H–C(6)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 110,7 (d, C(1)); 88,0 (d); 82,1 (d); 76,1 (d); 70,6 (d); 62,8 (t, C(6)). Anal. ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7$  (209,140): C 34,46, H 5,30, N 6,70; gef.: C 34,70, H 5,15, N 6,81.

*1-Desoxy-1-nitro-β-D-ribofuranose (20)* wurde gemäss 2.3 als Festkörper erhalten (67% aus **8**). Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (C 85:12:3) 0,62. Schmp.  $112\text{--}116^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25} = -39,4^\circ$  ( $c = 1,19$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). IR

<sup>17)</sup> Bei höherer Temp. trat weitgehende Zersetzung ein.

(KBr): 3520 (br.), 3430 (br.), 3350s, 3020w, 2980w, 2940m, 2900w, 1630 (sh), 1573 (sh), 1569s, 1552 (sh), 1461w, 1450w, 1427w, 1390m, 1362w, 1340m, 1328w, 1285 (br.), 1258m, 1208w, 1153s, 1125m, 1102s, 1090s, 1047s, 980m, 950w, 891w, 880m, 841m, 774s, 759s, 710s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O): 5,81 (*d*, *J* = 1,5, H-C(1)); 4,63 (*dd*, *J* = 4,5, 1,5, H-C(2)); 4,35 (*dd*, *J* = 6,0, 4,0, H-C(4)); 4,20 (*t*, *J* = 6,0, H-C(3)); 3,97 (*dd*, *J* = 12,8, 4,0, H-C(5)); 3,79 (*dd*, *J* = 12,8, 6,0, H-C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, D<sub>2</sub>O): 110,9 (*d*, C(1)); 87,4 (*d*); 76,1 (*d*); 70,3 (*d*); 61,9 (*t*, C(5)). Anal. ber. für C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub> (179,128): C 33,53, H 5,06, N 7,82; gef.: C 33,81, H 5,29, N 8,03.

*1-Desoxy-1-nitro-α-D-arabinofuranose* (**21**) wurde gemäss 2.3 als Festkörper erhalten (36% aus **9**). Umkristallisation (EtOH) ergab eine anal. Probe. *R<sub>f</sub>* (C 85:12:3) 0,65. Schmp. 102–103°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +76,0° (*c* = 1,24, H<sub>2</sub>O). IR (KBr): 3400 (br.), 3000w, 2980w, 2950m, 2930m, 1560s, 1452w, 1382m, 1270m, 1252m, 1203m, 1150s, 1072s, 1060s, 1002m, 980w, 870m, 812m, 762m, 740m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, D<sub>2</sub>O): 5,84 (*d*, *J* = 1,8, H-C(1)); 4,64 (*dd*, *J* = 3,0, 1,8, H-C(2)); 4,49 (*m*, *J* = 5,7, 4,4, 3,5, H-C(4)); 4,14 (*dd*, *J* = 4,4, 3,0, H-C(3)); 3,96 (*dd*, *J* = 12,0, 3,5, H-C(5)); 3,83 (*dd*, *J* = 12,0, 5,7 H-C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, D<sub>2</sub>O): 110,7 (*d*, C(1)); 88,9 (*d*); 82,0 (*d*); 75,5 (*d*); 61,0 (*t*, C(6)). CI-MS: 167 ([*M* - OH]<sup>+</sup>), 150, 149 ([*M* - NO]<sup>+</sup>), 134, 133 ([*M* - NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 115, 103, 85, 73, 71.

*4,6-O-Benzyliden-1-desoxy-1-nitro-β-glucopyranose* (**40**) wurde gemäss 2.3 als Festkörper erhalten (86%). Umkristallisation (CHCl<sub>3</sub>/Hexan) ergab eine anal. Probe. *R<sub>f</sub>* (E 2:1:2) 0,37. Schmp. 133–135° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -21° (*c* = 0,08, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3590 (br.), 3430 (br.), 1570, 1452, 1367, 1327, 1313, 1294, 1127, 1103, 1070, 1023, 977. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 7,55–7,35 (*m*, 5 H); 6,22\* (*d*, *J* = 5,2, OH); 5,75\* (*d*, *J* = 4,4, OH); 5,64 (*s*, PhCH); 5,63 (*d*, *J* = 6, H-C(1)); 4,26 (*dd*, *J* = 15,5, 10,5, H-C(4)); 3,85–3,70 (*m*, 2 H); 3,61 (*m*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 137,2 (*s*); 128,8 (*d*); 127,9 (2*d*); 126,2 (2*d*); 106,9 (*d*, C(1)); 100,7 (*d*); 79,5 (*d*); 73,1 (*d*); 72,3 (*d*); 68,3 (*d*); 67,2 (*t*, C(6)). EI-MS: 297 (12), 296 (12), 191 (4), 179 (14), 148 (5), 145 (5), 115 (5), 107 (66), 105 (100), 101 (15), 91 (24), 79 (44), 77 (66), 73 (19), 57 (25), 51 (32). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (297,06): C 52,52, H 5,05, N 4,71; gef.: C 52,41, H 5,12, N 4,61.

**40** aus **14**. Frisch geschmolzenes ZnCl<sub>2</sub> (2,31 g, 16,7 mmol) und Benzaldehyd (8,88 g, 83,7 mmol) wurden geschüttelt, bis sich eine trübe Suspension gebildet hatte. Nach Zugabe von **14** (2,5 g, 11,7 mmol) wurde das Gemisch 3 h weitergeschüttelt und auf 50 ml 20% NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. gegossen. Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>, Trocknen der org. Phase (MgSO<sub>4</sub>), Einengen, FC (30 g, F 1:1) und Kristallisation (CHCl<sub>3</sub>/Hexan) des Rückstands ergab **40** (2,1 g, 70%).

*4,6-O-Benzyliden-1-desoxy-1-nitro-α-D-glucopyranose* (**47**). Eine Lsg. von **40** (0,6 g) in CHCl<sub>3</sub> (35 ml) wurde mit Amberlite-IRA-93 (0,69 g) versetzt und 3 h bei 50° gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und im RV. eingedampft. FC (50 g, E 3:1:2) des Rückstandes ergab **40** (145 mg, 24%) und **47** (120 mg, 20%). Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol ergab **47** als feine weisse Nadeln. *R<sub>f</sub>* (E 3:1:2) 0,12. Schmp. 126–130°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +110° (*c* = 0,41, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3590 (br.), 3440 (br.), 1565, 1456, 1150, 1083, 1072, 1045, 1027, 999, 950, 916. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 7,55–7,35 (*m*, 5 H); 6,35\* (*d*, *J* = 5,3, OH); 5,99 (*d*, *J* = 5,3, H-C(1)); 5,70\* (*d*, *J* = 4,8, OH); 5,65 (*s*, 1 H); 4,40 (*d*, *J* = 9,8, 9,8, 4,9, H-C(5)); 4,27 (*dd*, *J* = 9,9, 5,0, H-C(6)); 3,95–3,80 (*m*, 2 H); 3,70 (*t*, *J* = 10, 1 H); 3,58 (*t*, *J* = 9,3, 1 H). EI-MS: 297 (31), 296 (23), 251 (12), 191 (4), 179 (9), 149 (3), 145 (7), 127 (8), 107 (76), 105 (100), 101 (20), 97 (20), 91 (20), 85 (17), 79 (26), 77 (33), 73 (31), 69 (37), 57 (32), 43 (27), 41 (35).

*2-Acetamido-4,6-O-benzyliden-1,2-didesoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose* (**41**) wurde analog 2.3 (Ozonolyse in DMF, -70°) hergestellt und kristallin erhalten (66%). *R<sub>f</sub>* (H 49:1) 0,58. Schmp. 210–213° (Zers.). [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -33,9° (*c* = 1,6, DMF). IR (KBr): 3650s, 3330s, 3070w, 2930w, 2880w, 1650s, 1575s, 1545s, 1450m, 1385s, 1355m, 1340m, 1310m, 1290m, 1270m, 1255m, 1140s, 1125s, 1085s, 1070s, 1050m, 1010s, 980m, 930w, 780m, 760m, 700s, 680m, 650m, 620m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 8,22 (*d*, *J* = 8,9, NH); 7,46–7,37 (*m*, 5 H); 5,70\* (*d*, *J* = 6,0, OH); 5,68 (*s*, PhCH); 5,61 (*d*, *J* = 9,4, H-C(1)); 4,25 (*dd*, *J* = 10,0, 4,7, H-C(6)); 4,00 (*q*, *J* = 9,2, H-C(2)); 3,87 (*t*, *J* = 10,0, H-C(6)); 3,80–3,60 (*m*, 3 H); 1,81 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 169,7 (*s*); 137,3 (*s*); 128,9 (*d*); 128,0 (*d*); 126,2 (*d*); 104,5 (*d*); 100,7 (*d*); 80,0 (*d*); 69,7 (*d*); 68,0 (*d*); 67,1 (*t*); 55,0 (*d*); 22,6 (*q*). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (338,316): C 53,25, H 5,36, N 8,28; gef.: C 53,02, H 5,19, N 8,21.

*4,6-O-Benzyliden-1-desoxy-1-nitro-β-D-galactopyranose* (**42**) wurde gemäss 2.3 als Festkörper erhalten (87% aus **37**). Umkristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan) ergab eine anal. Probe. *R<sub>f</sub>* (G 9:1) 0,41. Schmp. 136°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +43,7° (*c* = 1,15, Aceton). IR (KBr): 3420 (br.), 2980w, 2900w, 2870w, 1591s, 1492w, 1447s, 1400m, 1375m, 1350 (sh), 1318w, 1300m, 1242m, 1210m, 1165s, 1145s, 1122m, 1099s, 1079m, 1032m, 1028m, 1005 (sh), 993s, 968s, 949m, 923m, 900m, 880m, 860m, 820m, 760s, 726m, 708s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN/D<sub>2</sub>O): 7,56–7,38 (*m*, 5 H); 5,62 (*s*, PhCH); 5,34 (*d*, *J* = 8,7, H-C(1)); 4,26 (*dd*, *J* = 3,3, 1,0, H-C(4)); 4,18 (*dd*, *J* = 12,9, 1,8, H-C(6)); 4,09 (*dd*, *J* = 12,9, 1,8, H-C(6)); 3,98 (*dd*, *J* = 9,8, 8,7, H-C(2)); 3,80 (*dd*, *J* = 3,3, 1,8, H-C(5)); 3,69 (*dd*, *J* = 9,8, 3,3, H-C(3)). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CD<sub>3</sub>CN): 139,3 (*s*); 130,0 (*d*); 129,2 (*d*); 127,3 (*d*); 108,5 (*d*, C(1)); 101,6 (*d*, PhCH); 76,0 (*d*); 72,8 (*d*); 70,6 (*d*); 70,5 (*d*); 69,1 (*t*, C(6)). CI-MS: 267 ([*M* - NO]<sup>+</sup>); 251 ([*M* - NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für (C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · DMSO (672,655): C 50,00, H 5,39, N 4,16, S 4,77; gef.: C 50,12, H 5,19, N 4,13, S 4,57.



6. *4,6-O-Isopropyliden-Derivate*. *2-Acetamido-1,2-didesoxy-4,6-O-isopropyliden-1-nitro-β-D-glucopyranose* (**23**). Zu einer auf  $-20^{\circ}$  gekühlten Lsg. von **17** (3 g, 12 mmol) und TsOH · H<sub>2</sub>O (100 mg, 0,5 mmol) in DMF (20 ml) wurde Isopropenyl-methyl-äther (3 ml, 30 mmol) zugegeben und das Gemisch 6 h bei  $-5^{\circ}$  gerührt. Dann wurde 5 min bei  $-5^{\circ}$  i. HV. und darauf 12 h bei  $4^{\circ}$  bei Normaldruck gerührt und i. RV. (HV.) eingedampft. MC (250 g, H 49:1) ergab **23** (82%) als Glas.  $R_f$  (H 49:1) 0,43.  $[\alpha]_D^{25} = -11^{\circ}$  ( $c = 1,2$ , Acetone). IR 3670w, 3590w, 3430m, 3310 (br.), 3030w, 2990m, 2940w, 2890w, 1675s, 1570s, 1510m, 1460w, 1430w, 1385s, 1375s, 1300m, 1265s, 1190w, 1170s, 1135s, 1115s, 1090m, 1065s, 940m, 855m, 690w, 660w, 610w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,88 (*d*,  $J = 7,8$ , NH); 5,63 (*d*,  $J = 9,0$ , H-C(1)); 4,20–3,40 (*m*, 7 H); 2,05 (*s*, 3 H); 1,56 (*s*, 3 H); 1,44 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): 171,3 (*s*); 105,6 (*d*); 74,1 (*d*); 71,6 (*d*); 70,5 (*d*); 62,3 (*t*); 56,4 (*d*); 29,3 (*q*); 22,9 (*q*); 19,4 (*q*).

*1-Desoxy-4,6-O-isopropyliden-1-nitro-β-D-mannopyranose* (**43**). Zu einer eisgekühlten Lsg. von **16** (316 mg, 1,5 mmol) und TsOH · H<sub>2</sub>O (2,2 mg) in DMF (5 ml) wurde unter Rühren Isopropenyl-methyl-äther (290 μl, 3 mmol) getropft und die Mischung über Nacht im Kühlschrank ( $-3^{\circ}$ ) aufbewahrt. Einengen und FC (30 g, F 7:3) ergaben 264 mg (70%) farblose Kristalle.  $R_f$  (F 7:3) 0,25. Schmp. 163–164 $^{\circ}$  (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = +10,5^{\circ}$  ( $c = 1,25$ , MeOH). IR (KBr): 3490s, 3375s, 3000m, 2925m, 1560s, 1540m, 1375s, 1264m, 1196s, 1175s, 1122s, 1102s, 1065s, 1046s, 1010m, 950m, 901m, 882m, 854s, 810s, 752s, 683s. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 5,66 (*d*,  $J = 1,7$ , H-C(1)); 4,52 (*dd*,  $J = 3,2, 1,7$ , H-C(2)); 4,06–3,94 (*m*, 3 H); 3,70 (*dd*,  $J = 9,8, 3,2$ ); 3,44 (*ddd*,  $J = 9,5, 8,8, 6,3$ , H-C(5)); 1,56 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,41 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>/(D<sub>6</sub>)DMSO): 105,4 (*d*); 101,8 (*d*); 98,8 (*s*); 69,9; 69,5; 69,1; 69,0; 68,8; 68,7; 68,3; 66,8; 60,4 (*t*, C(6)); 28,1 (*q*); 18,2 (*q*).

7. *Peracetylierte Nitro-Derivate*. *2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-desoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose* (**22**) wurde gemäss 2.4 kristallin erhalten (93%). Umkristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (A 1:9) 0,29. Schmp. 106 $^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{25} = -7,5^{\circ}$  ( $c = 1,04$ , CHCl<sub>3</sub>). IR: 3030m, 2960w, 2940w, 1755s, 1579s, 1528w, 1430m, 1370s, 1352 (sh), 1220 (br.), 1155 (br.), 1110 (sh), 1070s, 1040s, 1012s, 965m, 945m, 898m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,46 (*m*, 2 H); 5,34 (*dd*,  $J = 8,9, 3,8, 1$  H); 5,26 (*t*,  $J = 8,9, 1$  H); 4,35 (*dd*,  $J = 13,0, 4,3$ , H-C(6)); 4,25 (*dd*,  $J = 13,0, 2,1$ , H-C(6)); 4,00 (*ddd*,  $J = 8,9, 4,3, 2,1$ , H-C(5)); 2,12, 2,08, 2,06, 2,03 (4s, 4 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,1, 169,5, 168,8, 168,4 (4s, 4 CH<sub>3</sub>CO); 102,0 (*d*, C(1)); 74,6 (*d*); 71,8 (*d*); 69,7 (*d*); 67,1 (*d*); 61,3 (*t*, C(6)); 20,4 (*m*). EI-MS: 331 (17, M<sup>+</sup> – NO<sub>2</sub>), 247 (5), 245 (16), 229 (80), 215 (22), 211 (40), 203 (12), 197 (18), 187 (100), 185 (30), 184 (11), 181 (17), 171 (12), 170 (73). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>11</sub> (377,302): C 44,57, H 5,08; gef.: C 44,79, H 5,28.

*2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-1,2-didesoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose* (**24**) wurde gemäss 2.4 kristallin erhalten (93%). Umkristallisation (Aceton/Hexan) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (F 7:3) 0,40. Schmp. 157 $^{\circ}$ .  $[\alpha]_D^{25} = -0,5^{\circ}$  ( $c = 0,6$ , CHCl<sub>3</sub>). IR: 3670w, 3450w, 3430w, 3030w, 3000w, 2940w, 2880w, 1750s, 1695m, 1575m, 1500w, 1420 (br.), 1365m, 1285 (sh), 1150 (sh), 1135 (sh), 1100w, 1075m, 1060m, 1045m, 895w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,94 (*d*,  $J = 8,4$ , NH); 5,76 (*d*,  $J = 9,2$ , H-C(1)); 5,53 (*dd*,  $J = 10,0, 9,5$ , H-C(4)); 5,18 (*t*,  $J = 9,5$ , H-C(3)); 4,29 (*dd*,  $J = 12,5, 4,8$ , H-C(6)); 4,23 (*dd*,  $J = 12,5, 2,5$ , H-C(6)); 4,23 (*ddd*,  $J = 9,5, 9,2, 8,4$ , H-C(2)); 3,98 (*ddd*,  $J = 10,0, 4,8, 2,5$ , H-C(5)); 2,11 (*s*, 3 H); 2,06 (*s*, 3 H); 2,05 (*s*, 3 H); 1,97 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, (D<sub>6</sub>)Aceton): 170,7 (*s*); 170,5 (*s*); 170,3 (*s*); 169,7 (*s*); 104,3 (*d*); 75,2 (*d*); 72,2 (*d*); 68,7 (*d*); 62,3 (*t*); 53,9 (*d*); 22,7 (*q*); 20,5 (*q*).

*2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-1,2-didesoxy-1-nitro-α-D-glucopyranose* (**25**). Eine Lsg. von **24** (120 mg, 0,32 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (10 ml) wurde mit Amberlite IRA-93 (100 mg) versetzt und 6 h bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde filtriert (HPLC: Zorbax-Sil, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 60:38:2,  $\alpha/\beta = 96:4$ , Enddrehung:  $[\alpha]_D^{25} = 125,2^{\circ}$  ( $c = 1,38$ , CHCl<sub>3</sub>)) und i. RV. eingengt. Kristallisation und 2malige Umkristallisation aus AcOEt/Hexan ergab **25** (66 mg, 55%) als farblose Prismen.  $R_f$  (F 7:3): 0,55. Schmp. 110 $^{\circ}$   $[\alpha]_D^{25} = +126,5^{\circ}$  ( $c = 0,8$ , CHCl<sub>3</sub>). IR: 3420m, 3030w, 2950w, 2930w, 1745s, 1690s, 1560s, 1495m, 1425w, 1365s, 1285 (sh), 1170 (sh), 1075m, 1045s, 1010 (sh), 960w, 910w, 895w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,10 (*d*,  $J = 7,4$ , NH); 5,92 (*d*,  $J = 5,4$ , H-C(1)); 5,45 (*dd*,  $J = 10,8, 10,0$ , H-C(3)); 5,27 (*t*,  $J = 10,0$ , H-C(4)); 4,70–4,50 (*m*, 2 H); 4,27 (*dd*,  $J = 12,7, 3,9$ , H-C(6)); 4,18 (*dd*,  $J = 12,7, 2,0$ , H-C(6)); 2,12 (*s*, 3 H); 2,08 (*s*, 6 H); 1,99 (*s*, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171,1 (*s*); 170,7 (*s*); 170,2 (*s*); 168,9 (*s*); 104,0 (*d*); 73,3 (*d*); 69,0 (*d*); 66,8 (*d*); 61,2 (*t*); 50,2 (*d*); 22,7 (*q*); 20,6 (*q*); 20,5 (*q*).

*3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-didesoxy-1-nitro-D-arabino-hex-2-enopyranose* (**44**) wurde gemäss 2.4 hergestellt. Acetylierung von **16** ergab zunächst ein Produkt mit  $R_f$  0,26 (C 90:9:1), welches sich beim Einengen des Gemischs vollständig in **44** umwandelte. FC (32 g, A 1:9) des Rückstandes ergab **44** als Sirup (89%).  $R_f$  (C 90:9:1) 0,51.  $[\alpha]_D^{25} = -59,4^{\circ}$  ( $c = 1,26$ , CHCl<sub>3</sub>). UV (MeOH): 278 (3700). IR: 3110w, 3020 (br.), 2960w, 1750s, 1705 (sh), 1678m, 1655w, 1565 (sh), 1550s, 1430 (br.), 1370s, 1340s, 1220 (br.), 1140m, 1098s, 1060m, 1022m, 968w, 905 (br.). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,37 (*d*,  $J = 4,2$ , H-C(2)); 5,51 (*t*,  $J = 4,2$ , H-C(3)); 5,26 (*t*,  $J = 4,2$ , H-C(4)); 4,73 (*m*, H-C(5)); 4,57 (*dd*,  $J = 12,5, 6,5$ , H-C(6)); 4,21 (*dd*,  $J = 12,5, 3,0$ , H-C(6)); 2,11 (*m*, 3 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169,9, 169,1, 168,8 (3s, 3 CH<sub>3</sub>CO); 152,9 (*s*, C(1)); 97,4 (*d*, C(2)); 77,5 (*d*); 65,6 (*d*); 59,4 (*t*, C(4)); 20,4 (*m*). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>9</sub> (317,250): C 45,43, H 4,77, N 4,42; gef.: C 45,61, H 4,63, N 4,30.

2,3,5,6-Tetra-O-acetyl-1-desoxy-1-nitro- $\beta$ -D-galactofuranose (45) wurde gemäss 2.4 kristallin erhalten (73%). Umkristallisation (Et<sub>2</sub>O/Hexan) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (B 1:3) 0,32. Schmp. 113–116°.  $[\alpha]_D^{25} = -75,3^\circ$  ( $c = 1,05$ , CHCl<sub>3</sub>). IR (KBr): 3000m, 2960w, 1752s, 1568s, 1443m, 1378s, 1368s, 1297m, 1276s, 1250s, 1220s, 1161s, 1128w, 1105m, 1100m, 1074s, 1062m, 1051s, 1040 (sh), 1025 (sh), 985w, 975w, 951m, 928m, 880m, 860m, 830m, 770m, 710w, 602m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,75 (d,  $J = 1,0$ , H–C(1)); 5,63 (dd,  $J = 2,0, 1,0$ , H–C(2)); 5,45 (ddd,  $J = 8,5, 6,0, 5,8$ , H–C(5)); 5,15 (dd,  $J = 4,9, 2,0$ , H–C(3)); 4,79 (dd,  $J = 6,0, 4,9$ , H–C(4)); 4,45 (dd,  $J = 15,0, 5,8$ , H–C(6)); 4,23 (dd,  $J = 15,0, 8,5$ , H'–C(6)); 2,20, 2,15, 2,08, 2,07 (4s, 4 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169,9, 169,5, 169,1, 168,4 (4s, 4 CH<sub>3</sub>CO); 107,8 (d, C(1)); 85,8 (d); 80,1 (d); 75,3 (d); 68,9 (d); 62,0 (t, C(6)); 20,4 (m). CI–MS: 378 ([ $M + 1$ ]<sup>+</sup>), 331, 318, 258, 211, 198, 169, 127, 109. Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>11</sub> (377,302): C 44,57, H 5,08, N 3,71; gef.: C 44,44, H 5,34, N 3,81.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Meuwly, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 751.
- [2] B. Aebischer, J. H. Bieri, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2251.
- [3] F. Baumberger, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2210.
- [4] K. Hoesch, 'Emil Fischer', *Chem. Ber. (Sonderheft)* **1921**, 54.
- [5] F. Roulleau, D. Plusquellec, E. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 719.
- [6] F. Roulleau, D. Plusquellec, E. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1901.
- [7] A. G. M. Barrett, H. B. Broughton, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3673.
- [8] D. Beer, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2254.
- [9] B. Aebischer, A. Vasella, H.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 621.
- [10] F. Baumberger, D. Beer, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, in Vorbereitung.
- [11] B. Aebischer, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 789.
- [12] A. H. Riebel, R. E. Erickson, C. J. Abshire, P. S. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1801.
- [13] B. Aebischer, R. Hollenstein, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1748.
- [14] A. Wohl, *Chem. Ber.* **1893**, *26*, 730.
- [15] P. Finch, Z. Merchant, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1682.
- [16] H. Jacobi, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 697.
- [17] P. Rischbieth, *Chem. Ber.* **1887**, *20*, 2674.
- [18] R. Kuhn, R. Reinemund, F. Weygand, R. Stroebele, *Chem. Ber.* **1937**, *68*, 1765.
- [19] O. Ruff, *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 1577.
- [20] R. Julina, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 819.
- [21] C. S. Hudson, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1948**, *3*, 15.
- [22] C. N. Riiber, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1936**, *176*, 358.
- [23] R. E. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1499.
- [24] J. Staněk, M. Černý, J. Kocourek, J. Pacák, 'The Monosaccharides', Academic Press, New York, 1963, S. 50.
- [25] J. M. J. Tronchet, E. Winter-Mihaly, J. Rupp, F. Barbalat-Rey, M. Geoffroy, *Carbohydr. Res.* **1985**, *136*, 375.
- [26] R. Huber, A. Knierzinger, J. P. Obrecht, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1730.
- [27] A. Padwa, L. Fisera, K. Koehler, A. Rodriguez, G. S. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 276.
- [28] S. J. Angyal, *Carbohydr. Res.* **1979**, *77*, 37.
- [29] J. D. Stevens, H. G. Fletcher, Jr., *J. Org. Chem.* **1967**, *33*, 1799.
- [30] J. C. Sowden, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1312.
- [31] W. Roth, W. Pigman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4608.
- [32] P. J. Archbald, M. D. Fenn, A. B. Roy, *Carbohydr. Res.* **1981**, *93*, 177.
- [33] E. J. Corey, B. Samuelsson, F. A. Cuzzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3682.
- [34] J. Kovacz, I. Pinter, A. Messmer, G. Toth, *Carbohydr. Res.* **1985**, *141*, 57.
- [35] H. G. Fletcher, Jr., *Meth. Carbohydr. Chem.* **1963**, *2*, 307.
- [36] M. Christen, Diplomarbeit Universität Zürich, 1985.
- [37] J. Gelas, D. Horton, *Heterocycles* **1981**, *16*, 1587.
- [38] C. Copeland, R. V. Stick, *Austr. J. Chem.* **1978**, *31*, 1371.
- [39] B. Bernet, Dissertation ETH Zürich Nr. 6416, 1979.
- [40] A. E. Edgar, S. J. Moorhouse, D. I. Rawson, R. H. Wightman, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 793.

- [41] J. G. Buchanan, A. R. Edgar, D. I. Rawson, P. Shakidi, R. H. Wightman, *Carbohydr. Res.* **1982**, *100*, 75.
- [42] G. M. Sheldrick, SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Version 3.0, 1980.
- [43] D. Cremer, *Israel J. Chem.* **1980**, *20*, 12.
- [44] C. Romers, C. Altona, H. R. Buys, E. Havinga, *Topics Stereochem.* **1969**, *4*, 39.
- [45] A. J. Kirby, 'The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen', Springer, Berlin, 1983.
- [46] W. A. Szarek, D. Horton, Eds., 'Anomeric Effect, Origin and Consequences', ACS Symposium Series 87, Washington, D.C., 1979.
- [47] B. Fuchs, L. Schleifer, E. Tartakowsky, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 275.
- [48] V. G. S. Box, *Heterocycles* **1984**, *22*, 891.
- [49] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [50] H. Loibner, G. Seidl, *Chromatographia* **1979**, *12*, 600.
- [51] J. C. Irvine, R. Gilmour, *J. Chem. Soc.* **1909**, *93*, 1433.
- [52] R. Reiss, *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 611.
- [53] E. J. Bourne, A. J. Huggard, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1953**, 735.
- [54] J. W. H. Oldham, M. A. Oldham, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1112.
- [55] F. Zilliken, C. S. Rose, G. A. Braun, P. György, *Arch. Biochem.* **1955**, *54*, 392.
- [56] R. Kuhn, W. Kirschenlohr, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1331.
- [57] R. Kuhn, F. Zilliken, A. Gauhe, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 466.
- [58] D. H. Leaback, P. G. Walker, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4754.
- [59] R. W. Jeanloz, E. Walker, P. Sinay, *Carbohydr. Res.* **1968**, *6*, 184.
- [60] J. G. Buchanan, *J. Chem. Soc.* **1958**, 995.
- [61] A. Müller, M. Moricz, G. Verner, *Chem. Ber.* **1939**, *72*, 745.