

204. Carbocyclische Verbindungen aus Monosacchariden. I. Umsetzungen in der Glucoserie

von Bruno Bernet und Andrea Vasella

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
CH-8092 Zürich

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i.Ü.

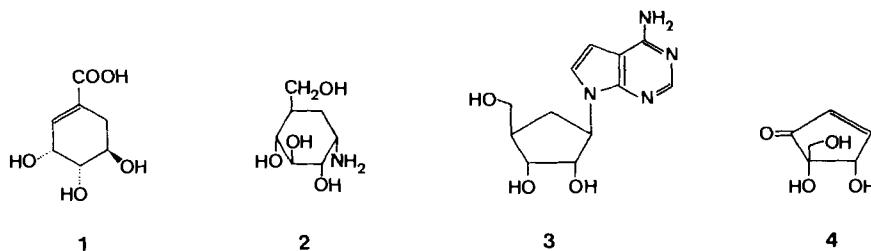
(13.VI.79)

Carbocyclic Compounds from Monosaccharides. 1. Transformations in the Glucose Series

Summary

A method for the preparation of pentasubstituted cyclopentanes from monosaccharides is presented, involving two crucial steps, viz. the reductive fragmentation of 5-bromo-5-deoxyglucosides (such as **10**, **17** and **23**, see *Scheme 3*) with Zn or butyl lithium yielding 5,6-dideoxy-hex-5-enoses (such as **11** and **24**, see *Schemes 3* and *4*), and the subsequent cyclization of these hexenoses with *N*-methyl- or *N*-(alkoxyalkyl)hydroxylamines (*via* the corresponding nitrones) to form cyclopentano-isoxazolidines (see *Scheme 2*). Thus, the glucosides **17** and **23** were converted diastereoselectively and in good yields into the cyclopentano-isoxazolidines **27** and **45** (*Schemes 5* and *7*), which were characterized by their transformation into various derivatives. **27** and **45** were correlated through the common derivative **62**. The configuration of the cyclization products were established by pyrolysis of the *N*-oxide **65** to the enol ether **67** (*Scheme 10*).

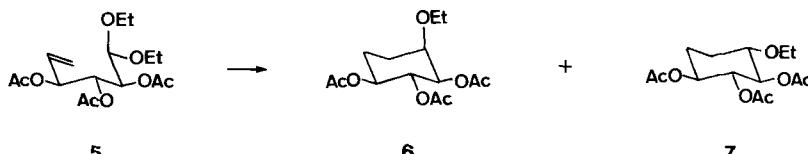
1. Einleitung. – Optisch aktive und biologisch wichtige Polyhydroxycyclohexane und Polyhydroxycyclopentane sowie ihre Substitutionsprodukte sind in der Natur weit verbreitet. Als Beispiele seien die Inositolen, die Mono- und Didesoxyinositolen und die Aminoinositolen erwähnt, darunter als wichtigste Substanzklasse die Aminoglycosid-Antibiotika [1–3]. Zu den bekanntesten Vertretern der eine Seitenkette tragenden, sechsgliedrigen Analogen gehören die Shikimisäure (**1**) [4], unter den



fünfgliedrigen Analogen finden sich die Pseudozucker Validamin (2) [5] und Aristeromycin (3) [6] und in weiterem Sinn auch die Prostaglandine.

Diese Verbindungen weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte strukturelle Verwandtschaft mit den Monosacchariden auf, und tatsächlich verläuft die Biosynthese der Inositole über Glucose [2]. Dieselbe strukturelle Verwandtschaft bildete früh den Anlass zu Versuchen, polysubstituierte, insbesondere polyhydroxylierte Carbocyclen aus Monosacchariden herzustellen ([7] [8] und dort zit. Lit.). Die frühen Versuche führten jedoch nicht zum Erfolg (vgl. [9]). Erst die von *Grosheintz & Fischer* entwickelte Nitroinositol-Synthese - Kondensation von Nitromethan mit Dialdehyden unter milden basischen Bedingungen - erwies sich als allgemein anwendbare Methode zur Überführung von Monosacchariden in Nitrodesoxyinositole. Sie führt jedoch im allgemeinen in mässigen Ausbeuten zu Isomerengemischen [10-15]. Die intramolekulare Aldolkondensation von Zuckederivaten, die selber Abkömmlinge von Aldolen sind, stösst erwartungsgemäß auf Schwierigkeiten [8] [16], hat aber in einzelnen Fällen unter wohldefinierten Bedingungen doch zum Erfolg geführt¹⁾. Ähnliches gilt für intramolekulare Alkylierungen, die im allgemeinen nur dann erfolgreich verlaufen, wenn weder im Ausgangsmaterial noch im Produkt der Ringschlussreaktion β -Eliminierungen auftreten können [18-21]. In mässigen Ausbeuten lassen sich Monosaccharid-Derivate auch photochemisch in Carbocyclen überführen [22], die besten Ausbeuten (56%) wurden bei der photochemischen Überführung des ungesättigten Acetals 5²⁾ in die Didesoxyinositole 6 und 7 erzielt [23] (vgl. *Schema 1*).

Schema 1



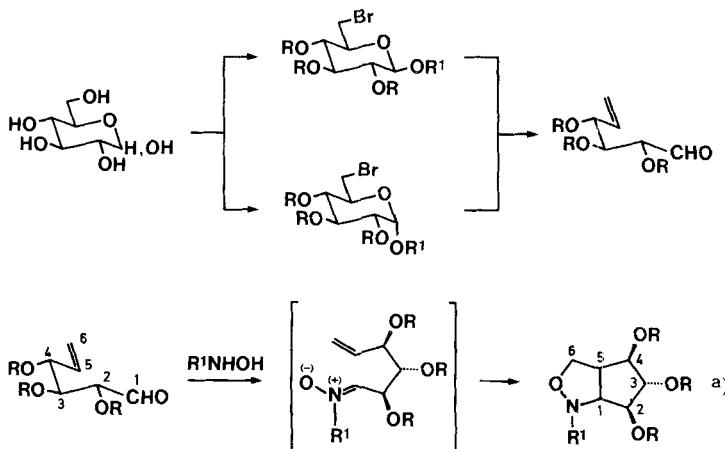
Wegen dieser Schwierigkeiten besitzen die Methoden zur Herstellung entsprechender Carbocyclen aus optisch inaktiven Ausgangsmaterialien (vgl. z. B. [24-39]) - trotz einer gegebenenfalls notwendigen Racematspaltung - im allgemeinen präparativ grösseres Gewicht.

2. Problemstellung und Plan. - Angesichts der oben erwähnten Problematik suchten wir nach einer neuen Methode zur Überführung von Monosacchariden in optisch aktive, polysubstituierte Carbocyclen. Die Methode sollte breit anwendbar sein, also ohne zusätzliche Schwierigkeit eine gegebenenfalls gewünschte, selektive Abwandlung der Hydroxy-Substituenten erlauben und dazu von stabilen, cyclischen Derivaten ausgehen, für die wohl nur Glycoside in Frage kommen. Die Glycosidspaltungen und der Ringschluss zum Carbocyclylus sollten unter milden Bedingungen

¹⁾ Z. B. bei der Synthese von Pentenomycin (4) aus D-Glucose [17].

²⁾ Die Herstellung dieses Acetals erfolgte vermutlich über das Dithioacetal.

Schema 2



^{a)} Die Numerierung dieser Verbindung, die nicht mit der gewählten Numerierung von Fussnote 8 dieser Mitt. übereinstimmt, gibt nur die Beziehung zum Ausgangszucker an.

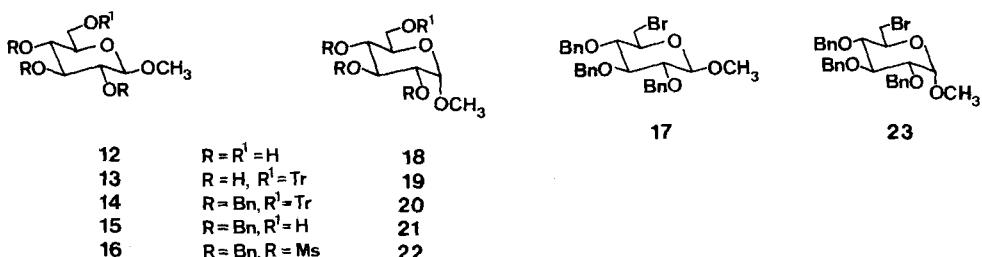
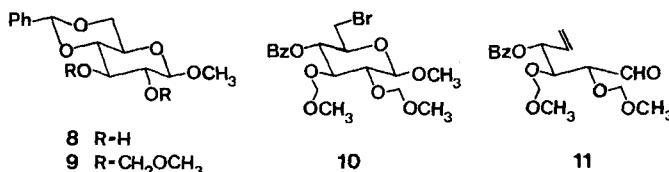
und in hohen Ausbeuten ablaufen und zu konfigurationell einheitlichen Verbindungen führen. *Schema 2* stellt eine Reaktionssequenz dar, die *a priori* obigen Anforderungen genügt und die Grundlage unserer Untersuchungen bildet. Der erste Schritt dieser Reaktionssequenz umfasst die Glycosidierung des gewählten Ausgangsmaterials, die allfällige Abwandlung der Substituenten in Stellung 2, 3 und 4 und die Substitution der OH-Gruppe an C(6) durch ein Bromatom. Anschliessend soll eine reduktive Eliminierung bzw. Fragmentierung³⁾ zu 5,6-Didesoxyhex-5-enosen führen⁴⁾. Diese Hexenosen sollten ihrerseits mit Hilfe einer intramolekularen Nitron-Olefin-Cycloaddition unter milden Bedingungen in Cyclopentano-oxazolidine übergeführt werden (vgl. [47] [48]). Dabei entstehen zwei neue Chiralitätszentren, so dass bei dieser Sequenz optisch aktive, pentasubstituierte Cyclopentane erwartet werden.

3. Herstellung der 6-Brom-6-desoxyglucoside und Vorversuche zur Fragmentierung. - Die Behandlung des 4,6-O-Benzylidenderivates **8** mit Chlormethyl-methyläther und anschliessend mit *N*-Bromsuccinimid [49] ergab das Bromoglucosid **10** in einer Gesamtausbeute von 32% (vgl. *Schema 3*). Die Umsetzung dieses Glucosides

³⁾ Diese Reaktion dürfte analog zu den reduktiven Eliminierungen von 2-Alkoxyhalogeniden [40] bzw. analog zu den von *Grob* eingehend untersuchten Fragmentierungen [41] unter milden Bedingungen ablaufen. «Fragmentierung» soll im Folgenden nur die Beziehung zwischen Reaktand und Produkt, nicht den Mechanismus zum Ausdruck bringen.

⁴⁾ Folgende analoge Glycosidspaltungen durch primäres Öffnen der C(5),O-Bindung werden zur Strukturaufklärung von Polysacchariden [42] und Oligosacchariden verwendet: 1) Die unter stark basischen Bedingungen ablaufende Eliminierung von 6-Desoxy-6-C-sulfonylglycosiden (ohne Isolierung des (intermediär) entstehenden Aldehyds) [43]; 2) Die säurekatalysierte Hydrolyse von 6-Desoxy-5-hexenopyranosiden zu Ketoaldehyden [44]; 3) Der unter stark basischen Bedingungen ablaufende *Hofmann*-Abbau von Glycuronamiden zu Carbinolaminen bzw. deren Folgeprodukten [45]; 4) Die Behandlung von Glucuroniden mit Bleitetraacetat und anschliessend mit Base [46].

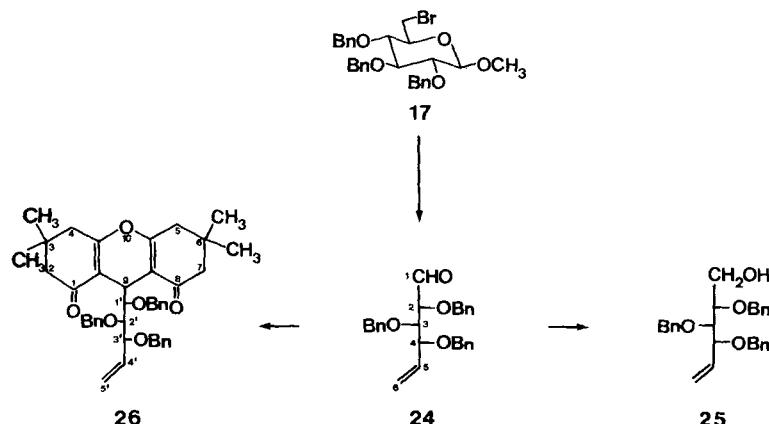
Schema 3



mit säure-aktiviertem Zink [50] in 96proz. Äthanol unter Rückfluss⁵⁾ führte in Ausbeuten von 60–83% zum gesuchten ungesättigten Aldehyd 11.

Wegen der unbefriedigenden Ausbeuten an 10 und dem Umstand, dass sich 10 beim Kontakt mit Kieselgel teilweise zersetzte, führten wir die weiteren Untersuchungen mit den tribenzylierten Glucosiden 17 und 23 durch. 17 wurde in gegenüber der Literatur [54–56] modifizierten Verfahren aus Methyl- β -D-glucopyranosid

Schema 4



5) 6-Brom-6-desoxyglycoside werden durch Zn/Eisessig zu 6-Desoxyglycosiden reduziert [51]. – Die Fragmentierung versagte in wasserfreiem Äthanol. Der Wassergehalt von Äthanol liess sich ohne sichtbare Folgen zwischen 3 und 15% variieren. Orientierende Vorversuche mit Zn/Cu oder mit Zn/Ag in 96proz. Äthanol, oder mit nach Rieke aktiviertem Magnesium [52] in Tetrahydrofuran sowie mit entsprechend aktiviertem Zink [53] in Tetrahydrofuran, Äthanol oder Dimethylformamid zeigten keinen Vorteil dieser Reagentien.

(12) [57] über den kristallinen Tribenzyläther **15** hergestellt (vgl. *Schema 3*). Methansulfonierung von **15** und Bromierung des resultierenden Methansulfonates **16** mit Lithiumbromid in kochendem Butanon⁶⁾ ergab das kristalline Glucosid **17** (61% aus **12**). Analog dazu wurde das anomere Glucosid **23** aus Methyl- α -D-gluco-pyranosid (**18**) gewonnen.

Die Umsetzung von **17** mit säure-aktiviertem Zink in 93proz. Propanol unter Rückfluss ergab innerhalb von 30 bis 60 Minuten den Aldehyd **24** in Ausbeuten von 65 bis 88%⁷⁾ (vgl. *Schema 4*). **24** wurde mit NaBH₄ zum ölichen Alkohol **25** reduziert, in dessen ¹³C-NMR.-Spektrum das Signal von C(5) als Dublett bei 138,12 ppm und die Signale von C(6) und C(1) als Triplette bei 118,15 bzw. 61,32 ppm auftreten. Zur weiteren Charakterisierung wurde **24** nach [58] in das kristalline Dimedonderivat **26** übergeführt. Im ¹H-NMR.-Spektrum von **26** erscheint bei 6,2–5,0 ppm das Aufspaltungsmuster der Vinylgruppe. Von den vier paarweise diastereotopen Methylengruppen erscheinen drei als Singulette und eine als *AB*-System. Das ¹³C-NMR.-Spektrum ist charakterisiert durch das Dublett von C(4') bei 136,93 ppm, das Triplet von C(5') bei 117,07 ppm und das Dublett von C(9) bei 27,71 ppm.

4. Cyclisierung der Fragmentierungsprodukte und weitere Fragmentierungsversuche. – Da sich der Aldehyd **24** innert Tagen zu zersetzen begann, wurde das Rohprodukt der Fragmentierung von **17** sofort mit *N*-Methylhydroxylamin umgesetzt. Dabei wurden nach chromatographischer Reinigung vier Produkte erhalten (vgl. *Schema 5*), nämlich die Isoxazolidine **27** (80%) und **28** (5%), das 6-Desoxyglycosid **29** (2%) und das Dipropylacetal **30** (1%). Im ¹H-NMR.-Spektrum des kristallinen Hauptproduktes **27** treten die Signale der an C(1)⁸⁾ gebundenen Methylengruppe als doppelte Dublette bei 3,57 (*J* = 9 und 3 Hz) und 3,32 ppm (*J* = 9 und 6 Hz) und das Signal von H–C(1) als Multiplett bei 3,15–2,75 ppm auf. Im ¹³C-NMR.-Spektrum bestätigen das Triplet von C–C(1) bei 69,29 ppm und das Dublett von C(1) bei 48,77 ppm angesichts des Fehlens eines Triplets bei $\delta < 40$ ppm die Cyclopentanstruktur von **27**, so dass für **27** nur noch die Struktur eines der beiden *cis*-annelierten (vgl. [60]) Cyclopentano-isoxazolidine **27** oder **31** in Frage kommt. **28** erwies sich im ¹H-NMR.-Spektrum als ein Gemisch zweier diastereomerer Isoxazolidine, die aus der 2-Desoxyhexenose **32** stammen müssen, die ihrerseits durch reduktive Eliminierung aus **24** entstehen kann (vgl. *Schema 5*).

Die Fragmentierung des α -D-konfigurierten Glucosides **23** mit Zn in 93proz. Propanol verlief etwa gleich rasch wie jene der anomeren Verbindung **17**. Umsetzung der Fragmentierungsprodukte mit *N*-Methylhydroxylamin ergab jedoch

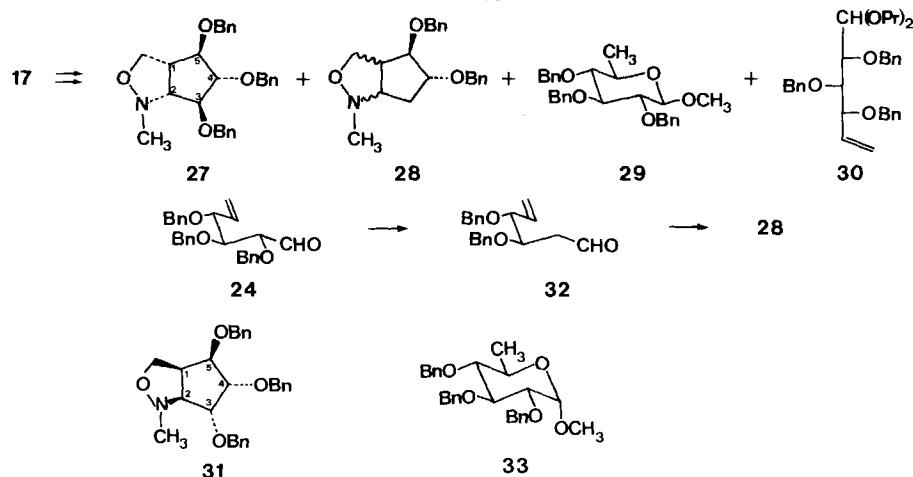
⁶⁾ Zugabe von wenig Triäthylamin unterdrückte die sonst eintretende, partielle Anomerisierung.

⁷⁾ Die Ausbeuten hängen von der Aktivität des Zinks ab, die innerhalb der ersten Monate nach der Aktivierung zunimmt.

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. K. Loening, Chemical Abstracts Nomenclature Service, für seine Hilfe bei der Benennung der Cyclopentan und Cyclohexanderivate. Die Grundlage bildet die Nomenklatur der Cyclite [59]. Die Numerierung erfolgte willkürlich so, dass das ursprüngliche C(5) der Glucose dem C(1) der Cyclopentanderivate und das ursprüngliche C(1) dem C(2) entspricht.

Den IUPAC-Regeln entsprechend ist das Grundgerüst von **27** (und von den ähnlichen, später in dieser Mitteilung noch zu besprechenden Verbindungen, als Perhydrocyclopentano[*c*]isoxazol und **27** selber (s. *Schema 5*) als 3a*R*,4*R*,5*S*,6*S*,6a*R*-4,5,6-Tribenzylxyloxy-1-methylperhydrocyclopentano[*c*]isoxazol zu bezeichnen.

Schema 5



(neben dem 6-Desoxyglycosid 33 und den Isoxazolidinen 28) das Isoxazolidin 27 nur in einer Ausbeute von 58% und dafür 20% des Dipropylacetals 30. Die Bildung von 30 liess sich jedoch fast vollständig zugunsten von 27 unterdrücken, indem das Reaktionsgemisch der Fragmentierung vor dem Verdampfen des Lösungsmittels mit schwach basischem Ionenaustauscher und Aktivkohle behandelt wurde⁹).

Da bei der Cyclisierung der Aldehyde 24 und 32 stabile, chromatographisch trennbare Produkte entstanden, wurde die Sequenz Fragmentierung/Cyclisierung

Tabelle 1. Ergebnis der Fragmentierung/Cyclisierung von 17 bzw. 23

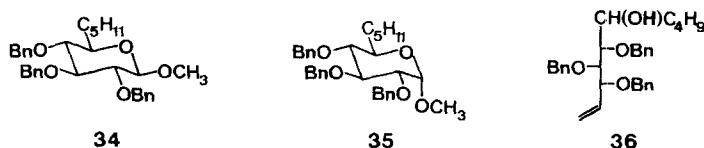
Ausgangs- stoff ^{a)}	Bedin- gungen ^{b)}	Ausbeute in %			
		27	28	17 bzw. 23	30 ^{c)}
17	A	80	5,2	-	1,0
	B	80,8	4,1	4	-
	C	43,7	5,7	42,7	5,4
	D	40,2	3,1	55,7	-
23	A ^{d)}	58,3	5,2	-	20,3
	A	79,6	5,7	-	1,7
	B	83,9	5,2	-	-
	C	40,2	5,2	49,7	-
	D	29,9	3,1	62,6	-
	E	50,4	7,2	28,7	-
	F	55,2	5,7	2	5,0
					7,1

^{a)} Eingesetzte Menge: 300 mg. ^{b)} A: akt. Zink in wässrigem Propanol (30 Min./Rückfluss); B: akt. Zink in wässrigem Äthanol (30 Min.); C: «Merck-Zink» in wässrigem Propanol (30 Min.); D: «Merck-Zink» in wässrigem Äthanol (30 Min.); E: wie D (120 Min.); F: wie D (360 Min.). ^{c)} Bzw. das entsprechende Diäthylacetal. ^{d)} Ohne Behandlung mit *Amberlite IR-45* (OH^-) und Aktivkohle.

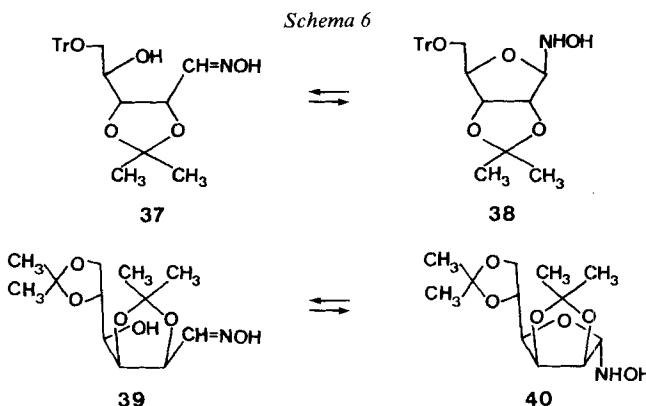
⁹⁾ Dieser reproduzierbare Unterschied bei der Fragmentierung von 17 und 23 könnte mit der Entstehung verschiedenartiger Zinksalze zusammenhängen. Laut DC. entsteht das Acetal 30 hauptsächlich während des Verdampfens des Lösungsmittels bei 40–50°.

zur weiteren Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens der Anomeren **17** und **23** benutzt (vgl. *Tab. 1*). Die am besten reproduzierbaren Resultate ergab die Verwendung von säure-aktiviertem Zinkstaub in wässrigem Propanol (Bedingungen A); wobei aus beiden Anomeren dieselben Fragmentierungsprodukte in ähnlichen Ausbeuten entstanden. Unter weniger günstigen Bedingungen (D: nicht-aktiviertes Zink und wässriges Äthanol) ergab jedoch das β -D-Anomere höhere Ausbeuten an **27**, was mit dem nur im β -D-Anomeren möglichen, konzertierten Ablauf der Fragmentierung zusammenhängen dürfte.

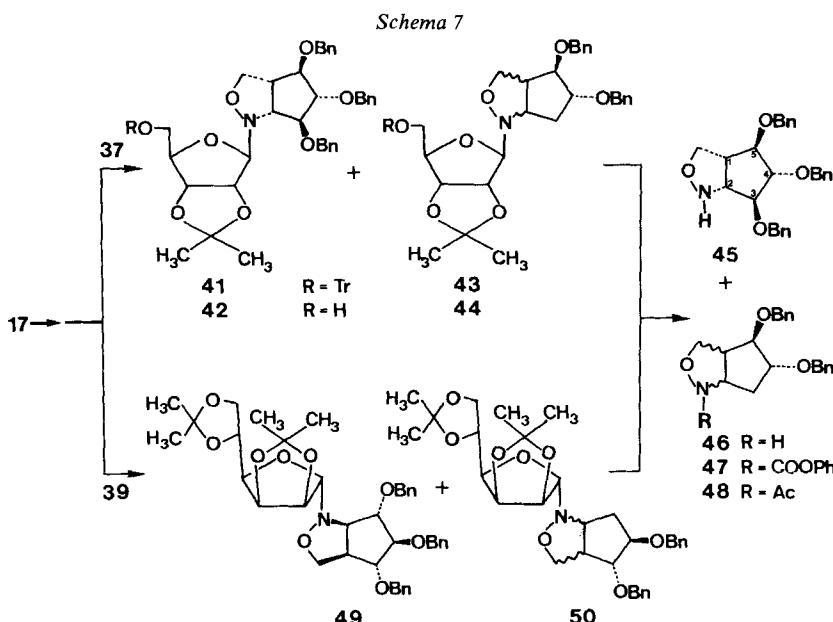
Um auch über eine Methode zur Fragmentierung in aprotischen Lösungsmitteln zu verfügen, wurde die Reaktion von **17** und **23** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran untersucht. Die Behandlung der entsprechenden Reaktionsprodukte mit *N*-Methylhydroxylamin ergab das Isoxazolidin **27** in einer Ausbeute von 50–70%



aus **17** bzw. in einer solchen von 42–65% aus **23** sowie wechselnde Anteile der Substitutionsprodukte **34** bzw. **35** und der Additionsprodukte **36**, wobei die jeweiligen Ausbeuten stark von den Bedingungen abhingen.



5. Cyclisierung mit Hilfe optisch aktiver *N*-(Alkoxyalkyl)hydroxylamine. – Das Ribose-oxim **37** und das Mannose-oxim **39** stehen im Gleichgewicht mit ihren tautomeren Hydroxylaminformen **38** bzw. **40** (vgl. *Schema 6*). Die Verwendung von **37** bzw. **39** bei intermolekularen Nitron-Olefin-Cycloadditionen führte zu Isoxazolidin-glycosiden, die im Isoxazolidin-Teil entgegengesetzt konfiguriert sind [61] [62]. Nachdem nun die Cyclisierung des Aldehydes **24** mit *N*-Methylhydroxylamin als einziges Produkt **27** ergab (vgl. *Schema 5*), stellte sich die Frage nach der Beeinflussbarkeit der Diastereoselektivität dieser intramolekularen Nitron-Olefin-Cycloaddition durch die Verwendung der Oxime **37** und **39** anstelle von *N*-Methylhydroxylamin.



Die Umsetzung der Fragmentierungsprodukte von **17** mit **37** ergab das Isoxazolidin-ribosid **41** und die Isoxazolidin-riboside **43** (vgl. *Schema 7*). Im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **41** weisen das Triplet von $\text{C}-\text{C}(1)^8$ bei 71,46 ppm und die Dublette von $\text{C}(2)$ bei 65,59 und von $\text{C}(1)$ bei 49,61 ppm wiederum auf ein Cyclopentanderivat. Durch Abspaltung der Tritylgruppe [61] entstand aus **41** der Alkohol **42** und aus **43** ein Gemisch der Alkohole **44**. Direkte Hydrolyse des Cyclisierungsrohproduktes ergab das kristalline, *N*-unsubstituierte Cyclopentano-isoxazolidin **45** (62% bezogen auf **17**) und daneben 5% der Dibenzylverbindungen **46**. Im ^1H -NMR.-Spektrum von **45** gibt die an $\text{C}(1)$ gebundene Methylengruppe Anlass zu einem Dublett bei 3,55 ppm ($J = 9$ Hz) und einem doppelten Dublett bei 2,75 ppm ($J = 9$ und 7 Hz), während das Signal von $\text{H}-\text{C}(1)$ bei 2,48 ppm als dreifaches Dublett ($J = 9$, 7 und 6 Hz) erscheint¹⁰⁾.

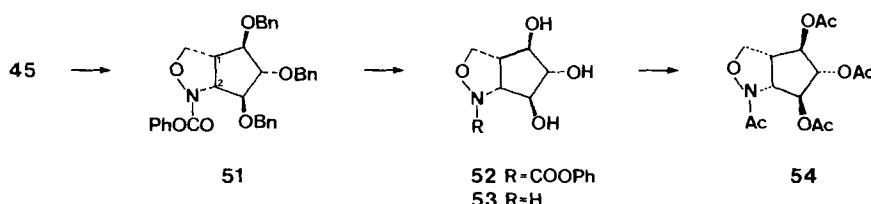
Die entsprechende Cyclisierung mit Hilfe des Mannose-oxims **39** verlief analog und führte zum Isoxazolidin **49** und einem Gemisch zweier Isoxazolidine **50**. Hydrolyse des Cyclisierungsrohproduktes ergab das Cyclopentano-isoxazolidin **45** (77% bez. **17**) und ein Gemisch der Desbenzyloxyverbindungen **46** (0,7%)¹¹⁾. **45** liess sich auf keine Weise von einer entsprechenden Probe aus der Cyclisierung mit Hilfe des Ribose-oxims **37** unterscheiden.

¹⁰⁾ Die Kopplungskonstante $J_{1,5} = 6$ Hz ist sowohl mit einer *cis*- wie mit einer *trans*-Beziehung der entsprechenden H-Atome vereinbar [63] und erlaubt somit keine Bestimmung der Konfiguration von $\text{C}(1)$.

¹¹⁾ Eine Probe dieses Gemisches wurde mit Chlorameisensäure-phenylester umgesetzt. Das ^{13}C -NMR.-Spektrum der Produkte weist auf ein ca. (1:1)-Gemisch der Urethane **47** hin. Andererseits wurde eine Probe des entsprechenden, mit Hilfe des Ribose-oxims **37** erhaltenen Gemisches acetyliert, was nach dem ^{13}C -NMR.-Spektrum ein ca. (3:1)-Gemisch der Acetate **48** ergab.

6. Die Bestimmung der Konfiguration von 27 und 45. - Da die Benzyloxygruppen tragenden Chiralitätszentren im Verlauf der Reaktionen nicht berührt wurden, ging es bei der Konfigurationsbestimmung von 27 und 45 nur um die Abklärung der relativen Konfiguration der neugebildeten Zentren C(1) und C(2). Dazu versuchten wir zunächst, ein cyclisches Urethan herzustellen. Die Umsetzung von 45 mit Chlorameisensäure-phenylester [64] ergab das Urethan 51 (92%), in dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal von H-C(1) wiederum als dreifaches Dublett mit $J_{1,5}=6$ Hz erscheint (vgl. Schema 8). Die Hydrogenolyse von 51 in Gegenwart von Pd/C^{12}) führte quantitativ zur Trihydroxyverbindung 52, die jedoch nicht in ein cyclisches Urethan übergeführt werden konnte. In Gegenwart von basischem Ionenaustauscher reagierte 52 erst bei 70° . Aus dem Reaktionsgemisch wurde nach Acetylierung nur das Acetat 54 als Folgeprodukt von 53 in schlechter Ausbeute isoliert¹³). Die Reaktionsträgheit von 52 und die dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 54 entnommenen Kopplungskonstanten $J_{2,3}=6$ Hz und $J_{1,5}=8,5$ Hz (vgl. [63]) deuten wohl auf die angegebene Konfiguration von 45, sind aber nicht beweiskräftig genug.

Schema 8



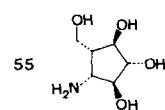
Um dennoch zu einem geeigneten cyclischen Urethan zu kommen, wurde 45 durch Hydrogenolyse (PtO_2) in den kristallinen Aminoalkohol 56 übergeführt¹⁴) (vgl. Schema 9). Bei der Umsetzung mit Chlorameisensäure-phenylester und Triäthylamin in wässrigem Aceton ergab 56 innert 5 Min. bei Raumtemperatur das für die Konfigurationsbestimmung unerhebliche Oxazinon 59. Letzteres resultierte auch bei der Phenoxy carbonylierung von 56 in Gegenwart von Kaliumcarbonat, während die Verwendung von Kaliumhydrogencarbonat in wässrigem Dimethylformamid zum gesuchten Urethan 57 führte. Um die primäre Hydroxylgruppe zu schützen, wurde 57 mit einem Überschuss an Dimethoxymethan und Phosphorpentoxid in Dichlormethan gerührt [67]¹⁵). Das kristalline Produkt wies zwar im IR.-Spektrum eine Carbonylbande auf; im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegte aber die Abwesenheit der Signale einer Methoxygruppe und des H-N sowie das Auftreten

¹²⁾ 45 reagierte unter analogen Bedingungen nicht.

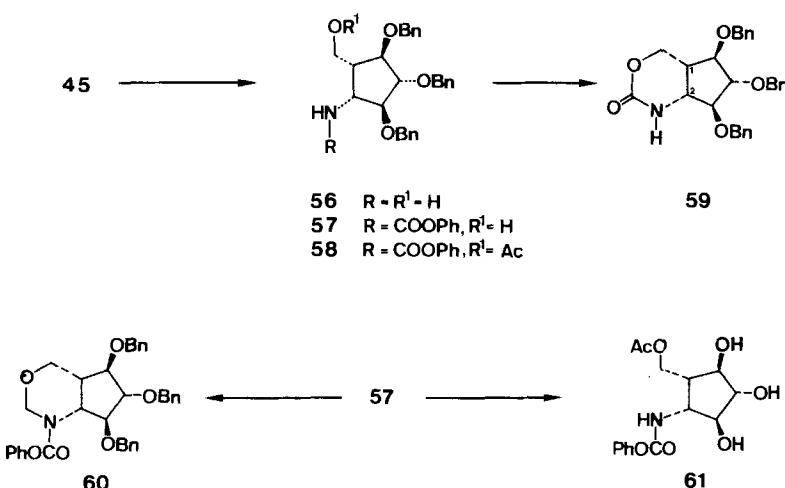
¹³⁾ Durch Behandlung von 52 mit $\text{Dowex 1} (\text{OH}^-)$ in kochendem, wässrigen Dioxan wurde 53 in 90% Ausbeute erhalten. In einem Vorversuch wurde 53 in das Cyclopentan-Derivat 55 übergeführt (89%), das bei der Diazotierung ein komplexes Gemisch ergab (vgl. [65] [66]).

¹⁴⁾ Die Benzyloxygruppen wurden erst bei einer 8 Std. überschreitenden Reaktionsdauer angegriffen.

¹⁵⁾ Das Hydroxyurethan 57 reagierte nicht mit Diazomethan in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat [68] (Wasserstoff-Brücke!) und die Umsetzung mit Triäthyl[(2-methoxyäthoxy)methyl]chlorid [69] in kochendem Acetonitril führte nur zu 59.



Schema 9



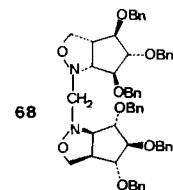
eines *AB*-Signals (2 H) bei 5,52 und 4,28 ppm ($J = 10$ Hz, vgl. [63]) die Struktur des Oxazins **60**. Schliesslich wurde **57** in das Acetat **58** übergeführt. Die Hydrogenolyse von **58** ergab die kristalline Trihydroxyverbindung **61**, die jedoch gegen Triäthylamin in kochendem Aceton stabil war. Diese Reaktionsträigkeit lässt sich wieder als Indiz für die 2,3-*trans*-Beziehung auffassen; weitere Versuche in dieser Richtung unternahmen wir aber nicht.

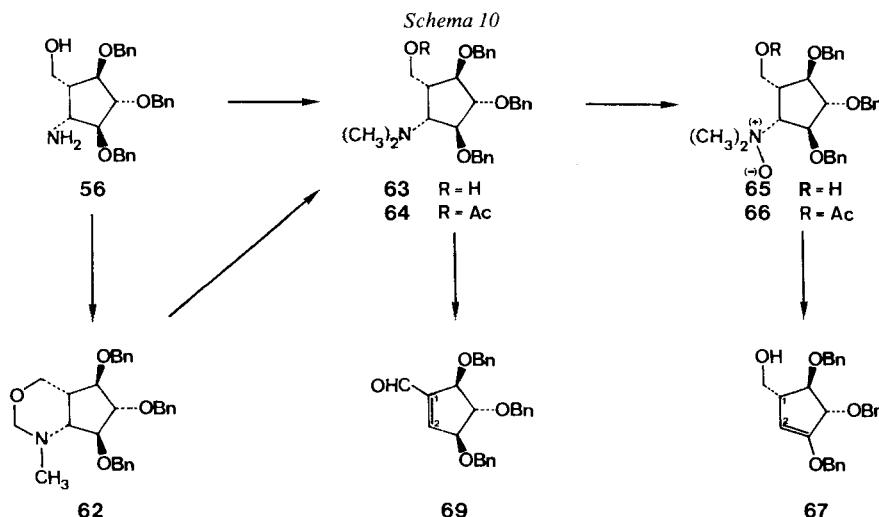
Die 2,3-*trans*-Beziehung liesse sich durch eine stereospezifisch ablaufende *syn*-Eliminierung beweisen. Dazu benutzten wir die *Cope*-Reaktion (Aminoxid-Pyrolyse [70]), die mit starker *syn*-Spezifität verläuft [71] und in der Chemie der Monosaccharide von *Stevens & Chitharanjan* [72] mit Erfolg eingesetzt wurde. Zur Herstellung des benötigten Aminoxids **65** wurde **56** den Bedingungen der *Eschweiler-Clarke*-Reaktion [72] unterworfen (vgl. Schema 10). Unter milden Bedingungen (40°) entstand aber nur das *N*-Methyloxazin **62** (vgl. [74])¹⁶). Das gewünschte *N,N*-Dimethylamin **63** wurde erst unter energischeren Bedingungen gebildet. Oxydation des ölichen **63** mit *m*-Chlorperbenzoësäure [75] ergab nach Chromatographie an basischen Aluminiumoxid in 92% Ausbeute das kristalline, bei Raumtemperatur stabile Aminoxid **65**¹⁷)¹⁸.

¹⁶) Dieses Oxazin erlaubte die Verknüpfung des *N*-unsubstituierten Isoxazolidins **45** mit dem *N*-methylierten Analogen **27**. Letzteres wurde durch Hydrogenolyse und nachfolgende Methylierung nach *Eschweiler-Clarke* ebenfalls in **62** übergeführt. Die analoge Methylierung von **45** ergab unter milden Bedingungen als einziges Produkt **68**.

¹⁷) Im Gegensatz dazu zersetzte sich das entsprechende Acetat **66** bei Raumtemperatur sehr rasch.

¹⁸) Oxydation von **63** mit (Pyridin/SO₃)-Komplex ergab in mässigen Ausbeuten den Aldehyd **69**, der sich im IR-Spektrum durch Banden bei 1690 und 1620 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum durch das Singulett der Formylgruppe bei 9,73 ppm und das Dublett von H-C(2) bei 6,74 ppm ($J = 2$ Hz) auszeichnet. **69** ist ein potentieller Vorläufer von hydroxylierten Prostaglandin-Analogen (vgl. [76]).





Die Pyrolyse des Aminoxids **65** ergab unter verschiedenen Bedingungen in wechselnden Anteilen neben nicht analysierten polaren Verbindungen das *N,N*-Dimethylamin **63**, das Oxazin **62** und den gesuchten Enoläther **67**¹⁹), das als einziges (unpolares) Olefin gebildet wurde. Das IR.-Spektrum von **67** ist durch OH-Banden bei 3660 und 3470 cm^{-1} und eine Enolätherbande bei 1645 cm^{-1} ausgezeichnet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen das Dublett von H-C(4) bei 4,35 ppm ($J=3$ Hz) und das H-C(5)-Signal als Triplet bei 3,74 ppm ($J=3$ Hz). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet sich bei 157,94 ppm das Singulett von C(3) und bei 97,63 ppm das Dublett von C(2). Die Bildung von **67** zeigt, dass die Substituenten an C(2) und C(3) in **65** und seinen Vorläufern *trans*-ständig sind. Der gleiche Betrag und die Grösse der Kopplungskonstanten $J_{1,5}$ und $J_{4,5}=3$ Hz sprechen sehr stark dafür, dass auch die Substituenten an C(1) und C(5) *trans*-ständig sind (vgl. [26], S. 140 ff.) und bestätigen damit die *cis*-Konfiguration der im Verlauf der Cycloadditionen **24** → **27** und **24** → **45** (*Schema 5* und *7*) gebildeten Chiralitätszentren.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.702.1.76) und der Firma *Sandoz AG* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [77]. Bei der Chromatographie verwendete Lösungsmittelgemische: A: Hexan/Essigester 9:1; B: Hexan/Essigester 4:1; C: Hexan/Essigester 2:1; D: Hexan/Essigester 1:1; E: Hexan/Essigester 1:2; F: Essigester/Aceton 1:1; G: Acetonitril/Wasser 85:15.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-di-O-methoxymethyl-β-D-glucopyranosid (**9**). Eine Lösung von 4,56 g (16,17 mmol) **8** [78], 8 ml (108 mmol) Chlormethyl-methyläther und 16 ml (126 mmol) *N,N*-Dimethyl-anilin in 45 ml DMF wurde 45 Std. bei 50° gehalten. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) und

¹⁹) Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Resultaten von *Cope et al.*, die bei der Pyrolyse der Aminoxide von *cis*- und *trans*-2-Dimethylamino-cyclohexanol bzw. -cyclooctanol neben den jeweiligen Eliminierungsprodukten wechselnde Anteile der entsprechenden Dimethylaminoalkohole und *N*-Methyloxazolidine isolierten [74].

Chromatographie (15 g, B) ergaben neben 437 mg (8,3%) der monomethoxymethylierten Verbindungen durch *N,N*-Dimethylanilin verunreinigtes **9**. Durch Kristallisieren aus Hexan wurden insgesamt 2,792 g (46,7%) reines **9** erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe bei 110° i. HV. sublimiert, Smp. 63°, Rf (Benzol/Essigester 1:1) 0,56, $[\alpha]_D = -64,6^\circ$ ($c = 1,0$). - IR.: 3030w, 2990w, 2960m, 2930m, 2890m, 2840w, 2820w, 1600w, 1465w, 1450w, 1390m, 1380m, 1315w, 1310w, 1300w, 1275w, 1235w, 1150s, 1095s, 1030s, 995s, 960m, 915m. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,6-7,2 (*m*, 5 H); 5,55 (*s*, PhCH); 5,1-4,6 (*m*, 4 H); 4,36 (*d*, $J = 8$, H-C(1)); 4,36 ($d \times d$, $J = 10$ und 4, 1H); 4,0-3,3 (*m*, 5 H); 3,56 (*s*, CH_3O); 3,46 (*s*, CH_3O); 3,39 (*s*, CH_3O). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 137,26 (*s*), 128,77 (*2d*), 128,00 (*d*), 125,99 (*2d*), 104,40 (*d*), 101,18 (*d*), 97,13 (*2t*), 80,77 (*d*), 77,74 (*d*), 76,65 (*d*), 68,64 (*t*), 65,98 (*d*), 56,90 (*qa*), 55,90 (*qa*), 55,70 (*qa*). - MS.: 339 (1), 295 (1), 293 (1), 265 (3), 221 (2), 191 (12), 162 (5), 161 (52), 151 (13), 149 (24), 148 (17), 119 (11), 107 (6), 105 (18), 97 (5), 91 (10), 88 (6), 87 (7), 77 (5), 69 (10), 45 (100), 29 (5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8$ (370,40) Ber. C 58,37 H 7,08% Gef. C 58,23 H 6,95%

Methyl-4-O-benzoyl-6-bromo-2,3-di-O-methoxymethyl-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (**10**). Ein Gemisch aus 3,384 g (9,15 mmol) **9**, 2,0 g (11,4 mmol) *N*-Bromsuccinimid, 1,3 g (6,6 mmol) Bariumcarbonat und 5 mg Azodiisobutyronitril in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Filtrieren durch *Celite* und normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) ergaben 4,3 g Rohprodukt. Durch Kristallisieren aus Aceton/Hexan wurden 2,063 g kristallines **10** erhalten. Die Chromatographie der Mutterlauge (15 g, B)²⁰ und die anschliessende Kristallisation ergaben weitere 450 mg **10**, insgesamt also 2,827 g (69%) **10**, Smp. 99°, Rf (Benzol/Essigester 1:1) 0,57, $[\alpha]_D = -58,0^\circ$ ($c = 0,9$). - IR.: 2990w, 2960m, 2900m, 2840w, 2820w, 1725s, 1600w, 1580w, 1460w, 1445m, 1390w, 1355w, 1325w, 1315m, 1265s, 1170m, 1150s, 1145s, 1130s, 1070s, 1035s, 1025s, 995m, 915m. - $^1\text{H-NMR}$.: 8,2-7,9 (*m*, 2 H); 7,7-7,3 (*m*, 3 H); 5,35 (*t*, $J = 9$, H-C(4)); 4,91 und 4,75 (*AB*-System, $J = 6$, CH_2OCH_3); 4,84 und 4,64 (*AB*-System, $J = 7$, CH_2OCH_3); 4,37 (*d*, $J = 7,5$, H-C(1)); 3,88 (*t*, $J = 9$, 1H); 3,8-3,3 (*m*, 4 H); 3,61 (*s*, CH_3O); 3,44 (*s*, CH_3O); 3,08 (*s*, CH_3O). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 165,25 (*s*), 133,38 (*d*), 129,74 (*2d*), 129,32 (*s*), 128,42 (*2d*), 103,65 (*d*), 98,08 (*t*), 97,05 (*t*), 79,58 (*d*), 77,77 (*d*), 73,78 (*d*), 72,67 (*d*), 56,84 (*qa*), 55,98 (*qa*), 55,91 (*qa*), 31,46 (*t*). - MS.: 419 (0,5), 417 (0,5), 343 (1), 341 (1), 313 (0,5), 311 (0,5), 247 (4), 234 (4), 233 (4), 221 (32), 149 (6), 148 (9), 119 (7), 111 (6), 106 (8), 105 (100), 77 (14), 45 (72).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BrO}_8$ (449,29) Ber. C 48,11 H 5,61 Br 17,79% Gef. C 48,19 H 5,51 Br 17,93%

4-O-Benzoyl-2,3-di-O-methoxymethyl-5,6-didesoxy-D-xylo-hex-5-enose (**11**). Eine Lösung von 502 mg (1,11 mmol) **10** in 25 ml 96proz. Alkohol wurde mit 533 mg (8,2 mmol) aktiviertem Zinkstaub 80 Min. unter Rückfluss gekocht. Filtrieren durch *Celite*, normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaCl-Lösung) und Chromatographie (15 g, Hexan/Essigester 5:1) ergaben 315 mg (83,5%) durch eine Spur **10** verunreinigtes **11** als Öl, Rf (Benzol/Essigester 1:1) 0,50. - IR.: 3015w, 2990w, 2950m, 2930w, 2890m, 2840w, 2820w, 1725s, 1600w, 1585w, 1450m, 1315m, 1270s, 1170m, 1150s, 1105s, 1070s, 1025s, 945m, 920m. - $^1\text{H-NMR}$.: 9,69 (*d*, $J = 1$, H-C(1)); 8,2-7,9 (*m*, 2 H); 7,7-7,3 (*m*, 3 H); 6,02 ($d \times d \times d$, $J = 16$, 10 und 6, H-C(5)); 5,88 ($d \times d$, $J = 6$ und 5,5, H-C(4)); 5,48 ($d \times d$, $J = 16$ und 2, H-C(6)); 5,37 ($d \times d$, $J = 10$ und 2, H-C(6)); 4,9-4,6 (*m*, 4 H); 4,27 ($d \times d$, $J = 5,5$ und 3,7, H-C(3)); 4,17 ($d \times d$, $J = 3,7$ und 1, H-C(2)); 3,48 (*s*, CH_3O); 3,37 (*s*, CH_3O). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 200,72 (*d*), 164,92 (*s*), 133,13 (*d*), 132,47 (*d*), 129,57 (*s* und 2 *d*), 128,40 (*2d*), 119,53 (*t*), 97,76 (*t*), 97,50 (*t*), 81,60 ($d \times d$), 78,62 (*d*), 74,03 (*d*), 56,30 (*qa*), 56,20 (*qa*). - MS.: 235 (3), 122 (6), 106 (7), 105 (71), 81 (11), 77 (20), 53 (7), 51 (8), 45 (100), 32 (5), 31 (9), 30 (5), 29 (23), 27 (5), 15 (6).

Methyl-6-O-trityl- β -D-glucopyranosid (**13**) [54] [55]. Eine Lösung von 0,536 g (2,76 mmol) **12** [57] und 1,36 g (4,87 mmol) Tritylchlorid in 10 ml Pyridin wurde 80 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser; Pyridin wurde mit Benzol azeotrop abdestilliert) und Chromatographie (15 g, D) ergaben 1,0 g (83%; [55]: 46,5%) kristallines **13**, Smp. 107° ([54]: 108-109°). - IR.: 3590m, 3480w br., 3085w sh, 3000w, 2955w, 2930w, 2880w, 1595w, 1490w, 1450m, 1390w, 1320w, 1155w, 1095s sh, 1020s, 1015m sh, 975w, 900w. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,6-7,0 (*m*, 15 H); 4,16 (*d*, $J = 6,5$, H-C(1)); 4,01 (br., 1H, mit D_2O austauschbar); 3,7-3,1 (*m*, 8 H, wovon 2 mit D_2O austauschbar); 3,5 (*s*, CH_3O). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 143,72 (*3s*), 128,56 (*6d*), 127,62 (*6d*), 126,81 (*3d*), 103,17 (*d*), 86,47 (*s*), 76,45 (*d*), 74,69 (*d*), 73,19 (*d*), 70,87 (*d*), 63,88 (*t*), 56,42 (*qa*). - MS.: 436 (M^+ , 1), 405 (1), 404 (5), 360 (2), 359 (8), 259 (9), 258 (10), 244 (27), 243 (100), 183 (15), 165 (22), 105 (12), 77 (5), 73 (5), 60 (9), 45 (6), 43 (8), 18 (8).

²⁰ Daneben wurden in 8% Ausbeute Monomethoxymethyläther erhalten, die von der Zersetzung von **10** auf Kieselgel herührten.

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (15) [55] [56] [79]. Eine Lösung von 814 mg (1,87 mmol) **13** in 40 ml DMF wurde mit 746 mg (32 mmol) Natriumhydrid 1 Std. bei RT. unter Stickstoff gerührt. Nach Zugabe von 10 ml (85,9 mmol) Benzylchlorid wurde das Gemisch 18 Std. bei RT. gerührt. Mit Methanol wurde der Überschuss Natriumhydrid zerstört. Das durch normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO₃-Lösung; Benzylchlorid wurde i.RV. i.HV. abdestilliert) erhaltene Rohprodukt **14** wurde 40 Min. in 50 ml 80proz. wässriger Essigsäure unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Neutralisierung mit Na₂CO₃; Methylenechlorid/ges. Na₂CO₃-Lösung) und Chromatographie (15 g, bis Tritylverbindungen eluierte B, dann C) ergaben 660 mg (76% bez. **13**; [55]: 61,2%) **15**, das aus Äther/Hexan kristallisiert wurde, Smp. 94° ([79]: 90–91°; [56]: 83–85°), Rf (D) 0,39, [α]_D = +7,8° (c = 1; [56]: +8,5° (c = 1)). – IR.: 3590w, 3080w, 3060w, 3000m, 2930m, 2910m, 2875m, 1600w, 1490w, 1450m, 1385m, 1350m, 1300w, 1275w, 1145m, 1060s, 1030s, 905w. – IR. (KBr): 3590m, 1495m, 1455m, 1210m, 1115s, 1085s, 1075s, 1025s, 995m, 755m, 750m, 695s. – ¹H-NMR.: 7,4–7,1 (m, 15 H); 4,96, 4,90, 4,88 und 4,79, 4,77, 4,63 (3 AB-Systeme, J = 11, 3 PhCH₂); 4,36 (d, J = 7, H–C(1)); 3,95–3,2 (m, 6 H, Veränderung bei der Zugabe von D₂O); 3,56 (s, CH₃O); 2,94 (verbr. t, J = 6, HO, mit D₂O austauschbar). – ¹³C-NMR.: 138,37 (s), 138,28 (s), 137,88 (s), 128,14–217,29 (mehrere d), 104,58 (d), 84,25 (d), 82,17 (d), 77,32 (d), 75,35 (t), 75,06 (d), 74,77 (t), 74,53 (t), 61,51 (t), 56,96 (qa). – MS.: 374 (1), 373 (4), 341 (1), 340 (5), 254 (5), 253 (27), 92 (15), 91 (100), 65 (5).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-trityl- β -D-glucopyranosid (14) [55]. Rohes **14** (s. oben) wurde chromatographisch (B) gereinigt: Schaum, Rf (B) 0,27, [α]_D = +4,0° (c = 1,1). – IR.: 3080w, 3055w, 3000w, 2920w, 2870w, 2840w, 1600w, 1490w, 1450m, 1385w, 1350w, 1305w, 1265w, 1145m, 1090s, 1065s, 1030s, 1000m, 910w, 895w. – ¹H-NMR.: 7,6–7,0 (m, 28 H); 7,0–6,8 (m, 2 H); 4,98 und 4,74 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,91 und 4,75 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,70 und 4,36 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,37 (d, J = 7, H–C(1)); 4,0–3,15 (m, 6 H); 3,65 (s, CH₃O). – ¹³C-NMR.: 143,71 (3 s), 138,45 (s), 138,36 (s), 137,71 (s), 128,59–126,72 (mehrere d), 104,42 (d), 86,22 (s), 84,53 (d), 82,46 (d), 77,77 (d), 75,71 (t), 74,81 (t), 74,61 (t), 74,45 (d), 62,28 (t), 56,35 (qa). – MS.: 706 (M⁺, 0,1), 616 (0,5), 615 (1), 464 (1), 463 (3), 432 (1), 431 (4), 334 (4), 333 (13), 254 (6), 253 (34), 244 (19), 243 (81), 241 (5), 240 (16), 193 (6), 181 (7), 165 (14), 92 (10), 91 (100), 65 (5).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-methansulfonyl- β -D-glucopyranosid (16). Zu einer im Eisbad auf 0° gekühlten und unter Stickstoff gerührten Lösung von 17,8 g (38,3 mmol) **15** in 400 ml abs. Methylenchlorid wurden 7,63 ml (55,1 mmol) Triäthylamin und 3,33 ml (42,9 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben. Nach 20 Min. Rühren bei 0° ergaben normale Aufarbeitung (Methylenechlorid/ges. NaHCO₃-Lösung) und Kristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan 19,4 g (93,4%) **16**, Smp. 106°, Rf (D) 0,54. – IR.: 3080w sh, 3050w sh, 3025w sh, 2995w, 2930w, 2900w, 2860w, 2840w sh, 1600w, 1495w, 1450m, 1360s, 1305w, 1170s, 1145m, 1065s, 1030m, 995s, 965s, 910m. – ¹H-NMR.: 7,45–7,1 (m, 15 H); 4,96, 4,90, 4,89 und 4,76, 4,67, 4,60 (3 AB-Systeme, J = 11, 3 PhCH₂); 4,45–4,2 (m, 2 H–C(6)); 4,33 (d, J = 7, H–C(1)); 3,8–3,25 (m, 4 H); 3,54 (s, CH₃O); 3,02 (s, CH₃–S). – MS.: 542 (M⁺, 0,05), 510 (0,05), 452 (1), 451 (6), 419 (2), 313 (3), 254 (7), 253 (37), 193 (4), 181 (6), 92 (23), 91 (100), 81 (4), 65 (7), 18 (4).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-bromo-6-deoxy- β -D-glucopyranosid (17). Eine Lösung von 20 g (36,9 mmol) **16** und 1 ml Triäthylamin in 300 ml Butanon wurde mit 32 g (0,375 mol) Lithiumbromid 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenechlorid/Wasser) und Kristallisieren aus Äther/Hexan ergaben 17,5 g **17** mit Smp. 86°. Die Chromatographie der Mutterlauge (15 g, A) erbrachte weitere 1,35 g **17**; somit wurden total 18,85 g (97,2%) **17** erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Äther/Hexan umkristallisiert und 24 Std. i.HV. getrocknet, Smp. 86°, Rf (B) 0,42, [α]_D = +15,3° (c = 1). – IR.: 3080w sh, 3060w, 3030w, 3000w, 2960w, 2930w, 2900w, 2870w, 2830w, 1600w, 1495w, 1450m, 1385w, 1350m, 1300w, 1160w sh, 1105s, 1065s, 1030s, 995m sh, 905w. – IR. (KBr): 1495w, 1455m, 1395m, 1355m, 1215m, 1200m, 1130m, 1105s, 1070s, 1060s, 1030s, 995m, 755s, 695s. – ¹H-NMR.: 7,45–7,1 (m, 15 H); 4,95, 4,92, 4,90 und 4,75, 4,68, 4,64 (3 AB-Systeme, J = 11, 3 PhCH₂); 4,37 (d, J = 7, H–C(1)); 3,8–3,3 (m, 6 H); 3,57 (s, CH₃O). – ¹³C-NMR.: 138,18 (2 s), 137,62 (s), 128,24–127,39 (mehrere d), 104,27 (d), 84,14 (d), 82,06 (d), 79,37 (d), 75,41 (t), 75,01 (t), 74,48 (t), 73,58 (d), 56,90 (qa), 32,72 (t). – MS.: 528 (0,05), 527 (0,1), 526 (M⁺, 0,05), 525 (0,1), 497 (0,1), 495 (0,1), 437 (5), 435 (5), 405 (1), 403 (1), 331 (1), 329 (1), 299 (3), 297 (3), 254 (8), 253 (41), 181 (8), 92 (21), 91 (100), 65 (9).

C₂₈H₃₁BrO₅ (527,46) Ber. C 63,75 H 5,92 Br 15,15% Gef. C 63,68 H 5,95 Br 15,14%

Methyl-6-O-trityl- α -D-glucopyranosid (19) [54]. Eine Lösung von 1,473 g (7,59 mmol) **18** (Fluka puriss.) und 3,46 g (12,39 mmol) Tritylchlorid in 33 ml Pyridin wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht.

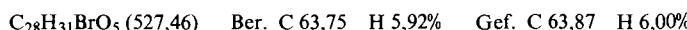
Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser; Pyridin wurde mit Benzol azeotrop abdestilliert) und Chromatographie (85 g, Methylenchlorid/Essigester 1:1) ergaben 2,685 g (81%) **19** ([54]: ca. 60%), das aus Äthanol/Äther kristallisierte. Das Kristall-Äthanol wurde durch 6 Std. Erwärmen auf 80° i.HV. entfernt, Smp. 148–149° ([70]: 151–152°). – IR. (KBr): 3360w, 3010w, 2960m, 2920m, 2890m, 1485m, 1445m, 1145m, 1080s, 1050s, 1000m, 980m, 900w. – ¹H-NMR. (Varian Modell EM 390): 7,55–7,05 (m, 15 H); 4,15 (d, J=3, H–C(1)); 3,8–3,2 (m, 6 H); 3,41 (s, CH₃O); 2,73 (br., 3 HO, mit D₂O austauschbar). – MS.: 359 (1), 319 (2), 288 (19), 259 (9), 244 (5), 243 (34), 242 (77), 240 (9), 238 (8), 211 (10), 210 (51), 184 (12), 183 (83), 182 (10), 181 (6), 167 (8), 165 (9), 164 (44), 155 (12), 154 (15), 106 (8), 105 (100), 90 (15), 85 (9), 77 (40), 50 (6), 48 (9), 45 (21), 44 (68), 42 (14), 30 (84).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-trityl- α -D-glucopyranosid (**20**) [80]. In 20 ml DMF wurden 784 mg (1,8 mmol) **19** und 718 mg (29,9 mmol) Natriumhydrid 1 Std. bei RT. unter Stickstoff gerührt. Zum auf 0° gekühlten Gemisch wurden 12 ml (104 mmol) Benzylchlorid gegeben. Nach Erwärmen auf RT. wurde das Gemisch 15 Std. gerührt. Der Überschuss Natriumhydrid wurde durch Zugabe von Methanol zerstört. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser; Benzylchlorid wurde im RV. i.HV. abdestilliert) und Chromatographie (Hexan/Essigester 7:1) ergaben 980 mg (77%) **20** als farbloses Öl. – IR.: 3060w, 3000m, 2925m, 2870w, 1595w, 1490m, 1450m, 1360m, 1330w, 1160m, 1135m, 1090s, 1070s, 1045s, 1030s, 1005m, 915w, 900w. – ¹H-NMR. (Varian Modell EM 390): 7,55–7,0 (m, 28 H); 7,0–6,8 (m, 2 H); 5,1–4,2 (m, 3 PhCH₂ und H–C(1)); 4,15–3,35 (m, 5 H); 3,45 (s, CH₃O); 3,20 (d×d, J=10 und 4, H–C(2)). – MS.: 463 (5), 431 (9), 333 (6), 254 (9), 243 (100), 240 (9), 181 (10), 165 (14), 105 (24), 91 (92), 77 (16).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (**21**) [80]. Ein Gemisch von 660 mg (0,935 mmol) **20** und 40 ml 4proz. methanolischer Schwefelsäure wurden 45 Min. gerührt. Normale Aufarbeitung (Essigester/Wasser), Chromatographie (30 g, B) und Kristallisieren aus Äther/Hexan ergaben 370 mg (85,3%) **21** ([80]: 53% bez. **19**). Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Äther/Hexan umkristallisiert und 12 Std. i.HV. getrocknet, Smp. 66,5–67° ([80]: 66,5–67°), Rf (D) 0,24, [α]_D = +25,4° (c=1; [80]: +23,5° (c=1)). – IR.: 3590w, 3060w, 3050w, 3020w sh, 2995m, 2920m, 2870m, 2830w, 1600m, 1490w, 1450m, 1390w, 1355m, 1325w, 1185w, 1155m, 1085s, 1070s, 1050s, 1025s, 900w. – ¹H-NMR.: 7,5–7,1 (m, 15 H); 5,1–4,58 (m, 3 PhCH₂); 4,57 (d, J=2, H–C(1)); 4,02 (d×d, J=9 und 7,5, H–C(3)); 3,84–3,37 (m, 5 H, mit D₂O Veränderung bei 3,7); 3,37 (s, CH₃O); 1,8–1,5 (br., HO, mit D₂O austauschbar). – ¹³C-NMR.: 138,56 (s), 138,01 (s), 137,94 (s), 128,19–127,35 (mehrere d), 97,93 (d), 81,76 (d), 79,92 (d), 77,34 (d), 75,50 (t), 74,81 (t), 73,13 (t), 70,74 (d), 61,47 (t), 54,97 (qa). – MS.: 464 (M⁺, 0,01), 432 (0,05), 374 (0,6), 373 (3), 341 (2), 253 (4), 235 (2), 175 (2), 92 (8), 91 (100), 65 (2).



Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-bromo-6-desoxy- α -D-glucopyranosid (**23**). Zu einer im Eisbad auf 0° gekühlten und unter Stickstoff gerührten Lösung von 3,47 g (7,48 mmol) **21** in 75 ml abs. Methylenchlorid wurden 1,6 ml (11,6 mmol) Triäthylamin und 0,68 ml (8,8 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben. Während 20 Min. wurde die Lösung bei 0° gerührt. Das nach normaler Aufarbeitung (Methylenchlorid/ges. NaHCO₃-Lösung) erhaltene Rohprodukt **22** wurde als Lösung in 50 ml Butanon mit 16 g (184 mmol) Lithiumbromid 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser) und Kristallisieren aus Hexan ergaben 2,928 g **23**. Die Chromatographie der Mutterlauge (50 g, A) ergab weitere 806 mg **23**, insgesamt wurden somit 3,736 g (94,8%) **23** erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Hexan umkristallisiert und 12 Std. i.HV. getrocknet, Smp. 62°, Rf (B) 0,29, [α]_D = +29,3° (c=1). – IR.: 3080w, 3055w, 3020w sh, 2995m, 2910m, 2860w, 2830w, 1600w, 1495w, 1450m, 1410w, 1365m, 1355m, 1325w, 1310w, 1185w, 1170w, 1150s, 1130s, 1080s, 1065s, 1045s, 1025s, 990m, 905w. – ¹H-NMR.: 7,45–7,2 (m, 15 H); 5,1–4,55 (m, 3 PhCH₂ und H–C(1)); 4,03 (d×d, J=9 und 8, 1H); 3,80 (d×d×d, J=9, 5 und 2, H–C(5)); 3,66–3,4 (m, 4 H); 4,31 (s, CH₃O). – ¹³C-NMR.: 138,34 (s), 137,79 (2 s), 128,27–127,45 (mehrere d), 97,97 (d), 81,63 (d), 79,86 (d), 79,46 (d), 75,64 (t), 75,14 (t), 73,31 (t), 69,25 (d), 55,26 (qa), 33,54 (t). – MS.: 438 (1), 437 (3), 436 (1), 435 (3), 405 (1), 403 (1), 347 (0,5), 345 (0,5), 331 (0,5), 329 (0,5), 297 (2), 295 (2), 253 (4), 105 (6), 92 (13), 91 (100), 71 (4), 69 (4), 65 (5), 57 (6), 55 (4), 43 (6), 41 (5), 18 (4).



Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (**22**). Rohes **22** (s. oben) wurde chromatographisch (B) gereinigt: Öl, Rf (D) 0,46. – IR.: 3080w, 3050w sh, 3020w sh, 2995w, 2920w,

2870w, 2835w sh, 1490w, 1450w, 1360s, 1170s, 1160m sh, 1080s, 1070s, 1045s, 1030m, 995m, 960m, 925m. - ¹H-NMR.: 7,45-7,1 (m, 15 H); 5,1-4,5 (m, 3 PhCH₂ und H-C(1)); 4,26 (t, J=3, 2 H-C(6)); 4,03 (t, J=9, 1 H); 3,94-3,75 (m, 1 H); 3,6-3,35 (m, 2 H); 3,38 (s, CH₃O); 2,97 (s, CH₃-S). - MS.: 542 (M⁺, 0,01), 511 (0,02), 452 (1), 451 (3), 419 (1), 313 (2), 253 (4), 181 (3), 105 (3), 92 (8), 91 (100), 81 (4), 65 (3).

2,3,4-Tri-O-benzyl-5,6-didesoxy-D-xylo-hex-5-enose (24). Eine Lösung von 115 mg (0,22 mmol) **17** und 0,2 ml Wasser in 2,8 ml Propanol wurde mit 160 mg (2,44 mmol) aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert und i.RV. eindampft. Trocknen des Rohproduktes (15 Min. i.HV.) und präp. DC. (C) ergaben 80 mg (ca. 88%) öliges **24** mit Rf (B) 0,36, verunreinigt durch Spuren einer weiteren Substanz mit Rf (B) 0,44. Innerhalb von Tagen begann sich **24** zu zersetzen. - IR.: 3080w, 3060w, 2995w, 2865m, 1730s, 1490w, 1450m, 1350w, 1070s, 1025m, 990m, 930w. - ¹H-NMR.: 9,60 (s, H-C(1)); 7,5-7,1 (m, 15 H); 6,1-5,6 (m, H-C(5)); 5,5-5,1 (m, 2 H-C(6)); 4,8-4,3 (m, 3 PhCH₂); 4,3-3,7 (m, 3 H).

2,3,4-Tri-O-benzyl-5,6-didesoxy-D-xylo-hex-5-enitol (25). Eine Lösung von 216 mg (0,41 mmol) **17** in 5 ml Propanol und 0,3 ml Wasser wurde mit 254 mg (3,88 mmol) aktiviertem Zink 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert und normal aufgearbeitet (Äther/Wasser). Die Lösung des Rohproduktes **24** in 5 ml Äthanol wurde auf 0° gekühlt und mit einer Suspension von 22 mg (0,58 mmol) Natriumborhydrid in 3 ml Äthanol versetzt. Nach 10 Min. wurde das Gemisch mit 5proz. KHSO₄-Lösung versetzt, wobei Kristalle ausfielen, die sich bei der Zugabe von 5proz. Schwefelsäure wieder lösten. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) ergab 142 mg Rohprodukt, das chromatographisch (30 g, B) gereinigt wurde. Neben 90 mg (52,8%) **25** wurden 9 mg polarere Verbindung²¹⁾ erhalten. **25** ist ein Öl mit Rf (C) 0,32 und [α]_D=-4,9° (c=0,9). - IR.: 3570w br., 3080w sh, 3060w, 3000m, 2920w, 2870m, 1600w, 1495w, 1455m, 1390w, 1350w, 1325w, 1080s sh, 1055s, 1025s, 990m, 925w. - ¹H-NMR.: 7,4-7,1 (m, 15 H); 5,89 (d×d×d, J=17, 9 und 7, H-C(5)); 5,42-5,16 (m, 2 H-C(6)); 4,73 (s, PhCH₂); 4,65 und 4,36 (AB-System, J=12, PhCH₂); 4,61 (s, PhCH₂); 4,2-3,9 (m, 1 H); 3,8-3,5 (m, 4 H, Veränderung bei Zugabe von D₂O); 2,2-2,05 (br., HO, mit D₂O austauschbar). - ¹³C-NMR.: 138,26 (s), 138,12 (s), 137,82 (s), 134,99 (d), 128,09-127,40 (mehrere d), 118,51 (t), 81,54 (d), 80,42 (d), 79,48 (d), 74,63 (t), 72,58 (t), 70,55 (t), 61,32 (t). - MS.: 368 (0,1), 327 (0,3), 310 (0,2), 309 (0,2), 279 (1), 221 (1), 219 (1), 182 (3), 181 (16), 147 (3), 92 (12), 91 (100), 77 (3), 65 (6).

3,3,6,6-Tetramethyl-9-(1',2',3'-tri-O-benzyl-4',5'-didesoxy-D-xylo-pent-5'-enitol-1'-C-yl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroxanthen-1,8-dion (26). Eine Lösung von 115 mg (0,22 mmol) **17** in 2,8 ml Propanol und 0,2 ml Wasser wurde mit 131 mg (2,01 mmol) aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert (Nachwaschen mit 5 ml Äthanol). Zum Filtrat wurden 1 Tropfen Piperidin und 73 mg (0,52 mmol) Dimedon gegeben. Während 10 Min. wurde das Gemisch bei 100° gehalten, wobei es nach 5 Min. trübe wurde. Das durch normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaCl-Lösung) erhaltene Rohprodukt wurde in 3 ml Äthanol gelöst und nach Zugabe von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) und präp. DC. (B) des Rohproduktes ergaben 17 mg (14,8%) Bromid **17** und 77 mg (53,5%) **26**, das aus Äther/Hexan kristallisierte. Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Äther/Hexan umkristallisiert und 90 Min. bei 120° i.HV. getrocknet, Smp. 134°, Rf (C) 0,44, [α]_D=+16,0° (c=0,9). - IR.: 3070w, 3010m, 2970m, 2940m, 2880m, 1660s, 1620m, 1500m, 1470m, 1460m, 1425w, 1380s, 1345m, 1310w, 1195s, 1170s, 1140s, 1095m, 1065m, 1005m, 935w, 915w, 890m. - ¹H-NMR. (Varian Modell EM 390): 7,5-6,9 (m, 15 H); 5,98 (d×d×d, J=18, 10 und 6,5, H-C(4')); 5,45 (verbr. d×d, J=18 und 3, H-C(5)); 5,17 (verbr. d×d, J=10 und 3, H-C(5')); 4,88 und 4,41 (AB-System, J=11,5, PhCH₂); 4,81 und 4,61 (AB-System, J=11,5, PhCH₂); 4,6-4,4 (m, H-C(3')); 4,58 und 4,39 (AB-System, J=11,5, PhCH₂); 3,98 (verbr. s, H-C(9)); 3,85 (d×d, J=9 und 1, H-C(1)); 3,47 (d×d, J=9 und 2, H-C(2')); 2,45 (s, CH₂); 2,31 (s, CH₂); 2,20 (s, CH₂); 2,14 und 2,12 (innere Linien eines AB-Systemes, CH₂); 1,17, 1,13, 1,02 und 0,98 (4s, 4 CH₃). - ¹³C-NMR.: 197,66 (s), 196,10 (s), 166,97 (s), 164,39 (s), 139,39 (s), 139,02 (s), 138,60 (s), 136,93 (d), 129,00-126,74 (mehrere d), 117,07 (t), 113,80 (s), 111,48 (s), 83,47 (d), 81,64 (d), 80,14 (d), 75,28 (t), 74,90 (t), 71,73 (t), 50,94 (t), 50,64 (t), 41,52 (t), 40,69 (t), 31,93 (s), 31,75 (s), 29,90 (qa), 28,45 (qa), 28,15 (qa), 27,71 (d), 26,50 (qa). - MS.: 287 (2), 275 (2), 274 (18), 273 (100), 217 (17), 161 (5), 149 (6), 105 (18), 97 (5), 91 (9), 86 (8), 84 (15), 83 (9), 73 (5), 71 (5), 69 (5), 57 (7), 49 (10), 43 (16), 41 (5), 18 (6).

C₄₃H₄₈O₆ (660,85) Ber. C 78,15 H 7,32% Gef. C 78,18 H 7,38%

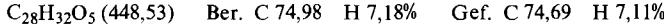
²¹⁾ Rf (C) 0,23. Nach einem orientierenden NMR.-Spektrum dürfte es sich um 3,4-Di-O-benzyl-2,5,6-tridesoxy-D-threo-hex-5-enitol handeln.

Allgemeine Methode zur Cyclisierung von 17 bzw. 23 mit N-Methylhydroxylamin. Eine Lösung von 300 mg (0,57 mmol) 17 bzw. 23 und 0,5 ml Wasser in 6,5 ml Propanol oder Äthanol wurde mit 370 mg (5,65 mmol) Zinkstaub während der angegebenen Zeit unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert (Nachwaschen mit Methylchlorid). Zum Filtrat der α - β -Verbindung wurden 2 kleine Polylöffel schwach basischer Ionenaustauscher (*Amberlite IR-45 (OH⁻)*) sowie Aktivkohle gegeben. Nach 30 Min. Röhren bei RT. wurde durch *Celite* filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im RV. wurde das rohe 24 10 Min. i.HV. getrocknet. - In 6 ml Methanol wurden 565 mg (6,8 mmol) *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid, 392 mg (7,26 mmol) Natriummethanolat und 60 mg (0,71 mmol) NaHCO₃ suspendiert. Das rohe 24 wurde mit 6 ml Methanol (inkl. Nachwaschen) in diese Suspension transferiert und das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Eissigester/2mal ges. NaHCO₃-Lösung, 1mal ges. NaCl-Lösung) und Chromatographie (35–50 g Silicagel; bis Bromid eluierte B, dann C) ergaben 30²²), Gemische aus 29 und 17 (bzw. 33 und 23) und die Cyclisierungsprodukte 27 und 28 (vgl. Tab. 1). (1L)-(1,2,4/3,5)-1²¹-Anhydro-3,4,5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-(N-hydroxy-N-methylamino)-3,4,5-cyclopentantriole⁸) (27) wurde aus Äther/Hexan kristallisiert. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther/Hexan umkristallisiert und 24 Std. i.HV. getrocknet, Smp. 76°, Rf (C) 0,26, $[\alpha]_D = +32,6^\circ$ ($c = 0,7$). - IR.: 3090w, 3070w, 3030w sh, 3010m, 2960m, 2890m, 2790w, 1605w, 1455m, 1365m, 1325w, 1310w, 1160m, 1100s, 1075s, 1045m, 1035m, 1025m, 1005m, 915w. - ¹H-NMR. (*Varian* Modell EM 390): 7,5–7,1 (m, 15 H); 4,80 (s, PhCH₂); 4,7 (s, PhCH₂); 4,65 und 4,52 (AB-System, $J = 11,5$, PhCH₂); 4,15–3,65 (m, 4 H); 3,57 ($d \times d$, $J = 9$ und 3, 1 H) C–C(1)); 3,32 ($d \times d$, $J = 9$ und 6, 1 H) C–C(1)); 3,15–2,75 (m, H–C(1)); 2,52 (s, CH₃N). - ¹³C-NMR.: 138,39 (s), 138,27 (s), 137,85 (s), 128,12 und 127,46 (mehrere d), 86,61 (d), 85,62 (2d), 73,48 (d), 72,51 (t), 72,22 (t), 72,08 (t), 69,29 (t), 48,77 (d), 43,21 (qa). - MS.: 445 (M^+ , 0,5), 444 (1), 386 (1), 354 (2), 246 (4), 232 (11), 204 (4), 181 (5), 176 (6), 110 (5), 108 (10), 107 (8), 105 (4), 92 (13), 91 (100), 79 (7), 77 (4).

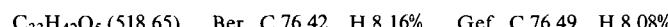


(1D)-(1,2,5/4)- und (1L)-(1,2,4/5)-1²¹-Anhydro-4,5-di-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-(N-hydroxy-N-methylamino)-4,5-cyclopentantriole⁸) (28): Öl, Rf (C) 0,07. - IR.: 3000m, 2960m, 2930s, 2870m, 1600w, 1495m, 1455m, 1365m, 1100s, 1070s, 1030m, 995m, 965w, 915w. - Orientierendes ¹H-NMR.: 7,45–7,1 (m, 1 HO); 4,62 (s, 2 PhCH₂); 4,3–3,5 (m, 5 H); 3,5–3,0 (m, 1 H); 2,60 und 2,58 (s, 2 CH₃N); 2,1–1,5 (m, 2 H).

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-desoxy- β -D-glucopyranosid (29). Zur Auf trennung des Gemisches 29/17 wurde dieses mit Natriumacetat in DMF 8 Std. bei 80° gehalten. Das dabei gebildete Acetat wurde durch die Behandlung mit Methanol in 21 übergeführt. 29 und 21 wurden chromatographisch (A) getrennt. Zur Analyse wurde eine Probe 29 2mal aus Hexan kristallisiert und 3 Tage i.HV. getrocknet, Smp. 98°, Rf (B) 0,33, $[\alpha]_D = +6,8^\circ$ ($c = 0,7$). - IR.: 3070w sh, 3040w sh, 2990m, 2920m, 2890m, 2850m, 2830m, 1600w, 1495m, 1450m, 1385m, 1375m, 1360m, 1350m, 1315w, 1300w, 1275w, 1145m, 1100s, 1065s, 1025s, 1005m, 935w, 910w. - ¹H-NMR. (*Varian* Modell EM 390): 7,5–7,15 (m, 15 H); 4,96, 4,95, 4,92 und 4,78, 4,72, 4,63 (3 AB-Systeme, $J = 11,5$, 3 PhCH₂); 4,30 (d, $J = 7,5$, H–C(1)); 3,64 (t, $J = 9$, H–C(4)); 3,6–3,3 (m, H–C(5)); 3,57 (s, CH₃O); 3,40 ($d \times d$, $J = 9$ und 7,5, H–C(3)); 3,18 (t, $J = 7,5$, H–C(2)); 1,31 (d, $J = 6$, 3 H–C(6)). - ¹³C-NMR.: 138,50 (2s), 138,08 (s), 128,18 (6 d), 127,87 (6 d), 127,40 (3 d), 104,47 (d), 84,43 (d), 83,34 (d), 82,64 (d), 75,60 (t), 75,20 (t), 74,65 (t), 71,03 (d), 56,95 (qa), 17,93 (qa). - MS.: 358 (2), 357 (9), 325 (4), 254 (6), 253 (28), 240 (9), 193 (6), 92 (10), 91 (100).



2,3,4-Tri-O-benzyl-5,6-didesoxy-D-xylo-hex-5-enose-propylacetal (30). Zur Analyse wurde eine Probe bei 140° i.HV. destilliert, Rf (C) 0,63, $[\alpha]_D = -15^\circ$ ($c = 0,8$). - IR.: 3080w, 3020m, 2980s, 2950s, 2900s, 1600w, 1495m, 1450m, 1385m, 1350m, 1300m, 1105s, 1090s, 1065s, 1030s, 995m, 935m, 910m. - ¹H-NMR. (*Varian* Modell EM 390): 7,5–7,1 (m, 15 H); 5,82 ($d \times d \times d$, $J = 16,5$, 10,5 und 7,5, H–C(5)); 5,45–5,05 (m, 2 H–C(6)); 4,98, 4,96, 4,82 und 4,67, 4,57, 4,42 (3 AB-Systeme, $J = 10,5$, 3 PhCH₂); 4,8–4,55 (m, H–C(1)); 4,2 (t, $J = 7,5$, H–C(4)); 3,9–3,1 (m, 6 H); 1,7–1,2 (m, 4 H); 0,90 (t, $J = 7$, 2 CH₃). - ¹³C-NMR.: 139,02 (s), 138,39 (2 s), 135,32 (d), 128,07–126,83 (mehrere d), 119,14 (t), 103,47 (d), 82,34 (d), 81,94 (d), 81,45 (d), 74,89 (t), 74,40 (t), 73,81 (t), 70,62 (2 t), 23,21 (2 t), 10,72 (2 qa). - MS.: 367 (0,5), 279 (1), 267 (1), 266 (3), 205 (9), 197 (4), 181 (11), 179 (12), 147 (4), 138 (8), 131 (100), 92 (7), 91 (80), 89 (42), 43 (7).



²²) Fragmentierungsversuche in Äthanol ergaben das entsprechende Diäthylacetal mit Rf (C) 0,58. Orientierendes NMR.-Spektrum: Bei 1,14 und 1,16 ppm Triplette der beiden Methylgruppen.

Methyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-desoxy- α -D-glucopyranosid (33): Öl, Rf (C) 0,47, $[\alpha]_D = +20,8^\circ$ ($c=0,7$). - IR.: 3080w sh, 3050w sh, 3000m, 2920m, 2870m, 1595w, 1495m, 1450m, 1355m, 1320w, 1155m, 1130m, 1080s, 1070s, 1050s, 1000m, 915w. - $^1\text{H-NMR}$. (Varian Modell EM 390): 7,5-7,2 (m, 15 H); 5,1-4,5 (m, 3 PhCH₂); 4,55 (d, $J=3,7$, H-C(1)); 4,1-3,3 (m, 4 H); 3,38 (s, CH₃O); 1,23 (d, $J=6$, 3 H-C(6)).

Fragmentierung von 17 bzw. 23 mit Butyllithium und Cyclisierung des erhaltenen Rohproduktes mit N-Methylhydroxylamin. Zu einer auf -75° gekühlten und unter Argon gerührten Lösung von 268 mg (0,51 mmol) 17 bzw. 23 in 5 ml THF wurde die erwähnte Menge Butyllithium (vgl. Tab. 2) gegeben. Während der angegebenen Zeitdauer wurde die Lösung bei -75° gehalten und dann auf -20° erwärmt. Nach Zugabe von ges. NaHCO₃-Lösung wurde normal aufgearbeitet (Essigester/ges. NaHCO₃-Lösung). Das erhaltene Öl wurde mit 6 ml Methanol in die Suspension von 565 mg (6,8 mmol) N-Methylhydroxylamin-hydrochlorid, 392 mg (7,25 mmol) Natriummethanolat und 60 mg (0,71 mmol) NaHCO₃ in 6 ml Methanol transferiert. Nach 30 Min. Kochen unter Rückfluss ergaben normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaHCO₃-Lösung) und Chromatographie (35-50 g; bis 17 bzw. 23 und 36 eluierte B, dann C) die Produkte 27 und 34-36 (vgl. Tab. 2). 35: Öl, Rf (C) 0,58. - NMR. 1,9-0,7 (m, C₅H₁₁).

34: Öl, Rf (C) 0,61. - IR.: 3010w, 2970m, 2940m, 2880m, 1500w, 1475w, 1460m, 1150m, 1080s, 1040m. - Orientierendes $^1\text{H-NMR}$.: 3,55 (s, CH₃O); 1,9-0,7 (m, C₅H₁₁).

36: Öl, Rf (C) 0,47. - IR.: 3550w br., 3000m, 2960m, 2930m, 2870m, 1500m, 1460m, 1070s, 1030s, 1000m, 940m. - Orientierendes $^1\text{H-NMR}$.: 6,0-5,0 (m, CH = CH₂); 1,7-0,7 (m, C₄H₉).

Fragmentierung von 17 und Cyclisierung des erhaltenen Rohproduktes mit 37. Eine Lösung von 325 mg (0,62 mmol) 17 in 8 ml Propanol und 0,3 ml Wasser wurde mit 235 mg (3,59 mmol) aktiviertem Zink 90 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch Celite filtriert. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser, 10 Min. i.HV.) ergab 325 mg Rohprodukt, das in 5 ml alkoholfreiem Chloroform gelöst wurde. Nach Zugabe von 556 mg (1,06 mmol) 37 [61], 2 Tropfen Eisessig und etwas Molekularsieb 4 Å wurde das Gemisch 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) und Chromatographie (90 g, A) ergaben 283 mg (54%) 41 und 55 mg durch 41 verunreinigtes 43, (1L)-(1, 2, 4/3, 5)-1', 2¹-Anhydro-3, 4, 5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-/N-hydroxy-N-(2', 3'-O-isopropyliden-5'-O-trityl- β -D-ribofuranosyl)aminoj-3, 4, 5-cyclopantantriol (41): Schaum, Rf (B) 0,29, $[\alpha]_D = -9,5^\circ$ ($c=1$). - IR.: 3075w sh, 3050w, 2985w, 2930w, 2865w, 1595w, 1490w, 1445m, 1380m, 1370m, 1360m, 1150m, 1065s, 1005m, 900w, 855w. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,5-7,0 (m, 30 H); 4,9-4,35 (m, 9 H); 4,35-3,5 (m, 7 H); 3,26 (d, $J=4,5$, 2 H-C(5')); 3,1-2,8 (m, H-C(1)); 1,53 (s, CH₃); 1,30 (s, CH₃). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 143,42 (3 s), 138,41 (2 s), 137,81 (s), 128,30-126,83 (mehrere d), 113,71 (s), 100,03 (d), 86,62 (s), 85,95 (d), 85,62 (d), 84,67 (d), 83,06 (d), 82,84 (d), 80,08 (d), 73,81 (t), 72,63 (t), 72,38 (t), 71,64 (t), 65,59 (d), 63,58 (t), 49,61 (d), 27,18 (qa), 25,29 (qa). - MS.: 846 (0,04), 845 (M^+ , 0,08), 831 (0,01), 830 (0,01), 694 (0,03), 646 (0,07), 633 (0,05), 632 (0,1), 604 (0,1), 603 (0,3), 602 (0,8), 496 (0,2), 464 (0,2), 458 (0,1), 430 (2), 245 (3), 244 (23), 243 (100), 165 (16), 105 (7), 92 (5), 91 (63).

Tabelle 2. Ergebnisse der Fragmentierungsversuche mit Butyllithium und nachfolgende Cyclisierung

Ausgangs-Verbin-dung	Butyl-lithium [mmol]	THF	Reaktions-dauer ^{a)}	Ausbeute in %			
				27	17 bzw. 23	34 bzw. 35	36
17	0,51	frisch dest.	A	57,8	32,5 ^{b)}	-	-
	0,85	4 Tage	B	70,1	23,1 ^{b)}	-	1,2
	0,68	4 Tage	C	62,6	9,7	5,1	10,3
	1,36	6 Tage	A	55,1	-	7,4	22,8
	0,85	frisch dest.	B	50,7	-	Spur	36
23	0,85	6 Tage	B	64	21,3 ^{b)}	-	-
	0,85	frisch dest.	B	42,8	-	-	16,6

^{a)} A: 30 Min. bei -75° und 20 Min. Aufwärmen auf -20° .

B: 30 Min. bei -75° und 30 Min. Aufwärmen auf -20° .

C: 60 Min. bei -75° und 60 Min. Aufwärmen auf -20° .

^{b)} Enthält noch eine Spur 34 bzw. 35 (nur auf DC., nicht aber im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ersichtlich).

(1D)-(1,2,5/4)- und (1L)-(1,2,4/5)-1¹,2¹-Anhydro-4,5-di-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-[N-hydroxy-N-(2',3'-O-isopropyliden-5'-O-trityl-β-D-ribofuranosyl)amino]-4,5-cyclopentandiol (43): Schaum, Rf (B) 0,23. - MS.: 740 (0,03), 739 (M^+ , 0,08), 724 (0,1), 663 (0,03), 602 (0,04), 600 (0,04), 526 (0,05), 497 (5), 496 (16), 324 (3), 245 (4), 244 (30), 243 (100), 241 (5), 183 (4), 166 (4), 165 (23), 158 (4), 105 (8), 92 (5), 91 (60), 77 (5), 71 (4), 69 (4), 60 (5), 57 (6), 55 (5), 45 (5), 44 (4), 43 (12), 41 (6), 18 (14).

(1L)-(1,2,4/3,5)-1¹,2¹-Anhydro-3,4,5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-[N-hydroxy-N-(2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)amino]-3,4,5-cyclopentantriol (42). Eine Lösung von 283 mg (0,33 mmol) 41, 3 Tropfen Methanol und 10 mg FeCl₃ in 6 ml Methylenchlorid wurde 12 Std. bei RT. gerührt. Verdampfen des Lösungsmittels im RV. und präp. DC. (D) ergaben 159 mg (78,8%) 42 als Öl, Rf (C) 0,25. - IR.: 3370w br., 3080w sh, 3060w, 2990m, 2940m, 2870m, 1490w, 1450m, 1380m, 1370m, 1360m, 1160m, 1110s, 1090s, 1070s, 1030m, 905w, 865m, 840w. - ¹H-NMR.: 7,4-7,15 (m, 15 H); 5-4,7 (m, 3 H, wovon 1H mit D₂O austauschbar); 4,84 und 4,67 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,65 (s, PhCH₂); 4,56 (s, PhCH₂); 4,35-4,25 (m, 2 H); 4,2-3,45 (m, 8 H, mit D₂O Signalveränderung bei 3,55); 3,1-2,8 (m, H-C(1)); 1,48 (s, CH₃); 1,33 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 138,11 (s), 137,92 (s), 137,55 (s), 128,29-127,39 (mehrere d), 111,92 (s), 97,49 (d), 88,46 (d), 86,71 (d), 86,57 (d), 84,29 (d), 83,85 (d), 82,28 (d), 72,78 (t), 72,60 (t), 71,94 (2 t), 67,67 (d), 63,40 (t), 47,77 (d), 26,44 (qa), 24,66 (qa). - MS.: 603 (M^+ , 0,005), 588 (0,005), 572 (0,005), 566 (0,02), 431 (0,02), 274 (17), 260 (16), 244 (10), 243 (35), 241 (6), 239 (9), 198 (8), 197 (47), 184 (14), 183 (90), 182 (16), 165 (30), 155 (19), 154 (22), 152 (7), 149 (9), 108 (17), 107 (14), 106 (10), 105 (100), 91 (19), 87 (11), 85 (62), 83 (93), 79 (21), 78 (9), 77 (75), 69 (7), 57 (8), 51 (21), 50 (9), 49 (9), 48 (13), 47 (27), 45 (14), 43 (25), 41 (7), 39 (7), 35 (7), 18 (7).

(1D)-(1,2,5/4)- und (1L)-(1,2,4/5)-1¹,2¹-Anhydro-4,5-di-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-[N-hydroxy-N-(2',3'-O-isopropyliden-β-D-ribofuranosyl)amino]-4,5-cyclopentandiol (44). Eine Lösung von 55 mg (0,047 mmol) 43 (verunreinigt mit 41), 1 Tropfen Methanol und 5 mg FeCl₃ in 2 ml Methylenchlorid wurde 12 Std. bei RT. gerührt. Verdampfen des Lösungsmittels i.RV. und präp. DC. (D) ergaben 8 mg (28%) 42 und 13 mg (55,5%) 44 als Öl, Rf (C) 0,18. - IR.: 3340w br., 3080w sh, 3060w sh, 3030w, 2990m, 2940m, 2865m, 1490w, 1450m, 1380m, 1370m, 1360m, 1160m, 1110s, 1070s, 1030m, 1000m sh, 965w, 870m, 840w. - ¹H-NMR.: 7,4-7,2 (m, 10 H); 5,1-4,8 (br., HO, mit D₂O austauschbar); 4,90 (s, 1H); 4,88-4,25 (m, 6 H); 4,15-3,5 (m, 7 H, mit D₂O Veränderung bei 3,65); 3,1-2,8 (m, 1H); 2,55-2,2 (m, 1H); 1,9-1,4 (m, 2 H); 1,48 (s, CH₃); 1,33 (s, CH₃). - MS.: 498 (2), 497 (M^+ , 2), 483 (3), 482 (5), 466 (6), 338 (7), 326 (7), 325 (16), 284 (7), 234 (6), 219 (15), 112 (7), 91 (100), 85 (13), 83 (21), 73 (5), 71 (7), 69 (7), 65 (7), 59 (17), 57 (5), 55 (8), 47 (8), 43 (14), 41 (9), 31 (5), 29 (5).

Herstellung der N-unsubstituierten Isoxazolidine 45 und 46 mit Hilfe von 37. Eine Lösung von 501 mg (0,95 mmol) 17 in 7,5 ml Propanol/Wasser 14:1 wurde mit 750 mg (11,45 mmol) aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch Celite filtriert. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser, 15 Min. i.HV.) ergab 690 mg Öl, das in 7,5 ml Chloroform gelöst wurde. Dann wurden 609 mg (1,1 mmol) 37, 0,25 ml Eisessig und etwas Molekularsieb 4 Å zugegeben. Während 1 Std. wurde das Gemisch unter Rückfluss gekocht und dann durch Celite filtriert (Nachspülen mit Methylenchlorid). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i.RV. wurde das Rohprodukt mit 10 ml Dioxan/2N Schwefelsäure 1:1 versetzt. Durch Zugabe von Aceton wurde die entstandene Emulsion gebrochen. Nach 40 Min. Kochen unter Rückfluss ergab normale Aufarbeitung (Neutralisation mit NaHCO₃, Äther/Wasser) 1,03 g Rohprodukt. Durch Chromatographie (50 g, C) wurden 255 mg (62,2%) 45 und 16 mg (5,2%) 46 erhalten. (1L)-(1,2,4/3,5)-1¹,2¹-Anhydro-3,4,5-tri-O-benzyl-2-hydroxyamino-1-hydroxymethyl-3,4,5-cyclopentantriol (45): Zur Analyse wurde eine Probe 3mal aus Methylenchlorid/Äther/Hexan umkristallisiert und bei 130° i.HV. destilliert, Smp. 104-106°, Rf (C) 0,21, $[\alpha]_D$ = -3,6° (c = 0,9). - IR.: 3080w, 3060w, 3000m, 2930w, 2880m, 1605w, 1495m, 1450m, 1360m, 1320w, 1305w, 1150m, 1110s, 1070s, 1025m, 930w, 835w. - IR. (KBr): 3210w, 3035m, 2870m, 1495m, 1455m, 1360m, 1115s, 1095s, 1080s, 1070s, 1030s, 840m, 745s, 730s, 690s. - ¹H-NMR.: 7,5-7,1 (m, 15 H); 5,2-4,9 (br., HN, mit D₂O austauschbar); 4,98 und 4,76 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,80 und 4,66 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,70 und 4,55 (AB-System, J = 11, PhCH₂); 4,1-3,45 (m, 5 H); 3,38 (d × d, J = 9 und 6, 1 H); 3,05-2,7 (m, H-C(1)). - ¹H-NMR. (C₆D₆): 7,6-7,0 (m, 15 H); 4,94 und 4,77 (AB-System, J = 12, PhCH₂); 4,81 und 4,64 (AB-System, J = 12, PhCH₂); 4,52 und 4,35 (AB-System, J = 12, PhCH₂); 4,5-4,2 (br., HN, mit D₂O austauschbar); 4,1-3,78 (m, H-C(3) und H-C(4); Einstrahlen²³ bei 3,58 oder 3,24: Veränderung des m); 3,7-3,4 (m, H-C(5)); 3,55 (d, J = 9, 1 HC-C(1); E. bei 2,75: s); 3,4-3,1 (m, H-C(2); E. bei 4,93: verbr. d, J = 9); 2,75 (d × d, J = 9 und 7, 1 HC-C(1); E. bei 3,6: d, J = 7); 2,48 (d × d × d, J = 9, 7 und 6, H-C(1));

²³) Einstrahlen im folgenden abgekürzt als E.

E. bei 3,6, 3,24 oder 2,75: Veränderung des Signals). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 138,46 (s), 138,21 (s), 137,97 (s), 128,18-127,23 (mehrere d), 85,73 (2 d), 84,73 (d), 75,72 (t), 72,38 (t), 71,98 (t), 71,88 (t), 66,14 (d), 49,52 (d). - MS .: 432 (1), 431 (M^+ , 3), 430 (1), 402 (1), 340 (8), 234 (7), 218 (10), 108 (5), 106 (6), 92 (16), 91 (100), 79 (5), 77 (5), 65 (9).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ (431,53) Ber. C 75,15 H 6,77 N 3,25% Gef. C 74,91 H 6,85 N 3,30%

(*D*)-(1,2,5/4)- und (*L*)-(1,2,4/5)-1¹,2¹-*Anhydro*-4,5-di-O-benzyl-2-hydroxyamino-1-hydroxymethyl-4,5-cyclopentandiol (**46**) ist nach DC. einheitlich, Rf (C) 0,03. - IR .: 3070w sh, 3050w, 3020w sh, 2990m, 2960m, 2860m, 1600w, 1490m, 1450m, 1360m, 1155m sh, 1090s, 1070s, 1025m, 1015m. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,5-7,2 (m, 10 H); 4,9-4,3 (m, 5 H); 4,2-3,2 (m, 5 H); 3,2-2,7 (m, 1 H); 2,5-1,5 (m, 2 H).

(*D*)-(1,2,5/4)- und (*L*)-(1,2,4/5)-1¹,2¹-*Anhydro*-2-(N-acetyl-N-hydroxyamino)-4,5-di-O-benzyl-1-hydroxymethyl-4,5-cyclopentandiol (**48**). Verunreinigtes **46** (aus der Cyclisierung mit Hilfe von **37**) wurde in Pyridin/Acetanhydrid 1:1 3 Std. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/5proz. Schwefelsäure, Wasser) und präp. DC. (C) ergaben öliges **48**, Rf (*D*) 0,14. - IR .: 3080w sh, 3060w sh, 3020w sh, 3000m, 2960m, 2870m, 1650s, 1490m, 1450s, 1360s, 1120s sh, 1090s, 1025m. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,5-7,2 (m, 10 H); 4,85-4,3 (m, 5 H); 4,15-2,35 (m, 5 H); 2,25-1,5 (m, 2 H); 2,08 (s, Ac). - $^{13}\text{C-NMR}$.²⁴⁾ von *L*-**48**²⁵⁾: 170,13 (s), 137,96 (2s), 128,16-127,20 (mehrere d), 86,63 (d), 82,75 (d), 73,33 (t), 72,13 (t), 71,58 (t), 55,32 (d), 50,45 (d), 34,83 (t), 20,18 (qa). - $^{13}\text{C-NMR}$.²⁴⁾ von *D*-**48**²⁵⁾: 170,13 (s), 138,21 (s), 137,87 (s), 128,16-127,20 (mehrere d), 82,56 (d), 81,65 (d), 72,27 (t), 71,83 (t), 69,40 (t), 55,76 (d), 46,32 (d), 34,83 (t), 20,02 (qa). - MS .: 368 (1), 367 (M^+ , 3), 348 (1), 338 (1), 325 (9), 261 (4), 234 (8), 219 (15), 155 (5), 154 (5), 111 (5), 92 (14), 91 (100), 65 (8), 43 (19).

Fragmentierung von **17** und Cyclisierung des erhaltenen Rohproduktes mit **39**. Eine Lösung von 505 mg (0,96 mmol) **17** in 15 ml Propanol/Wasser 14:1 wurde mit 803 mg (12,3 mmol) aktiviertem Zink 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert und im RV. eingeengt. Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) ergab 380 mg Öl, das in 14 ml Chloroform gelöst wurde. Nach Zugabe von 0,5 ml Eisessig und 301 mg (1,1 mmol) **39** [62] wurde das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/Wasser) und Chromatographie (35 g, B) ergaben 70 mg (10,8%) **49** als Öl, 319 mg (ca. 49%) durch Benzylalkohol und **50** verunreinigtes **49** und 30 mg (5,5%) **50** als Öl. (*L*)-(1,2,4/3,5)-1¹,2¹-*Anhydro*-3,4,5-tri-O-benzyl-2-[N-hydroxy-N-(2',3':5',6'-O-isopropyliden-*a*-D-mannofuranosyl)amino]-1-hydroxymethyl-2,4,5-cyclopentantriole (**49**). Zur Analyse wurde eine Probe bei 160° i.HV. destilliert, Rf (B) 0,44, $[\mu]_D$ = +71,5° (c = 0,7). - IR .: 3080w, 3055w, 3020w, 2985m, 2935m, 2880m, 1605w, 1490w, 1450m, 1380s, 1370m, 1360m, 1155m, 1110s, 1070s, 1025m, 995m, 975m, 905m, 840m. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,5-7,2 (m, 15 H); 5,02-4,48 (m, 9 H); 4,48-3,45 (m, 10 H); 3,2-2,9 (br., H-C(1)); 1,47 (s, CH_3); 1,45 (s, CH_3); 1,38 (s, CH_3); 1,34 (s, CH_3). - MS .: 673 (M^+ , 1), 658 (2), 582 (0,5), 572 (3), 474 (2), 461 (2), 460 (7), 354 (6), 185 (4), 92 (8), 91 (100), 43 (11), 41 (6).

$\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{NO}_9$ (673,80) Ber. C 69,52 H 7,03 N 2,08% Gef. C 69,25 H 6,97 N 2,00%

(*D*)-(1,2,5/4)- und (*L*)-(1,2,4/5)-1¹,2¹-*Anhydro*-4,5-di-O-benzyl-2-[N-hydroxy-N-(2',3':5',6'-O-isopropyliden-*a*-D-mannofuranosyl)amino]-1-hydroxymethyl-4,5-cyclopentandiol (**50**). Rf (B) 0,39. - IR .: 3080w, 3050w, 3025w sh, 2990m, 2880m, 1600w, 1490w, 1455m, 1385s, 1375s, 1365m, 1160m, 1145m, 1070s, 1025m, 975m, 905m, 840m. - $^1\text{H-NMR}$.: 7,6-7,2 (m, 10 H); 5,05-4,48 (m, 7 H); 4,48-3,56 (m, 9 H); 3,1-2,7 (m, 1 H); 2,5-2,1 (m, 1 H); 1,9-1,5 (m, 1 H); 1,46 (s, CH_3); 1,43 (s, CH_3); 1,35 (s, CH_3); 1,31 (s, CH_3). - MS .: 568 (1), 567 (M^+ , 2), 553 (2), 552 (6), 466 (8), 461 (4), 354 (16), 185 (6), 141 (7), 101 (9), 99 (5), 98 (5), 92 (11), 91 (100), 85 (5), 81 (5), 71 (5), 69 (5), 65 (6), 59 (5), 43 (14), 41 (6), 18 (5).

Herstellung der N-unsubstituierten Isoxazolidine **45** und **46** mit Hilfe von **39**. Eine Lösung von 12,179 g (23,15 mmol) **17** und 12 ml Wasser in 168 ml Propanol wurde mit 18 g (0,27 mol) aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert (Nachwaschen mit Methylenchlorid). Normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) ergab 13,2 g gelbes Öl, das in 174 ml Chloroform gelöst wurde. Nach Zugabe von 7,5 g (27,27 mmol) **39**, 6 ml Eisessig und 12 g Molekularsieb 4 Å wurde 60 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert und das Lösungsmittel im RV. entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 120 ml Dioxan/2N Schwefelsäure 1:1 versetzt. Durch Zugabe von Aceton wurde die entstandene Emulsion gebrochen. Nach 40 Min. Kochen

²⁴⁾ Die Zuordnung der Signale zu *L*-**48** und *D*-**48** erfolgte aufgrund des Intensitätsunterschiedes (*L*-**48**/*D*-**48** ca. 3:1). Die Signale bei 170,13 und 34,83 ppm treten bei beiden Isomeren auf.

²⁵⁾ *L*-**48**: C(1) und C(5)-Substituenten *trans*-ständig; *D*-**48**: C(1) und C(5)-Substituenten *cis*-ständig.

unter Rückfluss ergab normale Aufarbeitung (Neutralisierung mit NaHCO_3 , Äther/Wasser) 13,2 g Rohprodukt. Die Chromatographie (480 g, C) erbrachte 1,651 g (ca. 13,6%) Gemisch 29/17, 7,7 g (77,2%) **45** und 50 mg (0,7%) **46**. Die Rf-Werte, die Smp. (keine Depression beim Misch-Smp.) und die IR-Spektren der Proben **45** aus der Cyclisierung mit Hilfe von **37** bzw. **39** sind identisch; ebenso die Rf-Werte und die IR-Spektren der entsprechenden Proben von **46**.

(*D*)-(1,2,5/4)- und (*L*)-(1,2,4/5)-1¹,2¹-Anhydro-4,5-di-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-/N-hydroxy-N-(phenoxy carbonyl)amino]-4,5-cyclopentandiol (**47**). Eine Lösung von 240 mg (0,74 mmol) **46** (aus der Cyclisierung mit Hilfe von **39**), 1 ml Wasser und 140 μl (1,11 mmol) Chlorameisensäure-phenylester in 10 ml Aceton wurde 20 Min. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. Na_2CO_3 -Lösung) und Chromatographie (20 g, B) ergaben 210 mg (64%) **47** als Öl, Rf (C) 0,29. - IR.: 3050w, 3010w sh, 2990m, 2920m, 2870m, 1720s, 1590w, 1490s, 1450s, 1360s, 1330m, 1305s, 1250m, 1185m, 1160s, 1120s, 1095s, 1070s, 1025s, 1000m, 925w, 905m, - ¹H-NMR.: 7,6-7,0 (m, 15 H); 4,95-4,3 (m, 5 H); 4,3-3,5 (m, 4 H); 3,4-1,65 (m, 3 H). - ¹³C-NMR.²⁶: 155,16 (s), 155,01 (s), 150,78 (2s), 138,46-138,17 (4s), 129,31 (4d), 128,36 (8d), 127,63 (4d), 127,48 (8d), 125,67 (2d), 121,32 (4d), 87,02 (d), 82,69 (d), 82,69 (d), 81,53 (d), 73,79 (t), 72,21 (t), 72,21 (t), 27,94 (t), 71,69 (t), 69,75 (t), 59,82 (d), 59,22 (d), 50,78 (d), 46,85 (d), 35,14 (t), 34,99 (t). - MS.: 446 (2), 445 (M^+ , 5), 354 (2), 339 (5), 248 (7), 232 (5), 94 (12), 92 (10), 91 (100), 77 (6), 65 (6).

(*L*)-(1,2,4/3,5)-1¹,2¹-Anhydro-3,4,5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-/N-hydroxy-N-(phenoxy carbonyl)amino]-3,4,5-cyclopentantriol (**51**). Eine Lösung von 693 mg (1,61 mmol) **45**, 1 ml Wasser und 214 μl (1,7 mmol) Chlorameisensäure-phenylester in 15 ml Aceton wurde mit *Amberlite* IR-45 (OH^-) (ca. 3 g) 10 Min. bei RT. gerührt. Nach Filtrieren durch *Celite* und normaler Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO_3 -Lösung) ergab mehrmaliges Kristallisieren aus Äther/Hexan insgesamt 819 mg (92,4%) **51**. Zur Analyse wurde eine Probe 2mal aus Äther/Hexan umkristallisiert und 24 Std. i.HV. getrocknet, Smp. 93°, Rf (C) 0,45, $[\alpha]_D = +119,1^\circ$ ($c = 0,8$). - IR.: 3070w, 3050w, 3020w sh, 2995w, 2920w, 2865m, 1720s, 1590w, 1490s, 1450m, 1360s, 1290m, 1185s, 1160s, 1110s sh, 1090s, 1065s, 1020m, 1000m, 935w, 905w. IR. (KBr): 1725s, 1590w, 1495m, 1455m, 1450m, 1340s, 1200s. - ¹H-NMR.: 7,5-7,05 (m, 20 H); 4,94, 4,89, 4,80 und 4,74, 4,63, 4,58 (3 AB-Systeme, $J = 11$, 3 PhCH_2); 4,8-4,55 (br., H-C(2)); 4,1-3,6 (m, 5 H); 3,2-2,9 (m, H-C(1)). ¹H-NMR. (C_6D_6): 7,6-6,8 (m, 20 H); 5,1 und 4,65 (AB-System, $J = 12$, PhCH_2); 4,93 und 4,75 (AB-System, $J = 12$, PhCH_2); 4,75-4,5 (m, H-C(2); E.²³) bei 4,06 oder 2,53: Veränderung des m); 4,56 und 4,32 (AB-System, $J = 12$, PhCH_2); 4,2-3,95 (m, H-C(3) und H-C(4); E. bei 4,63 oder 3,71: Veränderung des m); 3,85-3,6 (m, H-C(5); E. bei 2,53: Veränderung des m); 3,49 (verbr. d, $J = 9$, 1HC-C(1); E. bei 3,25: verbr. s); 3,25 (d \times d, $J = 9$ und 6, 1HC-C(1); E. bei 2,53; d, $J = 9$); 2,53 (br. d \times d \times d, $J = 8$, 7 und 6, H-C(1); E. bei 4,63; br. d \times d, $J = 7$ und 6; E. bei 4,04: verbr. t, $J \approx 6,5$; E. bei 3,71; br. d \times d, $J = 8$ und 6; E. bei 3,25; br. d \times d, $J = 8$ und 7). - ¹³C-NMR.: 155,80 (s), 150,41 (s), 138,17 (s), 137,86 (s), 137,62 (s), 129,24 (2d), 128,24-127,35 (mehrere d), 125,76 (d), 121,10 (2d), 86,27 (d), 85,74 (d), 82,94 (d), 73,87 (t), 72,62 (t), 72,48 (t), 71,78 (t), 65,33 (d), 48,91 (d). - MS.: 551 (M^+ , 1), 461 (2), 460 (6), 368 (1), 366 (1), 354 (5), 337 (4), 181 (4), 94 (6), 92 (14), 91 (100), 77 (23), 65 (9), 39 (4).

$\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NO}_6$ (551,64) Ber. C 74,03 H 6,03 N 2,54% Gef. C 74,05 H 6,11 N 2,73%

(*L*)-(1,2,4/3,5)-1¹,2¹-Anhydro-1-hydroxymethyl-2-/N-hydroxy-N-(phenoxy carbonyl)amino]-3,4,5-cyclopentantriol (**52**). Eine 30 Min. mit 30 mg Pd/C vorbehandelte Lösung von 334 mg (0,61 mmol) **51** in 6 ml Essigester wurde mit 150 mg Pd/C unter Wasserstoff (Normaldruck) 30 Min. gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Zugabe von Aceton gelöst. Filtrieren durch *Celite*, Verdampfen des Lösungsmittels im RV. und Trocknen des Rückstandes i.HV. ergaben 165 mg (97%) kristallines **52**. Zur Analyse wurde ein Probe aus Aceton/Hexan kristallisiert und 24 Std. i.HV. getrocknet, Smp. 162°, Rf (Essigester) 0,06, $[\alpha]_D = +127,0^\circ$ ($c = 0,7$, Aceton). - IR. (KBr): 3470s br., 2920w, 2880w, 1750s, 1730s, 1590w, 1495m, 1455m, 1240s, 1200s, 1190s, 1145s, 1045s, 1005m, 750m, 720m, 685m. - ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 7,6-7,1 (m, 5 H); 4,7-4,3 (m, 4 H, wovon 3 mit D_2O austauschbar, H-C(2) und 3 HO); 4,05 (verbr. d, $J = 8,5$, 1HC-C(1)); 3,9-3,5 (m, 3 H); 3,82 (d \times d, $J = 8,5$ und 6, 1HC-C(1)); 3,15-2,8 (m, H-C(1)). - ¹³C-NMR. (Aceton-d₆): 157,40 (s), 152,15 (s), 130,12 (2d), 126,44 (d), 122,42 (2d), 81,53 (d), 79,98 (d), 78,35 (d), 74,52 (t),

²⁶) Das Verhältnis von *L*-**47** (C(1)- und C(5)-Substituenten *trans*-ständig) zu *D*-**47** (entspr. Substituenten *cis*-ständig) betrug ca. 1:1. Die Zuordnung der Signale erfolgte im Vergleich mit *L*-**48** und *D*-**48** (*L*-**47** zugeordnete Signale sind kursiv gedruckt).

67,38 (d), 50,69 (d). – MS.: 281 (M^+ , 2), 236 (1), 229 (1), 188 (1), 155 (3), 149 (2), 127 (5), 97 (6), 95 (9), 94 (100), 83 (8), 71 (11), 70 (6), 69 (10), 67 (6), 66 (26), 65 (20), 63 (6), 59 (8), 57 (16), 55 (18), 44 (9), 43 (16), 41 (12), 40 (11), 39 (25), 38 (6), 29 (7).

$C_{13}H_{15}NO_6$ (281,26) Ber. C 55,51 H 5,38 N 4,98% Gef. C 55,32 H 5,43 N 4,86%

Behandlung von 52 mit basischem Ionenaustauscher. Eine Lösung von 50 mg (0,178 mmol) **52** in 2 ml Aceton und 0,2 ml Wasser wurde mit *Dowex 1* (OH^-) 15 Std. bei RT. gerührt. Da nach DC. keine Reaktion stattgefunden hatte, wurde das Gemisch 20 Std. bei 70° gehalten. Filtrieren durch Watte und Verdampfen des Lösungsmittels im RV. ergaben 32 mg Rohprodukt, das in 3 ml Acetanhydrid/Pyridin 1:1 2 Std. bei RT. gerührt wurde. Normale Aufarbeitung (Essigester/ges. $NaHCO_3$ -Lösung) und präp. DC. (Essigester) ergaben 14 mg (23,8%) kristallines *(1L)-1,2,4/3,5)-1¹,2¹-Anhydro-3,4,5-tri-O-acetyl-2-(N-acetyl-N-hydroxyamino)-1-hydroxymethyl-3,4,5-cyclopentantriol* (**54**) als Hauptprodukt, Smp. 130°, Rf (D) 0,14. – IR.: 3040w, 3000w, 2940w, 2880w, 2860w, 1745s, 1675s, 1465w, 1435m, 1370s, 1100m, 1075s, 1050s, 920m, 905m. – 1H -NMR.: 5,47 (t, J = 9, H-C(4)); 5,21 ($d \times d$, J = 9 und 6, H-C(3)); 5,05 ($d \times d$, J = 9 und 8,5, H-C(5)); 4,92 ($d \times d$, J = 10 und 6, H-C(2)); 4,51 (verbr. d, J = 9,5, 1 HC-C(1)); 3,68 ($d \times d$, J = 9,5 und 6,5, 1 HC-C(1)); 3,2–2,85 (m, H-C(1)); 2,13 (s, Ac); 2,08 (s, 2 Ac); 2,05 (s, Ac). – MS.: 330 (3), 288 (6), 287 (41), 246 (5), 245 (45), 227 (11), 203 (34), 185 (5), 167 (7), 142 (7), 126 (7), 125 (12), 115 (11), 113 (6), 73 (6), 72 (5), 71 (15), 43 (100).

(1L)-1,2,4/3,5)-1¹,2¹-Anhydro-2-hydroxyamino-1-hydroxymethyl-3,4,5-cyclopentantriol (**53**). Eine Lösung von 394 mg (1,4 mmol) **52** in 20 ml *Dioxan*/Wasser 1:1 wurde mit ca. 9 g *Dowex 1* (OH^-) 16 Std. bei 60° gerührt. Filtrieren durch *Celite*, Verdampfen des Lösungsmittels im RV., Behandlung des Rückstandes mit Aktivkohle und 4 Std. Trocknen des erhaltenen Festkörpers i.HV. ergaben 204 mg (90%) kristallines **53**, das aus Methanol/Aceton/Äther umkristallisiert wurde, Smp. 150° (Zers.), Rf (Aceton, im Labor beschichtete DC-Platte) 0,10, $[a]_D$ = –58,3° (c = 1,2, Methanol). – IR. (KBr): 3420s br., 3230s, 1130s, 1105s, 1045s, 845s, 715m. – 1H -NMR. (DMSO- d_6): 5,95 (br., HN, mit D_2O austauschbar); 4,95 (br., 3 HO, mit D_2O austauschbar); 3,78 (verbr. d, J = 9, 1 HC-C(1)); 3,6–3,0 (m, 5 H); 2,7–2,4 (m, H-C(1)). – ^{13}C -NMR. (D_2O , mit *Dioxan* (67,40 ppm) als Referenz): 79,78 (d), 78,39 (d), 78,00 (d), 75,41 (t), 66,12 (d), 50,52 (d). – MS.: 161 (M^+ , 21), 149 (5), 114 (13), 111 (9), 100 (60), 96 (12), 87 (12), 84 (12), 83 (18), 73 (36), 72 (54), 71 (34), 70 (58), 69 (12), 60 (20), 57 (20), 56 (20), 55 (20), 54 (10), 45 (11), 44 (21), 43 (40), 42 (26), 41 (24), 39 (18), 32 (20), 31 (25), 30 (20), 29 (32), 28 (100), 27 (20), 18 (40), 17 (12).

Hydrogenolyse von 53. Eine Lösung von 70 mg (0,434 mmol) **53** in 5 ml abs. Methanol wurde mit 6 mg Platin(IV)oxid 16 Std. unter Wasserstoff (Normaldruck) gerührt. Filtrieren durch *Celite*, Verdampfen des Lösungsmittels im RV. und Trocknen des Rückstandes i.HV. ergaben 63 mg (88,9%) *(1L)-1,2,4/3,5)-2-Amino-1-hydroxymethyl-2,3,5-cyclopentantriol* (**55**), das aus Methanol/Äthanol kristallisierte, Smp. 150° (Zers.), Rf (Aceton) 0,05.

Desaminierung von 55. Eine Lösung von 47 mg (0,29 mmol) **55**, 75 mg (0,91 mmol) Natriumacetat, 42 mg (0,61 mmol) Natriumnitrit (Merck z.A., krist.) und 1 Tropfen Eisessig in 2 ml Wasser wurde 4 Std. bei RT. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im RV. wurde das Rohprodukt 2 Std. in 2 ml Pyridin/Acetanhydrid 1:1 bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. $NaHCO_3$ -Lösung) ergab 27 mg gelbes Öl, dessen Hauptkomponente mittels präp. DC. (D) isoliert wurde. Die nach DC. einheitliche Substanz (8 mg) erwies sich nach dem 1H -NMR.-Spektrum als Gemisch mehrerer Verbindungen. – 1H -NMR.: Im Bereich von 3,3–2,2 ppm keine Signale.

(1L)-1,2,4/3,5)-2-Amino-3,4,5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-3,4,5-cyclopentantriol (**56**). Eine Lösung von 1,098 g (2,54 mmol) **45** in 40 ml Äthanol/Essigester 1:1 wurde mit 50 mg Platin(IV)oxid 4 Std. unter Wasserstoff (Normaldruck) bei RT. gerührt. Filtrieren durch *Celite*, entfernen des Lösungsmittels im RV. und Trocknen des Rückstandes i.HV. ergaben 1,1 g (99,7%) kristallines **56**. Zur Analyse wurde eine Probe 3mal aus Äther/Hexan umkristallisiert und dann 3 Std. i. HV. getrocknet, Smp. 78°, Rf (Essigester) 0,05, $[a]_D$ = –11,8° (c = 1,2). – IR.: 3610w, 3370w br., 3300w br., 3080w, 3055w, 2990m, 2905m, 2880m, 1600w, 1580w, 1490m, 1450s, 1385w, 1360m, 1300w, 1105ss, 1080ysh, 1065s, 1025s, 900w. IR. (KBr): 3320s, 3270m, 2880s, 1600m, 1495m, 1450s, 1370m, 1350m, 1095s, 1070s, 1020s, 730s, 690s. – 1H -NMR.: 7,5–7,2 (m, 15 H); 4,85–4,45 (m, 3 $PhCH_2$); 4,1–3,4 (m, 6 H); 2,5–2,1 (m, H-C(1)); 2,5–2,1 (br., H_2N und HO, mit D_2O austauschbar). – ^{13}C -NMR.: 138,29 und 138,07 (3 s), 128,28 und 127,68 (mehrere d), 88,19 (d), 87,91 (d), 83,27 (d), 71,94 (2 t), 71,74 (t), 61,26 (t), 55,37 (d), 46,21 (d). – MS.: 342 (0,8), 327 (0,3), 279 (1), 253 (2), 235 (6), 234 (45), 220 (4), 111 (4), 92 (10), 91 (100), 84 (4), 72 (4), 65 (5), 56 (6).

$C_{27}H_{31}NO_4$ (433,55) Ber. C 74,80 H 7,21 N 3,23% Gef. C 74,50 H 7,40 N 3,18%

(1L)-1, 2, 4/3, 5)-1¹, 2²-Anhydro-3, 4, 5-tri-O-benzyl-2-carboxyamino-1-hydroxymethyl-3, 4, 5-cyclopentantriol (intramolekularer 2,1-Ester) (**59**). Eine Lösung von 24 mg (0,055 mmol) **56**, 20 µl (0,14 mmol) Triäthylamin und 8 µl (0,056 mmol) Chlorameisensäure-phenylester in 4 ml Aceton/Wasser 3:1 wurde 5 Min. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO₃-Lösung) und präp. DC. (D) ergaben 19 mg (74,7%) **59** vom Smp. 125°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Methylenchlorid/Äther/Hexan umkristallisiert und 1 Std. bei 110° i.HV. getrocknet. - **59** wurde auch beim Kochen von **57** mit Triäthyl[(2-methoxyäthoxy)methyl]ammoniumchlorid unter Rückfluss in Acetonitril erhalten. Smp. 125°, Rf (D) 0,16, $[\alpha]_D = +2,0^\circ$ ($c = 1$). - IR.: 3420w, 3240w, 3100w sh, 3080w, 3060w, 3000m, 2920m, 2860m, 1715s, 1600w, 1495m, 1470m, 1455s, 1440m, 1365m, 1325w, 1280m, 1075s, 1025m, 905w. IR. (KBr): 1710s, 1660s, 1495m, 1480m, 1450m, 1365m, 1290m, 1095s, 1085s, 1070s, 1025m, 730s, 695s. - ¹H-NMR.: 7,4-7,1 (*m*, 15 H); 6,2 (br., HN); 4,8-4,3 (*m*, 3 PhCH₂); 4,2-3,6 (*m*, 6 H); 2,65-2,25 (br., H-C(1)). - ¹³C-NMR.: 154,38 (*s*), 137,78 (2 *s*), 137,63 (*s*), 128,47-127,75 (mehrere *d*), 88,30 (*d*), 87,96 (*d*), 81,09 (*d*), 72,64 (*t*), 72,29 (2 *t*), 65,30 (*t*), 55,65 (*d*), 37,62 (*t*). - MS.: 460 (1), 459 (M^+ , 1), 374 (1), 369 (8), 368 (30), 353 (4), 262 (17), 253 (4), 247 (8), 246 (24), 92 (16), 91 (100), 65 (8), 55 (4).

C₂₈H₂₉NO₅ (459,54) Ber. C 73,18 H 6,36 N 3,05% Gef. C 73,16 H 6,47 N 3,08%

(1L)-(1, 2, 4/3, 5)-3, 4, 5-Tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-(phenoxy carbonyl)amino-3, 4, 5-cyclopentantriol (**57**). Eine Lösung von 1,327 g (3,06 mmol) **56** in 60 ml DMF wurde zu einer Lösung von 640 mg (7,6 mmol) NaHCO₃ in 90 ml Wasser gegeben. Das leicht trübe Gemisch wurde mit 500 µl (3,97 mmol) Chlorameisensäure-phenylester versetzt. Das nun milchig trübe Gemisch wurde 10 Min. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO₃-Lösung) und Chromatographie (70 g, C) ergaben 1,448 g (85,4%) kristallines **57**. Zur Analyse wurde eine Probe 2 mal aus Äther/Hexan umkristallisiert und 45 Min. bei 100° i.HV. getrocknet. Smp. 113°, Rf (C) 0,2, $[\alpha]_D = +39,3^\circ$ ($c = 1,1$). - IR.: 3620w, 3400m, 3080w, 3060w, 3000m, 2920m, 2870m, 1730s, 1595w, 1505s, 1485s, 1450s, 1360m, 1330m, 1190s, 1160m, 1085s, 1070s, 1030s, 905w. IR. (KBr): 3310s, 1710s, 1540s, 1490s, 1450m, 1215s, 1115s, 1075s, 1025s, 740s, 690s. - ¹H-NMR.: 7,6-7,1 (*m*, 20 H); 5,92 (verbr. *d*, *J* = 9, HN, mit D₂O innerhalb von 10 Min. nicht austauschbar); 4,9-4,4 (*m*, 3 PhCH₂); 4,55-4,2 (*m*, H-C(2)); 4,15-3,65 (*m*, 5 H); 2,8-2,4 (*m*, H-C(1) und das mit D₂O austauschbare HO). - ¹³C-NMR.: 155,06 (*s*), 150,98 (*s*), 138,27 (2 *s*), 138,12 (*s*), 129,32 (2 *d*), 128,39-127,73 (mehrere *d*), 125,42 (*d*), 121,57 (2 *d*), 88,10 (*d*), 85,60 (*d*), 82,89 (*d*), 72,09 (*t*), 71,99 (*t*), 71,57 (*t*), 60,07 (*t*), 55,90 (*d*), 46,59 (*d*). - MS.: 374 (1), 369 (5), 368 (18), 353 (3), 262 (12), 247 (6), 246 (11), 94 (31), 92 (12), 91 (100), 66 (13), 65 (13), 40 (6), 39 (13).

C₃₄H₃₅NO₆ (553,66) Ber. C 73,76 H 6,37 N 2,53% Gef. C 73,83 H 6,43 N 2,67%

(1L)-(1, 2, 4/3, 5)-1¹, 2²-Anhydro-3, 4, 5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-[N-hydroxymethyl-N-(phenoxy carbonyl)amino]-3, 4, 5-cyclopentantriol (**60**). Eine Lösung von 1,448 g (2,62 mmol) **57** in 25 ml Dimethoxymethan und 200 ml abs. Methylenchlorid wurde mit 16 g Phosphorpentoxid versetzt und 5 Min. bei RT. gerührt. Das Gemisch nahm sofort eine rötliche Farbe an. Filtrieren durch *Celite* (Nachwaschen mit Äther), normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) und Chromatographie (60 g, C) ergaben 1,18 g (79,2%) kristallines **60**. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther/Hexan kristallisiert und 30 Min. bei 70° i.HV. getrocknet, Smp. 80°, Rf (C) 0,3, $[\alpha]_D = +41,8^\circ$ ($c = 1,1$). - IR.: 3080w sh, 3050w sh, 3000w, 2860w, 1720s, 1590w, 1490m, 1470w, 1450m, 1420m, 1395m, 1370m, 1360m, 1300w, 1265m, 1185m, 1160m, 1130s, 1075s, 1055s, 1025m, 905w, 870m. IR. (KBr): 2860m, 1495m, 1450m, 1430s, 1340s, 1270s, 1200s, 1130s, 1070s, 1060s, 1025m, 940m, 870m, 745m, 740s, 725s, 695s. - ¹H-NMR.: 7,5-6,9 (*m*, 20 H); 5,52 (verbr. *d*, *J* = 10, 1HC-N; E.²³ bei 4,28: *s*); 4,96 (verbr. *t*, *J* ≈ 8,5, H-C(2); E. bei 2,54: *d*, *J* = 9); 4,67 (*s*, PhCH₂); 4,56 (*s*, PhCH₂); 4,51 und 4,38 (*AB*-System, *J* = 11, PhCH₂); 4,28 (*d* × *d*, *J* = 9 und 6, H-C(3); E. bei 4,96: *d*, *J* = 6); 4,28 (*d*, *J* = 10, 1HC-N; E. bei 5,52: *s*); 4,04 (*d* × *d* × *d*, *J* = 6, 3 und 0,5, H-C(4); E. bei 3,37: *d* × *d*, *J* = 6 und 0,5; E. bei 2,54: *d* × *d*, *J* = 6 und 3); 3,9 (*d* × *d*, *J* = 11 und 6, HC-C(1); E. bei 2,54: *d*, *J* = 11); 3,55-3,2 (*m*, H-C(5) und HC-C(1); E. bei 4,04 oder 2,54: Veränderung des *m*); 2,7-2,25 (*m*, H-C(1)). - ¹³C-NMR.: 153,09 (*s*), 151,13 (*s*), 138,12 (*s*), 137,88 (*s*), 137,47 (*s*), 129,28 (2 *d*), 128,41 und 127,86 (mehrere *d*), 125,50 (*d*), 121,70 (2 *d*), 88,10 (*d*), 81,53 (*d*), 81,17 (*d*), 72,70 (*t*), 72,28 (*t*), 72,12 (*t*), 71,27 (*t*), 66,85 (*t*), 55,45 (*d*), 38,26 (*d*). - MS.: 565 (M^+ , 0,01), 474 (2), 473 (2), 472 (7), 368 (3), 366 (5), 357 (3), 258 (3), 181 (8), 92 (10), 91 (100), 65 (4).

C₃₅H₃₅NO₆ (565,67) Ber. C 74,31 H 6,24 N 2,48% Gef. C 74,31 H 6,29 N 2,43%

(*1L*)-(1,2,4/3,5)-1-Acetoxyethyl-3,4,5-tri-O-benzyl-2-(phenoxy carbonyl)amino-3,4,5-cyclopentantriol (**58**). Eine Lösung von 38 mg (0,069 mmol) **57** und 1 Kristall 4-Dimethylaminopyridin in 3 ml Pyridin/Acetanhydrid 1:1 wurde 5 Min. bei 0° gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/2mal ges. KHSO_4 -Lösung, 2mal ges. NaHCO_3 -Lösung) ergab 40 mg (97,8%) **58**, das aus Äther/Hexan kristallisiert wurde, Smp. 70°, R_f (C) 0,33. - IR.: 3420w, 3080w sh, 3050w sh, 3000w, 2920m, 2860w, 1740s, 1590w, 1505m, 1485s, 1450m, 1360m, 1070s, 1025m. IR. (KBr): 3340m, 1730s, 1705s, 1530s, 1490s, 1455m, 1365m, 1255s, 1215s, 730m, 695s. - $^1\text{H-NMR}$: 7,5-6,9 (m, 20 H); 5,25 (verbr. d, J = 8, HN); 4,71 und 4,57 (AB-System, J = 12, PhCH_2); 4,65-4,35 (m, 2 PhCH_2); 4,4-3,7 (m, 6 H); 2,9-2,55 (m, H-C(1)); 1,95 (s, Ac). - MS.: 502 (0,3), 437 (0,3), 435 (0,3), 410 (8), 304 (5), 253 (3), 181 (3), 94 (12), 92 (10), 91 (100), 65 (6), 43 (6).

(*1L*)-(1,2,4/3,5)-1-Acetoxyethyl-2-(phenoxy carbonyl)amino-3,4,5-cyclopentantriol (**61**). Eine Lösung von 191 mg (0,32 mmol) **58** in 10 ml Essigester wurde mit 82 mg 10proz. Pd/C 4 Std. unter Wasserstoff (Normaldruck) bei RT. gerührt. Der kristalline Niederschlag wurde durch Zugabe von Aceton wieder gelöst. Filtrieren durch *Celite* (Nachwaschen mit Aceton), Entfernen des Lösungsmittels im RV. und Trocknen des Rückstandes i. HV. ergaben 100 mg (96%) kristallines **61**. Zur Analyse wurde eine Probe aus Aceton/Methylenchlorid umkristallisiert und 48 Std. i. HV. getrocknet, Smp. 145°, R_f (G, im Labor beschichtete DC.-Platte) 0,57, $[\alpha]_D$ = -50,1° (c = 1,1, Aceton). - IR. (KBr): 3340s, 1745s, 1695s, 1525s, 1490s, 1455m, 1365m, 1250s, 1210s, 1105m, 1030m, 775m, 685m. - $^1\text{H-NMR}$. (Aceton-d₆): 7,5-7,0 (m, 5 H); 6,74 (verbr. d, J = 8, HN, mit D_2O austauschbar); 4,5-3,95 (m, 6 H, wovon 3 mit D_2O austauschbar); 3,95-3,6 (m, 3 H, Veränderung bei der Zugabe von D_2O); 2,6-2,2 (m, H-C(1)); 1,95 (s, Ac). - $^{13}\text{C-NMR}$. (Aceton-d₆): 171,25 (s), 155,40 (s), 152,56 (s), 129,89 (2 d), 125,69 (d), 122,55 (2 d), 82,64 (d), 79,80 (d), 76,70 (d), 62,97 (t), 56,34 (d), 45,30 (d), 20,95 (qa). - MS.: 274 (3), 232 (5), 195 (4), 171 (11), 153 (33), 140 (11), 115 (9), 110 (15), 109 (9), 100 (34), 99 (26), 98 (20), 84 (11), 82 (17), 81 (8), 80 (8), 73 (15), 72 (10), 70 (10), 69 (22), 61 (9), 60 (8), 57 (12), 56 (32), 55 (19), 54 (9), 44 (8), 43 (100), 41 (14), 39 (9), 30 (9), 29 (10), 28 (23), 27 (9), 17 (15).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (325,32) Ber. C 55,38 H 5,89 N 4,31% Gef. C 54,94 H 5,90 N 4,20%

Behandlung von 61 mit Triäthylamin. Eine Lösung von 13 mg (0,04 mmol) **61** und 20 μl (0,14 mmol) Triäthylamin in 3 ml Aceton wurde 2 Std. bei 60° gehalten. Obwohl die Lösung eine gelbliche Farbe annahm, wurde auf DC. (G) nur **61** nachgewiesen. Verdampfen des Lösungsmittels im RV. und Trocknen des Rückstandes i. HV. ergaben **61** quantitativ zurück.

(*1L*)-(1, 2, 4/3, 5)-1, 2²-Anhydro-3, 4, 5-tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-/N-hydroxymethyl-N-methylamino-3, 4, 5-cyclopentantriol (**62**). Eine Lösung von 40 mg (0,092 mmol) **56** und 65 μl Ameisensäure in 100 μl Formalin wurde 10 Min. bei 40° gehalten. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO_3 -Lösung) und präp. DC. (C) ergaben 34 mg (80,2%) kristallines **62**. Zur Analyse wurde eine Probe 48 Std. i. HV. getrocknet, Smp. 42-45°, R_f (C) 0,28, $[\alpha]_D$ = +48,9° (c = 1,5). - IR.: 3070w, 3050w, 2990m, 2900m, 2850m, 2790w, 2760w, 2720w, 1600w, 1490w, 1450s, 1390w, 1360m, 1340m, 1325w, 1305w, 1270w, 1170m, 1105s, 1060s, 1025m, 995m, 890w, 865w. - $^1\text{H-NMR}$: 7,5-7,1 (m, 15 H); 4,75-4,35 (m, 3 PhCH_2); 4,37 (d, J = 9, 1HC-N); 4,17 (d \times d, J = 8 und 5,5, H-C(3)); 3,97 (verbr. d \times d, J = 5,5 und 4, H-C(4)); 3,9-3,75 (m, H₂C-C(1)); 3,64 (d, J = 9, 1HC-N); 3,59 (d \times d, J = 8 und 4, H-C(5)); 2,72-2,55 (m, H-C(2)); 2,4-2,05 (m, H-C(1)); 2,22 (s, CH_3N). - $^{13}\text{C-NMR}$: 138,35 (s), 138,05 (s), 137,95 (s), 128,14-127,49 (mehrere d), 90,58 (d), 85,02 (t), 83,44 (d), 82,84 (d), 72,43 (t), 71,82 (t), 71,08 (t), 65,65 (t und d), 39,48 (d), 38,54 (qa). - MS.: 459 (M^+ , 0,01), 414 (1), 385 (1), 368 (4), 323 (1), 260 (2), 246 (8), 218 (10), 181 (6), 92 (12), 91 (100), 77 (5), 65 (9), 44 (6).

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ (459,57) Ber. C 75,79 H 7,24 N 3,05% Gef. C 75,65 H 7,26 N 3,06%

62 aus 27 (vgl. Fussnote 16). Eine Lösung von 143 mg (0,32 mmol) **27** in 4 ml Methanol wurde mit 6 ml *Raney-Nickel*-Suspension 8 Std. bei RT. unter Wasserstoff (Normaldruck) gerührt. Filtrieren durch *Celite*, Entfernen des Lösungsmittels im RV. und präp. DC. (D) ergaben 10 mg (7%) **27** und 115 mg leicht verunreinigtes Hydrogenolyseprodukt, das in 1 ml Formalin und 0,65 ml Ameisensäure 15 Min. bei RT. gerührt wurde. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO_3 -Lösung) und präp. DC. (D) ergaben 75 mg (51,1% bez. **27**) **62**. Die R_f -Werte und die IR.-Spektren der Proben von **62** aus **27** und **45** sind identisch.

(*1L*)-(1, 2, 4/3, 5)-3, 4, 5-Tri-O-benzyl-2-dimethylamino-1-hydroxymethyl-3, 4, 5-cyclopentantriol (**63**). Eine Lösung von 884 mg (2,04 mmol) **56** und 1,2 ml Ameisensäure in 1,8 ml Formalin wurde 6 Std. bei 100° gekocht. Aus dem sofort gebildeten **62** entstand langsam **63**. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO_3 -

Lösung) und Chromatographie (40 g Aluminiumoxid basisch; bis **62** eluierte D, dann Essigester/Methanol 9:1) ergaben 89 mg (9,5%) **62** und 804 mg (85,4%) **63** als Öl. Zur Analyse wurde eine Probe von **63** 5 Tage i. HV. getrocknet, Rf (Essigester) 0,15, Rf (F, Aluminiumoxid) 0,62, $[\alpha]_D = +4,9^\circ$ ($c = 1,4$). - IR.: 3500-3100w br., 3070w, 3050w, 2990m, 2940m, 2870m, 2830m, 2790m, 1600w, 1490m, 1460m, 1450s, 1360m, 1150w, 1080s, 1065s, 1040s, 1025s, 900w, 880w. - $^1\text{H-NMR}$: 7,4-7,1 (m, 15 H); 4,61, 4,56 und 4,44, 4,40 (2 AB-Systeme, $J = 11$, 2 PhCH₂); 4,50 (s, PhCH₂); 4,4-4,15 (br., HO, mit D₂O austauschbar); 4,15-3,45 (m, 5 H); 3,03 (verbr. t, $J = 8,2$, H-C(2)); 2,7-2,4 (m, H-C(1)); 2,31 (s, (CH₃)₂N). - $^{13}\text{C-NMR}$: 138,12 (2s), 137,91 (s), 128,33-127,47 (mehrere d), 89,58 (d), 85,46 (d), 82,28 (d), 71,64 (2t), 71,02 (t), 69,59 (d), 62,52 (t), 44,87 (2qa). - MS.: 462 (0,5), 461 (M^+ , 0,25), 460 (0,5), 384 (1), 371 (10), 370 (41), 264 (10), 253 (5), 249 (7), 202 (6), 192 (8), 164 (8), 149 (5), 142 (7), 130 (6), 112 (7), 101 (9), 100 (20), 98 (5), 92 (14), 91 (100), 86 (10), 84 (54), 65 (6), 58 (12), 46 (85), 45 (12).

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_4$ (461,60) Ber. C 75,46 H 7,64 N 3,03% Gef. C 75,33 H 7,69 N 3,04%

(*1L*)-(1,2,4/3,5)-1-Acetoxymethyl-3,4,5-tri-O-benzyl-2-dimethylamino-3,4,5-cyclopentantriol (**64**). In 6 ml Acetanhydrid/Pyridin 1:1 wurden 804 mg (1,74 mmol) **63** 4 Std. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Gemisch zuerst 30 Min. in ges. NaHCO₃-Lösung gerührt; Äther/ges. NaHCO₃-Lösung; Pyridin wurde azeotrop mit Benzol abdestilliert) und Chromatographie ergaben 727 mg (83%) **64** als Öl. Rf (D) 0,37. - IR.: 3070w sh, 3040w, 2990w, 2940m, 2860m, 2820m, 2780m, 1730s, 1490w, 1450s, 1380m, 1305w, 1150w, 1085s, 1065s, 1035s, 1025s, 975w. - $^1\text{H-NMR}$: 7,45-7,05 (m, 15 H); 4,65-4,2 (m, 7 H); 4,1-3,7 (m, 4 H); 2,85 (verbr. t, $J = 7$, H-C(2)); 2,7-2,4 (m, H-C(1)); 2,24 (s, (CH₃)₂N); 1,96 (s, Ac). - MS.: 504 (0,5), 503 (M^+ , 0,3), 502 (0,3), 460 (0,3), 444 (0,5), 413 (5), 412 (27), 352 (16), 291 (7), 253 (5), 246 (5), 184 (15), 174 (7), 112 (21), 100 (5), 92 (7), 91 (100), 86 (13), 84 (42), 65 (6), 58 (15), 46 (69), 45 (10), 43 (7), 42 (5).

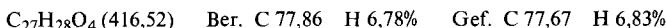
N-Oxid **65** von (*1L*)-(1,2,4/3,5)-3,4,5-Tri-O-benzyl-2-dimethylamino-1-hydroxymethyl-3,4,5-cyclopentantriol. Zu einer auf 0° gekühlten und unter Argon gerührten Lösung von 477 mg (1,03 mmol) **64** in 8 ml abs. Methylenchlorid wurden 182 mg (1,05 mmol) *m*-Chlorperbenzoësäure gegeben. Nach Entfernen des Kühlbades wurde die Lösung 10 Min. weitergerührt. Chromatographie (15 g Aluminiumoxid, basisch, Akt. I; erst Essigester, dann Methylenchlorid/Methanol 3:1) ergab 440 mg (92,2%) kristallines **65**, das aus Methylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff/Hexan umkristallisiert wurde, Smp. 96°, Rf (F, Aluminiumoxid) 0,31, $[\alpha]_D = -4,7^\circ$ ($c = 1,8$). - IR.: 3650w, 3070w, 3050w, 2990m, 2940m, 2860m, 1600w, 1490m, 1470m, 1450s, 1420w, 1380w, 1335m, 1070s, 1055s, 1025m, 980m, 950m, 905w. IR. (KBr): 3650m, 1495s, 1450s, 1390m, 1365m, 1355m, 1140s, 1110s, 1100s, 1055s, 1025s, 735s, 695s. - $^1\text{H-NMR}$: 7,5-7,0 (m, 15 H); 5,2-4,8 (br., HO, mit D₂O austauschbar); 4,79 (verbr. d \times d, $J = 9$ und 3, H-C(2)); 4,61 und 4,47 (AB-System, $J = 11$, PhCH₂); 4,50 (s, PhCH₂); 4,49 und 4,33 (AB-System, $J = 11$, PhCH₂); 4,15-3,75 (m, 3 H); 3,65-3,3 (m, H₂C-C(1)); 3,37 (s, CH₃N); 3,28 (s, CH₃N); 3,05-2,65 (m, H-C(1)). - $^{13}\text{C-NMR}$: 137,49 (2s), 137,33 (s), 128,53-127,78 (mehrere d), 87,89 (d), 82,33 (d), 80,88 (d), 80,14 (d), 71,94 (t), 71,35 (t), 70,99 (t), 60,46 (qa), 59,93 (qa und t), 47,30 (d). - MS.: 460 (0,5), 459 (0,5), 458 (0,5), 414 (0,5), 370 (5), 368 (5), 246 (6), 218 (8), 181 (6), 172 (5), 92 (11), 91 (100), 84 (7), 65 (6), 46 (14).

Pyrolysen von **65**. a) Eine Lösung von 140 mg (0,29 mmol) **65** in 2 ml DMF wurde 30 Min. bei 140° gehalten. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO₃-Lösung) und präp. DC. (D) ergaben 7 mg (5,2%) **62**, 26 mg (21%) **67**, 38 mg (28%) **63** und 29 mg (ca. 20%) eines nicht näher analysierten Gemisches mit Rf (C) 0. Die Rf-Werte, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben **62** aus **65** und **56** sind identisch; ebenfalls diejenigen der Proben **63** aus **65** und **56**.

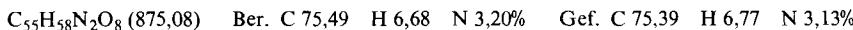
b) Die Pyrolyse (analoge Aufarbeitung) von 94 mg (0,2 mmol) **65** in 3 ml Xylol während 15 Min. bei 150° ergab 24 mg (26,5%) **62**, 6 mg (7,3%) **67**, 1 mg (1,1%) **63** und 25 mg (ca. 25%) des nicht näher analysierten Gemisches.

c) Die Pyrolyse (analoge Aufarbeitung) von 31 mg (0,065 mmol) **65** während 20 Min. bei 120-130° (ohne Lösungsmittel) ergab 4 mg (13,4%) **62**, 8 mg (29,6%) **67** und 8 mg (26,7%) **63**. Der Startfleck wurde nicht isoliert. (*1L*)-(1,4/5)-3,4,5-Tri-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-cyclopenten-3,4,5-triol (**67**): Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther/Hexan umkristallisiert und 24 Std. i. HV. getrocknet, Smp. 75°, Rf (C) 0,18, $[\alpha]_D = -18,9^\circ$ ($c = 1,4$). - IR. (CCl₄): 3630w, 3470w br., 3080w, 3060m, 3020m, 2890m sh, 2860m, 1645s, 1600w, 1495m, 1450s, 1380w, 1350m, 1305m, 1200m, 1085s, 1025s. IR. (KBr): 1645s, 1500m, 1455m, 1310m, 1120s, 1100s, 1010s, 930m, 800m, 725s, 690s. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl₄): 7,4-7,0 (m, 15 H); 4,75 (s, PhCH₂); 4,71 und 4,51 (AB-System, $J = 11$, PhCH₂); 4,5-4,4 (m, H-C(2)); 4,45 (s, PhCH₂); 4,35 (d, $J = 3$, H-C(4)); 3,74 (t, $J = 3$, H-C(5)); 3,52 (verbr. d, $J = 5,5$, H₂C-C(1); mit D₂O: d, $J = 5,5$); 2,7-2,45 (m, H-C(1)); 1,59 (br., HO, mit D₂O austauschbar). - $^{13}\text{C-NMR}$: 157,94 (s), 138,17 (2s), 136,58 (s), 128,35-127,35

(mehrere *d*), 97,63 (*d*), 85,85 (*d*), 84,91 (*d*), 72,08 (*t*), 71,49 (*t*), 71,19 (*t*), 64,97 (*t*), 48,60 (*d*). - MS.: 416 (M^+ , 0,01), 385 (2), 325 (4), 205 (5), 181 (24), 149 (63), 111 (9), 109 (8), 97 (14), 95 (10), 92 (12), 91 (100), 85 (14), 83 (16), 81 (13), 71 (21), 69 (25), 67 (8), 65 (9), 60 (10), 57 (39), 56 (10), 55 (27), 43 (36), 41 (26), 29 (15), 18 (17).



N,N'-Methylendi-[*11*-(1,2,4/3,5)-1¹,2¹-anhydro-3,4,5-tri-O-benzyl-2-hydroxyamino-1-hydroxymethyl-3,4,5-cyclopentantriole] (68). Eine Lösung von 50 mg (0,117 mmol) 27, 0,8 ml Ameisensäure und 1,2 ml Formalin in 1 ml Methylenechlorid wurde 4 Std. bei 40° gehalten. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO₃-Lösung) und präp. DC. (D) ergaben 50 mg (98%) kristallines 68. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther/Hexan umkristallisiert und 24 Std. i. HV. getrocknet, Smp. 124°, Rf (C) 0,11, $[\alpha]_D = +45,1^\circ$ (*c* = 1,5). - IR.: 3080_w, 3060_w, 2990_m, 2940_w, 2870_m, 1490_w, 1450_m, 1355_m, 1090_{sssh}, 1070_s, 1025_m, 1000_{msh}, 900_w. IR. (KBr): 1495_m, 1450_m, 1360_s, 1120_s, 1085_s, 1065_s, 1030_m, 725_s, 690_s. - ¹H-NMR.: 7,4-7,1 (*m*, 30 H); 4,74 (*s*, 2 PhCH₂); 4,66 (*s*, 2 PhCH₂); 4,59 und 4,47 (*AB*-System, *J* = 11, 2 PhCH₂); 4,1-3,4 (*m*, 14 H); 3,05-2,65 (*m*, 2 H). - ¹³C-NMR.: 138,56 (2 *s*), 138,45 (2 *s*), 137,98 (2 *s*), 128,41-127,47 (mehrere *d*), 86,87 (2 *d*), 85,67 (2 *d*), 84,37 (2 *d*), 76,00 (*t*), 72,56 (2 *t*), 72,13 (4 *t*), 71,42 (2 *t*), 69,84 (2 *d*), 49,23 (2 *d*). - MS.: 446 (0,2), 444 (0,2), 431 (0,4), 430 (0,2), 414 (0,2), 402 (0,4), 385 (0,2), 352 (3), 340 (2), 264 (4), 231 (5), 230 (15), 125 (6), 124 (5), 92 (12), 91 (100), 79 (5), 77 (5), 65 (6). - Molekulargewichtsbestimmung: Ber. 875,0, Gef. 775,0, 802,0 und 776,0.



(3D)-(3,5/4)-3,4,5-Tri-O-benzyl-1-C-formyl-1-cyclopenten-3,4,5-triol (69). Zur eiskalten Lösung von 65 mg (0,14 mmol) 63 und 0,4 ml Triäthylamin in 0,9 ml DMSO wurden 122 mg (0,76 mmol) Pyridin-SO₃-Komplex gegeben. Während 45 Min. wurde das Gemisch bei 0° gerührt. Normale Aufarbeitung (Äther/Imal ges. Na₂CO₃-Lösung, 2mal Wasser) und präp. DC. (D) ergaben 25 mg (42,8%) schwach verunreinigtes 69 als Öl und 12 mg (18,5%) 63. Rf (B) von 69: 0,2. - IR.: 3080_w, 3060_w, 3000_w, 2860_m, 1690_s, 1620_w, 1490_w, 1450_m, 1385_w, 1350_m, 1320_m, 1170_m, 1080_{sssh}, 1065_s, 980_w, 905_w. - ¹H-NMR.: 9,73 (*s*, CHO-C(1)); 7,5-7,1 (*m*, 15 H); 6,74 (*d*, *J* = 2, H-C(2)); 4,83 und 4,63 (*AB*-System, *J* = 11, PhCH₂); 4,62 (*d*, *J* = 4, H-C(5)); 4,58 (*s*, PhCH₂); 4,54 (*s*, PhCH₂); 4,45 (*d* × *d*, *J* = 4 und 2, H-C(3)); 4,22 (*t*, *J* = 4, H-C(4)). - ¹³C-NMR.: 189,28 (*d*), 147,20 (*d*), 144,97 (*d*²⁷), 138,17 (*s*), 137,70 (2 *s*), 128,42-127,64 (mehrere *d*), 91,31 (*d*), 84,44 (*d*), 83,14 (*d*), 72,83 (*t*), 72,00 (*t*), 71,63 (*t*). - MS.: 414 (M^+ , 3), 385 (3), 323 (2), 307 (3), 217 (4), 181 (13), 169 (4), 149 (8), 107 (4), 92 (19), 91 (100), 79 (5), 77 (5), 65 (11), 57 (4), 41 (4), 18 (7).

Die NMR.-Spektren wurden an der ETH Zürich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth und in Freiburg in unserem Institut von Fräulein A. Lachat, Herrn Dipl.-Chem. P. Bischofberger und Herrn Dipl.-Chem. M. Cosandey aufgenommen. Die massenspektrometrischen Analysen verdanken wir an der ETH Zürich Herrn Prof. Dr. J. Seibl und in Freiburg Herrn Dipl.-Chem. W. Bernhard. Die Elementaranalysen wurden an der ETH Zürich im Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Herr W. Manser) und in Freiburg in unserem Institut von Herrn F. Nydegger durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Posternak, «Les Cyclitols», Hermann, Paris 1962.
- [2] W. Pigman & D. Horton, 'The Carbohydrates', Bd. IA, 2. Aufl., Academic Press, N.Y. 1972, S. 520ff.
- [3] D. A. Cox, K. Richardson & B. C. Ross in P. Sammes, 'Topics in Antibiotic Chemistry', Bd. 1, Ellis Horwood, Chichester 1977, S. 1ff.
- [4] B. A. Bohm, Chem. Rev. 65, 435 (1965).
- [5] S. Horii, T. Iwasa, E. Mizuta & Y. Kameda, J. Antib. 24, 59 (1971).
- [6] T. Kishi, M. Muroi, T. Kusaka, M. Nishikawa, K. Kamiya & K. Mizuno, Chem. Commun. 1967, 852.
- [7] L. Micheel, Liebigs Ann. Chem. 496, 77 (1932).

²⁷⁾ Fernkopplung mit Formylproton.

- [8] *F. Stadler*, Diss., Wien 1962.
- [9] *S.J. Angyal & P.T. Gilham*, J. chem. Soc. 1958, 375.
- [10] *J.M. Grosheintz & H.O.L. Fischer*, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1948).
- [11] *F.W. Lichtenthaler*, Angew. Chemie 76, 84 (1964).
- [12] *J. Kovar & H.H. Baer*, Carbohydr. Res. 45, 161 (1975).
- [13] *S.J. Angyal & S.D. Gero*, Austral. J. Chemistry 18, 1973 (1965).
- [14] *T. Suami, K. Tadano, S. Nishiyama & F.W. Lichtenthaler*, J. org. Chemistry 38, 3691 (1973).
- [15] *M.L. Wolfrom, S.M. Olin & W.J. Polglase*, J. Amer. chem. Soc. 72, 1724 (1950).
- [16] *R.J. Ferrier & V.K. Srivastava*, Carbohydr. Res. 59, 333 (1977).
- [17] *J.P.H. Verheyden, A.C. Richardson, R.S. Bhatt, B.D. Grant, W.L. Fitch & J.G. Moffat*, Pure appl. Chemistry 50, 1363 (1978).
- [18] *H.J. Bestmann & H.A. Heid*, Angew. Chemie 83, 329 (1971).
- [19] *G. Stork & S. Raucher*, J. Amer. chem. Soc. 98, 1583 (1976).
- [20] *G. Stork & T. Takahashi*, J. Amer. chem. Soc. 99, 1275 (1977).
- [21] *G. Stork, T. Takahashi, I. Kawamoto & T. Suzuki*, J. Amer. chem. Soc. 100, 8272 (1978).
- [22] *R.L. Whistler & L.W. Doner*, J. org. Chemistry 38, 2900 (1973).
- [23] *A.A. Othman, N.A. Al-Masudi & U.S. Al-Timari*, J. Antib. 31, 1007 (1978).
- [24] *M. Nakajima, I. Tomida & S. Takei*, Chem. Ber. 92, 173 (1973).
- [25] *Z. Sable, T. Anderson, B. Tolbert & T. Posternak*, Helv. 46, 1157 (1963).
- [26] *F.G. Cocu*, Diss. No 1577, Genf 1972.
- [27] *R. Schwesinger & H. Prinzbach*, Angew. Chemie 87, 625 (1975).
- [28] *R. Schwesinger & H. Prinzbach*, Angew. Chemie 87, 626 (1975).
- [29] *R. Criegee & P. Becher*, Chem. Ber. 90, 2516 (1957).
- [30] *Y.K. Yur'ev & N.S. Zefirov*, Chem. Abstr. 55, 24573 (1961).
- [31] *C.R. Kowarski & S. Sarel*, J. org. Chemistry 38, 117 (1973).
- [32] *G.E. McCasland, S. Furuta & L.J. Durham*, J. org. Chemistry 33, 2835 (1968).
- [33] *R. Grewe & I. Hinrichs*, Chem. Ber. 97, 443 (1964).
- [34] *R. Grewe & S. Kersten*, Chem. Ber. 100, 2546 (1967).
- [35] *E.E. Smissman, J.T. Suh, M. Oxman & R. Daniels*, J. Amer. chem. Soc. 84, 1040 (1962).
- [36] *E.E. Smissman & M.A. Oxman*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2184 (1963).
- [37] *R. McCrindle, K.H. Overton & R.A. Raphael*, J. chem. Soc. 1960, 1560.
- [38] *G. Just, G. Reader & B. Chalard-Faure*, Canad. J. Chemistry 54, 849 (1976).
- [39] *Y.F. Shealy & J.D. Clayton*, J. Amer. chem. Soc. 91, 3075 (1969).
- [40] *M. Schlosser* in Houben-Weyl, «Methoden der org. Chemie», Bd. 5/1b.
- [41] *C.A. Grob*, Angew. Chemie 81, 543 (1969).
- [42] *G.O. Aspinall*, Pure appl. Chemistry 49, 1105 (1977).
- [43] *B. Lindberg & H. Lundström*, Acta chem. Scand. 20, 2423 (1966).
- [44] *G.O. Aspinall, O. Igarashi, T.N. Krishnamurthy, W. Mitsura & M. Funabashi*, Canad. J. Chemistry 49, 54, 1708 (1976).
- [45] *N.K. Kotchetkov, O.S. Chizhov & A.F. Svirdov*, Carbohydr. Res. 14, 277 (1970).
- [46] *I. Kitagawa, Y. Yoshikawa & A. Kadota*, Chem. pharm. Bull. 26, 484 (1978).
- [47] *A. Padwa*, Angew. Chemie 88, 131 (1976).
- [48] *W. Oppolzer*, Angew. Chemie 89, 10 (1977).
- [49] *S. Hanessian & N.R. Plessas*, J. org. Chemistry 34, 1035 (1969).
- [50] *K. Tsuda, E. Ohki & S. Nozoe*, J. org. Chemistry 28, 783 (1963).
- [51] *E. Fischer & K. Zach*, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 456 (1912).
- [52] *R.D. Rieke & S.E. Bales*, J. Amer. chem. Soc. 96, 1775 (1974).
- [53] *R.D. Rieke, S.J. Umand & P.M. Hudnall*, Chem. Commun. 1973, 269.
- [54] *B. Helferich & J. Becker*, Liebigs Ann. Chem. 440, 1 (1924).
- [55] *D. Keglević & D. Ljevaković*, Carbohydr. Res. 64, 319 (1978).
- [56] *S.S. Bhattacharjee & P.A. Gorin*, Canad. J. Chemistry 47, 1195 (1969).
- [57] *L. Schroeder & J.W. Green*, J. chem. Soc. C1966, 530.
- [58] *E. Hardegger*, «Einführung in das org. chem. Praktikum», Juris Verlag, Zürich 1958.
- [59] IUPAC & IUB, Z. physiol. Chem. 350, 523 (1969); *idem*, Pure appl. Chemistry 37, 283 (1974).
- [60] *N.A. LeBel, M.E. Post & J.J. Whang*, J. Amer. chem. Soc. 86, 3759 (1964).
- [61] *A. Vasella*, Helv. 60, 426 (1977).

- [62] *A. Vasella*, *Helv.* **60**, 1273 (1977).
- [63] *S. Sternhell*, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969).
- [64] *S. Umezawa, Y. Takagi & T. Tsuchiya*, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 1411 (1971).
- [65] *S. Akiya & T. Osawa*, *Chem. pharm. Bull.* **7**, 277 (1959).
- [66] *V. G. Bashford & L. F. Wiggins*, *Nature* **165**, 566 (1950).
- [67] *K. Fuji, S. Nakano & E. Fujita*, *Synthesis* **1975**, 276.
- [68] *E. Müller & W. Rundel*, *Angew. Chemie* **70**, 105 (1958).
- [69] *E. J. Corey, J.-L. Gras & P. Ulrich*, *Tetrahedron Letters* **1976**, 809.
- [70] *A. C. Cope & E. R. Trumbull*, *Org. Reactions* **11**, 361 (1960).
- [71] *R. D. Bach, D. Andrzewski & L. R. Dusold*, *J. org. Chemistry* **38**, 1742 (1973).
- [72] *C. L. Stevens & D. Chitharanjan*, *J. org. Chemistry* **40**, 2474 (1975).
- [73] *A. Kaluszyner & A. B. Galun*, *J. org. Chemistry* **26**, 3536 (1961).
- [74] *A. C. Cope, E. Ciganek & J. Lazar*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2591 (1962).
- [75] *J. C. Craig & K. K. Purushothaman*, *J. org. Chemistry* **35**, 1721 (1970).
- [76] *A. Mitra*, 'The Synthesis of Prostaglandines', *J. Wiley*, N.Y. 1977, S. 247-266.
- [77] *H. Steinlin, L. Camarda & A. Vasella*, *Helv.* **62**, 378 (1979).
- [78] *N. K. Richtmyer*, *Methods Carbohydr. Chemistry* **1**, 107 (1962).
- [79] *N. Pravdić & D. Keglević*, *Tetrahedron* **21**, 1897 (1965).
- [80] *R. Eby & C. Schuerch*, *Carbohydr. Res.* **34**, 79 (1974).