

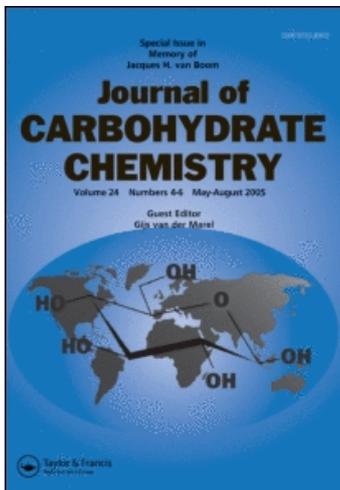
This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Cycloaddition mit ungesättigten Zuckern, VI Die Synthese Diastereomerer 4H-Pyrano [3, 4-d] Isoxazol-4-One

Horst Gnichtel^a; Leonore Autenrieth-ansorge^a; Jochen Dachmann^a; Peter Luger^b; Andreas Duda^b

^a Institut für Organische Chemie der Freien Universität, Berlin 33 ^b Institut für Kristallographie der Freien Universität, Berlin 33

To cite this Article Gnichtel, Horst , Autenrieth-ansorge, Leonore , Dachmann, Jochen , Luger, Peter and Duda, Andreas(1987) 'Cycloaddition mit ungesättigten Zuckern, VI Die Synthese Diastereomerer 4H-Pyrano [3, 4-d] Isoxazol-4-One', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 6: 4, 673 – 683

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308708058896

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308708058896>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Cycloaddition mit ungesättigten Zuckern, VI ¹

DIE SYNTHESE DIASTEREOMERER 4H-PYRANO [3,4-d]

ISOXAZOL-4-ONE

Horst Gnichtel ⁺, Leonore Autenrieth-Ansorge
und Jochen Dachmann

Institut für Organische Chemie
der Freien Universität Berlin
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Peter Luger und Andreas Duda

Institut für Kristallographie
der Freien Universität Berlin
Takustr. 6, D-1000 Berlin 33

Received March 3, 1987 - Final Form October 5, 1987

ABSTRACT

By 1,3-dipolar cycloaddition of benzonitrile oxide to 4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lactone (1), [3aR-(3a α ,6 β ,7 α ,7a α)] - (2) and [3aS-(3a β ,6 β ,7 α ,7a α)] -7-(acetyloxy)-6-(acetyloxymethyl)-3a,6,7,7a-tetrahydro-3-phenyl-4H-pyrano [3,4-d] isoxazole-4-one (3) were prepared in 58 and 7% yield respectively. From 2, [1'R, 3aR-(3a α ,6 β ,6a α)] -6-(1',2'-dihydroxymethyl)-6,6a-dihydro-3-phenyl-furano [3,4-d] isoxazole-4(3aH)-one (5) was prepared by deacetylation. The structure of 3 was determined by X-ray analysis.

EINFÜHRUNG

Die 1,3-dipolare Cycloaddition an ungesättigte Zucker führt zu chiralen anellierten Heterocyclen, die

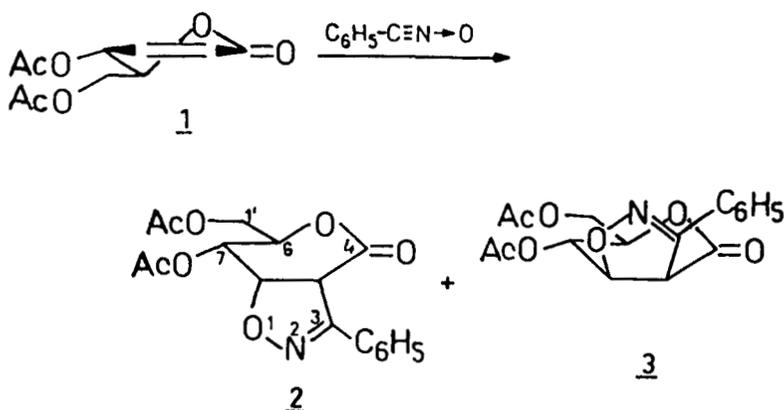
z.B. durch reduktive Ringöffnung in verzweigte Aminozucker übergeführt werden können. In einer vorhergehenden Veröffentlichung ¹ beschrieben wir die Addition von Benzonitriloxid an Hex-2-enopyranosid-4-ulose, die regio- und stereospezifisch zu einer α -D-lyxo-Hexopyranosido[3,2-d]isoxazol-4-ulose führt. Da die Carbonylgruppe die Regioselektivität der Doppelbindung bedingt, haben wir zur Umpolung der Additionsrichtung ein Hex-2-enono-1,5-lacton herangezogen. Über die Addition von Nitronen an Hex-2-enono-1,5-lactone haben Panfil und Chmielewski berichtet. ²

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Dienophil wurde 4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton ³ (1) und Benzonitriloxid als Dipol eingesetzt. Das Nitriloxid wurde aus Benzhydroxamsäurechlorid in situ freigesetzt. ⁴ Dadurch konnte über die Zutropfgeschwindigkeit des Triethylamins die Stationärkonzentration des Nitriloxids gesteuert werden. Es zeigte sich, daß das Dipolarophil 1 relativ reaktionsträge ist. Während das Hauptprodukt 2 aus Chloroform/Diisopropylether fast vollständig auskristallisiert, kann das Nebenprodukt 3 erst durch chromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge isoliert werden. Bei insgesamt 65% Adduktausbeute ergab sich ein Verhältnis der beiden Isomeren von 8.4:1.

Beide Isomere haben für 3a-H und 7a-H nahezu gleiche chemische Verschiebungen. Auch die ¹³C-Signale von C-3a und C-7a liegen für 2 und 3 jeweils in gleichen Bereichen. Die Anellierung muß in beiden Verbindungen übereinstimmende Regiochemie aufweisen. Die Anellierungsrichtung ergibt sich aus der Tieffeldverschiebung (in [D₆]Benzol) der 7a-H Signale für 2 und 3 ($\delta = 4.65/$

4.34) gegenüber denen für 3a-H ($\delta = 3.83/3.78$). In der vergleichbaren α -D-lyxo-Hexopyranosido[3,2-d]isoxazol-4-ulose sind die Anellierung und die chemische Verschiebung entgegengesetzt. ¹ 2 und 3 müssen deshalb Pyrano[3,4-d]isoxazole sein.

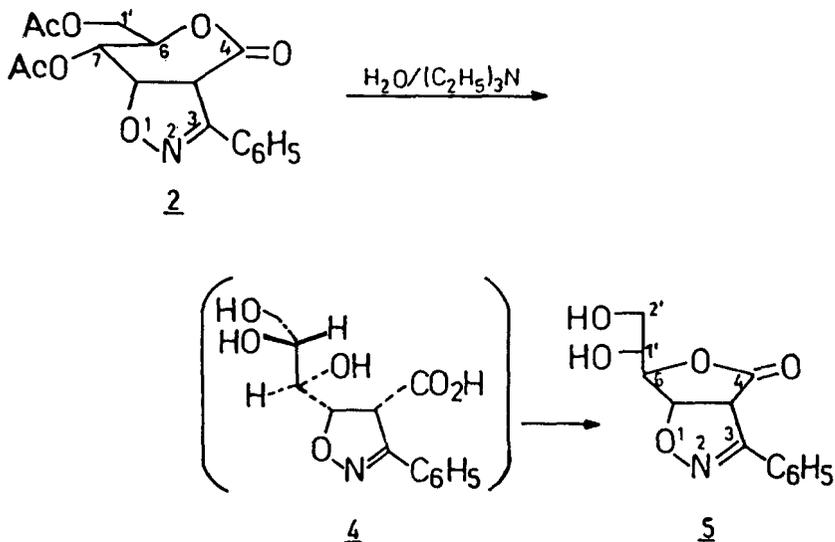


Daß eine cis-Addition eingetreten ist, läßt sich durch die große Kopplung $J_{3a,7a} = 10$ bzw. 12 Hz belegen, die für cis-anellierte Zucker typisch ist, wie sich an entsprechenden Verbindungen gezeigt hat. ¹

Eine Aussage über die Stereochemie der beiden Diastereomeren 2 und 3 läßt sich jedoch aus den Kopplungskonstanten nicht ableiten, da diese für beide Verbindungen zu ähnlich sind.

Die Deacetylierung des Pyranoisoxazolons 2 mit Triethylamin/Wasser führt über eine Aldonsäure 4 zum Furanoisoxazolone 5. Die Verengung des Lactonringes läßt sich aus der Kopplung der Hydroxylprotonen mit 1'-H und 2'-H und aus den gleichen chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale (in $[D_6]$ DMSO) von 6-H in 2 ($\delta = 4.85$) und 5 ($\delta = 4.87$) erkennen. Die Ringverengung

zeigt sich auch in der Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals für C-6 in 5 ($\delta = 86.45$) gegenüber der von 2 ($\delta = 66.06$), die für Furanosyl- und Pyranosylderivate charakteristisch ist.⁵



Ein Fünfring-Lacton ist nach Allinger⁶ gegenüber dem Sechsringlacton energetisch begünstigt, da es in einer stabilen E-Konformation vorliegt. Das Molekülmodell von 5 zeigt eine stark abgeflachte O_E-Konformation. Die fehlende Kopplung zwischen 6-H und 6a-H weist auf eine cis-Anordnung von 6-H und dem Isoxazolring hin, so daß 5 eine [1'R,3aR-(3a α ,6 β ,6a α)]-Konfiguration besitzt und 2 das [3aR-(3a α ,6 β ,7 α ,7a α)]-7-(Acetyloxy)-6-(acetyloxymethyl)-3a,6,7,7a-tetrahydro-3-phenyl-4H-pyrano[3,4-d]isoxazol-4-on ist. Das Nebenprodukt 3 ist dann das [3aS-(3a α ,6 β ,7 α ,7a α)]-Diastereomer. Dies wurde durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb.1). Der Pyranonring in 3 hat eine am O-5 abgeflachte, verzerrte 4,7B-Konformation. Im anellierten Isoxazolring liegt C-3 etwas außerhalb der Ebene der anderen vier

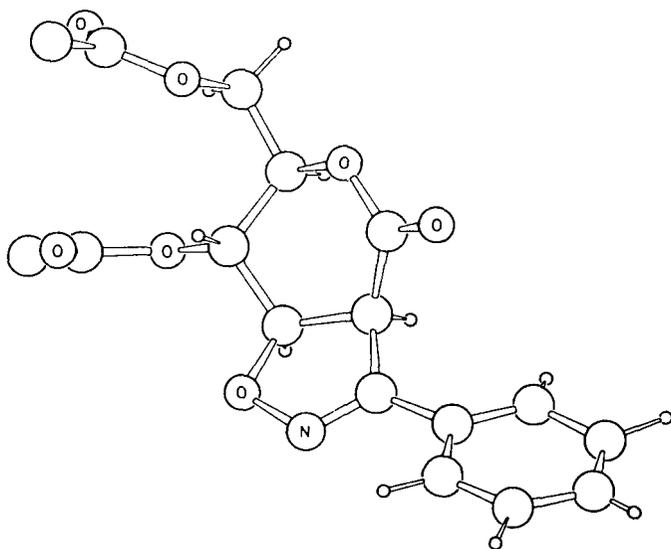


ABBILDUNG 1

Struktur von [3aS-(3a α ,6 β ,7 α ,7a α)]-7-(Acetyloxy)-6-(acetyloxymethyl)-3a,6,7,7a-tetrahydro-3-phenyl-4H-pyrano[3,4-d]isoxazol-4-on (3) im Kristall.

Atome. Während die Addition von Benzonitriloxid an Hex-2-enopyranosid-4-ulosen ausschließlich von der β -Seite her erfolgt, ³ wird das Hex-2-enono-1,5-lacton 1 überwiegend α -anelliert. Die Regiochemie ist in Bezug zur dirigierenden Carbonylgruppe in beiden Fällen gleich und steht in Übereinstimmung mit der Orientierung, die sich aus den Grenzorbitalenergien und den Koeffizienten ergibt. ^{6,7}

Daß die Addition des 1,3-Dipols vorwiegend von der α -Seite her erfolgt, läßt sich nicht mit dem antiperiplanaren Effekt ⁹ erklären, denn die Acetoxy-Gruppe am C-4 des Lactons 1 steht pseudoäquatorial und dürfte auf das sich nähernde Nitriloxid-O-Atom kaum einen Einfluß ausüben. Die ^{1,4}B-Konformation des Lactonringes, die

sich im Übergangszustand ausbildet, begünstigt jedoch eine Annäherung, die zur α -Orientierung führt, denn sowohl die Carbonylgruppe als auch das C-4 des Lactons wenden sich bei der Annäherung des Nitriloxids von diesem fort und bilden 2. Bei einer Annäherung, wie sie zu 3 führt, wenden sich Carbonylgruppe und C-4 von 1 dem Dipol entgegen. Die β -Orientierung in 3 wird dadurch erschwert.

Auch bei der Addition von Nitronen an Hex-2-enono-1,5-lactone, wie sie von Panfil und Chmielewski² durchgeführt wurde, tritt überwiegend eine α -Orientierung des Isoxazolringes ein, unabhängig von der Substitution am C-4 des eingesetzten Lactons.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch nach Kofler. - ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker-Spektrometer WH 270, TMS als innerer Standard. - Optische Drehung: Polarimeter Perkin-Elmer 241. - UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 330. - IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 257. - Analysen: Perkin-Elmer-Elemental-Analyser.

[3aR-(3a α ,6 β ,7 α ,7a α)] - (2) und [3aS-(3a β ,6 β ,7 α ,7a β)] -7-(Acetyloxy)-6-(acetyloxymethyl)-3a,6,7,7a-tetrahydro-3-phenyl-4H-pyrano[3,4-d]isoxazol-4-on (3):

Zu einer Lösung von 648 mg (3.00 mmol) 4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-D-erythro-hex-2-enono-1,5-lacton ³ (1) und 933 mg (6.00 mmol) Benzhydroxamsäurechlorid ¹⁰ in 10.0 ml trockenem Tetrahydrofuran werden bei Raumtemp. unter Rühren im Verlauf von 6 d 1.00 ml Triethylamin in 50.0 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird eingedampft und in 5.0 ml Chloroform aufgenommen und mit Diisopropylether bis zur bleibenden Trübung versetzt. Über Nacht kristalli-

siert 2 aus und wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 457 mg (44%). Die überstehende, leicht gelb gefärbte Lösung wird eingedampft und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule chromatographiert [Silica Woelm 32-36, 25 x 300 mm; Laufmittel: Cyclohexan, Diisopropylether, Dioxan (1:1:1)].

1. Fraktion: Diphenylfurazan-N-oxid, dünne, farblose Nadeln, Schmp. 116°C (aus Laufmittel), $R_F = 0.63$;
2. Fraktion: 2: Ausb. 145 mg; $R_F = 0.39$.
3. Fraktion: Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und mit 30.0 ml Diisopropylether versetzt. Über Nacht kristallisiert 3 aus und wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 72.0 mg (7%); $R_F = 0.25$.

2: Ausb. 602 mg (58%); farblose Nadeln, Schmp. 116°C (aus Diisopropylether); $[\alpha]_D^{22} = +92.3$ (c = 7.69 in Chloroform). - UV (CDCl₃): λ_{\max} (lg) = 268 nm (4.06). - ¹H-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 1.58$ (s; 3 H, CH₃CO), 1.62 (s; 3 H, CH₃CO), 3.72 (dd, $J_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $J_{1'A,6} = 2$ Hz; 1 H, 1'-H), 3.83 (d, $J_{3a,7a} = 10$ Hz; 1 H, 3a-H), 4.08 (dd, $J_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $J_{1'B,6} = 3$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.36 (ddd, $J_{6,6'A} = 2$ Hz, $J_{6,6'B} = 3$ Hz, $J_{6,7} = 10$ Hz; 1 H, 6-H), 4.65 (dd, $J_{3,7} = 10$ Hz, $J_{7,7a} = 3$ Hz; 1 H, 7a-H), 5.04 (dd, $J_{7,7a} = 3$ Hz, $J_{6,7} = 10$ Hz; 1 H, 7-H), 7.06 (m; 3 Aromaten H), 8.02 (m; 2 Aromaten-H). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.03$ (s; 3 H, CH₃CO), 2.12 (s; 3 H, CH₃CO), 4.23 (dd, $J_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $J_{1'A,6} = 2$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.33 (dd, $J_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $J_{1'B,6} = 4$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.85 (ddd, $J_{1'A,6} = 2$ Hz, $J_{1'B,6} = 4$ Hz, $J_{6,7} = 10$ Hz; 1 H, 6-H), 5.25 (dd, $J_{3a,7a} = 10$ Hz, $J_{7,7a} = 3$ Hz; 1 H, 7a-H), 5.33 (dd, $J_{3a,7a} = 10$ Hz; 1 H, 3a-H), 5.52 (dd; $J_{7,7a} = 3$ Hz, $J_{6,7} = 10$ Hz; 1 H, 7-H), 7.50 (m; 3 Aromaten-H), 7.82 (m; 2 Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 20.52 (2 x CH₃CO), 53.79 (C-3a), 61.07

(C-1'), 66.06 (C-6), 73.00 (C-7a), 77.36 (C-7), 126.55 (Phenyl-C-1 an C-3), 127.77 (o-C-Aromat), 128.78 (m-C-Aromat), 131.12 (p-C-Aromat), 153.32 (C-3), 162.20 (CH₃CO), 169.54 (CH₃CO), 170.25 (C-4). - IR(KBr): 1750 (C=O), 1450, 1375, 1230 cm⁻¹ (C-O).

C₁₇H₁₇NO₇ (347.3) Ber. C 58.81 H 4.94 N 4.04

Gef. C 58.71 H 5.14 N 4.08

3: Ausb. 72.0 mg (7%), farblose Nadeln vom Schmp. 172°C (aus Diisopropylether); [α]_D²² = -94.7 (c = 0.53 in Chloroform). - ¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 1.50 (s; 3 H, CH₃CO), 1.52 (s; 3 H, CH₃CO), 3.86 (dd, $\underline{J}_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $\underline{J}_{1'A,6} = 3$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.16 (m; 1 H, 6-H), 4.30 ($\underline{J}_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $\underline{J}_{1'B,6} = 7$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.34 (dd, $\underline{J}_{3a,7a} = 12$ Hz, $\underline{J}_{7,7a} = 5$ Hz; 1 H, 7a-H), 5.22 (dd, $\underline{J}_{6,7} = 7$ Hz, $\underline{J}_{7,7a} = 5$ Hz; 1 H, 4-H), 5.43 (d, $\underline{J}_{3a,7a} = 12$ Hz; 1 H, 3a-H), 7.08 (m; 3 Aromaten-H), 7.92 (m; 2 Aromaten-H). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.05 (s; 3 H, CH₃CO), 2.15 (s; 3 H, CH₃CO), 4.28 (dd, $\underline{J}_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $\underline{J}_{1'A,6} = 3$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.38 (dd, $\underline{J}_{1'A,1'B} = 12$ Hz, $\underline{J}_{1'B,6} = 5$ Hz; 1 H, 1'-H), 4.92 (ddd, $\underline{J}_{1'A,6} = 3$ Hz, $\underline{J}_{1'B,6} = 5$ Hz, $\underline{J}_{6,7} = 9$ Hz; 1 H, 6-H), 5.14 (dd, $\underline{J}_{3a,7a} = 12$ Hz, $\underline{J}_{7,7a} = 5$ Hz; 1 H, 7a-H), 5.23 (dd, $\underline{J}_{7,7a} = 5$ Hz, $\underline{J}_{6,7} = 9$ Hz; 1 H, 7-H), 5.43 (d, $\underline{J}_{3a,7a} = 12$ Hz; 1 H, 3a-H), 7.52 (m; 3 Aromaten-H), 7.80 (m; 2 Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.48 (CH₃CO), 20.57 (CH₃CO), 50.10 (C-3a), 61.65 (C-1'), 65.04 (C-6), 77.24 (C-7a), 80.85 (C-7), 127.21 (Phenyl-C-1 an C-3), 127.91 (o-C-Aromat), 128.53 (m-C-Aromat), 130.86 (p-C-Aromat), 155.32 (C-3), 163.04 (C=O), 168.87 (CH₃CO), 170.19 (C-4).

C₁₇H₁₇NO₇ (347.3) Ber. C 58.81 H 4.94 N 4.04

Gef. C 58.69 H 4.98 N 3.94

[1'R, 3aR-(3aα,6β,6aα)]-6-(1',2'-Dihydroxyethyl)-6,6a-dihydro-3-phenyl-furan[3,4-d]isoxazol-4(3aH)-on (5): Eine 2proz. Lösung von 250 mg (0.70 mmol) 2 in Methanol/Wasser/Triethylamin (5:4:1) wird mehrere Stun-

den bei Raumtemp. gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird i.Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Nach Zugabe von 40ml Wasser kristallisiert 5 bei 6°C innerhalb 3 d aus.

Ausb. 75.0 mg (40%), farblose Nadeln vom Schmp. 173°C (aus Aceton/Wasser); $[\alpha]_D^{22} = +69.6$ (c = 2.42 in Aceton); $R_F = 0.35$, Methanol/Chloroform/Ethanol (1:1:0.5). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 3.54$ (m; 2 H, 2'-H), 3.79 (m; 1 H, 1'-H), 4.87 (d, $J_{6,6a} = 0$ Hz, $J_{1',6} = 3$ Hz; 1 H, 6-H), 4.97 (t, $J_{2',\text{-OH},2'} = 5$ Hz; 1 H, 2'-OH), 5.13 (d, $J_{3a,6a} = 10$ Hz, $J_{6,6a} = 0$ Hz; 1 H, 6a-H), 5.57 (d, $J_{3a,6a} = 10$ Hz; 1 H, 3a-H), 5.66 (d, $J_{1',\text{-OH},1'} = 5$ Hz; 1 H, 1'-OH), 7.51 (m; 3 Aromaten-H), 7.89 (m; 2 Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 55.22$ (C-3a), 63.22 (C-2'), 72.35 (C-1'), 85.11 (C-6a), 86.45 (C-6), 127.86 (Phenyl-C-1 an C-3), 128.97 (o-C-Aromat), 129.83 (m-C-Aromat), 131.16 (p-C-Aromat), 153.99 (C-3), 171.95 (C-4).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (263.2) Ber. C 59.32 H 4.98 N 5.36
Gef. C 59.00 H 5.26 N 5.48

KRISTALLDATEN VON 3¹⁵

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 768.5$ (3) pm, $b = 1061.6$ (4) pm, $c = 1127.3$ (4) pm, $\beta = 112.21^\circ$ (2). $V = 0.8485 \cdot 10^9$ pm³, $d_x = 1.354$ g·cm⁻¹ bei $Z = 2$. Ein trapezförmiger Kristall der Größe 0.2 x 0.2 x 0.2 mm³ wurde bei Raumtemperatur auf einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit Zr-gefilterter Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.068$ pm) im θ -2 θ -scan-Modus vermessen. Die Gitterkonstanten wurden aus 30 Reflexen hoher Ordnung ($20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$) bestimmt. Ein Quadrant unabhängiger Reflexe mit einem maximalen $\sin\theta/\lambda$ -Wert von $5.95 \cdot 10^{-3}$

pm^{-1} wurde gemessen. Von den 1689 Reflexen waren 564 (= 33%) in der Intensität kleiner als der doppelte statistische Fehler und wurden deshalb als unbeobachtet eingestuft. Nach jeweils 65 Reflexen wurden zwei Referenzreflexe (0 2 3 und 0 0 4) gemessen, die beide nur statistische Intensitätsschwankungen zeigten. Der lineare Absorptionskoeffizient war mit $\mu = 1.15 \text{ cm}^{-1}$ sehr klein, daher wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe direkter Methoden (Programm MULTAN¹¹). Die Verfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, O und N sowie isotropen für die H-Atome gerechnet (X-RAY-Programmsystem¹²). Für alle Reflexe wurde eine Einheitsbewertung vorgenommen. Das maximale und das durchschnittliche Δ/δ betrug 0.03 bzw. 0.005. Die residuale Differenzdichte war kleiner als $350 \cdot 10^{-9} \text{ e/pm}^3$. Konvergenz wurde bei einem R-Wert von 0.067 erreicht. Wie die Puckering-Parameter nach Cremer/Pople¹³ zeigen, besitzt der Pyranon-Ring eine verzerrte "twist-boat"-Konformation bei Ringfaltungsparametern von $Q = 61(1) \text{ pm}$, $\theta = 72.5^\circ(1)$, $\phi = 275^\circ(1)$ (ideale "twist-boat"-Konformation: $Q = \text{const}$, $\theta = 90^\circ$, $\phi = 270^\circ$). Die Substituenten am C-4 bzw. C-7 (Abb. 1) stehen jeweils quasiäquatorial. Der Kohlenstoffsubstituent am C-6 steht äquatorial, für das Sauerstoffatom an C-1' ergibt sich eine (g,g)-Konformation bezogen auf C-7 und O. Die Puckering-Parameter lauten für den Isoxazol-Ring: $Q = 13(1) \text{ pm}$, $\phi = 213^\circ(4)$. Daraus ergibt sich für diesen Fünfring eine nahezu ideale Envelope-Form, wobei die Atome O-1, N-2, C-3 und C-3a in einer Ebene und C-7a außerhalb dieser Ebene liegen.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. H. Gnichtel und L. Autenrieth-Ansorge, Liebigs Ann. Chem., 1985, 2217; V. Mitteilung.

2. I. Panfil und M. Chmielewski, Tetrahedron, 41, 4713 (1985).
- 3a: P. Card, Carbohydr.Res., 104, 338 (1982);
b: P. Rollin und P. Sinay, Carbohydr.Res., 98, 139 (1981); c: P. Jarglis und F. W. Lichtenthaler, Tetrahedron Lett., 23, 3781 (1981).
4. R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser, Angew.Chem., 73, 656 (1961).
5. E. Breitmaier, G. Jung und W. Voelter, Chimia, 26, 136 (1972).
6. N. L. Allinger, Pure Appl.Chem., 54, 2515 (1982).
7. K. N. Houk und R. W. Strozier, J.Am.Chem.Soc., 95, 4094 (1973); T. Hayakawa, K. Arani und S. Shirashi, Bull.Chem.Soc.Jpn., 57, 1643 (1984).
- 8a: P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row und K. N. Houk, J.Am.Chem.Soc., 103, 2438 (1981);
b: M. Cherest, H. Felkin und N. Prudent, Tetrahedron Lett., 18, 2205 (1968).
9. N. T. Anh, Top.Curr.Chem., 88, 145 (1980).
10. A. Werner und H. Buss, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 27, 2193 (1984); P. Rajagopalan, B. G. Advani und C. N. Talati, Org.Synth., Coll.Vol. 5, 504 (1973).
11. P. Main, M. Woolfson und G. Germain, MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures; Version of 1977. Univ.York, England 1977.
12. J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, The X-Ray System Version of March 1976, Tech.Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. Maryland, USA.
13. D. Cremer und J. A. Pople, Acta Cryst., B 29, 1881 (1975).
14. W. C. Hamilton, Acta Cryst., 12, 609 (1959).
15. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51894, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.