

## 127. Desoxy-nitrozucker

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

### 1-C-Nitroglycane. Herstellung und Umsetzung mit einigen Stickstoff-Nucleophilen

von Franz Baumberger, Dieter Beer, Markus Christen, Roland Prewé und Andrea Vasella\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(3.VI.86)

---

#### 1-C-Nitroglycals. Preparation and Reaction with Some Nitrogen Nucleophiles

Acetylation of the 1-deoxy-1-nitromannopyranoses **2** and **6** was accompanied by spontaneous  $\beta$ -elimination to give the 1-C-nitroglucals **3** and **7**, respectively, while acetylation of the *gluco*- and *galacto*-configured 1-deoxy-1-nitropyranoses **8** and **14** gave the acetates **9** and **15**, respectively (*Scheme 1*). The acetylation of the *ribo*- and *arabino*-configured 1-deoxy-1-nitrofuranses **19** and **21** also occurred without  $\beta$ -elimination to give the acetates **20** and **22**, respectively (*Scheme 2*). Mild base treatment of the previously described *O*-acetylnitro- $\beta$ -D-glucose **4**, the *O*-acetylnitro- $\beta$ -D-pyranoses **9** and **15**, and the *O*-acetylnitro- $\beta$ -D-furanses **17**, **20**, and **22** gave the 1-C-nitroglucals **3**, **10**, **16**, **18** and **23**, respectively (*Scheme 1* and *2*). The previously obtained 1-C-nitroglucal **3** was deacetylated by treatment with MeOH in the presence of KCN or sodium *m*-nitrophenolate to give the free nitroglucal **5**. Deacetylation of the benzylidene protected 1-C-nitroglucal **10** (MeOH, NaOMe) gave the 4,6-*O*-benzylidene-1-C-nitroglucal **11** and traces of the 2-*O*-methyl-1-C-nitromannoses **12** and **13**. The UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra of the 1-C-nitroglycals are discussed. In solution, the 1-C-nitroglycals **1**, **5**, **7**, **10**, **11**, and **16** adopt approximately a <sup>4</sup>H<sub>5</sub>- and **3** a flattened <sup>4</sup>H<sub>5</sub> conformation. The structure of **5** was established by X-ray analysis. In the solid state, **5** adopts a sofa conformation, which is stabilized by an intramolecular H-bond. The  $\beta$ -addition of NH<sub>3</sub> to the 1-C-nitroglucals **7** and **10** was followed by an O→N acetyl migration to give exclusively anomeric pairs of the *N*-acetyl-1-nitromannosamine derivatives **24/25** and **26/27**, respectively (*Scheme 3*). The  $\beta$ -addition of methylamine, octadecylamine, and tryptamine to the 1-C-nitroglucal **11** also stereoelectronically controlled and gave the crystalline *N*-alkyl-1-nitromannosamines **28**, **29**, and **30**, respectively. The stereoelectronically controlled  $\beta$ -addition of NH<sub>3</sub> to the 1-C-nitrogalactal **16**, followed by acetylation, yielded exclusively the talosamine derivative **31**, while the reversible  $\beta$ -addition of azide ions to **16** gave the anomeric 2-azido-1-nitrogalactoses **32** and **33**. The  $\beta$ -addition of azide ions to the 1-C-nitroglucal **1** led to the 2-azido-1-nitromannose **34**. In the presence of excess formaldehyde, this addition was followed by a *Henry* reaction. Chromatography of the crude product was accompanied by solvolytic removal of the NO<sub>2</sub> group to give the 3-azidomannoheptulose **35** in high yields (*Scheme 4*).

---

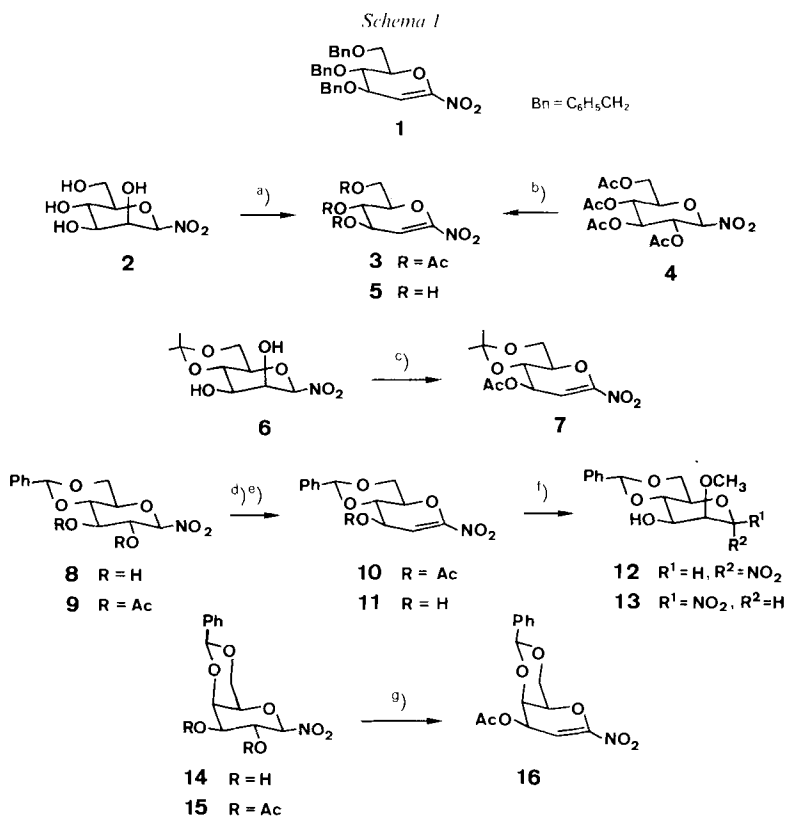
**Einleitung.** – Ungesättigte Nitroaldosen haben als Ausgangsverbindungen insbesondere zur Herstellung von Desoxy-, Aminodesoxy- und verzweigt-kettigen Zuckern Bedeutung erlangt [2–4]. Mit der Herstellung der benzylierten 1,2-Didesoxy-1-nitro-D-*arabino*-hexenose **1** [5] (s. *Scheme 1*) hatten wir den ersten Vertreter der 1-C-Nitroglycane gewonnen, die sich von den bekannten Kohlenhydrat-Nitroolefinen durch die Anwesenheit eines vinylisch gebundenen Alkoxy-Substituenten unterscheiden. Trotz der Donor-Eigenschaften dieses Substituenten hofften wir, durch die stereoselective  $\beta$ -Addition von

<sup>1)</sup> 13. Mitteilung: [1].

Nucleophilen an C(2) modifizierte 1-Desoxy-1-nitroaldosen zu gewinnen, die wir zur Herstellung höherer Zucker (vgl. [6]) und speziell von Neuraminsäuren benötigten [7].

Im folgenden beschreiben wir die Herstellung repräsentativer 1-C-Nitroglycane der Hexose- und der Pentose-Reihe aus den gut zugänglichen 2-O-unsubstituierten bzw. 2-O-acetyl-substituierten Nitrozuckern [1] sowie die  $\beta$ -Addition einiger N-Nucleophile an pyranoide 1-C-Nitroglycane.

**Ergebnisse.** – Zur Herstellung der *arabino*-konfigurierten 1-C-Nitroglycane (*Schema 1*) sind wir sowohl von D-Mannose-, wie von D-Glucose-Derivaten ausgegangen, wobei zu erwarten war, dass die Eliminierung aus 1-C-Nitromannosen (axiale (RO-C(2))-Gruppe) aus stereoelektronischen Gründen unter mildereren Bedingungen ablaufen würde<sup>2)</sup>. In der Tat hatte die 1-Desoxy-1-nitro- $\beta$ -D-mannopyranose (**2**) schon unter



<sup>a)</sup> Ac<sub>2</sub>O, HClO<sub>4</sub> kat., 0° (89%) [1].

<sup>b)</sup> Amberlite IRA-93, MeOH, RT., 6 h (91%).

<sup>c)</sup> Ac<sub>2</sub>O, Pyridin, Et<sub>2</sub>O, 0°, 1 h (76%).

<sup>d)</sup> Ac<sub>2</sub>O, Pyridin, Et<sub>2</sub>O, RT., 14 h.

<sup>e)</sup> Amberlite IRA-93, CHCl<sub>3</sub>, 50°, 2,5 h (68% aus **8**).

<sup>f)</sup> NaOMe, MeOH, Et<sub>2</sub>O, 1 h (4%).

<sup>g)</sup> Amberlite IRA-93, MeOH, RT., 6 h (96%).

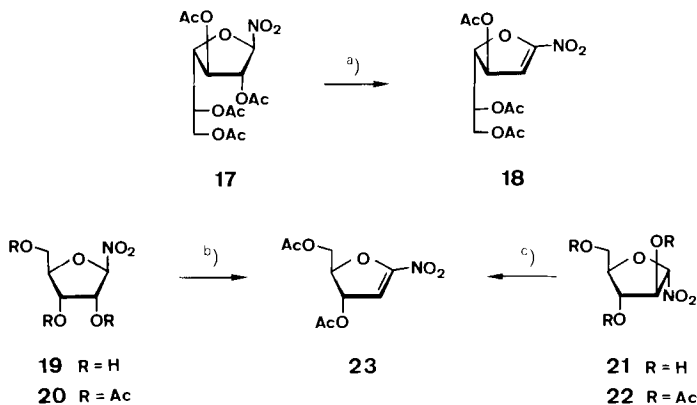
<sup>2)</sup> Die Bedeutung der stereoelektronischen Faktoren für die  $\beta$ -Eliminierung sind kürzlich von Eyer und Seebach [8] hervorgehoben worden.

Acetylierungsbedingungen (Ac<sub>2</sub>O, HClO<sub>4</sub>, 0°) zum peracetylierten 1-*C*-Nitroglycal **3** reagiert, während 1-Desoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose die unter den Acetylierungsbedingungen die stabile Tetra-*O*-acetylnitroglucose **4** ergab [1] (*Schema 1*). Unter Basenkatalyse (Amberlit IRA-93, MeOH)<sup>3</sup>) reagierte jedoch auch **4** zum 1-*C*-Nitroglucal **3**, ohne dass dabei Umesterung beobachtet wurde. Das entschützte 1-*C*-Nitroglucal **5** wurde bequem durch Umesterung von **3** in Gegenwart von KCN [11] oder besser von Natrium- (*m*-nitrophenolat) in 70% bzw. 74% Ausbeute erhalten; das Tetra-*O*-acetylnitroglucal **3** muss hierzu nicht isoliert werden.

Auf analoge Weise ergab die Acetylierung der 4,6-*O*-Isopropyliden-1-nitromannose **6** das kristalline Nitroglycal **7** (76%), während die Acetylierung der 4,6-*O*-Benzyliden-1-nitroglucose **8** das Acetat **9** (73%) lieferte, das unter milder Basenkatalyse in das 1-*C*-Nitroglucal **10**<sup>4</sup>) übergeführt wurde. Entacetylierung von **10** (NaOMe, MeOH) ergab neben **11** (84%) Spuren der anomeren 2-*O*-Methylmannose-Derivate **12** und **13** (4%; **12**/**13** = 85:15). Analog wie die Benzylidennitroglucose **8** reagierte die Benzylidennitrogalactose **14** [1]. Ihr Diacetat **15** (91%) lieferte in Gegenwart von Base in hohen Ausbeuten das benzylidenierte 1-*C*-Nitrogalactal **16**.

Ohne β-Eliminierung war auch die Acetylierung der 1-*C*-Nitrogalactofuranose zu **17** erfolgt [1], die bei der β-Eliminierung die 1-*C*-Nitro-lyxohexenofuranose **18** (77%) ergab (*Schema 2*). Analog dazu führte die Acetylierung der Nitro-β-D-ribofuranose **19** [1] zum Acetat **20** (84%) und diejenige der Nitro-α-D-arabinofuranose **21** zum Acetat **22** (71%); beide Acetate wurden in die 1-*C*-Nitro-*erythro*-pentenofuranose **23** übergeführt, allerdings in sehr mässigen Ausbeuten (44% aus **20** und 35% aus **22**).

Schema 2



<sup>a)</sup> Amberlite IRA-93, MeOH, RT., 3,8 h (77%).      <sup>c)</sup> Amberlite IRA-93, MeOH, RT., 1,8 h (35%).  
<sup>b)</sup> Amberlite IRA-93, MeOH, RT., 2,2 h (44%).

<sup>3)</sup> Die Standardbedingungen der *Schmidt-Rutz*-Reaktion (NaHCO<sub>3</sub>/Benzol, Rückflusstemperatur [9] [10]) führten zur Zersetzung.

<sup>4)</sup> Hergestellt von Herrn Dr. H. Harder (Postdoktorand am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich von Dezember 1983 bis Mai 1984), derzeitige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, CH-4002 Basel.

Die 1-C-Nitroaldenopyranosen sind gut handhabbar und können bei  $-30^\circ$  monatelang aufbewahrt werden, während sie sich bei RT. und am Tageslicht langsam zersetzen. Die 1-C-Nitroaldenofuranosen sind bereits unter den Herstellungsbedingungen deutlich weniger stabil.

In den UV-Spektren der 1-C-Nitroglycane **3**, **5**, **7**, **10**, **11**, **16**, **18** und **23** bewirkt der Alkoxy-Substituent ähnlich wie bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um etwa 35 nm nach 278–294 nm ( $\epsilon \approx 3500$ ) (vgl. [12] und Tab. 1). Die IR-Spektren der 1-C-Nitroglycane zeigen mit Banden bei 3100 ( $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ ), 1660 ( $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ ) und 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{NO}_2)$ ) das charakteristische Absorptionsmuster  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Nitro-Verbindungen. Die Lage der (C=C-H)- und der (C=C)-Absorptionsbanden hängt ähnlich wie bei Cycloalkenen von der Ringgrösse ab. In 1-C-Nitroaldenopyranosen liegen diese Banden unterhalb von 3140 bzw. oberhalb von 1665  $\text{cm}^{-1}$ , in 1-C-Nitroaldenofuranosen oberhalb von 3140 bzw. unterhalb 1651  $\text{cm}^{-1}$  (s. Tab. 1). Im Vergleich zu 3-C-Nitrohex-2- oder -3-enopyranosiden [12] absorbiert die  $\text{NO}_2$ -Gruppe in 1-C-Nitroaldenopyranosen um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  bei höheren Wellenzahlen. Einen ähnlichen Unterschied findet man beim Vergleich der Nitro-Absorptionsbanden der entsprechenden gesättigten 3- bzw. 1-C-Nitrozucker [12][13][1].

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) der 1-C-Nitroaldenopyranosen **1**, **3**, **5**, **7**, **11** und **16** erscheinen die Dubletts der olefinisch-gebundenen Protonen oberhalb von 6,17 ppm<sup>5)</sup>, in jenen der Nitroaldenofuranosen **18** und **23** unterhalb von 6,14 ppm (s. Tab. 1). Zur Bestimmung der Konformation der 1-C-Nitrohexenopyranosen in

Tab. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von 1,2-Dideoxy-1-nitroaldenosen

Verbindung	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ])	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{NO}_2)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta(\text{H}-\text{C}(2))$ [ppm]	$\delta(\text{C}(1))$ [ppm]
<i>Pyranosen</i>						
<b>1</b>	289 <sup>a)</sup> (2900)	3090 <sup>c)</sup>	1675	1548	6,30 <sup>e)</sup>	152,9 <sup>e)</sup>
<b>3</b>	278 <sup>a)</sup> (3700)	3110 <sup>c)</sup>	1678	1550	6,37 <sup>e)</sup>	152,9 <sup>e)</sup>
<b>5</b>	294 <sup>c)</sup> (3200)	3100 <sup>d)</sup>	1680	1540	6,17 <sup>f)</sup>	154,1 <sup>f)</sup>
<b>7</b>	285 <sup>b)</sup> (3700)	3140 <sup>d)</sup>	1670	1552	6,27 <sup>e)</sup>	153,4 <sup>e)</sup>
<b>10</b>	284 <sup>b)</sup> (3950)	3110 <sup>d)</sup>	1670	1550	6,32 <sup>e)</sup>	153,2 <sup>e)</sup>
<b>11</b>	287 <sup>b)</sup> (3400)	3100 <sup>c)</sup>	1665	1550	6,28 <sup>e)</sup>	151,6 <sup>e)</sup>
<b>16</b>	289 <sup>a)</sup> (3600)	3110 <sup>c)</sup>	1680	1545	6,22 <sup>e)</sup>	153,0 <sup>e)</sup>
<i>Furanosen</i>						
<b>18</b>	282 <sup>a)</sup> (2600)	3140 <sup>c)</sup>	1648	1548	6,14 <sup>e)</sup>	158,1 <sup>e)</sup>
<b>23</b>	292 <sup>a)</sup> (3500)	3145 <sup>c)</sup>	1651	1550	6,12 <sup>e)</sup>	158,5 <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup> EtOH. <sup>b)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>c)</sup>  $\text{CHCl}_3$ . <sup>d)</sup> KBr. <sup>e)</sup>  $\text{CDCl}_3$ . <sup>f)</sup>  $\text{CD}_3\text{OD}$ . <sup>g)</sup>  $(D_6)\text{DMSO}$ .

Tab. 2. Kopplungskonstanten und berechnete Diederwinkel  $\phi$  von 1-C-Nitroglycalen

Verbindung	$J(2,3)$ [Hz]	$\phi$		$J(3,4)$ [Hz]	$\phi$		$J(4,5)$ [Hz]	$\phi$	
		a)	b)		a)	b)		a)	b)
<b>1</b>	3,3	50°	60°	7,4	151°	149°	5,6	142°	135°
<b>3</b>	4,2	43°	51°	4,2	133°	129°	4,2	133°	127°
<b>5</b>	3,2	50°	61°	6,7	149°	143°	8,9	169°	164°
<b>7</b>	2,5	55°	66°	6,0	144°	141°			
<b>10</b>	2,8	53°	63°	7,9	158°	158°	10,0	178°	180°
<b>11</b>	2,8	53°	64°	7,8	157°	152°	10,0	178°	180°
<b>16</b>	1,5	63°	85°	4,7	40°	42°	1,3	64°	87°

<sup>a)</sup> Nach der Karplus-Gleichung [14]:  $J = J^0 \cos^2 \phi - 0,28$ , mit  $J^0 = 8,5$  für  $0 \leq \phi \leq 90^\circ$ ;  $J^0 = 9,5$  für  $90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ .

<sup>b)</sup> Nach der Gleichung von Durette und Horton [15]:  $J = (7,8 - \cos \phi + 5,6 \cos 2\phi) (1 - 0,1\Delta X)$ .

<sup>5)</sup> Die Signale der entsprechenden Protonen in Glycalen treten um ca. 1,5 ppm bei höherem Feld auf.

Lösung wurden aus den vicinalen Kopplungskonstanten  $J(2,3)$ ,  $J(3,4)$  und  $J(4,5)$  (s. Tab. 2) mittels der Karplus-Gleichung [14] und der Gleichung nach Durette und Horton [15] die entsprechenden Diederwinkel berechnet. Für die Nitroolefine **1**, **5**, **7**, **10**, **11** und **16** entsprechen die gefundenen Winkel etwa der  ${}^4H_5$ -Halbsesselkonformation, in welcher die Substituenten an C(3), C(4) und C(5) die geringsten sterischen Wechselwirkungen erleiden. Das *O*-Acetylnitroglucal **3** scheint eine abgeflachte  ${}^4H_5$  Konformation einzunehmen.

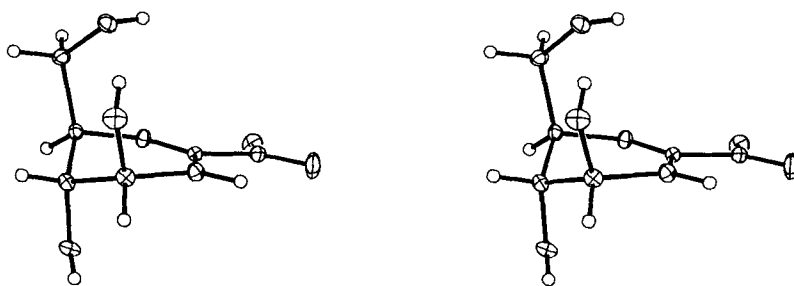
In den  ${}^1H$ -NMR-Spektren der *arabino*-Hexenopyranosen **1** und **5** und der *lyxo*-Hexenopyranose **16** wurden Fernkopplungen mit  $J(3,5)$  von 0,7, 0,6 bzw. 0,9 Hz gemessen<sup>6)</sup>. Diese Fernkopplungen sind ein weiterer Hinweis auf die  ${}^2H_5$ -Konformation, in der die (H–C(3))- und (H–C(5))-Bindungen zueinander und zu den  $\pi$ -Orbitalen des Enoläther-Systems [18] angenähert parallel angeordnet sind.

In den  ${}^{13}C$ -NMR-Spektren der 1-*C*-Nitroaldenopyranosen und -furanosen treten die Signale von C(1) und C(2) bei 151,6 bis 158,5 ppm bzw. 97,4 bis 103,7 ppm auf. Damit unterscheiden sich die 1-*C*-Nitroaldenosen in ihren  ${}^{13}C$ -NMR-Spektren weit stärker von 1-Nitrocyclohex-1-en ( $\delta(C(1)) = 146,2$  und  $\delta(C(2)) = 131,0$  ppm [19]) als von Glycalen (3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-glucal:  $\delta(C(1)) = 145,6$  und  $\delta(C(2)) = 100,0$  ppm). Der vinylich gebundene Alkoxy-Substituent bewirkt eine Hochfeldverschiebung des C(2)-Signals um ca. 30 ppm. Anhand der chemischen Verschiebungswerte von C(1) lassen sich die 1-*C*-Nitroaldenopyranosen ( $\delta(C(1)) \leq 154,1$  ppm) von den 1-*C*-Nitroaldenofuranosen ( $\delta(C(1)) \leq 158,1$  ppm) unterscheiden (s. Tab. 1).

**Röntgenstrukturanalyse des 1-*C*-Nitroglucals 5.** Kristalldaten. Farblose Kristalle aus EtOH/AcOEt/Hexan,  $C_6H_9NO_6$  (MG. 191,14),  $T$  ca. 130 K, Raumgruppe  $P 2_12_12_1$ , Gitterparameter (aus 72 automatisch zentrierten Reflexen einer Halbkugel,  $40^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ,  $\lambda = 0,71069$  Å):  $a = 6,303(1)$  Å,  $b = 9,337(1)$  Å,  $c = 12,881(2)$  Å,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1,67$  g/cm<sup>3</sup>.

**Intensitätsmessung und Strukturbestimmung.** Mit einem Nicolet-R3-Diffraktometer mit Tieftemperaturzusatz wurden 4391 symmetrie-unabhängige Reflexe (einschliesslich jener mit  $hk\bar{l}$ ) bis  $2\theta = 78^\circ$  mit  $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) im ' $\omega$ -scan'-Modus gemessen. Sie wurden den üblichen Korrekturen (ohne Absorptionskorrektur) unterworfen. Reflexe mit  $I < 0,5 \sigma(I)$  wurden auf  $\sigma = 0,25 \sigma(I)$  gesetzt. Die Strukturauflösung durch direkte Methoden und die Verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [20]. Alle H-Atome wurden durch eine Differenzelektronendichte-Berechnung lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die 154 Variablen wurden in der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung mit etwa 100 Variablen pro Block mit allen Reflexen, die nach  $w = (\sigma^2(F) + 0,0006 F^2)^{-1}$  gewichtet wurden, bei  $R = 0,043$  ( $R_w = 0,044$ ) zur Konvergenz gebracht. Die mittlere Standardabweichung der (C–C)-Bindungslängen ist 0,001 Å.

Die Figur zeigt eine Stereozeichnung der Molekülstruktur von **5** im Kristall; die Koordinaten sind in Tab. 3 aufgeführt. Der Dihydropyran-Ring liegt in einer Konformation vor, bei der das Nitroenoläther-System sowie C(3) und C(5) etwa in einer Ebene liegen, aus der C(4) um 0,58 Å zur  $\alpha$ -D-Seite ausgelenkt ist (Sofa-Konformation [21][22]). OH–C(3), OH–C(4) und HOCH<sub>2</sub>–C(5) stehen axial. Diese Konformation wird durch eine intramolekulare H-Brücke von OH–C(3) zu O(6) stabilisiert. Offensichtlich spielt diese Stabilisierung bei der in CD<sub>3</sub>OD gelösten Verbindung keine Rolle mehr (s.o.). Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen im



Figur. Stereozeichnung der Molekülstruktur von **5**

<sup>6)</sup> Im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum von Tri-*O*-acetyl-D-glucal tritt eine Fernkopplung von  $J(3,5) = 0,7$  Hz [16] auf und in demjenigen von **16** eine solche von  $J(2,4) = 2,5$  Hz. Vergleichbare Kopplungskonstanten wurden in den Spektren der anomeren 1-*O*-Acetyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-nitro- $\alpha$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranosen [17] ( $J(2,4) = 1,9$  Hz bzw. 2,2 Hz) gemessen.

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

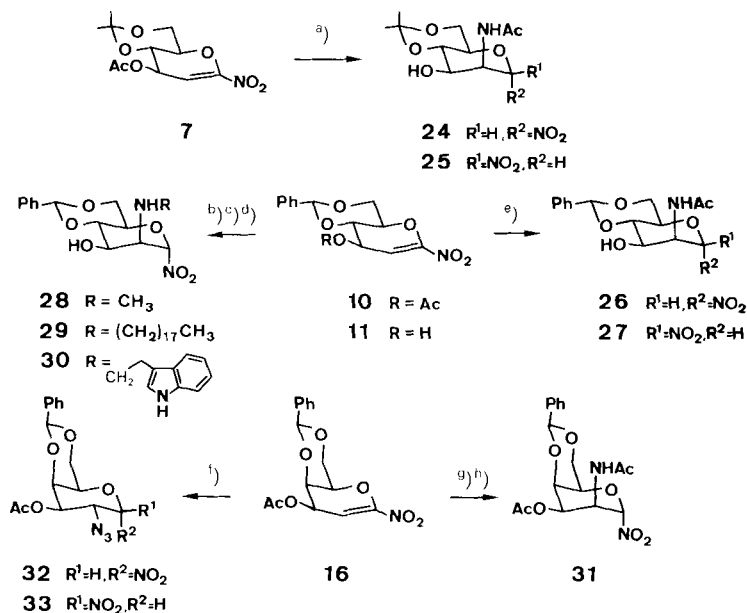
Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^a$ )
C(1)	80(1)	4030(1)	8246(1)	9(1)
N(1)	-1272(1)	3903(1)	9177(1)	12(1)
O(1N)	-484(1)	3342(1)	9950(1)	21(1)
O(2N)	-3074(1)	4385(1)	9135(1)	17(1)
C(2)	2116(1)	3651(1)	8286(1)	11(1)
C(3)	3506(1)	3891(1)	7356(1)	11(1)
O(3)	4060(1)	2571(1)	6856(1)	15(1)
C(4)	2443(1)	4977(1)	6632(1)	11(1)
O(4)	2563(1)	6373(1)	7096(1)	13(1)
C(5)	74(1)	4718(1)	6468(1)	10(1)
O(5)	-1031(1)	4612(1)	7464(1)	11(1)
C(6)	-550(1)	3446(1)	5795(1)	13(1)
O(6)	48(1)	2093(1)	6217(1)	14(1)

a) Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U$ -Tensors.

wesentlichen den Erwartungen, z. B. sind die Bindungslängen  $C(1)-C(2) = 1,332(1)$ ,  $C(1)-O(5) = 1,342(1)$  und  $C(5)-O(5) = 1,463(1)$  Å mit entsprechenden Werten in Enoläthern vergleichbar. Der  $C(1)-N$ -Abstand beträgt  $1,475(1)$  Å. Der Bindungswinkel  $O(5)-C(1)-C(2)$  wird durch die  $NO_2$ -Gruppe auf  $129,7^\circ$  aufgeweitet.

Zur geplanten Synthese von Neuraminsäuren [7] benötigten wir 1-Desoxy-1-nitro-D-mannosamin-Derivate. Die Herstellung von Nitromannosaminen aus *N*-Acetylmannos-

Schema 3



a)  $NH_4OH$ , THF, RT., 36 h (93%).

b) 11,  $CH_3NH_2$ , THF, RT., 12 h (78% 28).

c) 11,  $CH_3(CH_2)_{17}NH_2$ , Pyridin, RT., 4 h (76% 29).

d) 11, Tryptamin, THF, RT., 4 h (70% 30).

e) 10,  $NH_4OH$ , THF, RT., 15 h (89%).

f)  $HN_3$ ,  $NaN_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_3CN$ ,  $50^\circ$ , 11,5 h (75%).

g)  $NH_4OH$ , THF, RT., 3 h.

h)  $Ac_2O$ , Pyridin,  $0^\circ$ , 30 min (85% aus 16).

amin erschien wegen der schlechten Zugänglichkeit und der leicht erfolgenden Epimerisierung von *N*-Acetylmannosamin wenig ratsam. Angesichts der oben erwähnten Ergebnisse der  $\beta$ -Eliminierung aus Nitromannose- und Nitroglucose-Derivaten sollte dagegen die  $\beta$ -Addition von *N*-Nucleophilen und insbesondere von  $\text{NH}_3$  stereoselektiv zu 1-Nitromannosamin-Derivaten führen. In der Tat ergab die von einer ( $\text{O} \rightarrow \text{N}$ )-Acetylwanderung [23] [24] gefolgte Addition von  $\text{NH}_3$  an die Nitroglucose **7** und **10** in guten Ausbeuten ausschliesslich die anomeren *N*-Acetyl-1-nitromannosamine **24** und **25**, bzw. **26** und **27** (*Schema 3*).

Die IR-Spektren der Additionsprodukte **24–27** zeigen Banden bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$  (Amid I) und bei  $1565 \text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\nu}_{\text{asym.}}(\text{NO}_2)$ ). In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Signale für C(1) bei 6,08–5,77 ppm typisch für 1-Desoxy-1-nitroaldosen [1] [13]. Die axiale Lage der Acetamido-Gruppe lässt sich aus  $J(1,2)$  und  $J(2,3)$  ableiten: für die  $\alpha$ -D-Anomeren **24** und **26** beträgt  $J(1,2)=0-1,0$  Hz und für die  $\beta$ -D-Anomeren **25** und **27** 0–2,2 Hz. In allen Fällen beträgt  $J(2,3)$  etwa 5 Hz (vgl. *Tab. 4*). Diese Werte stimmen mit jenen früher hergestellter Mannopyranosen [1] [13] gut überein. In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der *N*-Acetylmannosamin-Derivate **24–27** erschienen die C(1)-Signale unabhängig von der anomeren Konfiguration bei 105,4–105,2 ppm (vgl. *Tab. 4*).

Tab. 4. Ausgewählte NMR-Daten von 2-Acetamido- und 2-Azido-1,2-didesoxy-1-nitroaldosen

2-Acetamido- Verbindung	$\delta(\text{H}-\text{C}(1))$ [ppm]	$\delta(\text{H}-\text{C}(2))$ [ppm]	$J(1,2)$ [Hz]	$J(2,3)$ [Hz]	$\delta(\text{C}(1))$ [ppm]
<b>24</b>	5,83	5,12	0	5,0	105,4
<b>26</b>	5,86	5,10	1,0	5,0	105,3
<b>28</b>	5,54	3,62	1,0	4,6	106,5
<b>29</b>	6,05	3,68	1,0	4,4	103,8
<b>30</b>	5,55	3,76	0	5,3	104,8
<b>31</b>	5,77	5,11	1,6	4,8	104,5
<b>25</b>	5,99	4,97	0	a)	105,4
<b>27</b>	6,08	a)	2,2	a)	105,3
2-Azido- Verbindung	$\delta(\text{H}-\text{C}(1))$ [ppm]	$\delta(\text{H}-\text{C}(2))$ [ppm]	$J(1,2)$ [Hz]	$J(2,3)$ [Hz]	$\delta(\text{C}(1))$ [ppm]
<b>32</b>	5,97	4,51	5,8	10,8	105,1
<b>33</b>	5,14	4,55	9,1	10,6	104,5
<b>34</b>	5,47	a)	2,4	a)	103,6

a) Nicht bestimmt.

Zur Abklärung des Additionsverhaltens primärer Amine untersuchten wir die Reaktionen von Methylamin, Octadecylamin und Tryptamin mit dem Benzylidenglucal **10**. Diese Reaktionen verliefen unbefriedigend. Dagegen liessen sich die erwähnten Amine leicht an das entacetylierte 1-*C*-Nitroglucal **11** addieren (s. *Schema 3*). Es entstanden – wiederum unter stereoelektronischer Kontrolle – ausschliesslich die *N*-alkylierten, kristallinen Mannosamin-Derivate **28** (78%)<sup>7)</sup>; **29** (76%) bzw. **30** (70%), deren Konfiguration sich ebenfalls aus den NMR-Spektren ableiten liess (vgl. *Tab. 4*).

Die Addition von Aminen an 1-*C*-Nitroglucose ergab ausschliesslich *manno*-konfigurierte Produkte. Demgegenüber führt die Addition von Nucleophilen an 2-*C*- bzw. 3-*C*-Nitrohex-2-enopyranosen im allgemeinen zu Diastereoisomerengemischen [25], deren Entstehung auf den gegenläufigen Einfluss der stereoelektronischen Kontrolle, der Ringkonformation im Übergangszustand, der sterischen Wechselwirkung des eintretenden Nucleophils mit Ringsubstituenten und der  $\text{A}^{1,3}$ -Spannung gedeutet wird [26]. Die

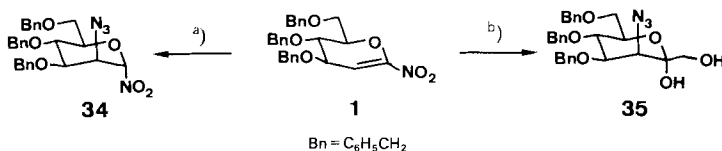
<sup>7)</sup> Das Additionsprodukt **28** liess sich unter milden Bedingungen nicht acetylieren, unter schärferen Bedingungen trat Zersetzung ein.

hohe Diastereoselektivität der Addition von Aminien einschliesslich  $\text{NH}_3$  an 1-*C*-Nitroglucose kann als das Ergebnis einer stereoelektronischen Kontrolle einerseits und der Abwesenheit von ins Gewicht fallenden sterischen Wechselwirkungen andererseits gedeutet werden. Dabei stellt sich die Frage, ob eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung im Übergangszustand die Stereochemie der  $\beta$ -Addition beeinflussen kann. Die Addition von  $\text{NH}_3$  an das *lyxo*-konfigurierte 1-*C*-Nitroglycol **16** verlief jedoch qualitativ gleich rasch wie die Addition an die entsprechenden *arabino*-konfigurierten Verbindungen (*Schema 3*) und ergab nach Acetylierung ausschliesslich das  $\alpha$ -*D*-konfigurierte *N*-Acetylalosamin-Derivat **31** (85%)<sup>8)</sup>. Offensichtlich beeinträchtigt die 1,3-diaxiale Wechselwirkung des eintretenden Nucleophils mit dem C(4)-Substituenten die stereoelektronische Kontrolle der  $\text{NH}_3$ -Addition nicht<sup>9)</sup>.

Die Struktur des Additionsproduktes **31** geht aus den NMR-Spektren und insbesondere aus den Kopplungskonstanten hervor (s. *Tab. 4*). Die  $J(1,2)$ - und  $J(2,3)$ -Werte entsprechen ziemlich genau denjenigen der  $\alpha$ -*D*-konfigurierten *N*-Acetylmannosamin-Derivate **24** und **26** (s. o.), während die  $J(3,4)$ - und  $J(4,5)$ -Werte (2,9 Hz bzw. 1,1 Hz) mit den Werten der 4,6-Benzylidengalactose-Derivate **14** und **15** übereinstimmen (vgl. *Exper. Teil*) und darauf hindeuten, dass das Produkt etwa in der  $^4\text{C}_1$ -Konformation vorliegt.

Die stereoelektronische Kontrolle bei der  $\text{NH}_3$ -Addition an das 1-*C*-Nitroglactal **16** verhindert die Gewinnung der an sich interessanteren 1-Desoxy-1-nitro-Derivate von Galactosamin. Dagegen sollte die reversible Addition von Azid-Ionen an Nitroolefine [27] unter thermodynamischer Kontrolle zu Derivaten der 2-Azidogalactose führen. Dies ist tatsächlich der Fall. Bei langen Reaktionszeiten ergab die Umsetzung von **16** die anomeren 2-Azido-2-desoxy-galactosen **32** (53%) und **33** (22%), deren Konfiguration durch ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $J(1,2) = 5,8$  bzw. 9,1;  $J(2,3) = 10,8$  bzw. 10,6; und  $J(3,4) = 3,1$  bzw. 3,2 Hz) belegt wird (vgl. *Tab. 4*). Damit sind neben Talosamin-Derivaten auch Vorläufer von Galactosamin-Derivaten zugänglich.

Schema 4



a)  $\text{LiN}_3$ , AcOH, DMF,  $50^\circ$ , 3 h (74%).    b)  $\text{KN}_3$ , [18]Krone-6,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT., 21 h (91%).

Wie erwartet führt die Addition von Azid-Ionen an das benzylierte 1-*C*-Nitroglucal **1** zum *manno*-konfigurierten Produkt **34** (74%; *Schema 4*). Die leicht erfolgende Reversibilität der Azid-Addition erschwerte nun die Verwendung des Additionsproduktes **34** zur Herstellung kettenverlängerter Produkte. So ergab die Umsetzung von **34** mit Formaldehyd beträchtliche Mengen an **1**. Die  $\beta$ -Addition von Azid-Ionen und die *Henry*-Reaktion lassen sich jedoch koppeln: In Gegenwart von überschüssigen Azid-Ionen und Formaldehyd entstand aus **1** nach Chromatographie des Rohprodukts die Azido-*manno*-heptu-

<sup>8)</sup> Dagegen ist die (O $\rightarrow$ N)-Acetylwanderung merklich verlangsamt und führt zu einem schlecht isolierbaren Monoacetat.

<sup>9)</sup> Vgl. die Ergebnisse von *Sakakibara et al.* [26], wonach 1,3-diaxiale Wechselwirkungen weniger stark ins Gewicht fallen als eine (in unserem Fall nicht existierende) A<sup>1,3</sup>-Spannung.



lose **35** (91%)<sup>10)</sup> als Hydrolyseprodukt eines primär entstehenden tertiären Nitroäthers (vgl. [6]).

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

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Vgl. [1]. Laufmittelgemische: *A* (AcOEt/Toluol), *B* (CHCl<sub>3</sub>/AcOEt/Hexan), *C* (AcOEt/Hexan), *D* (Aceton/Hexan), *E* (CHCl<sub>3</sub>/MeOH), *F* (Dimethoxyethan/Toluol), *G* (Dimethoxyethan/Hexan), *H* (AcOEt/MeOH), *I* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

**1. Allgemeine Methoden.** – 1.1. *Acetylierung der 1-Desoxy-1-nitro-D-aldosen.* Eine eisgekühlte Suspension der gemäss [1] gewonnenen Nitroaldose (1 mmol) in Ac<sub>2</sub>O (5 ml) wurde mit HClO<sub>4</sub> (6 µl, 60% Lsg.; Merck) versetzt und das Eisbad entfernt. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Gemisch i. HV. eingedampft und der Rückstand normal aufgearbeitet (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1M NaHCO<sub>3</sub>). Die rohen peracetylierten Nitrozucker wurden in der angegebenen Weise gereinigt.

1.2. *Herstellung der 1-C-Nitroglycalle.* Ein Gemisch aus acetylierter Nitraldose (1 g) und Amberlite IRA-93 (freie Base, 2 g) in MeOH (20 ml) wurde bei RT. während der angegebenen Zeit gerührt. Filtrieren des Gemisches, Eindampfen des Filtrats i. RV. und FC (100 g) des Rückstands ergab die Nitroolefine.

**2. Acetylierungen.** – 2,3-Di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-1-desoxy-1-nitro-β-D-glucopyranose (**9**). Zu einer Suspension von **8** (7,13 g, 24 mmol) in Et<sub>2</sub>O (60 ml) wurde bei –25° eine Mischung von Ac<sub>2</sub>O (6 ml), Pyridin (19 ml) und Et<sub>2</sub>O (36 ml) getropft. Das Gemisch wurde 5 h bei –25° gerührt und i. HV. eingedampft. Normale Aufarbeitung des Rückstands (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 1:1, 1M NaHCO<sub>3</sub>), FC (600 g, E 1:2:3) und Kristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan) ergaben **9** (6,65 g, 73%). Schmp. 168–169°. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –88,1° (c = 0,84, CHCl<sub>3</sub>). IR: 2942w, 2870w, 1760s, 1580s, 1369s, 1150m, 1120w, 1096w, 1062s, 1040s, 1003m, 946w, 917w, 896w, 875w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,47–7,36 (m, 5 H); 5,58 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 5,52 (m, 1H); 5,47 (d, J = 4,2, H–C(1)); 5,38 (m, 1 H); 4,46 (dd, J = 10,0, 4,2, H–C(2)); 3,97 (dd, J = 10,0, 9,0, H–C(3)); 3,96 (t, J = 9,0, H–C(4)); 3,87–3,72 (m, 1 H); 2,10 (s, CH<sub>3</sub>); 2,07 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169,6 (s, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 168,7 (s, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 136,3 (s); 129,3 (d); 128,2 (d); 126,1 (d); 102,7 (d); 101,7 (d); 76,8 (d); 71,3 (d); 70,7 (d); 68,4 (d); 67,9 (t, C(6)); 20,5 (q, CH<sub>3</sub>); 20,2 (q, CH<sub>3</sub>). EI-MS: 381 (5, M<sup>+</sup>), 149 (7), 127 (9), 107 (12), 106 (13), 105 (42), 97 (11), 77 (18), 43 (100). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>9</sub> (381,08): C 53,54, H 4,99, N 3,67; gef.: C 53,50, H 5,03, N 3,61.

2,3-Di-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-1-desoxy-1-nitro-β-D-galactopyranose (**15**) wurde gemäss 2.1 als Festkörper erhalten (91% bzgl. **14** [1]). Umkristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtO/Hexan) ergab eine anal. Probe. R<sub>f</sub> (B1:1) 0,38. Schmp. 174–175°. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +79,6° (c = 1,56, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3060 (sh), 3020 (br.), 2980w, 2930w, 2905m, 2860w, 1755s, 1577s, 1450 (br.), 1400m, 1368s, 1332w, 1298m, 1220 (br.), 1175s, 1150s, 1103s, 1068s, 1055 (sh), 1022s, 1000s, 976w, 955m, 945m, 920m, 900m, 855m, 820m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,56–7,38 (m, 5 H); 5,79 (dd, J = 10,2, 9,0, H–C(2)); 5,53 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 5,40 (d, J = 9,0, H–C(1)); 5,09 (dd, J = 10,2, 3,2, H–C(3)); 4,45 (dd, J = 3,2, 0,9, H–C(4)); 4,41 (dd, J = 12,9, 1,7, H–C(6)); 4,09 (dd, J = 12,9, 1,7, H'–C(6)); 3,77 (dd, J = 1,7, 0,9, H–C(5)); 2,09 (s, CH<sub>3</sub>); 2,07 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,4 (s, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 168,6 (s, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 137,0 (s); 129,4 (d); 128,3 (d); 126,4 (d); 103,5 (d, C(1)); 101,4 (d, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 72,5 (d); 71,2 (d); 69,2 (d); 68,2 (t, C(6)); 67,0 (d); 20,7 (q, CH<sub>3</sub>); 20,4 (q, CH<sub>3</sub>). CI-MS: 335 ([M–NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>9</sub> (381,337): C 53,55, H 5,02, N 3,67; gef.: C 53,75, H 4,95, N 3,72.

2,3,5-Tri-O-acetyl-1-desoxy-1-nitro-β-D-ribofuranose (**20**) wurde gemäss 2.1 hergestellt und nach MC (32 g, A 1:9) als Sirup erhalten (84% bzgl. **19**). R<sub>f</sub> (A 1:9) 0,28. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –22,2° (c = 0,98, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3030m, 2460w, 1755s, 1575s, 1561 (sh), 1455m, 1435 (br.), 1372s, 1245 (br.), 1143s, 1093s, 1073s, 1048s, 1020m, 965w, 935 (br.), 900m, 872m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,73 (dd, J = 5,2, 1,8, H–C(2)); 5,68 (d, J = 1,8, H–C(1)); 5,32 (dd, J = 6,2, 5,2, H–C(3)); 4,60 (m, H–C(4)); 4,56 (dd, J = 12,5, 3,8, H–C(5)); 4,28 (dd, J = 12,5, 5,5, H'–C(5)); 2,16, 2,09, 2,08 (3 s, 3 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,1, 169,1, 168,6 (3 s, 3 CH<sub>3</sub>CO); 108,2 (d, C(1)); 82,9 (d); 74,4 (d); 70,4 (d); 62,8 (t, C(5)); 20,6 (m). CI-MS: 259 ([M–NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 245, 199, 198, 173, 170, 156, 139, 126, 114, 103, 98, 97, 84, 68, 43.

<sup>10)</sup> Die anomere Konfiguration von **35** wird angesichts des unterschiedlichen A-Wertes der OH- und CH<sub>2</sub>OH-Gruppe postuliert.

2,3,5-Tri-O-acetyl-1-deoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-arabinofuranose (**22**) wurde gemäss 2.1 als Sirup erhalten (71% bzgl. **21**). Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan ergab eine analytische Probe.  $R_f$  (*A* 1:9) 0,29. Schmp. 84–85,5°.  $[\alpha]_D^{25} = +108,3^\circ$  ( $c = 1,03$ , CHCl<sub>3</sub>). IR: 3030*m*, 2960 (sh), 1755*s*, 1575*s*, 1455*m*, 1430 (br.), 1375*s*, 1240 (br.), 1160*s*, 1120*w*, 1065*s*, 1045 (sh), 1005 (br.), 960*m*, 905*m*, 885*m*, 860*m*, 840*w*, 633*m*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,74 (*s*, H–C(1)); 5,64 (*s*, H–C(2)); 5,05 (*d*,  $J = 3,0$ , H–C(3)); 4,79 (*m*, H–C(4)); 4,48 (*dd*,  $J = 12,0, 4,2$ , H–C(5)); 4,29 (*dd*,  $J = 12,0, 6,0$ , H'–C(5)); 2,18, 2,12, 2,05 (3 *s*, 3 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,1, 169,2, 168,5 (3 *s*, 3 CH<sub>3</sub>CO); 108,0 (*d*, C(1)); 85,9 (*d*); 80,2 (*d*); 75,6 (*d*); 62,3 (*t*, C(5)); 20,4 (*m*). CI-MS: 259 ([*M*–NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 200, 157, 139, 125, 101. Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>9</sub> (305,239): C 43,28, H 4,95, N 4,59; gef.: C 43,23, H 4,76, N 4,36.

**3. 1-C-Nitroglycale.** – 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-dideoxy-1-nitro-D-arabino-hex-1-enopyranose (**3**) [1]. Herstellung aus **4** [1] gemäss 2.2 (6 h, FC: *F* 1:9) ergab 779 mg (91%) farblosen Sirup, der nach  $[\alpha]_D$ , IR, <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR identisch mit **3** aus **2** ist (vgl. [1]).

1,2-Dideoxy-1-nitro-D-arabino-hex-1-enopyranose (**5**). a) Ein Gemisch von **3** (377 mg, 1 mmol) und Amberlite IRA-93 (760 mg) in MeOH (20 ml) wurde 6 h bei RT. gerührt und filtriert. Nach Zugabe von KCN (65 mg, 1 mmol) wurde das Filtrat 15 h bei RT. gerührt und dann mit Amberlyst 15 (H<sup>+</sup>-Form, 1 g) versetzt. Nach 1 h wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. FC (25 g, *H* 9:1) und Kristallisation des Rückstands (EtOH/AcOEt/Hexan) ergaben **5** als farblose Kristalle (134 mg, 70%).  $R_f$  (*H* 9:1) 0,43; Schmp. 148°.  $[\alpha]_D^{25} = -14,3^\circ$  ( $c = 0,85$ , EtOH). UV (EtOH): 294 (3200), 214 (3500). IR (KBr): 3320*s*, 3240 (sh), 3100*m*, 2950*m*, 2920*m*, 2910*m*, 2860*w*, 1665*s*, 1540*s*, 1450*m*, 1435*m*, 1410*m*, 1370*m*, 1350*s*, 1330 (sh), 1310*s*, 1290*s*, 1115*s*, 1100*s*, 1060*s*, 1050*s*, 1040*s*, 1020*s*, 990*m*, 940*s*, 900*w*, 875*s*, 835*s*, 815*s*, 760 (br.), 740*m*, 725*m*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 6,17 (*d*,  $J = 3,2$ , H–C(2)); 4,33 (*ddd*,  $J = 6,7, 3,2, 0,6$ , H–C(3)); 4,16 (*dddd*,  $J = 8,9, 4,5, 2,8, 0,6$ , H–C(5)); 3,92 (*dd*,  $J = 12,8, 2,8$ , H–C(6)); 3,88 (*dd*,  $J = 12,8, 4,5$ , H'–C(6)); 3,74 (*dd*,  $J = 8,9, 6,7$ , H–C(4)). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 154,1 (*s*, C(1)); 103,7 (*d*, C(2)); 84,1 (*d*); 69,5 (*d*); 69,0 (*d*); 61,1 (*t*, C(6)). CI-MS: 175, 174, 156, 146, 145, 144, 143, 129, 128, 127, 126, 125, 114, 97, 89, 84, 81, 74, 71. Anal. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub> (191,139): C 37,70, H 4,75, N 7,33; gef.: C 37,50, H 4,60, N 7,25.

b) Ein Gemisch von **3** (37,7 mg, 0,1 mmol) und Amberlite IRA-93 (76 mg) in MeOH (2 ml) wurde 6 h bei RT. gerührt und das Filtrat mit einer Lsg. von Natrium-(*m*-nitrophenolat) (16,1 mg, 0,1 mmol) in MeOH (200  $\mu$ l) versetzt und 48 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von Amberlyst 15 (H<sup>+</sup>-Form, 0,1 g) wurde weitere 35 min gerührt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Normale Aufarbeitung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) und Eindampfen der H<sub>2</sub>O-Phase i. RV. ergaben einen gelblichen Rückstand, der wie unter *a* kristallisiert wurde: 14 mg (74%) farblose Kristalle (Schmp. 148°), die nach IR und <sup>1</sup>H-NMR identisch mit **5** aus *a* sind.

3-O-Acetyl-1,2-dideoxy-4,6-O-isopropyliden-1-nitro-D-arabino-hex-1-enopyranose (**7**). Zu einer Suspension von **6** (105 mg, 0,42 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 ml) wurde bei 0° Ac<sub>2</sub>O/Pyridin 1:3 (8 ml) getropft, das Gemisch 1 h bei 0° gerührt (DC: *F* 1:1) und eingedampft. Normale Aufarbeitung des Rückstands (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1*M* NaHCO<sub>3</sub>) und FC (12 g, *F* 1:1) ergaben 87 mg (76%) spontan kristallisierenden gelblichen Sirup. Umkristallisation (Et<sub>2</sub>O/Hexan) ergab eine anal. Probe.  $R_f$  (*F* 1:1) 0,52. Schmp. 98–99°. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 285 (3690). IR (KBr): 3140*m*, 3000*m*, 2980*w*, 2960*w*, 2940*w*, 2890*w*, 1770*m*, 1738*s*, 1670*s*, 1552*s*, 1460*m*, 1438 (br.), 1390*m*, 1370*s*, 1340*s*, 1270*m*, 1230*s*, 1200*m*, 1180*m*, 1120*s*, 1095*s*, 1065*m*, 1030*s*, 980*m*, 930*m*, 920*m*, 880*s*, 805*m*, 760*m*, 735*m*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,27 (*d*,  $J = 2,5$ , H–C(2)); 5,60 (*dd*,  $J = 6,0, 2,5$ , H–C(3)); 4,13 (*m*, 4 H); 2,13 (*s*, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 1,56 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,43 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,1 (*s*, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 153,4 (*s*, C(1)); 100,6 (*d*, C(2)); 100,3 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 72,5 (*d*); 68,2 (*d*); 68,2 (*d*); 60,8 (*t*, C(6)); 28,5 (*q*, CH<sub>3</sub>); 20,9 (*q*, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 18,4 (*q*, CH<sub>3</sub>). EI-MS: 258 (2, *M*<sup>+</sup> – 15), 231 (2), 214 (1), 213 (1), 212 (1), 194 (1), 182 (1), 155 (2), 143 (2), 126 (6), 113 (7), 109 (3), 97 (2), 84 (8), 60 (18), 59 (15), 55 (13), 43 (100), 41 (17). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (273,241): C 48,35, H 5,53, N 5,13; gef.: C 48,34, H 5,35, N 5,06.

3-O-Acetyl-4,6-O-benzyliden-1,2-dideoxy-1-nitro-D-arabino-hex-1-enopyranose (**10**). Eine Lsg. von Ac<sub>2</sub>O (1,08 g, 10,6 mmol) und Pyridin (2,32 g, 29,3 mmol) in Et<sub>2</sub>O wurde zu einer eisgekühlten Lsg. von **8** (1,4 g, 4,7 mmol) [1] in Et<sub>2</sub>O (5 ml) getropft und das Gemisch 14 h bei RT. gerührt. Ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (20 ml) wurde zugegeben und das Gemisch normal aufgearbeitet (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1*M* NaHCO<sub>3</sub>). Das Rohprodukt wurde in CHCl<sub>3</sub> (20 ml) aufgenommen, mit Amberlite IRA-93 (2,5 g) versetzt und das Gemisch 2,5 h bei 50° gerührt. Zusatz von Hexan ergab **10** als kristallinen Festkörper (1,03 g, 68%).  $R_f$  (*B* 1:2:2) 0,66. Schmp. 176–177°.  $[\alpha]_D^{25} = -112,1^\circ$  ( $c = 0,82$ , CHCl<sub>3</sub>). UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 284 (3950). IR (KBr): 3110*w*, 3020*w*, 2940*w*, 2880*m*, 1765*s*, 1745*s*, 1670*m*, 1550*s*, 1470*w*, 1455*w*, 1370*s*, 1345*s*, 1335*s*, 1280*m*, 1135*s*, 1100*s*, 1090*s*, 1030*s*, 920*m*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,55–7,29 (*m*, 5 H); 6,32 (*d*,  $J = 2,8$ , H–C(2)); 5,75 (*dd*,  $J = 7,9, 2,8$ , H–C(3)); 5,62 (*s*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 4,60 (*dd*,  $J = 10,2, 4,9$ , H–C(6)); 4,30 (*ddd*,  $J = 10,5, 10,0, 4,9$ , H–C(5)); 4,11 (*dd*,  $J = 10,0, 7,9$ , H–C(4)); 4,04 (*dd*,  $J = 10,5, 10,2$ , H'–C(6)); 2,14 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169,9 (*s*, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 153,2 (*s*, C(1)); 136,0 (*s*); 129,2 (*d*); 128,1 (*d*); 125,9 (*d*); 101,6 (*d*); 100,4 (*d*); 75,1 (*d*); 71,1 (*d*); 67,5 (*d*); 67,3 (*t*, C(6)); 20,7 (*q*, CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>7</sub> (321,289): C 56,07, H 4,70, N 4,36; gef.: C 55,98, H 4,65, N 4,30.

4,6-O-Benzyliden-1,2-didesoxy-1-nitro-D-arabino-hex-1-enopyranose (**11**) und 4,6-O-Benzyliden-1-desoxy-2-O-methyl-1-nitro- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-mannopyranosen (**12** bzw. **13**). Zu einer auf  $-20^\circ$  gekühlten Lsg. von **10** (1,00 g, 3,11 mmol) in MeOH (10 ml) und abs. THF (15 ml) wurde eine Lsg. von NaOMe in MeOH (36 mg Na in 20 ml MeOH) getropft, das Gemisch nach 2,5 h mit AcOH (90  $\mu$ l) neutralisiert und normal aufgearbeitet ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5%  $\text{NaHCO}_3$ , ges. NaCl). Kristallisation des Rückstands (AcOEt/Hexan) ergab **11** (638 mg, 74%), **12** (25 g, C 9:25) der Mutterlauge ergab **10** (14 mg, 1,4%), **11** (91 mg, 10%) und **12** und **13** (38 mg, 4%) als Kristalle.

Daten von **11**:  $R_f$  (B 1:2:3) 0,37. Schmp.  $173\text{--}174^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -12,2^\circ$  ( $c = 0,82$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 287 (3380). IR: 3595m, 3100w, 2870m, 1665m, 1550s, 1465w, 1450w, 1375m, 1345s, 1280m, 1140s, 1100s, 1085s, 1025m, 905m.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,55–7,29 (m, 5 H); 6,28 (d,  $J = 2,8$ , H–C(2)); 5,62 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ); 4,72 (dd,  $J = 7,8$ , 2,8, H–C(3)); 4,57 (dd,  $J = 10,3$ , 4,9, H–C(6)); 4,20 (dt,  $J = 10,3$ , 4,9, H–C(5)); 3,99 (d,  $J = 10,3$ , H'–C(6)); 3,88 (dd,  $J = 10,0$ , 7,8, H–C(4)); 2,60\* (br., OH).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ): 151,6 (s, C(1)); 136,9 (s); 128,9 (d); 127,9 (d); 126,1 (d); 106,3 (d); 100,7 (d); 77,8 (d); 70,8 (d); 66,5 (t, C(6)); 65,0 (d). CI-MS: 281 (8), 280 (100), 278 (5), 115 (20), 57 (60). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_6$  (279,252): C 55,92, H 4,69, N 5,02; gef.: C 55,65, H 4,70, N 4,84.

Daten von **12/13**: Schmp.  $192\text{--}193^\circ$ .  $[\alpha]_D^{25} = +34,9^\circ$  ( $c = 1,1$ , Aceton). IR (KBr): 3370m, 3310 (sh), 2945w, 2870w, 1560w, 1472s, 1456w, 1388m, 1372m, 1218m, 1198m, 1186m, 1162m, 1120s, 1102s, 1055s, 1042m, 986s, 975s, 748s, 702s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $(\text{D}_6)$  Aceton): 7,51–7,33 (m, 5 H); 6,01 (d,  $J = 1,5$ , 0,85 H–C(1)); 5,82 (d,  $J = 1,7$ , 0,15 H–C(1)); 5,66 (s, 1 H); 4,86\* (d,  $J = 5,8$ , 0,15 OH); 4,56\* (d,  $J = 6,8$ , 0,85 OH); 4,38 (dd,  $J = 3,3$ , 1,7, 0,15 H–C(2)); 4,32 (dd,  $J = 3,5$ , 1,5, 0,85 H–C(2)); 4,31 (dd,  $J = 9,5$ , 4,0, H–C(6)); 4,16 (ddd,  $J = 9,8$ , 5,8, 3,3, 0,15 H–C(3)); 4,01 (dd,  $J = 9,5$ , 9,5, 0,85 H–C(4)); 3,91 (ddd,  $J = 10,0$ , 9,5, 4,0, 0,85 H–C(5)); 3,85 (dd,  $J = 10,0$ , 9,5, H'–C(6)); 3,81 (ddd,  $J = 9,5$ , 6,8, 3,3, 0,85 H–C(3)); 3,62 (s, 0,85  $\text{CH}_3$ ); 3,59 (ddd,  $J = 10,0$ , 9,5, 4,6, 0,15 H–C(5)); 3,51 (s, 0,15  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz,  $(\text{D}_6)\text{DMSO}$ ): 137,5 (s); 137,4 (s); 129,0 (d); 128,0 (d); 126,4 (d); 103,5 (d); 101,6 (d); 101,1 (d); 80,8 (d); 80,0 (d); 77,3 (d); 76,5 (d); 70,3 (d); 69,0 (d); 68,1 (d); 67,2 (d); 67,0 (t); 61,8 (q); 59,5 (q). CI-MS: 312 ( $[M + 1]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_7$  (311,30): C 54,02, H 5,50, N 4,50; gef.: C 54,30, H 5,75, N 4,23.

3-O-Acetyl-4,6-O-benzyliden-1,2-didesoxy-1-nitro-D-lyxo-hex-1-enopyranose (**16**) wurde gemäss 2.2 (6 h, FC: A 3:7) aus **15** als farbloser Sirup erhalten (805 mg, 96%).  $R_f$  (A 1:1) 0,48.  $[\alpha]_D^{25} = +40,9^\circ$  ( $c = 0,58$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). UV (EtOH): 289 (3600). IR: 3110w, 3010 (br.), 2910m, 2855w, 1745s, 1680m, 1545s, 1446m, 1389s, 1368s, 1340s, 1280s, 1220 (br.), 1170s, 1112s, 1093s, 1071s, 1040m, 1015 (br.), 995 (sh), 969m, 912m, 881m, 860m, 829m.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,49–7,33 (m, 5 H); 6,22 (dd,  $J = 2,5$ , 1,5, H–C(2)); 5,70 (ddd,  $J = 4,7$ , 1,5, 0,9, H–C(3)); 5,64 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ); 4,62 (ddd,  $J = 4,7$ , 2,5, 1,3, H–C(4)); 4,62 (dd,  $J = 12,8$ , 1,9, H–C(6)); 4,33 (br., H–C(5)); 4,19 (dd,  $J = 12,8$ , 1,4, H'–C(6)); 2,16 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 170,2 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ); 153,0 (s, C(1)); 136,9 (s); 129,0 (d); 128,0 (d); 125,9 (d); 100,7 (d,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ); 98,0 (d, C(2)); 72,0 (d); 68,2 (d); 67,8 (t, C(6)); 65,8 (d); 20,4 (q,  $\text{CH}_3$ ). CI-MS: 322 ( $[M + 1]^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_7$  (321,285): C 56,08, H 4,71, N 4,36; gef.: C 56,33, H 4,94, N 4,28.

3,5,6-Tri-O-Acetyl-1,2-didesoxy-1-nitro-D-lyxo-hex-1-enofuranose (**18**) wurde gemäss 2.2 (3,8 h, FC: C 2:3) aus **17** [1] als gelblicher Sirup erhalten (646 mg, 77%).  $R_f$  (C 2:3) 0,27.  $[\alpha]_D^{25} = -188,8^\circ$  ( $c = 1,00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). UV (EtOH): 282 (2600). IR: 3140w, 3020 (br.), 2960m, 2930 (sh), 2880 (sh), 1750s, 1648m, 1548s, 1430 (br.), 1370s, 1342m, 1220 (br.), 1145s, 1095m, 1045s, 1002m, 960 (sh).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,14 (d,  $J = 2,9$ , H–C(2)); 5,78 (dd,  $J = 3,3$ , 2,9, H–C(3)); 5,42 (ddd,  $J = 6,1$ , 5,2, 4,1, H–C(5)); 4,96 (dd,  $J = 4,1$ , 3,3, H–C(4)); 4,35 (dd,  $J = 12,5$ , 5,2, H–C(6)); 4,31 (dd,  $J = 12,5$ , 6,1, H'–C(6)); 2,12 (s,  $\text{CH}_3$ ); 2,11 (s,  $\text{CH}_3$ ); 2,09 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 169,7 (s); 169,5 (s); 169,3 (s); 158,1 (s, C(1)); 98,8 (d); 86,3 (d); 76,1 (d); 69,4 (d); 61,1 (t, C(6)); 20,2 (m). Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_9$  (317,250): C 45,43, H 4,77, N 4,42; gef.: C 45,20, H 4,98, N 4,37.

3,5-Di-O-acetyl-1,2-didesoxy-1-nitro-D-erythro-pent-1-enofuranose (**23**) wurde gemäss 2.2 aus **20** [1] (2,2 h, FC (C 2:3), 460 mg, 44%) oder aus **22** [1] (1,8 h, 366 mg, 35%) als gelblicher Sirup erhalten.  $R_f$  (C 2:3) 0,29.  $[\alpha]_D^{25} = +305^\circ$  ( $c = 1,34$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). UV (EtOH): 292 (8500). IR: 3145m, 3030m, 2960w, 2890w, 1750s, 1651m, 1550s, 1455m, 1435 (br.), 1380s, 1370s, 1345s, 1220 (br.), 1143s, 1120w, 1080m, 1050s, 1025s, 985m, 965m, 940m, 909s, 850m.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,12 (d,  $J = 2,9$ , H–C(2)); 5,82 (t,  $J = 2,9$ , H–C(3)); 4,97 (m, H–C(4)); 4,38 (m, 2 H–C(5)); 2,10 (s, 2  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 170,3 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 170,1 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 158,5 (s, C(1)); 98,7 (d, C(2)); 86,4 (d); 76,3 (d); 62,6 (t, C(5)); 20,7 (q,  $\text{CH}_3$ ); 20,5 (q,  $\text{CH}_3$ ). CI-MS: 246 ( $[M + 1]^+$ ), 233, 231, 228, 199, 187, 186, 185, 157, 144, 143, 140, 139, 127, 126, 113, 101, 98, 97, 90, 69. Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_7$  (245,187): C 44,09, H 4,52, N 5,71; gef.: C 44,33, H 4,72, N 5,59.

4.  $\beta$ -Additionen. – 2-Acetamido-1,2-didesoxy-4,6-O-isopropyliden-1-nitro- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-mannopyranosen (**24** und **25**). Eine eisgekühlte Lsg. von **7** (4,1 g, 15 mmol) in THF (410 ml) wurde mit  $\text{NH}_3$ -Lsg. (25% in  $\text{H}_2\text{O}$ , Merck 'z. A.', 53 ml) versetzt. Das Gemisch wurde 36 h bei RT. gerührt (DC: 1/15:1); die flüchtigen Anteile abgedampft und der Rückstand i. HV. getrocknet. FC (200 g, 1/29:1) ergab ein (85:15)-Gemisch ( $^1\text{H-NMR}$ ) **24/25** (4,0 g, 93%)

als Festkörper. Schmp. 140° (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = +65,7^\circ$  ( $c = 1,2$ , Aceton). IR (KBr): 3300 (br.), 3005w, 1667s, 1646s, 1568s, 1545s, 1462m, 1448m, 1373m, 1290w, 1270m, 1220m, 1182s, 1128s, 1097s, 1057m, 860s, 742m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 8,19 (*d*,  $J = 8,5$ , 0,85 NH); 7,90 (*d*,  $J = 10,0$ , 0,15 NH); 5,99 (br., 0,15 H–C(1)); 5,83 (*s*, 0,85 H–C(1)); 5,45 (*d*,  $J = 5,0$ , 0,85 OH); 5,35 (*d*,  $J = 5,5$ , 0,15 OH); 5,12 (*dd*,  $J = 8,5$ , 5,0, 0,85 H–C(2)); 4,97 (br. *d*,  $J = 10,0$ , 0,15 H–C(2)); 4,10 (*dd*,  $J = 10,0$ , 10,0, 0,85 H–C(4)); 4,00–3,40 (*m*, H–C(3), 0,15 H–C(4), H–C(5), 2 H–C(6)); 1,95 (*s*, 0,85 COCH<sub>3</sub>); 1,84 (*s*, 0,15 COCH<sub>3</sub>); 1,50 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,32 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 169,8 (*s*); 169,7 (*s*); 105,4 (*d*); 101,7 (*d*); 99,6 (*s*); 69,9 (*d*); 69,7 (*d*); 69,0 (*d*); 68,1 (*d*); 65,3 (*d*); 60,8 (*t*); 52,5 (*d*); 51,2 (*d*); 28,9 (*q*); 22,7 (*q*); 19,6 (*q*). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (290,27): C 45,52, H 6,25, N 9,65; gef.: C 45,59, H 6,39, N 9,51.

2-Acetamido-4,6-O-benzyliden-1,2-didesoxy-1-nitro- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-mannopyranosen (**26** bzw. **27**). Eine Lsg. von **10** (4 g, 12,5 mmol) in THF (200 ml) wurde mit NH<sub>3</sub>-Lsg. (25% in H<sub>2</sub>O, Merck 'z. A.', 200 ml) versetzt, das Gemisch 15 h bei RT. gerührt, die org. Phase abgetrennt und die wässr. Phase mit THF (100 ml) gewaschen. Eindampfen der vereinigten org. Phasen ergab ein (85:15)-Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR) **26/27** (3,75 g, 89%) als farblosen Festkörper. Umkristallisation (AcOEt/Hexan) lieferte **26** (3,37 g, 80%).

Daten von **26**: Schmp. 121–122°.  $[\alpha]_D^{25} = +45,4^\circ$  ( $c = 1,03$ , DMSO). IR (KBr): 3405s, 2915w, 2870w, 1670s, 1565s, 1515s, 1376s, 1180m, 1113s, 990m, 754m, 702m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 8,28 (*d*,  $J = 8,0$ , NH); 7,55–7,33 (*m*, 5 H); 5,86 (*d*,  $J = 1,0$ , H–C(1)); 5,59 (*s*, 1 H); 5,10 (*ddd*,  $J = 8,0$ , 5,0, 1,0, H–C(2)); 4,31 (*dd*,  $J = 9,8$ , 4,6, H–C(6)); 4,08 (*dd*,  $J = 9,8$ , 9,8, H–C(4)); 3,81 (*dd*,  $J = 9,8$ , 9,8, H'–C(6)); 3,73 (*dd*,  $J = 9,8$ , 5,0, H–C(3)); 3,72 (*ddd*,  $J = 9,8$ , 9,8, 4,6, H–C(5)); 1,98 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,5 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 170,1 (*s*); 137,2 (*s*); 128,9 (*d*); 127,9 (*d*); 126,2 (*d*); 105,2 (*d*); 101,3 (*d*); 76,3 (*d*); 68,8 (*d*); 67,2 (*t*); 65,0 (*d*); 51,5 (*d*); 22,6 (*q*). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (338,08): C 53,25, H 5,32, N 8,28; gef.: C 53,03, H 5,24, N 8,41.

Daten von **27**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 7,98 (*d*,  $J = 9,0$ , NH); 7,50–7,38 (*m*, 5 H); 6,08 (*d*,  $J = 2,2$ , H–C(1)); 5,58 (*s*, 1 H); 5,53 (*d*,  $J = 5,4$ , OH); 5,08–4,98 (br. 1 H); 4,34 (*dd*,  $J = 4,8$ , 4,6, 1 H); 4,10–3,84 (*m*, 4 H); 3,62 (br. 1 H); 1,85 (*s*, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 170,1 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 137,3 (*s*); 129,1 (*d*); 128,1 (*d*); 126,4 (*d*); 105,3 (*d*, C(1)); 101,3 (*d*); 76,3 (*d*); 68,8 (*d*); 67,1 (*t*, C(6)); 64,9 (*d*); 51,4 (*d*, C(2)); 22,6 (*q*, CH<sub>3</sub>).

2-(Methylamino)-4,6-O-benzyliden-1,2-dideoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-mannopyranose (**28**). Eine Lsg. von **11** (160 mg, 0,57 mmol) in THF (20 ml) wurde mit MeNH<sub>2</sub> (1,43 ml einer 2M Lsg. in THF) versetzt, 12 h bei RT. gerührt und eingedampft. Kristallisation des Rückstands (CHCl<sub>3</sub>/Hexan) ergab **28** als farblose Kristalle (134 mg, 78%). *R<sub>f</sub>* (D 2:3) 0,28. Schmp. 135–137°.  $[\alpha]_D^{25} = -2,1^\circ$  ( $c = 0,96$ , DMSO). IR: 3580m, 3440w, 3340w, 2980m, 2940m, 2860m, 2800w, 1555s, 1450m, 1370s, 1350m, 1170m, 1140m, 1100s, 1090s, 1045s, 1000m, 970m, 910w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,49–7,35 (*m*, 5 H); 5,54 (*s*, 2 H); 4,42 (*dd*,  $J = 10,0$ , 4,9, H–C(6)); 4,20 (*dt*,  $J = 9,3$ , 4,9, H–C(5)); 3,92 (*dd*,  $J = 9,8$ , 4,7, H–C(3)); 3,83 (*dd*,  $J = 9,8$ , 9,3, H–C(4)); 3,80 (*t*,  $J = 10,0$ , H–C(6)); 3,62 (*dd*,  $J = 4,6$ , 1,0, H–C(2)); 3,13\* (br., OH); 2,57 (*s*, CH<sub>3</sub>); 1,80\* (br., NH). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 137,2 (*s*); 128,6 (*d*); 127,7 (*d*); 126,1 (*d*); 106,5 (*d*); 104,0 (*d*); 100,9 (*d*); 80,0 (*d*); 76,5 (*d*); 68,6 (*d*); 67,3 (*t*, C(6)); 66,0 (*d*); 63,3 (*d*); 34,9 (*q*, CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (319,309): C 54,19, H 5,85, N 9,03; gef.: C 53,80, H 5,99, N 9,50.

2-(Octadecylamino)-4,6-O-benzyliden-1,2-dideoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-mannopyranose (**29**). Eine Lsg. von **11** (500 mg, 1,8 mmol) und Octadecylamin (539 mg, 2,0 mmol) in Pyridin (50 ml) wurde 4 h bei RT. gerührt, das Gemisch eingedampft und der Rückstand mit Toluol (3 mal je 50 ml) digeriert. FC (100 g, C 2:8) des Rückstands und anschließende Kristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan) ergaben **29** als farblose Kristalle (750 mg, 76%). *R<sub>f</sub>* (C 3:7) 0,76. Schmp. 107–108°.  $[\alpha]_D^{25} = +3,8^\circ$  ( $c = 0,88$ , DMSO). IR: 3600m, 3430w, 2920s, 2855s, 1560s, 1465m, 1455m, 1370m, 1160m, 1100s, 1045m, 1000 (br.), 915w. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,52–7,37 (*m*, 5 H); 5,56 (*s*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 5,55 (br. *s*, H–C(1)); 4,42 (*dd*,  $J = 10,0$ , 5,0, H–C(6)); 4,18 (*dt*,  $J = 10,0$ , 5,0, H–C(5)); 3,90 (*dd*,  $J = 10,0$ , 5,1, H–C(3)); 3,81 (*d*,  $J = 10,0$ , H'–C(6)); 3,78 (*t*,  $J = 10,0$ , H–C(4)); 3,76 (*dd*,  $J = 5,1$ , 1,0, H–C(2)); 3,20\* (br., OH); 2,85–2,65 (*m*, 2 H); 1,61–0,86 (*m*, 35 H). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 136,6 (*s*); 129,3 (*s*); 128,2 (*d*); 126,2 (*d*); 103,8 (*d*); 102,3 (*d*); 77,7 (*d*); 68,2 (*d*); 68,0 (*t*); 66,5 (*d*); 60,8 (*d*); 48,9 (*t*); 32,0 (*t*); 29,7–27,2 (*m*); 22,8 (*t*); 14,2 (*q*). CI-MS: 549 (10, [M + 1]<sup>+</sup>), 502 (15), 460 (10), 359 (20), 326 (20), 280 (90), 270 (100), 267 (20), 242 (15), 106 (20). Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (548,770): C 67,85, H 9,55, N 5,10; gef.: C 67,60, H 9,40, N 5,30.

2-{[2-(Indol-3-yl)ethyl]amino}-4,6-O-benzyliden-1,2-dideoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-mannopyranose (**30**). Eine Lsg. von **11** (310 mg, 1,11 mmol) und Tryptamin (177,9 mg, 1,11 mmol) in THF (30 ml) wurde 4 h bei RT. gerührt und das Gemisch eingedampft. Kristallisation des Rückstands (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan) ergab **30** als farblose Kristalle (342 mg, 70%). *R<sub>f</sub>* (C 1:1) 0,37; Schmp. 139–140°.  $[\alpha]_D^{25} = -1,5^\circ$  ( $c = 1,02$ , DMSO). IR (KBr): 3360s, 3260m, 3080m, 2970m, 2930m, 2910m, 2850m, 1575s, 1560s, 1450m, 1440m, 1385m, 1370s, 1350m, 1240m, 1190s, 1160m, 1110s, 1000s, 900m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 10,82 (*s*, NH); 7,56 (*d*,  $J = 7,8$ , 1 H); 7,45–7,35 (*m*, 6 H); 7,19 (*d*,  $J = 2,1$ , 1 H); 7,07 (*t*,  $J = 7,5$ , 1 H); 6,98 (*t*,  $J = 7,5$ , 1 H); 6,05 (*s*, H–C(1)); 5,69\* (br., 1 H, OH); 5,66 (*s*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 4,28–3,71 (*m*, 5 H); 3,68 (*d*,  $J = 4,4$ , H–C(2)); 3,08–2,89 (*m*, 4 H); 2,28\* (*s*, NH). <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz,

(D<sub>6</sub>)DMSO): 137,5 (s); 136,4 (s); 128,9 (d); 128,0 (d); 127,3 (s); 126,4 (d); 122,2 (d); 121,0 (d); 118,4 (d); 118,3 (d); 112,1 (s); 111,4 (d); 104,8 (d, C(1)); 101,1 (d); 76,6 (d); 68,7 (d); 67,3 (t, C(6)); 66,1 (d); 61,4 (d); 48,6 (t); 25,3 (t). CI-MS: 440 (20, [M + 1]<sup>+</sup>), 321 (60), 280 (50), 249 (100), 200 (30), 186 (35), 182 (30), 162 (40), 161 (70), 160 (60), 144 (45), 131 (20). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (439,472): C 62,86, H 5,73, N 9,56; gef.: C 62,58, H 6,01, N 9,30.

2-Acetylido-3-O-acetyl-4,6-O-benzyliden-1,2-didesoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-talopyranose (**31**). Eine Lsg. von **16** (300 mg, 0,93 mmol) in THF (30 ml) wurde mit NH<sub>3</sub>-Lsg. (25% in H<sub>2</sub>O, Merck z.A.), 7 ml versetzt und das Gemisch 3 h bei RT. intensiv gerührt. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile wurde der Rückstand i. HV. getrocknet, dann in Ac<sub>2</sub>O (6 ml) aufgenommen, bei 0° mit Pyridin (2 ml) versetzt und nach 30 min eingedampft. FC (45 g, A 3:7) des Rückstands ergab **31** als farblosen Sirup (300 mg, 85%). R<sub>f</sub> (A 1:1) 0,42. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +212,7° (c = 1,18, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3415m, 3030w, 2990w, 2920w, 2855w, 1751s, 1680s, 1600w, 1575 (sh), 1560s, 1500m, 1450w, 1400w, 1368s, 1335w, 1312w, 1278w, 1220 (br.), 1175 (sh), 1145s, 1108s, 1080m, 1065m, 1039m, 1022m, 993m, 956m, 918w, 872w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,56–7,42 (m, 5 H); 5,77 (d, J = 1,6, H–C(1)); 5,55 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 5,11 (dddd, J = 8,1, 4,8, 1,6, 1,1, H–C(2)); 4,98 (dd, J = 4,8, 2,9, H–C(3)); 4,53 (m, H–C(5)); 4,50 (dd, J = 11,2, 1,6, H–C(6)); 4,38 (dd, J = 2,9, 1,1, H–C(4)); 4,14 (dd, J = 11,2, 1,8, H'–C(6)); 2,09 (s, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>); 1,93 (s, CH<sub>3</sub>CON). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169,7 (s); 169,4 (s); 137,1 (s); 129,4 (d); 128,4 (d); 125,6 (d); 104,5 (d); 100,6 (d); 72,1 (d); 68,6 (t, C(6)); 67,2 (d); 64,6 (d); 46,9 (d, C(2)); 22,7 (q); 20,4 (q). CI-MS: 334 ([M – NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (380,353): C 53,68, H 5,30, N 7,37; gef.: C 53,40, H 5,14, N 7,60.

3-O-Acetyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-1,2-didesoxy-1-nitro- $\alpha$ - und - $\beta$ -D-galactopyranosen (**32** bzw. **33**). Eine Lsg. von **16** (410 mg, 1,28 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (17 ml) wurde mit HN<sub>3</sub> (8,4 ml 1,6M Lsg. in CHCl<sub>3</sub>) und anschliessend mit NaN<sub>3</sub> (990 mg, 13,6 mmol in 5 ml H<sub>2</sub>O) versetzt und das Gemisch bei 50° gerührt. Nach vollständiger Umsetzung von **16** (11,5 h, DC: A 3:7) hatten sich zwei neue Produkte gebildet. Eindampfen des Gemisches, normale Aufarbeitung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) des Rückstands und anschliessende FC (22 g, C 1:3 bis 1:2) ergab **32** als farblosen Schaum (248 mg, 53%) und **33** als Festkörper (103 mg, 22%), der in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert wurde.

Daten von **32**: R<sub>f</sub> (A 3:7) 0,63. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +83,7° (c = 1,07, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3002w, 2805m, 2660w, 2248w, 2110s, 1752s, 1562s, 1450m, 1400m, 1365s, 1325 (sh), 1314m, 1220 (br.), 1160s, 1130s, 1105s, 1078s, 1050 (sh), 1035s, 1020s, 1000m, 985s, 910s, 840w. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,54–7,46 (m, 5 H); 5,97 (d, J = 5,8, H–C(1)); 5,57 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 5,52 (dd, J = 10,8, 3,1, H–C(3)); 4,65 (m, H–C(5)); 4,61 (dd, J = 3,1, 1,8, H–C(4)); 4,51 (dd, J = 10,8, 5,8, H–C(2)); 4,32 (dd, J = 13,0, 1,7, H–C(6)); 4,07 (dd, J = 13,0, 1,6, H'–C(6)); 2,16 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 169,9 (s, CH<sub>3</sub>CO); 137,0 (s); 129,3 (d); 128,3 (d); 126,0 (d); 105,1 (d); 100,7 (d); 72,1 (d); 69,5 (d); 68,5 (t, C(6)); 67,9 (d); 54,1 (d, C(2)); 20,7 (q, CH<sub>3</sub>). CI-MS: 365, 364, 319, 318, 290, 212, 150, 149, 107, 105, 96, 91, 70. Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (364,330): C 49,05, H 4,42, N 15,37; gef.: C 48,94, H 4,70, N 15,15.

Daten von **33**: R<sub>f</sub> (A 3:7) 0,42. Schmp. 171–173°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +84,1° (c = 0,88, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3010m, 2905m, 2855m, 2241w, 2120s, 1752s, 1570s, 1490w, 1450m, 1398m, 1377 (sh), 1362s, 1320 (sh), 1312s, 1220 (br.), 1180s, 1160s, 1130s, 1102s, 1075s, 1050s, 1030 (sh), 1020s, 1000s, 985s, 950m, 920m, 910s, 890m, 860w, 840m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,56–7,40 (m, 5 H); 5,54 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH); 5,14 (d, J = 9,1, H–C(1)); 4,93 (dd, J = 10,6, 3,2, H–C(3)); 4,55 (dd, J = 10,6, 9,1, H–C(2)); 4,46 (dd, J = 3,0, 0,7, H–C(4)); 4,38 (dd, J = 12,9, 2,6, H–C(6)); 4,07 (dd, J = 12,9, 1,7, H'–C(6)); 3,74 (m, H–C(5)); 2,19 (s, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,0 (s, CH<sub>3</sub>CO); 137,1 (s); 129,4 (d); 128,3 (d); 126,3 (d); 104,5 (d); 101,1 (d); 72,4 (d); 71,8 (d); 69,5 (d); 68,1 (t, C(6)); 57,6 (d, C(2)); 20,7 (q, CH<sub>3</sub>). CI-MS: 365, 335, 334, 323, 322, 320, 319, 318, 291, 290, 212, 169, 149, 105, 91. Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (364,330): C 49,05, H 4,42, N 15,37; gef.: C 48,94, H 4,70, N 15,09.

2-Azido-3,4,6-tri-O-benzyl-1,2-didesoxy-1-nitro- $\alpha$ -D-mannopyranose (**34**). Eine Lsg. von **1** (100 mg, 0,22 mmol) [5] in DMF (2,2 ml) wurde mit LiN<sub>3</sub> (21,2 mg, 2 Äquiv.) und dann mit AcOH (24,8  $\mu$ l, 2 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde 3 h bei 50° gerührt, i. HV. eingedampft und normal aufgearbeitet (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ges. NaCl-Lsg.). FC (12 g, C 2:3) des Rückstands ergab **34** als farblosen Sirup (82 mg, 74%). R<sub>f</sub> (C 2:3) 0,32; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +68° (c = 1,68, CHCl<sub>3</sub>). IR: 3110 (sh), 3090w, 3070w, 3030 (sh), 3010m, 2920 (br.), 2870m, 2120s, 1565s, 1500m, 1455m, 1365s, 1335w, 1265m, 1195m, 1140m, 1102s, 1050m, 1030m, 910m, 700s, 665m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,43–7,17 (m, 15 H); 5,47 (d, J = 2,4, H–C(1)); 4,95–4,39 (m, 7 H); 4,12–4,00 (m, 2 H); 3,86–3,62 (m, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 137,7 (s); 137,5 (s); 136,8 (s); 128,7–127,8 (m); 103,6 (d, C(1)); 78,4 (d); 77,1 (d); 75,1 (t); 73,5 (t); 73,2 (t); 72,5 (d); 67 (t, C(6)); 59,8 (d, C(2)). CI-MS: 503, 477, 446, 432, 430, 415, 382, 354, 341, 340, 322, 210, 181, 163, 107, 91. Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (504,543): C 64,28, H 5,59, N 11,10; gef.: C 64,18, H 5,84, N 11,02.

3-Azido-4,5,7-tri-O-benzyl-3-desoxy- $\alpha$ -D-manno-heptulopyranose (**35**). Eine Lsg. von **1** (550 mg, 1,2 mmol) [5] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) wurde unter Rühren mit Paraformaldehyd (684 mg, 19 Äquiv.) und einer Lsg. von [18]Krone-6 (877 mg, 2,8 Äquiv.) und KN<sub>3</sub> (249 mg, 2 Äquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 ml) versetzt. Das Gemisch wurde 21 h bei RT. gerührt, durch Celite filtriert und normal aufgearbeitet (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10% NaHSO<sub>3</sub>-Lsg., ges. NaCl-Lsg.). FC (70 g,

*A* 5:95 bis 1:9) ergab **35** als farblosen Sirup (552 mg, 91%).  $R_f$  (*G* 2:3) 0,45.  $[\alpha]_D^{25} = +49,2^\circ$  ( $c = 1,17$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). IR: 3670 (br.), 3590 (br.), 3510 (br.), 3090<sub>w</sub>, 3070<sub>w</sub>, 3030<sub>m</sub>, 3010<sub>m</sub>, 2930<sub>m</sub>, 2870<sub>m</sub>, 2118<sub>s</sub>, 1730 (br.), 1605 (br.), 1500<sub>m</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1370<sub>m</sub>, 1330 (br.), 1270 (br.), 1200<sub>m</sub>, 1080<sub>s</sub>, 1030<sub>s</sub>, 960 (sh), 905<sub>m</sub>, 840<sub>m</sub>, 700<sub>s</sub>, 665<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,38–7,12 (*m*, 15 H); 4,85 (*d*,  $J = 10,5$ , 1 H); 4,78–4,67 (*m*, 3 H); 4,57–4,47 (*m*, 5 H); 4,25 (*dd*,  $J = 9,0$ , 3,7, H–C(4)); 3,96 (*ddd*,  $J = 8,4$ , 6,2, 2,1, H–C(6)); 3,89 (*d*,  $J = 3,7$ , H–C(3)); 3,81 (*d*,  $J = 11,5$ , 1 H); 3,73 (*dd*,  $J = 9,0$ , 8,4, H–C(5)); 3,66 (*dd*,  $J = 10,5$ , 2,1, H–C(7)); 3,60 (*dd*,  $J = 10,5$ , 6,2, H–C(7)). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 138,1 (*s*); 137,7 (2*s*); 128,5–127,7 (*m*); 96,2 (*s*, C(2)); 80,5 (*d*); 75,1 (*t*); 74,7 (*d*); 73,3 (*t*); 72,6 (*t*); 71,8 (*d*); 69,3 (*t*, C(7)); 66,3 (*d*, C(3)); 62,3 (*t*, C(1)). CI-MS: 480, 478, 370, 187, 181, 179, 178, 175, 165, 163, 161, 147, 143, 133, 131, 123, 119, 108, 107, 105, 103, 91, 89, 75, 73, 61. Anal. ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$  (505,571): C 66,52, H 6,18, N 8,31; gef.: C 66,22, H 5,94, N 8,39.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Beer, J. H. Bieri, I. Macher, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1172.
- [2] H. H. Baer, *J. Carbohydr., Nucleosides, Nucleotides* **1979**, *6*, 51.
- [3] H. H. Baer, Z. S. Hanna, *Carbohydr. Res.* **1980**, *85*, 136.
- [4] H. H. Baer, F. Kienzle, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 983.
- [5] B. Aebischer, R. Hollenstein, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1748.
- [6] B. Aebischer, J. H. Bieri, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2251.
- [7] F. Baumberger, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1205.
- [8] M. Eyer, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3601.
- [9] E. Schmidt, G. Rutz, *Chem. Ber.* **1928**, *61*, 2142.
- [10] H. H. Baer, *Meth. Carbohydr. Chem.* **1972**, *6*, 302.
- [11] G. Moore, D. McMaster, *5th Proc. Am. Pept. Symp., Pept.* **1977**, 518 (*Chem. Abstr.* **1978**, *88*: 191452y).
- [12] H. H. Baer, C.-W. Chiu, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 111.
- [13] B. Aebischer, A. Vasella, H.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 621.
- [14] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11.
- [15] P. L. Durette, D. Horton, *Org. Magn. Reson.* **1971**, *3*, 417.
- [16] L. D. Hall, J. F. Manville, in 'Deoxy Sugars', 'Advances in Chemistry Series 74', Ed. R. F. Gould, Am. Chem. Soc. Publ., Washington D.C., 1968, S. 242.
- [17] T. Sakakibara, R. Sudoh, *Carbohydr. Res.* **1977**, *58*, 31.
- [18] G. S. Karabatsos, R. A. Taller, F. M. Vane, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *18*, 1081.
- [19] F.-M. Richter, Dissertation Universität Hannover, 1980.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXTL, an integrated system for solving, refining and displaying crystal structures from diffraction data, version 3.0, 1980.
- [21] R. S. Shallenberger, 'Advanced Sugar Chemistry', AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, 1982, S. 128.
- [22] A. S. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 353.
- [23] J. C. Sowden, M. L. Oftedahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2303.
- [24] A. N. O'Neill, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 1747.
- [25] H. H. Baer, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1969**, *24*, 67.
- [26] T. Sakakibara, Y. Tachimori, R. Sudoh, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1533.
- [27] T. Sakakibara, R. Sudoh, T. Nakagawa, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2179.