

32. Strukturelle Abwandlungen an partiell silylierten Kohlenhydraten mittels Triphenylphosphin/Azodicarbonsäure-diäthylester

3. Mitteilung [1]

von Hannelore H. Brandstetter und Erich Zbiral¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Wien, Währinger Strasse 38, A-1090 Wien

(30. VII. 79)

Structural Modification on Partially Silylated Carbohydrates by Means of Triphenylphosphine/Diethyl Azodicarboxylate

Summary

Reaction of methyl 2,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- β -D-glucopyranoside (**1a**) with triphenylphosphine (TPP)/diethyl azodicarboxylate (DEAD) and $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{HBr}$ or methyl iodide yields methyl 3-bromo-2,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-3-deoxy- β -D-allopyranoside (**3a**) and the corresponding 3-deoxy-3-iodo-alloside **3c** (*Scheme 1*). By a similar way methyl 2,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α -D-glucopyranoside (**2a**) can be converted to the 4-bromo-4-deoxy-galactoside **4a** and the 4-deoxy-4-iodo-galactoside **4b**. In the absence of an external nucleophile the sugar derivatives **1a** and **2a** react with TPP/DEAD to form the 3,4-anhydro- α - or - β -D-galactosides **5** and **6a**, respectively, while methyl 4,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- β -D-glucopyranoside (**1b**) yields methyl 2,3-anhydro-4,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- β -D-allopyranoside (**7a**, s. *Scheme 2*). Even the monosilylated sugar methyl 6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α -D-glucopyranoside (**2b**) can be transformed to methyl 2,3-anhydro-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α -D-allopyranoside (**8**; 56%) and 3,4-anhydro- α -D-galactopyranoside **6** (10%), whereas methyl 6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- β -D-glucopyranoside (**1c**) yields the 2,3-anhydro- β -D-alloside **7** (46%) and the 3,4-anhydro- β -D-alloside **9** (23%, s. *Scheme 3*). Reaction of **1c** with TPP/DEAD/ HN_3 leads to methyl 3-azido-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-3-deoxy- β -D-allopyranoside (**10**). The epoxides **7** and **8** were converted with $\text{NaN}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ to the 2-azido-2-deoxy-altrosides **11** and **13**, respectively, and the 3-azido-3-deoxy-glucosides **12** and **14**, respectively (*Scheme 4* and *5*). Reaction of **7** and **8** with TPP/DEAD/ HN_3 or *p*-nitrobenzoic acid afforded methyl 2,3-anhydro-4-azido-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-4-deoxy- α - and - β -D-gulopyranoside (**15** and **17**), respectively, or methyl 2,3-anhydro-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-4-*O*-(*p*-nitrobenzoyl)- α - and - β -D-gulopyranoside (**16** and **18**), respectively, without any opening of the oxirane ring (s. *Scheme 6*). - The 2-acetamido-2-deoxy-glucosides **19a** and **20a** react with TPP/

¹⁾ Korrespondenzautor.

DEAD alone to form the corresponding methyl 2-acetamido-3,4-anhydro-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-2-deoxy-galactopyranosides (**21** and **22**) in a yield of 80 and 85%, respectively (*Scheme 7*). With TPP/DEAD/ HN_3 **20a** is transformed to methyl 2-acetamido-3-azido-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy- β -D-allopyranoside (**25**, *Scheme 8*). By this way methyl 2-acetamido-3,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α -D-glucopyranoside (**19b**) yields methyl 2-acetamido-4-azido-3,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-2,4-dideoxy- α -D-galactopyranoside (**23**; 16%) and the isomerized product methyl 2-acetamido-4,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-2-deoxy- α -D-glucopyranoside (**19d**; 45%). Under the same conditions the disilylated methyl 2-acetamido-2-deoxy-glucoside **20b** leads to methyl 2-acetamido-4-azido-3,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-2,4-dideoxy- β -D-galactopyranoside (**24**). – All structures were assigned by ^1H -NMR. analysis of the corresponding acetates.

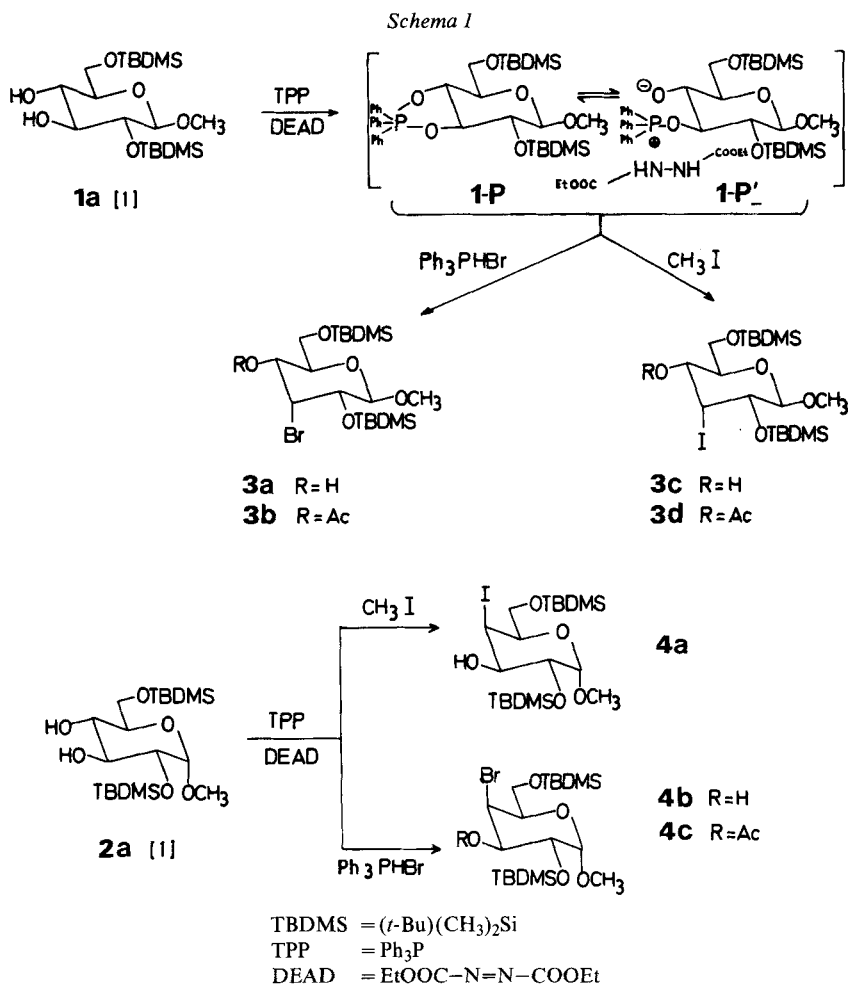
Nucleophile Substitutionen von alkoholischen Hydroxylgruppen, welche mittels Triphenylphosphin (TPP)/Azodicarbonsäureester (DEAD) aktiviert worden sind, laufen bekanntlich unter Inversion [2] ab. Sie finden in letzter Zeit eine immer häufigere Anwendung [3] und erweisen sich bei verschiedenartigsten Synthesestrategien [4] als sehr attraktives Reaktionsprinzip zur gezielten konfigurativen Abwandlung eines chiralen Zentrums. Während diese Reaktion bisher überwiegend bei monofunktionellen Substraten zur Anwendung gelangte [3], liegen noch sehr wenig Untersuchungen [5] an polyfunktionellen Verbindungen wie z. B. Kohlenhydraten vor. Kürzlich berichteten wir über gut durchführbare Umwandlungen mit Hilfe von TPP/DEAD an Methyl- α - und - β -D-glucopyranosid nach vorangegangener partieller Silylierung [1].

In der nun vorliegenden Arbeit berichten wir über einige weitere neue Aspekte der Reaktion von Methyl-2,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α - und - β -D-glucopyranosid, von Methyl-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α - und - β -D-glucopyranosid sowie von partiell silyliertem Methyl-2-acetamido-2-desoxy- α - und - β -D-glucopyranosid mit TPP/DEAD und über dadurch zugängliche, präparativ nützliche Umwandlungen. Die im *Schema 1* skizzierte regio- und stereospezifische Einführung eines Bromoder Jodsubstituenten in **1a** und **2a** verläuft ganz analog zu den in [1] angeführten Umsetzungen mit dem Azid-Ion bzw. *p*-Nitrobenzoat-Ion.

Die Einführung des Jodatoms lehnt sich an ein schon mitgeteiltes Verfahren an [2b], wobei das Jodid-Ion vermutlich durch Angriff eines Hydrazoester-anions auf CH_3I freigesetzt wird. Das Hydrazoester-anion dürfte aus dem Oxido-alkoxyphosphonium-Ion/Hydrazoester-System **1-P'** hervorgehen (s. *Schema 1*).

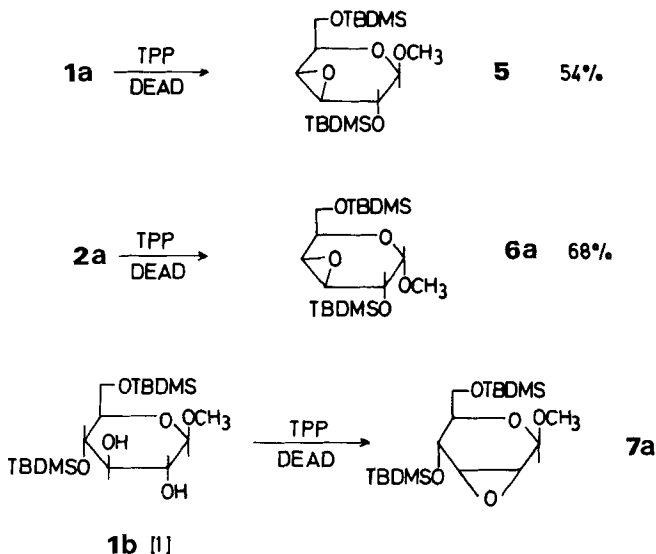
Man erhält auch hier jeweils aus dem Methyl- β -D-glucosid-Derivat den 3-Brom-3-desoxy- bzw. 3-Desoxy-3-jod-D-allose-Zucker (**1a** $\rightarrow$ **3a** bzw. **3c**) und aus dem Methyl- α -D-glucosid-Derivat die entsprechenden 4-Halogen-4-desoxygalactose-Abkömmlinge (**2a** $\rightarrow$ **4a** bzw. **4b**). Die Strukturen von **3a**, **3c**, **4a** und **4b** wurden anhand der NMR.-Analyse der Acetylierungsprodukte **3b**, **3d** und **4c** ermittelt (vgl. exper. Teil).

Erhitzt man das Methyl-2,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- α -D-glucopyranosid (**2a**) bzw. sein β -D-Anomer **1a** in Abwesenheit eines externen Nucleophils, *allerdings bis auf 140°*, so erhält man in guten Ausbeuten in einem S_{Ni} -Prozess die ent-



sprechenden Epoxyzucker, nämlich das Methyl-3,4-anhydro-2,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- β -D-galactopyranosid (**5**) bzw. sein α -Anomer **6a** (s. Schema 2). Entsprechend bildet sich aus dem Methyl-4,6-bis-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)- β -D-glucopyranosid (**1b**) ausschliesslich das 2,3-Anhydro-allose-Derivat **7a** (Strukturzuordnung, vgl. unten). In letzter Zeit wurden solche Epoxid-Bildungen unter dem Einfluss von TPP/DEAD in den verschiedenartigsten *trans*-1,2-Diolsystemen beobachtet, wie z. B. in 9-(β -D-Arabinofuranosyl)- und 9-(β -D-Xylofuranosyl)adenin [6], in *trans*-1,2-Cyclohexandiol [7] und in 2 β ,3 α -Cholestandiol [8]. Es ist deshalb bemerkenswert, dass es bei den in [1] und oben beschriebenen Umwandlungen von **1a** und **2a** mit ihren vicinalen Diolstrukturen in Anwesenheit eines Nucleophils jeweils *nicht* zur Oxiranbildung kommt (trotz der möglichen Ausbildung eines Phosphorans (s. **1-P**)). Die im allgemeinen entropisch und energetisch aufwendigere intermolekulare Substitutionsreaktion befindet sich also überraschenderweise

Schema 2



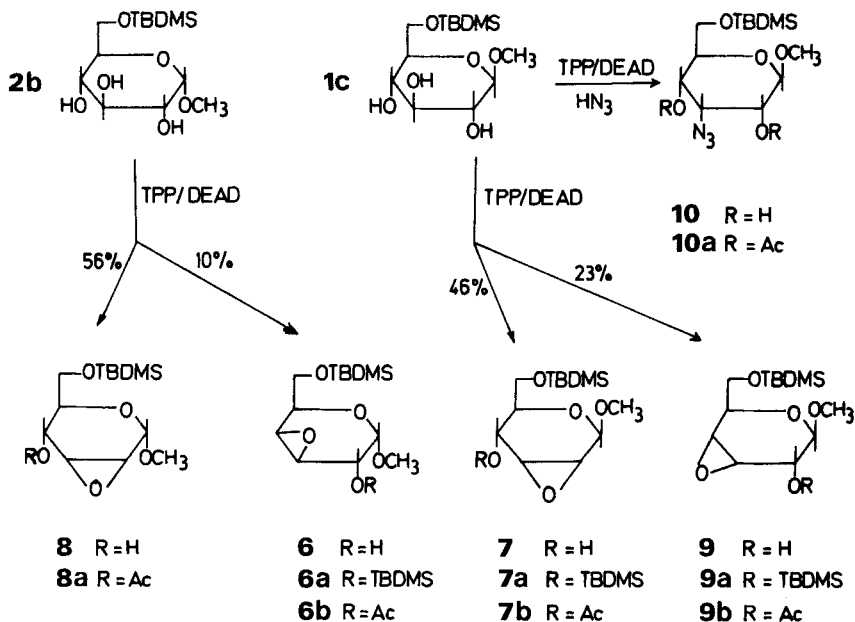
gegenüber dem intramolekularen Substitutionsprozess im Vorteil. Es sei noch hervorgehoben, dass, unabhängig von der Konfiguration am anomeren Zentrum, aus beiden Anomeren **1a** und **2a** mit TPP/DEAD der gleiche 3,4-Anhydrogalacto-Zuckertyp entsteht, im Gegensatz zur Umsetzung mit externen Nucleophilen (Bildung von Alloose- bzw. Galactoseabkömmlingen).

Dass es sich bei **5** und **6a** um 3,4-Anhydrogalacto-Zucker und nicht um solche vom Allosetyp handelt, ergibt sich eindeutig aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten $J(1,2)$, $J(2,3)$, $J(3,4)$, $J(4,5)$ und $J(5,6)$ mit den entsprechenden Kopplungskonstanten von Methyl-3,4-anhydro-2 β -O-acetyl-6-desoxy- β -D-allopyranosid [9] und Methyl-3,4-anhydro-2-O-acetyl-6-desoxy- β -D-galactopyranosid [10].

Die Chance zur Bildung von Anhydrozuckern erhöht sich beträchtlich, wenn die leicht zugänglichen und weitaus flexibleren Methyl-6-O-(*t*-butyldimethylsilyl)- α - und - β -D-glucopyranoside (**1c** und **2b**) zum Einsatz gelangen. Trotz seiner drei freien Hydroxylgruppen kann zwar **1c** mit dem potenten Azid-Nucleophil noch regio- und stereospezifisch in den Allosezucker **10** übergeführt werden (Schema 3; die Strukturzuordnung ergibt sich aufgrund des ^1H -NMR.-Spektrums von **10a**, vgl. exper. Teil). Bei **2b** gelingt dieser Substitutionsprozess nicht mehr. Ebenso wenig lassen sich Halogen- oder *p*-Nitrobenzoat-Ionen in **1c** oder **2b** einbringen; anstelle dessen entstehen die vier Anhydrozucker **6–9**, die man natürlich auch mit TPP/DEAD alleine herstellen kann. Bemerkenswert dabei ist, dass – wie bei der Umsetzung von **1a**, **1b** und **2a** mit TPP/DEAD bei 140° (Schema 2) – niemals das noch mögliche jeweilige andere Stereoisomere gebildet wird. Hingegen zeichnet sich die Oxiranbildung durch keine besondere Regioselektivität aus (s. Schema 3).

In wie differenzierter Weise die Struktur des Reaktanten für die Entstehung der Anhydrozucker verantwortlich sein kann, zeigt die Bildung des 3,4-Anhydro-

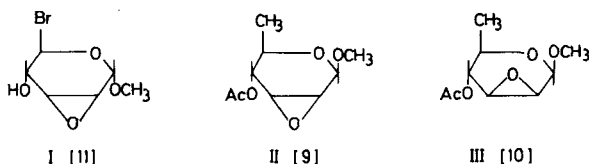
Schema 3



Allosetyps **9** aus **1c** auf der einen und die Bildung des 3,4-Anhydro-Galactosetyps **5** aus **1a** auf der anderen Seite.

Die Hauptschwierigkeit bei der klassischen Herstellung von Epoxyzuckern über die entsprechenden *p*-Toluolsulfonate liegt in der Tatsache begründet, dass man häufig nicht im gewünschten Ausmass selektiv tosylieren [9] kann, sodass dafür meist mehrere Reaktionsschritte erforderlich sind. Die direkte Entstehung von Epoxyzuckern aus *trans*-1,2-Diol- bzw. *trans*-1,2,3-Triolvorstufen (Schema 2 und 3) sowie aus den im Schema 7 angeführten *N*-Acetylaminozuckern (s. unten) kommt offenbar aufgrund einer zielgerichteten Wechselwirkung zwischen den zwei bzw. drei freien Hydroxylgruppen und dem aus Triphenylphosphin und Azodicarbonsäureester gebildeten Betain (s. [2b]) zustande. Dass dabei 5- σ -Phosphoranzwischenstufen [1] durchlaufen werden, erscheint uns auch dadurch erhärtet, dass eine vergleichbare Verbindung inzwischen von anderer Seite [6] isoliert und charakterisiert wurde.

Die Strukturzuordnung für die Zucker **6** und **9** in Schema 3 ergibt sich zweifelsfrei aufgrund der oben angeführten Argumente für **5** und **6a**. Die Struktur von **8** und **7** wird einerseits durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten von **8a**, **7a** und **7b** mit denjenigen der Zucker I-III mit analoger



Tabelle

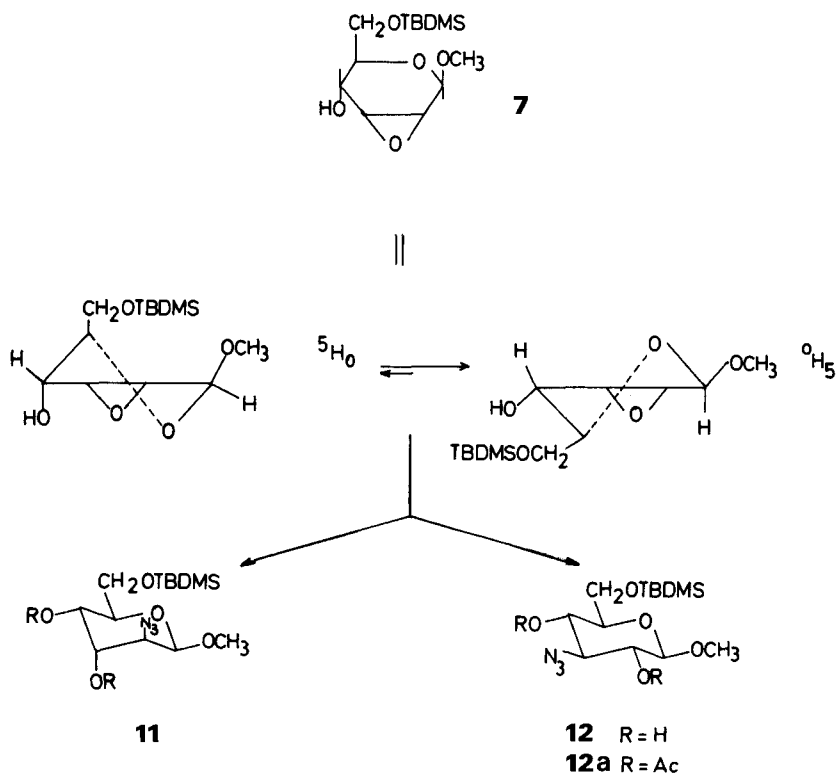
	I	II	III	8a	7a	7b
<i>J</i> (1,2)	3,0	0,5	0	2,7	< 1	< 1
<i>J</i> (2,3)	4,0	4,1	4,0	4,2	4,0	4,0
<i>J</i> (3,4)	1,4	1,6	< 0,3	1,2	< 1	2
<i>J</i> (4,5)	9,5	8,5	9,5	9	9	9
<i>J</i> (5,6)	1,6	6,2	6,5	1,5	3	a)

a) Nicht messbar.

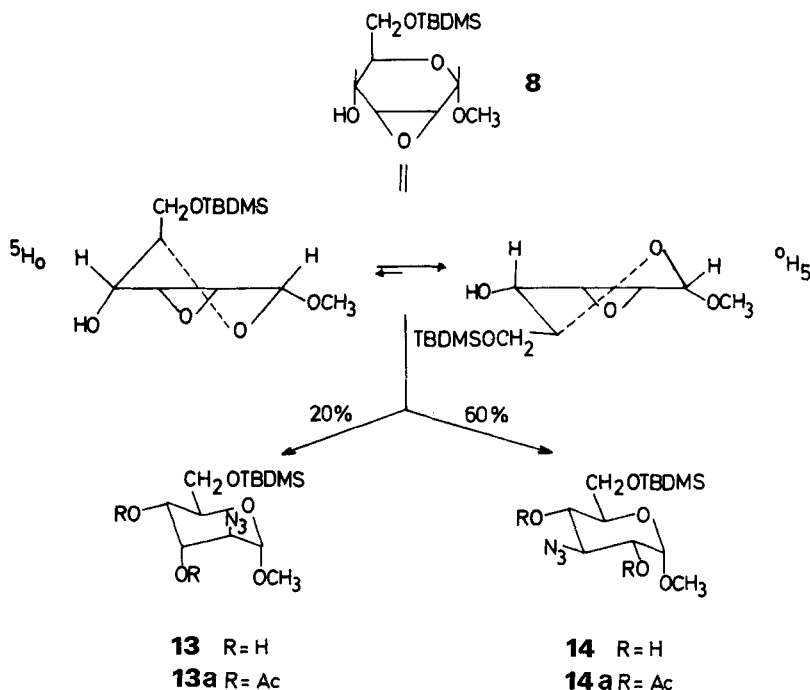
bzw. entgegengesetzter Konfiguration zugeordnet (s. *Tab.*), andererseits durch übersichtlich ablaufende Öffnungsreaktionen [12] an **7** und **8** durch das Azid-Nucleophil (s. unten, *Schema 4* und *5*).

Die Öffnung des Epoxidrings in **7** und **8** durch N_3^- ergibt erwartungsgemäss hauptsächlich **12** bzw. **14** (*Schema 4* und *5*). Diese Umsetzung zeigt einen kurzen und neuartigen Zugang zu nahen Verwandten der 3-Amino-3-desoxy-D-glucose, einem wichtigen Antibiotika-Baustein im Kanamycin, auf. Von den ebenfalls zu erwartenden Altrozuckern **11** und **13** ist nur **13** isoliert und charakterisiert worden (vgl. exper. Teil). Die Verbindung **11** tritt nur in sehr geringer Menge auf und

Schema 4



Schema 5



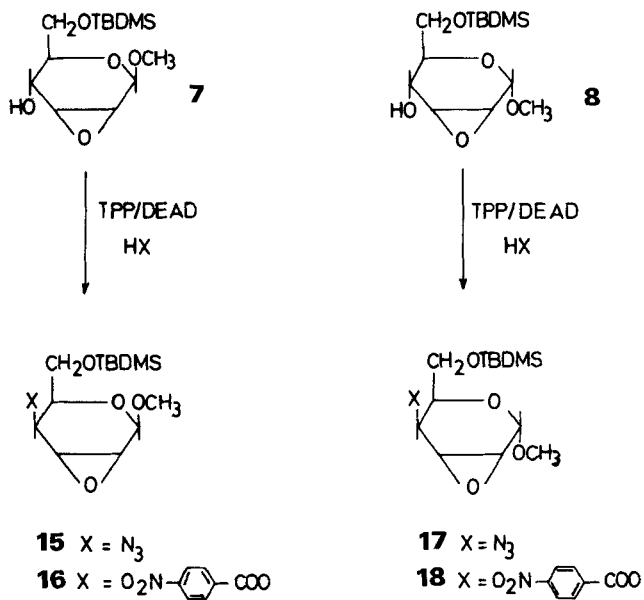
lässt sich deshalb nicht in chromatographisch reiner Form abtrennen und charakterisieren. Die Zuordnungen für **12–14** ergeben sich zweifelsfrei aus den NMR.-Analysen der Acetate **12a**, **13a** und **14a** (vgl. exper. Teil).

Es ergab sich nun auch die Frage, ob bei Aktivierung der freien OH-Gruppe am C(4) in den 2,3-Anhydrozuckern **7** und **8** eine invertierende Substitution an C(4) unter Erhalt der Epoxidfunktion möglich ist. Dass dies der Fall ist, zeigt der überraschend einfache Zugang zu den Methyl-2,3-anhydro-4-azido-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-4-desoxy- β - bzw. - α -D-gulopyranosiden **15** und **17** einerseits und zu den Methyl-2,3-anhydro-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-4-*O*-(*p*-nitrobenzoyl)- β - bzw. - α -D-gulopyranosiden **16** und **18** andererseits (*Schema 6*). Eine vergleichbare Untersuchung wurde kürzlich aus der Arbeitsgruppe von Voelter bekannt [13]. Die Strukturzuordnung für **15–18** erfolgt aufgrund von 100-MHz-NMR.-Spektren und Eu(dpm)₃-Experimenten (vgl. exper. Teil). Stellvertretend sei für **16** erwähnt, dass sich der Eintritt des Nucleophils am C(4) unter Inversion eindeutig aus der Tatsache ergibt, dass die Kopplung $J_{(4,5)}$ von 9 Hz in **7** auf 2 Hz in **16** zurückgegangen ist. Aus der Tatsache, dass sich die restlichen Kopplungen dabei nicht verändert haben, folgern wir, dass der Epoxidring nicht geöffnet wurde.

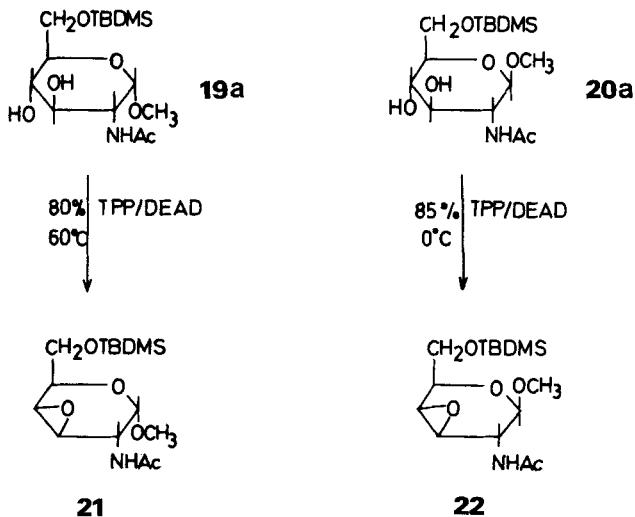
Die bisher aufgezeigten präparativen Möglichkeiten zur gezielten strukturellen Abwandlung verschiedener Methyl- α - und - β -glucopyranoside waren der Anlass dafür, als Vertreter der 2-Aminozucker die Mono- und Bis(*t*-butyldimethylsilyl)-Derivate von Methyl-2-acetamino-2-desoxy- α - bzw. - β -D-glucopyranosid **19a**, **19b**,

20a und **20b** analogen chemischen Abwandlungen zu unterwerfen (zu ihrer Herstellung s. exper. Teil). Bemerkenswert ist die ausserordentlich leicht und in hohen Ausbeuten verlaufende Bildung der Oxirane **21** und **22** aus **19a** bzw. **20a** (Schema 7), wobei für letzteres die extrem niedrige Reaktionstemperatur von 0° hervorzuheben ist.

Schema 6



Schema 7



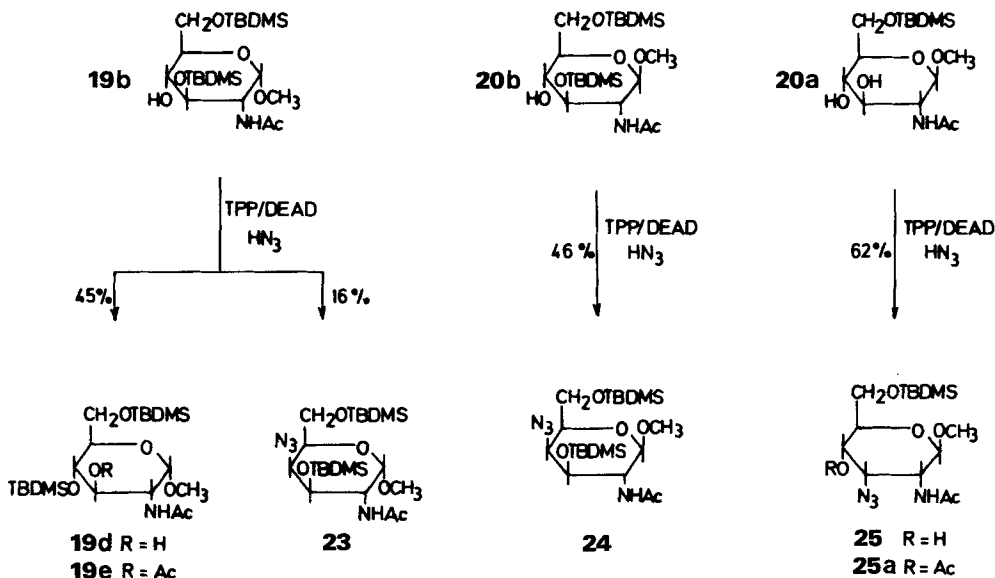
Dass es sich auch hier wie schon oben für **5** und **6a** gezeigt, um 3,4-Anhydrogalactozucker und nicht um solche vom Allosotyp handelt, ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten von **21** und **22** (vgl. [9]). Die Epoxyzucker **21** und **22** stellen übrigens nützliche Ausgangsverbindungen zur Herstellung von 2-Amino-2-desoxy-D-gulose, einem Bestandteil der Antibiotika Streptothricin [14] und Streptolin B [15], dar. Zwei mit **19a** verwandte Verbindungen wurden einerseits aus dem Methyl-2-benzamido-3,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-4-*O*-mesyl- α -D-glucopyranosid mittels CH_3ONa [16], andererseits aus dem Benzyl-3,6-di-*O*-acetyl-2-benzyloxycarbonylamino-2-desoxy-4-*O*-mesyl- α -D-glucopyranosid mittels CH_3ONa erzeugt [17].

Schema 8 schliesslich zeigt die unter Inversion an C(3) bzw. C(4) verlaufende, präparativ nützliche Umwandlung von **20a**, **19b** und **20b** mit Hilfe von TPP/DEAD/ HN_3 . Damit ist ein einfacher Zugang zu den unmittelbaren Vorläufern der 2,4-Diamino-2,4-didesoxygalactose [18] bzw. der 2,3-Diamino-2,3-didesoxyallose [19] gegeben. Bemerkenswert ist die von **19b** zu **19d** führende, in Konkurrenz zur Bildung von **23** stehende Silylgruppenwanderung in Gegenwart von HN_3 . Bei Abwesenheit von HN_3 bleibt diese Isomerisierungsreaktion aus.

Die Struktur der partiell silylierten Ausgangsverbindungen **19b** und **20b** folgt eindeutig aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Acetate **19c** und **20c** (s. exper. Teil). Die Argumente für die Struktur von **19d** seien hier kurz zusammengefasst; sie ergeben sich aus der NMR.-Analyse von **19e**: Einstrahlen bei 4,74 ppm (*d*, H-C(1)) vereinfacht das verdoppelte Dublett bei 4,38 zu einem Dublett, weshalb dieses Signal von H-C(2) stammen muss. Das Multipl. von H-C(3) und H-C(4) wird durch Einstrahlen bei 4,38 und 3,88 (H-C(5)) als das Signal dieser Protonen identifiziert. Aus den grossen Kopplungskonstanten $J_{(2,3)}$ bis $J_{(4,5)}$ folgt, dass alle Protonen axial stehen, somit keine Inversion während der Silylgruppenwanderung eingetreten ist.

Die Struktur von **24** ergibt sich aus dem 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Durch Einstrahlen bei H-C(3) (3,92-4,01 ppm) kann man die Signale von H-C(2) und H-C(4) lokalisieren. Aus der Tatsache, dass $J_{(3,4)} = 3,5$ Hz beträgt, folgt, dass die Azidgruppe unter Inversion eingetreten ist. Einstrahlen bei 6,06 (*d* für HN) ermöglicht eine Zuordnung des Signals für das H-C(2) (*d* × *d* × *d* bei

Schema 8



4,26 ppm). Von hier aus kann man nun die Signale von H–C(1) und H–C(3) lokalisieren. Das dem H–C(4) zuzuordnende Signal ($d \times d$ bei 4,08 ppm) ist eindeutig durch Einstrahlen beim Multipllett von H–C(5) bei 3,6 ppm erkenntlich. Aus den Kopplungskonstanten (vgl. exper. Teil) lässt sich schliessen, dass die Verbindung in einer Twistform vorliegt. Das aus **20a** resultierende Methyl-2-acetamino-3-azido-6-*O*-(*t*-butyldimethylsilyl)-2,3-didesoxy- β -D-allopyranosid (**25**) wird aufgrund des NMR.-Spektrums seines Acetylierungsproduktes **25a** identifiziert: Strahlt man bei 5,76 ppm (*d*, HN) ein, so vereinfacht sich das $d \times d \times d$ für H–C(2) bei 4,08 ppm zu einem $d \times d$. Einstrahlen an dieser Stelle lässt das Signal für H–C(3) bei 4,44 ppm erkennen. Durch einen weiteren Einstrahlungsversuch wird nun das Signal von H–C(4) bei 5,06 ppm (ursprünglich $d \times d$) ausfindig gemacht. Aus den Kopplungen $J(2,3) = 3,5$ Hz und $J(3,4) = 3,5$ Hz folgt, dass die Azidgruppe unter Inversion eingetreten ist.

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (A-1090 Wien, Garnisongasse 7/20) ermöglichte diese Arbeit im Rahmen des Projektes 2966. Die XL-100-NMR.-Spektren wurden mit einem vom Fonds zur Verfügung gestellten Gerät aufgenommen. Die 60-MHz-Spektren wurden mit einem aus Mitteln des Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank (Projekt 966) angeschafften Varian-EM-360 Kernresonanzgerät aufgenommen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1]. Ausserdem oder abweichend davon: Die kristallinen Verbindungen wurden aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. ^1H -NMR.-Spektren: als Lösungsmittel wurde – wenn nicht anders angegeben – Deuteriochloroform mit Chloroform als innerem Standard verwendet. Massenspektren: Angabe der Pike in *m/z* (rel. % bzgl. Basispek). Säulenchromatographie: wie in [1] bzw. mit Mitteldrucksäulen der Fa. Merck. Alle Reaktionen wurden mit abs. Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsausschluss in Gegenwart von Molekularsieb (3Å) durchgeführt. Die Acetylierungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, gemäss [1].

Vorschrift zur Silylierung von HO–C(6) von Methyl-D-glucopyranosiden [21]. Eine Lösung von 10 mmol Methyl-D-glucopyranosid, 11 mmol *t*-Butyldimethylsilylchlorid (= TBDMSCl) und 22 mmol Imidazol in 10 ml Dimethylformamid wird 12 Std. bei RT. gerührt. Man entfernt das Dimethylformamid i.V., verdünnt den Sirup mit Essigester/Petroläther 2:1 auf etwa 30 ml und chromatographiert mit derselben Mischung über eine Mitteldrucksäule (Grösse A).

Methyl-6-O-(t-butyldimethylsilyl)- β -D-glucopyranosid (1c) entsteht aus Methyl- β -D-glucopyranosid mit 1 Mol-Äquiv. TBDMSCl nach obiger Vorschrift: 2,26 g (73,5%), $[\alpha]_D^{20} = -35,92^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), Smp. 97–99°. – ^1H -NMR. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,1–4 (*m*, 9 H); 3,56 (*s*, 3 H, CH_3O); 4,2 (*d*, $J = 7$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}$ (308,16) Ber. C 50,65 H 9,09% Gef. C 50,82 H 9,13%

Methyl-6-O-(t-butyldimethylsilyl)- α -D-glucopyranosid (2b) entsteht aus Methyl- α -D-glucopyranosid mit 1 Mol-Äquiv. TBDMSCl nach obiger Vorschrift: 2,35 g (76,3%), $[\alpha]_D^{20} = 114^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), Smp. 155–157°. – ^1H -NMR. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (*s*, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,36 (*s*, 3 H, CH_3O); 3,1–4 (*m*, 6 H); 4,26–4,83 (*m*, 4 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}$ (308,16) Ber. C 50,65 H 9,09% Gef. C 50,78 H 9,17%

Allgemeine Vorschrift für die Reaktionen der silylierten Zucker mit Triphenylphosphin/Azodicarbonsäure-diäthylester/HX bzw. RX. Eine Lösung von 1 mmol der umzusetzenden Verbindung und 1,1 mmol Triphenylphosphin in 5 ml Benzol wird mit Molekularsieb (3Å) und 1,1 mmol Azodicarbonsäure-diäthylester versetzt. Man wartet bis ein weisser Niederschlag ausgefallen ist und gibt dann 1,1 mmol HN_3 , CH_3I oder Triphenylphosphin-hydrobromid (in wenig CH_2Cl_2) zu. Die Lösung wird nun ca. 30 Min. zum Sieden erhitzt und der Verlauf der Reaktion mittels DC. (Petroläther/Essigester 5:1) kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wird über 50 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester 8:1 chromatographiert.

Methyl-3-bromo-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy-β-D-allopyranosid (3a) entsteht aus **1a** und Triphenylphosphin-hydrobromid: 326 mg (67,3%), Smp. 67–70°, $[\alpha]_D^{20} = -6,42^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl_3), Rf (**1a**) 0,12, Rf (**3**) 0,41. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,6 (s, 3 H, CH_3O); 3,66 (s, 1 H, HO); 3,8–4,1 (m, 5 H); 4,66 (d, 1 H, H–C(1)); 4,8 (t, 1 H, H–C(3)); $J(1,2) = 7,5$, $J(2,3) = 3,5$, $J(3,4) = 3,5$, $J(4,5) = J(5,6) =$ nicht auflösbar.

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{BrO}_5\text{Si}_2$ (485,62) Ber. C 47,01 H 8,45 Br 16,49% Gef. C 47,23 H 8,60 Br 16,21%

Methyl-4-O-acetyl-3-bromo-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy-β-D-allopyranosid (3b). $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,1 (s, 3 H, CH_3CO); 3,5 (m, 4 H, CH_3O und 1 H); 3,8 (m, 3 H); 4,55 (d, 1 H, H–C(1)); 4,7–4,85 (m, 2 H, H–C(3), H–C(4)); $J(1,2) = 7,5$, $J(2,3) = 3,5$, $J(3,4) = 3,5$, $J(4,5) = J(5,6) =$ nicht auflösbar.

Methyl-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy-3-jodo-β-D-allopyranosid (3c) entsteht aus **1a** und CH_3I : 394 mg (74%), $[\alpha]_D^{20} = -44,2^\circ$ ($c = 1,7$, CHCl_3), Rf (**3c**) 0,40. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,1 (s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,03 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 3,33 (s, 1 H, HO); 3,5 (s, 3 H, CH_3O); 3,8–4,06 (m, 4 H); 4,56 (d, 1 H, H–C(1)); 4,9 (t, 1 H, H–C(3)); $J(1,2) = 7,5$, $J(2,3) = 3,5$, $J(3,4) = 3,5$, $J(4,5) = 7$, $J(5,6) = 4$. – MS: 475 ($M^+ - 57$ ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 0,53), 457 (1), 415 (2,03), 360 (2,67), 347 (2,6), 330 (6,00), 329 (5,13), 315 (9,18), 287 (7,5), 189 (14,77), 131 (13,29), 129 (13,98).

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{IO}_5\text{Si}_2$ (532,61) Ber. C 42,86 H 7,71 I 23,87% Gef. C 43,72 H 7,67 I 23,35%

Methyl-4-O-acetyl-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy-3-jodo-β-D-allopyranosid (3d). – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,14 (s, 3 H, CH_3CO); 2,84 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 3,5 (s, 3 H, CH_3O); 3,84 (m, 3 H, H–C(5), 2 H–C(6)); 4,16 ($d \times d$, 1 H, H–C(4)); 4,48 (d, 1 H, H–C(1)); 4,96 (t, 1 H, H–C(3)); $J(1,2) = 7$, $J(2,3) = 3,5$, $J(3,4) = 3,5$, $J(4,5) = 8,5$, $J(5,6) = 4$.

Methyl-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-4-desoxy-4-jodo-α-D-galactopyranosid (4a) entsteht aus **2a** und CH_3I : 156 mg (29,3%), $[\alpha]_D^{20} = 77,2^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl_3), Rf (**2a**) 0,11, Rf (**4a**) 0,42. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,36 (d, 1 H, HO); 3 (m, 1 H, H–C(5)); 3,2 (m, 1 H, H–C(3)); 3,4 (s, 3 H, CH_3O); 3,7 (8 Signale, 2 H, 2 H–C(6)); 3,92 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 4,56 ($d \times d$, 1 H, H–C(4)); 4,62 (d, 1 H, H–C(1)); $J(1,2) = 4$, $J(2,3) = 9,5$, $J(3,4) = 3$, $J(4,5) = 5$, $J(5,6) = 7$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{IO}_5\text{Si}_2$ (532,61) Ber. C 42,86 H 7,7 I 23,87% Gef. C 43,64 H 7,6 I 23,61%

Methyl-4-bromo-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-4-desoxy-α-D-galactopyranosid (4b) entsteht aus **2a** und Triphenylphosphin-hydrobromid: 205 mg (42,3%) Smp. 94–97°, $[\alpha]_D^{20} = 75,32^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3); Rf (**2a**) 0,11, Rf (**4b**) 0,40. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,13 (d, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,3 (d, 1 H, HO); 3,4 (s, 3 H, CH_3O); 3,6–4,13 (m, 5 H); 4,5–4,7 (m, 2 H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{BrO}_5\text{Si}_2$ (485,62) Ber. C 47,01 H 8,45 Br 16,49% Gef. C 47,50 H 8,46 Br 16,09%

Methyl-3-O-acetyl-4-bromo-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-4-desoxy-α-D-galactopyranosid (4c). – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, C_6D_6 mit TMS): 0,1 (d, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (d, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 1,8 (s, 3 H, CH_3CO); 3,17 (s, 3 H, CH_3O); 3,6–3,92 (m, 3 H, H–C(5), 2 H–C(6)); 4,27 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 4,6 (d, 1 H, H–C(1)); 4,74 (d, 1 H, H–C(4)); 5,1 ($d \times d$, 1 H, H–C(3)); $J(1,2) = 3,5$, $J(2,3) = 9,5$, $J(3,4) = 3$, $J(4,5) = 1$, $J(5,6) = 3$.

Methyl-3-azido-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy-β-D-allopyranosid (10) entsteht aus **1c** mit HN_3 : 240 mg (72%), $[\alpha]_D^{20} = -10,2^\circ$ ($c = 1,8$, CHCl_3); Rf (**1c**) 0,15, Rf (**10**) 0,25 (Petroläther/Essigester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,3–4,6 (m, 7 H, davon 2 HO); 3,56 (s, 3 H, CH_3O); 4,26 (t, 1 H, H–C(3)); 4,56 (d, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (333,46) Ber. C 46,85 H 8,11 N 12,61% Gef. C 47,21 H 8,43 N 12,48%

Methyl-2,4-di-O-acetyl-3-azido-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy-β-D-allopyranosid (10a). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, TMS): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,8 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 1,8 (2s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,17 (s, 3 H, CH_3O); 3,3–3,65 (m, 3 H, H–C(5), 2 H–C(6)); 4,12 (t, 1 H, H–C(3)); 4,33 (d, 1 H, H–C(1)); 4,5 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 4,64 ($d \times d$, 1 H, H–C(4)); $J(1,2) = 8$, $J(2,3) = 3,5$, $J(3,4) = 3,2$, $J(4,5) = 9$, $J(5,6) = 5$.

Vorschrift zur Herstellung von Epoxiden aus Methyl-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-D-glucopyranosiden. In 5 ml Benzol wird 1 mmol Zucker mit 1,1 mmol Triphenylphosphin und 1,1 mmol Azodicarbonsäure-diäthylester und Molekularsieb (3Å) 30 Min. zum Sieden erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC. (Petroläther/Essigester 2:1) überprüft. Dann wird über 50 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester 4:1 chromatographiert (beim Ansatz von 5 mmol Zucker wird zur Chromatographie eine Mitteldrucksäule der Grösse B verwendet).

Umsetzung von 1a, 1b und 2a zu den Epoxiden 5, 7a bzw. 6a. Eine Lösung von 1 mmol **1a**, **1b** oder **2a** und 1,1 mmol Triphenylphosphin in 5 ml Xylol wird mit Molekularsieb (3Å) und 1,1 mmol Azodicarbonsäure-diäthylester versetzt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels DC. Petroläther/Essigester 5:1) kontrolliert. Die gewünschten Epoxide erhält man durch Chromatographie über 50 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester 8:1.

Methyl-3,4-anhydro-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-β-D-galactopyranosid (5) entsteht aus **1a** nach obiger Vorschrift: 216 mg (53,5%), Smp. 37–39°, $[\alpha]_D^{20} = -86,8^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), Rf (**1a**) 0,12, Rf (**5**) 0,49. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,19 (d, 1 H, H-C(3)); 3,29 (d, 1 H, H-C(4)); 3,5 (s, 3 H, CH_3O); 3,71 (d, 1 H, H-C(2)); 3,84 (t, 1 H, H-C(5)); 3,93 (d, 2 H, 2 H-C(6)); 4,06 (d, 1 H, H-C(1)); $J(1,2) = 7$, $J(2,3) = 0$, $J(3,4) = 4$, $J(4,5) = 0,4$, $J(5,6) = 7,2$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Si}_2$ (404,70) Ber. C 56,44 H 9,90% Gef. C 56,79 H 10,07%

Methyl-3,4-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-α-D-galactopyranosid (6) entsteht aus **2b** nach obiger Vorschrift: 35 mg (12%), $[\alpha]_D^{20} = 31,43^\circ$ ($c = 2$, CHCl_3); Rf (**2b**) 0, Rf (**6**) 0,26, Rf (**8**) 0,19 (Petroläther/Essigester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,05 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,83 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,8 (d, 1 H, HO); 3,2–4 (m, 6 H); 3,4 (s, 3 H, CH_3O); 4,7 (d, $J = 5$, 1 H, H-C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$ (290,43) Ber. C 53,79 H 8,97% Gef. C 53,86 H 9,09%

Methyl-3,4-anhydro-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-α-D-galactopyranosid (6a) entsteht aus **2a** nach obiger Vorschrift: 272 mg (67,3%), Smp. 50–54°, $[\alpha]_D^{20} = 22,9^\circ$ ($c = 0,5$, CHCl_3), Rf (**2a**) 0,11, Rf (**6a**) 0,53. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,23 ($d \times d$, 1 H, H-C(3)); 3,36 ($d \times d$, 1 H, H-C(4)); 3,46 (s, 3 H, CH_3O); 3,8 ($d \times d$, 2 H, 2 H-C(6)); 3,92 (d, 1 H, H-C(2)); 4,13 (m, 1 H, H-C(5)); 4,53 ($d \times d$, 1 H, H-C(1)); $J(1,2) = 4,5$, $J(2,3) = 0$, $J(3,4) = 4$, $J(4,5) = 1$, $J(5,6) = 6,5$, $J(1,3) = 1$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Si}_2$ (404,70) Ber. C 56,44 H 9,90% Gef. C 56,46 H 9,95%

Methyl-2-O-acetyl-3,4-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-α-D-galactopyranosid (6b). $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,1 (s, 3 H, CH_3CO); 3,23 (d, 1 H, H-C(4)); 3,31 (d, 1 H, H-C(3)); 3,38 (s, 3 H, CH_3O); 3,76 (d, 2 H, 2 H-C(6)); 4 (m, 1 H, H-C(5)); 4,72 (d, 1 H, H-C(1)); 4,8 (d, 1 H, H-C(2)); $J(1,2) = 5$, $J(2,3) = 1$, $J(3,4) = 4,5$, $J(4,5) = 0$, $J(5,6) = 7$.

Methyl-2,3-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-β-D-allopyranosid (7) entsteht aus **1c** nach obiger Vorschrift: 135 mg (46,4%), $[\alpha]_D^{20} = -35,2^\circ$ ($c = 1,5$, CHCl_3), Rf (**1c**) 0, Rf (**7**) 0,23. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,23 (s, 1 H, HO); 3,4 (d, 1 H, H-C(2), $J = 4$); 3,3–3,6 (m, 2 H); 3,53 (s, 1 H, CH_3O); 3,8–4,36 (m, 3 H); 4,8 (s, 1 H, H-C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$ (290,43) Ber. C 53,79 H 8,97% Gef. C 53,67 H 8,90%

Methyl-2,3-anhydro-4,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)-β-D-allopyranosid (7a) entsteht aus **1b** und Triphenylphosphin/Azodicarbonsäure-diäthylester (oder aus **7** mit 1 Äquiv. TBDMSCl): 288 mg (71,3%), $[\alpha]_D^{20} = 25,1^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl_3); Rf (**1b**) 0,1, Rf (**7a**) 0,53 (Petroläther/Essigester 5:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,36 (m, 3 H, H-C(2), H-C(3), H-C(5)); 3,56 (s, 3 H, CH_3O); 3,86 (s, 2 H, 2 H-C(6)); 4,23 (d, 1 H, H-C(4)); 4,8 (s, 1 H, H-C(1)); $J(1,2) = 1$, $J(2,3) = 4$, $J(3,4) = 1$, $J(4,5) = 9$, $J(5,6) = 3$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Si}_2$ (404,70) Ber. C 56,44 H 9,95% Gef. C 56,73 H 10,03%

Methyl-4-O-acetyl-2,3-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-β-D-allopyranosid (7b). $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,13 (s, 3 H, CH_3CO); 3,4 (d, 1 H, H-C(2)); 3,56 (s, 3 H, CH_3O); 3,46–3,93 (m, 4 H, H-C(3), H-C(5), 2 H-C(6)); 4,8 (s, 1 H, H-C(1)); 5,2 ($d \times d$, 1 H, H-C(4)); $J(1,2)$ = sehr klein, $J(2,3) = 4$, $J(3,4) = 2$, $J(4,5) = 9$.

Methyl-2,3-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)- α -D-allopyranosid (8) entsteht aus **2b** nach obiger Vorschrift: 163 mg (56,2%), Smp. 68–70°, $[\alpha]_D^{20} = 58,9^\circ$ ($c = 1,35$, CHCl_3); Rf (**2b**) 0,0, Rf (**8**) 0,19 (Petroläther/Essigester 2:1). - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,05 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,86 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,86 (s, 1 H, HO); 3,3–4,3 (m, 9 H); 4,86 (d, $J = 2,8$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$ (290,43) Ber. C 53,79 H 8,97% Gef. C 53,61 H 9,21%

Methyl-4-O-acetyl-2,3-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)- α -D-allopyranosid (8a). $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CHCl_3 mit TMS): 0,05 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,88 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,08 (s, 3 H, CH_3CO); 3,54 (s, 3 H, CH_3O); 3,59 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 3,67 ($d \times d$, 1 H, H–C(3)); 3,80 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 3,96 (m, 1 H, H–C(5)); 4,9 (d, 1 H, H–C(1)); 5,08 ($d \times d$, 1 H, H–C(4)); $J(1,2) = 2,7$, $J(2,3) = 4,2$, $J(3,4) = 1,2$, $J(4,5) = 9,5$, $J(5,6) = 1,5$.

Methyl-3,4-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)- β -D-allopyranosid (9) entsteht aus **1c** nach obiger Vorschrift: 66 mg (22,9%), $[\alpha]_D^{20} = -79,3^\circ$ ($c = 1,6$, CHCl_3), Rf (**1c**) 0, Rf (**7**) 0,23, Rf (**9**) 0,32. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,9 (s, 1 H, HO); 3,5 (s, 3 H, CH_3O); 3,7–4,2 (m, 6 H); 4,3 (d, $J = 7,5$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}$ (290,43) Ber. C 53,79 H 8,97% Gef. C 54,01 H 8,88%

Methyl-3,4-anhydro-2,6-bis-O-(t-butyltrimethylsilyl)- β -D-allopyranosid (9a) entsteht aus **9** mit 1 Äquiv. *t*-Butyltrimethylsilylchlorid: 372 mg (92%), Smp. 62–65°, $[\alpha]_D^{20} = -92,5^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl_3). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,1 (2s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,32 ($d \times d$, 1 H, H–C(3)); 3,44 (d und m, 4 H, CH_3O und H); 3,75 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 3,80–4,06 (m, 3 H); 4,28 (d, 1 H, H–C(1)); $J(1,2) = 7$, $J(2,3) = 2$, $J(3,4) = 4,2$, $J(4,5)$ und $J(5,6)$ nicht auflösbar.

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{Si}_2$ (404,70) Ber. C 56,44 H 9,90% Gef. C 56,25 H 9,91%

Methyl-2-O-acetyl-3,4-anhydro-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)- β -D-allopyranosid (9b). $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,1 (s, 3 H, CH_3CO); 3,43 (s, 3 H, CH_3O); 3,6 (s, 2 H, 2 H–C(6)); 3,69 ($d \times d$, 1 H, H–C(3)); 3,8–4,0 (m, 2 H, H–C(4), H–C(5)); 4,46 (d, 1 H, H–C(1)); 5,0 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); $J(1,2) = 7,5$, $J(2,3) = 1,5$, $J(3,4) = 4,5$, $J(4,5) = 6$, $J(5,6) = 6$.

Vorschrift zur Öffnung der Epoxide **7** und **8** mit NaN_3 . - Zu 2,3 mmol Epoxid, 5 mmol NaN_3 und 3,5 mmol NH_4Cl werden 10 ml Äthanol und soviel H_2O gegeben, dass sich gerade alles löst. Diese Lösung wird 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach extrahiert man mit CH_2Cl_2 , dampft das Lösungsmittel ab und chromatographiert über 50 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester 5:1 (DC.: Petroläther/Essigester 2:1).

Methyl-3-azido-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy- β -D-glucopyranosid (12) erhält man aus **7** und $\text{NaN}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ in Äthanol/ H_2O : 203 mg (61%), $[\alpha]_D^{20} = -30,9^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), Rf (**11**) 0,32, Rf (**12**) 0,25, Rf (**7**) 0,23. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz) CDCl_3 : 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,16–4,36 (m, 9 H); 3,5 (s, 3 H, CH_3O).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (333,46) Ber. C 46,85 H 8,11 N 12,62% Gef. C 46,91 H 8,09 N 12,53%

Methyl-2,4-di-O-acetyl-3-azido-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-3-desoxy- β -D-glucopyranosid (12a). $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 0,07 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,12 (2s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,48 (s, 3 H, CH_3O); 3,65 ($d \times d$, 1 H, H–C(3)); 3,75 (d, 2 H–C(6)); 3,8 (m, 1 H, H–C(5)); 4,36 (d, 1 H, H–C(1)); 4,86 ($d \times d$, 1 H, H–C(2)); 4,90 (t, 1 H, H–C(4)); $J(1,2) = 7,8$, $J(2,3) = 10,2$, $J(3,4) = 9,7$, $J(4,5) = 9,5$.

Methyl-2-azido-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-2-desoxy- α -D-altropyranosid (13): 160 mg (20,7%) $[\alpha]_D^{20} = 48,1^\circ$ ($c = 0,7$, CHCl_3), Rf (**13**) 0,46. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,0 (s, 2 H, 2 HO); 3,43 (s, 3 H, CH_3O); 3,43–4,1 (m, 6 H); 4,7 (d, $J = 2$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (333,46) Ber. C 46,85 H 8,11 N 12,62% Gef. C 46,91 H 8,03 N 12,68%

Methyl-3,4-di-O-acetyl-2-azido-6-O-(t-butyltrimethylsilyl)-2-desoxy- α -D-altropyranosid (13a). $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,18 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,96 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,14 (2s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,57 (s, 3 H, CH_3O); 3,71 (m, 1 H, H–C(2)); 3,89 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 4,02 ($d \times d$, 1 H, H–C(5)); 4,83 (d, 1 H, H–C(1)); 5,3 (m, 2 H, H–C(3), H–C(4)); $J(1,2) = 6$, $J(2,3) = 2,5$, $J(3,4) = 4,5$, $J(4,5) = 7,5$, $J(5,6) = 3$.

Methyl-3-azido-6-O-(t-butyldimethylsilyl)-3-desoxy- α -D-glucopyranosid (14): 205 mg (61,4%), $[\alpha]_D^{20} = 114,5^\circ$ ($c = 1,05$, CHCl_3), Rf (14) 0,55. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,5 (s, 1 H, HO); 3,3 (s, 1 H, HO); 3,43 (s, 3 H, CH_3O); 3,43–4 (m, 6 H); 4,7 (d, $J = 3$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (333,46) Ber. C 46,85 H 8,11 N 12,62% Gef. C 46,73 H 7,95 N 12,83%

Methyl-2,4-di-O-acetyl-3-azido-6-O-(t-butyldimethylsilyl)-3-desoxy- α -D-glucopyranosid (14a). $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,05 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,12 (2s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,4 (s, 3 H, CH_3O); 3,65 (m, 3 H, H–C(5), 2 H–C(6)); 3,95 (t, 1 H, H–C(3)); 4,7 (d, 1 H, H–C(2)); 4,82 (t, 1 H, H–C(4)); 4,88 (d, 1 H, H–C(1)); $J(1,2) = 3,5$, $J(2,3) = 10$, $J(3,4) = 9,5$, $J(4,5) = 10$, $J(5,6) = 9$.

Vorschrift zur Umsetzung der Epoxide mit Triphenylphosphin/Azodicarbonsäure-diäthylester/HX bzw. RX. Eine Lösung von 1 mmol Epoxid in 5 ml Xylol wird mit 1,1 mmol Triphenylphosphin, 1,1 mmol Azodicarbonsäure-diäthylester und Molekularsieb ($3\text{\AA}$) versetzt. Nach Zugabe von 1,1 mmol HN_3 bzw. 2,2 mmol *p*-Nitrobenzoesäure (in wenig THF gelöst) wird 60 Min. zum Sieden erhitzt. Die Chromatographie erfolgt über 50 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester 8:1.

Methyl-2,3-anhydro-4-azido-6-O-(t-butyldimethylsilyl)-4-desoxy- β -D-gulopyranosid (15) entsteht aus 7 mit HN_3 : 202 mg (69,8%), $[\alpha]_D^{20} = -108,9^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl_3); Rf (7) 0,09, Rf (15) 0,45 (Petroläther/Essigester 5:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, TMS): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,3 (d, 1 H, H–C(2)); 3,56 (s, 3 H, CH_3O); 3,4–3,9 (m, 5 H, H–C(3), H–C(4), H–C(5), 2 H–C(6)); 4,8 (s, 1 H, H–C(1)); $J(1,2)$ = sehr klein, $J(2,3) = 4,2$, $J(3,4)$ = sehr klein, $J(4,5) = 2$, $J(5,6) = 7$. Bei Zugabe von 11,3 mol-% Eu(dpm)_3 wurden folgende Verschiebungen zu niedrigerem Feld beobachtet. H–C(1): $\Delta\delta = 2,03$; H–C(2): $\Delta\delta = 3,57$; H–C(3): $\Delta\delta = 3,3$; H–C(4): $\Delta\delta = 1,6$; H–C(5): $\Delta\delta = 2$; 2 H–C(6): $\Delta\delta = 0,6$; CH_3O : $\Delta\delta = 0,5$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (315,45) Ber. C 49,50 H 7,90 N 13,33% Gef. C 49,93 H 7,67 N 12,98%

Methyl-2,3-anhydro-6-O-(t-butyldimethylsilyl)-4-O-(p-nitrobenzoyl)- β -D-gulopyranosid (16) entsteht aus 7 mit *p*-Nitrobenzoesäure: 201 mg (45,7%), Smp. $76\text{--}78^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -118,9^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3); Rf (7) 0,09, Rf (16) 0,24 (Petroläther/Essigester 5:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,46 (d, 1 H, H–C(2)); 3,63 (m, 2 H, H–C(3), H–C(5)); 3,73 (s, 3 H, CH_3O); 4,96 (d, 1 H, H–C(1)); 8,43 (s, 4 H, 4 arom. H); $J(1,2) = 0,8$, $J(2,3) = 4$, $J(3,4) = 2$, $J(4,5) = 2$, $J(5,6) = 4$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{Si}$ (439,54) Ber. C 54,67 H 6,61 N 3,19% Gef. C 54,11 H 6,69 N 3,20%

Methyl-2,3-anhydro-4-azido-6-O-(t-butyldimethylsilyl)-4-desoxy- α -D-gulopyranosid (17) entsteht aus 8 mit HN_3 : 221 mg (70%), $[\alpha]_D^{20} = -50,1^\circ$ ($c = 0,75$, CHCl_3); Rf (8) 0,12, Rf (17) 0,51 (Petroläther/Essigester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,08 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,79 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,33 (s, 3 H, CH_3O); 3,3–3,47 (m, 2 H, H–C(2), H–C(3)); 3,58 (t, 1 H, H–C(4)); 3,63 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 3,93 (m, 1 H, H–C(5)); 4,84 (d, 1 H, H–C(1)); $J(1,2) = 3$, $J(2,3) = 4$, $J(3,4) = 2,2$, $J(4,5) = 2$, $J(5,6) = 10$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{Si}$ (315,45) Ber. C 49,50 H 7,94 N 13,33% Gef. C 49,47 H 8,99 N 12,58%

Methyl-2,3-anhydro-6-O-(t-butyldimethylsilyl)-4-O-(p-nitrobenzoyl)- α -D-gulopyranosid (18) entsteht aus 8 mit *p*-Nitrobenzoesäure: 246 mg (56%), $[\alpha]_D^{20} = -56,3^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl_3); Rf (8) 0,12, Rf (18) 0,35 (Petroläther/Essigester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, TMS): 0,06 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 3,58 (s, 3 H, CH_3O); 3,5–3,9 (m, 4 H, H–C(2), H–C(3), 2 H–C(6)); 4,24 (m, 1 H, H–C(5)); 5,15 (d, 1 H, H–C(1)); 5,62 (t, 1 H, H–C(4)); 8,36 (s, 4 H, 4 arom. H); $J(1,2) = 3$, $J(2,3) = 4$, $J(3,4) = 1,7$, $J(4,5) = 1,5$, $J(5,6) = 7$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_8\text{Si}$ (439,54) Ber. C 54,67 H 6,61 N 3,19% Gef. C 55,08 H 6,82 N 2,97%

Vorschrift zur Silylierung von Methyl-2-acetamido-2-desoxyglucopyranosid. *N*-Acetyl-glucosamin wird analog zur Herstellung von Methyl- α -D-glucopyranosid [20] mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ behandelt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Methyl-2-acetamido-2-desoxy- α - und - β -D-glucopyranosid. Von diesem Gemisch werden 2,35 g mit 1,5 g TBDMSiCl und 1,66 g (2,2 Mol-Äquiv.) Imidazol in 10 ml abs. DMF über Nacht bei RT. gerührt. Die Abtrennung von 19a und 20a erfolgt über eine Mitteldrucksäule (Grösse A) mit Essigester/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 2:1:0,1.

Für die Zweifachsilylierung werden 2,35 g Gemisch, 3,32 g (22 mmol) TBDMSiCl und 2,99 g (44 mmol) Imidazol in 10 ml abs. DMF verwendet. Die Abtrennung von **19b** und **20b** erfolgt ebenfalls über eine Mitteldrucksäule (Grösse A) mit Essigester/Petroläther 2:1.

Methyl-2-acetamido-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-a-D-glucopyranosid (19a): 1,78 g (51%), $[\alpha]_D^{20} = 23,98^\circ$ ($c = 1,5$, CHCl_3), Rf (**19a**) 0,33 (CH_2Cl_2 /Essigester 1:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 1,9 (s, 3 H, CH_3CON); 3,3 (s, 3 H, CH_3O); 3,3–4,3 (m, 8 H); 4,66 (d, $J = 2,5$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{Si}$ (349,50) Ber. C 51,58 H 8,88 N 4,01% Gef. C 50,96 H 8,67 N 4,16%

Methyl-2-acetamido-3,4-di-O-acetyl-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-a-D-glucopyranosid. –

$^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 1,98 (s, 3 H, CH_3CON); 2,04 (s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,42 (s, 3 H, CH_3O); 3,68 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 3,78 (d, 2 H, 2 H–C(5)); 4,29 (d, 1 H, H–C(2)); 4,71 (d, 1 H, H–C(1)); 5,04 (t, 1 H, H–C(3)); 5,22 (t, 1 H, H–C(4)); 5,74 (d, 1 H, HN); $J(1,2) = 3,5$, $J(2,3) = 10$, $J(3,4) = 9,5$, $J(4,5) = 9$, $J(5,6) = 3$, $J(2, \text{HN}) = 9$.

Methyl-2-acetamido-3,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-a-D-glucopyranosid (19b): 2,26 g (48,9%), Smp. 116–118°, $[\alpha]_D^{20} = 66,0^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl_3); Rf (**19b**) 0,21, Rf (**19a**) 0,16 (Petroläther/Essigester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,13 (s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,0 (s, 3 H, CH_3CO); 2,73 (s, 1 H, HO); 3,36 (s, 3 H, CH_3O); 3,36–4,0 (m, 6 H); 4,63 (d, $J = 3,5$, 1 H, H–C(1)); 5,5 (d, $J = 9$, 1 H, HN).

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{Si}_2$ (463,77) Ber. C 54,43 H 9,72 N 3,02% Gef. C 55,01 H 9,85 N 2,92%

Methyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-a-D-glucopyranosid (19c).

Ein Gemisch von 100 mg **19b**, 1 ml Triäthylamin, 1 ml Acetanhydrid und 4-Dimethylamino-pyridin [22] als Katalysator wird 24 Std. bei RT. gerührt. Das Triäthylamin und Acetanhydrid werden dann abgedampft und der Rest über Kieselgel mit Petroläther/Essigester 4:1 chromatographiert. Der Rf-Wert von **19c** ist fast identisch mit demjenigen von **19b**. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,1 (s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,02 und 2,08 (2s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,36 (s, 3 H, CH_3O); 3,64 (m, 3 H, H–C(5), 2 H–C(6)); 3,85 (d, 1 H, H–C(3)); 4,23 (d, 1 H, H–C(2)); 4,65 (d, 1 H, H–C(1)); 4,84 (d, 1 H, H–C(4)); 5,55 (d, 1 H, HN); $J(1,2) = 3,5$, $J(2,3) = 10$, $J(3,4) = 8,5$, $J(4,5) = 9,5$, $J(5,6) = 2$, $J(2, \text{HN}) = 9,5$.

Methyl-2-acetamido-4,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-a-D-glucopyranosid (1d) entsteht aus **19b** und Triphenylphosphin/Azodicarbonsäure-diäthylester/ HN_3 in 45,1% (209 mg) Ausbeute, Smp. 128–131°, $[\alpha]_D^{20} = 70,4^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3); Rf (**23**) 0,36, Rf (**19d**) 0,32, Rf (**19b**) 0,23 (Petroläther/Essigester 2:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (3s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,6 und 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,6 (s, 3 H, CH_3CO); 3,16 (s, 1 H, HO); 3,39 (s, 3 H, CH_3O); 3,56–4 (m, 4 H); 4,33–4,83 (m, 3 H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{NO}_6\text{Si}_2$ (463,77) Ber. C 54,43 H 9,72 N 3,02% Gef. C 53,91 H 9,29 N 3,05%

Methyl-2-acetamido-3-O-acetyl-4,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-a-D-glucopyranosid (19e). –

$^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 0,05 (3s, 12 H, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,6 und 0,9 (2s, 18 H, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2,8 und 2,48 (2s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,22 (s, 3 H, CH_3O); 3,66 (d, 2 H–C(6)); 3,88 (d, 1 H, H–C(5)); 4,38 (d, 1 H, H–C(2)); 4,74 (d, 1 H, H–C(1)); 4,9 (m, 2 H, H–C(3), H–C(4)); $J(1,2) = 3,5$, $J(2,3) = 10$, $J(3,4)$ nicht messbar, $J(4,5) = 9$, $J(5,6) = 5$.

Methyl-2-acetamido-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (20a): 1,02 g (29,2%), $[\alpha]_D^{20} = -40,2^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl_3), Rf 0,25 (CH_2Cl_2 /Essigester 1:1). – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): 0 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,8 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 1,86 (s, 3 H, CH_3CO); 3–3,8 (m, 6 H); 3,33 (s, 3 H, CH_3O); 4,2 (d, $J = 7,5$, 1 H, H–C(1)).

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{Si}$ (349,50) Ber. C 51,58 H 8,88 N 4,01% Gef. C 51,11 H 8,76 N 4,45%

Methyl-2-acetamido-3,4-di-O-acetyl-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-β-D-glucopyranosid. –

$^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 0,1 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$); 0,9 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}$); 2 (s, 3 H, CH_3CON); 2,08 (s, 6 H, 2 CH_3CO); 3,54 (s, 3 H, CH_3O); 3,58 (m, 1 H, H–C(5)); 3,77 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 3,98 (d, 1 H, H–C(2)); 4,56 (d, 1 H, H–C(1)); 5,03 (t, 1 H, H–C(4)); 5,26 (t, 1 H, H–C(3)); 5,62 (d, 1 H, HN); $J(1,2) = 8$, $J(2,3) = 9$, $J(3,4) = 9$, $J(4,5) = 9$, $J(5,6) = 3$, $J(2, \text{HN}) = 9$.

Methyl-2-acetamido-3,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (20b): 1,10 g (23,8%), $[\alpha]_D^{20} = -15,47^\circ$ ($c = 1,5$, CHCl_3), Rf (**20a**) 0,16, Rf (**20b**) 0,21. – $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 0,1 (s,

12 H, 2 (CH₃)₂Si); 0,88 (s, 18 H, 2 (CH₃)₃CSi); 1,93 (s, 3 H, CH₃CO); 3,06 (s, 1 H, HO); 3,4 (s und m, 6 H, CH₃O und 3 H); 3,86 (m, 3 H); 4,56 (d, J = 8,5, 1 H, H–C(1)); 6,23 (d, J = 9, 1 H, HN).

C₂₁H₄₅NO₆Si₂ (463,77) Ber. C 54,43 H 9,72 N 3,02% Gef. C 55,05 H 9,85 N 2,92%

Methyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (20c). – ¹H-NMR. (100 MHz): 0,08 (s, 12 H, 2 (CH₃)₂Si); 0,9 (2s, 18 H, 2 (CH₃)₃CSi); 2,04 (2s, 6 H, 2 CH₃CO); 3,22 (d × d × d, 1 H, H–C(2)); 3,4 (m, 1 H, H–C(5)); 3,47 (s, 3 H, CH₃O); 3,64 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 4,28 (t, 1 H, H–C(3)); 4,75 (t, 1 H, H–C(4)); 4,82 (d, 1 H, H–C(1)); 6,25 (d, 1 H, HN); J(1,2) = 8,5, J(2,3) = 9, J(3,4) = 9, J(4,5) = 9, J(5,6) = 5, J(2,HN) = 9.

Methyl-2-acetamido-3,4-anhydro-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-α-D-galactopyranosid (21) entsteht aus **19a** nach der allgemeinen Vorschrift für Epoxide bei 60°: 278 mg (84,1%), [α]_D²⁰ = 12,7° (c = 1,3, CHCl₃); Rf (**19a**) 0,03, Rf (**21**) 0,27 (Essigester/CH₂Cl₂ 1:1). – ¹H-NMR. (100 MHz): 0,02 (s, 6 H, (CH₃)₂Si); 0,84 (s, 9 H, (CH₃)₃CSi); 1,97 (s, 3 H, CH₃CO); 3,05 und 3,17 (2d, 2 H, H–C(3), H–C(4)); 3,34 (s, 3 H, CH₃O); 3,68 (d, 1 H, H–C(5)); 3,75 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 4,22 (d × d, 1 H, H–C(2)); 4,5 (d, 1 H, H–C(1)); 6,1 (d, 1 H, H–N); J(1,2) = 4,5, J(2,3) = 0, J(3,4) = 4, J(4,5) = 0, J(5,6) = 2,5, J(2,HN) = 9.

C₁₅H₂₉NO₅Si (331,49) Ber. C 54,38 H 8,76 N 4,23% Gef. C 54,61 H 8,45 N 4,12%

Methyl-2-acetamido-3,4-anhydro-6-(t-butylidimethylsilyl)-2-desoxy-β-D-galactopyranosid (22). Aus **20a** bei 0° 275 mg (83,2%); Rf (**20a**) 0,05, Rf (**22**) 0,37 (Essigester/CHCl₃/CH₃OH 1:1:0,1). – ¹H-NMR. (100 MHz): 0,1 (s, 6 H, (CH₃)₂Si); 0,95 (s, 9 H, (CH₃)₃CSi); 2,02 (s, 3 H, CH₃CO); 3,32 (s, 3 H, CH₃O); 3,45 (d, 1 H, H–C(4)); 3,56 (d, 1 H, H–C(3)); 3,9 (m, 3 H, CH₃O); 3,45 (d, 1 H, H–C(4)); 3,56 (d, 1 H, H–C(3)); 3,9 (m, 3 H, H–C(5), 2 H–C(6)); 4,38 (m, 2 H, H–C(1), H–C(2)); J(1,2) nicht messbar, J(2,3) = 1, J(3,4) = 4, J(4,5) = 0, J(5,6) = 5,5.

Analyse und Drehwerte konnten nicht gemessen werden, da es nicht gelang, die Probe vollständig von Triphenylphosphin-oxid abzutrennen.

Methyl-2-acetamido-4-azido-3,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2,4-didesoxy-α-D-galactopyranosid (23) entsteht aus **19b** nach obiger Vorschrift (s. **19d**): 76 mg (16%), [α]_D²⁰ = 52,2° (c = 2,2, CHCl₃), Smp. 98–102°; Rf (**19b**) 0,23, Rf (**23**) 0,36, Rf (**19d**) 0,32. – ¹H-NMR. (100 MHz): –0,17 (s, 3 H, H₃C–Si); 0,03 (3s, 9 H, 3 H₃C–Si); 0,6 und 0,86 (2s, 18 H, 2 (CH₃)₃CSi); 2,49 (s, 3 H, CH₃CO); 3,24 (s, 3 H, CH₃O); 3,69 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 3,99 (m, 2 H, H–C(4), H–C(5)); 4,88 (d × d, 1 H, H–C(3)), kein Signal für HN; J(1,2) = 3,5, J(2,3) = 10, J(3,4) = 3,5, J(4,5) nicht messbar, J(5,6) = 7.

C₂₁H₄₄N₄O₅Si₂ (488,79) Ber. C 51,64 H 9,02 N 11,48% Gef. C 51,96 H 8,94 N 11,14%

Methyl-2-acetamido-4-azido-3,6-bis-O-(t-butylidimethylsilyl)-2,4-didesoxy-β-D-galactopyranosid (24) entsteht aus **20b** nach obiger Vorschrift (s. z.B. **10**): 224 mg (46%), [α]_D²⁰ = –48,0° (c = 1,05, CHCl₃); Rf (**20b**) 0,16, Rf (**24**) 0,22 (Petroläther/Essigester 2:1). – ¹H-NMR. (100 MHz): 0,1 (3s, 12 H, 2 (CH₃)₂Si); 0,9 (2s, 18 H, 2 (CH₃)₃CSi); 2,04 (s, 3 H, CH₃CO); 3,36 (s, 3 H, CH₃O); 3,6 (m, 1 H, H–C(5)); 3,92–4,01 (m, 3 H, H–C(3), 2 H–C(6)); 4,08 (d × d, 1 H, H–C(4)); 4,26 (d × d × d, 1 H, H–C(2)); 4,76 (d, 1 H, H–C(1)); 6,06 (d, 1 H, HN); J(1,2) = 1, J(2,3) = 3, J(3,4) = 5,5, J(4,5) = 3, J(5,6) = 9, J(2,HN) = 9.

C₂₁H₄₄N₄O₅Si₂ (488,79) Ber. C 51,64 H 9,02 N 11,48% Gef. C 52,38 H 9,16 N 10,38%

Methyl-2-acetamido-3-azido-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2,3-didesoxy-β-D-allopyranosid (25) entsteht aus **20a** und HN₃: 229 mg (61,2%), [α]_D²⁰ = 120,8° (c = 0,9, CHCl₃), Rf (**20a**) 0,03, Rf (**25**) 0,35. – ¹H-NMR. (60 MHz): 0,1 (s, 6 H, (CH₃)₂Si); 0,9 (s, 9 H, (CH₃)₃CSi); 2 (s, 3 H, CH₃CO); 3,43 (s, 3 H, CH₃O); 3,6–4,16 (m, 5 H); 4,25 (t, J = 3,5, 1 H, H–C(3)); 4,43 (d, J = 8, 1 H, H–C(1)); 6,03 (d, J = 8, 1 H, HN).

C₁₅H₃₀N₄O₅Si (374,51) Ber. C 48,13 H 8,02 N 14,97% Gef. C 48,08 H 8,13 N 14,44%

Methyl-2-acetamido-4-O-acetyl-3-azido-6-O-(t-butylidimethylsilyl)-2,3-didesoxy-β-D-allopyranosid (25a) – ¹H-NMR. (100 MHz): 0,05 (s, 6 H, (CH₃)₂Si); 0,9 (s, 9 H, (CH₃)₃CSi); 2,05 und 2,12 (2s, 6 H, 2 CH₃CO); 3,45 (s, 3 H, CH₃O); 3,78 (d, 2 H, 2 H–C(6)); 3,91 (m, 1 H, H–C(5)); 4,08 (d × d × d, 1 H, H–C(2)); 4,44 (t und d, 2 H, H–C(1), H–C(3)); 5,06 (d × d, 1 H, H–C(4)); 5,76 (d, 1 H, HN); J(1,2) = 8, J(2,3) = 3,5, J(3,4) = 3,5, J(4,5) = 9, J(5,6) = 4, J(2,NH) = 8.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. H. Brandstetter & E. Zbiral*, *Helv.* 61, 1832 (1978).
- [2] a) *O. Mitsunobu & M. Wada*, *Tetrahedron Letters* 1972, 1279; b) *H. Loibner & E. Zbiral*, *Helv.* 59, 2100 (1976).
- [3] a) *M. Mankas, W. H. Hofman, B. Lal & A. K. Bose*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1975, 461; b) *S. Bittner & M. Assaf*, *Chemistry & Ind.* 1975, 281; c) *A. K. Bose, B. Lal, W. H. Hoffman & M. S. Mankas*, *Tetrahedron Letters* 1973, 1619; d) *R. Breslow, R. Cocoran, J. A. Dale, S. Liu & P. Kalicky*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1973 (1974); e) *B. Snider, R. Cocoran & R. Breslow*, *ibid.* 97, 6580 (1975) und 96, 6791 (1974); f) *H. Loibner & E. Zbiral*, *Tetrahedron* 34, 713 (1978); g) *H. Loibner & E. Zbiral*, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 78; h) *W. Reischl & E. Zbiral*, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 745.
- [4] a) *D. Seebach, B. Seuring, H. O. Kalinowski, W. Lubosch & B. Renger*, *Angew. Chemie* 89, 270 (1977); b) *Frank DiNinno*, *J. Amer. chem. Soc.* 100, 3251 (1978).
- [5] a) *H. Loibner & E. Zbiral*, unveröffentlichte Ergebnisse; b) *G. Alfredson & P. J. Garegg*, *Acta chem. Scand.* 27, 724 (1973).
- [6] *R. Mengel & M. Bartke*, *Angew. Chemie* 90, 725 (1978).
- [7] *O. Mitsunobu*, *Chem. Letters* 1974, 691, 1473; *idem*, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 510 (1976).
- [8] *H. Loibner & E. Zbiral*, *Helv.* 60, 417 (1977).
- [9] *J. Staněk, K. Čapek & J. Jari*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 40, 3370 (1975).
- [10] *J. G. Buchanan, R. Fletcher*, *J. chem. Soc. (B)* 1969, 377; *J. G. Buchanan, A. S. Jonabi & A. R. Edgar*, *Carbohydr. Res.* 35, 151 (1974).
- [11] *H. Paulsen*, *Chem. Ber.* 111, 879 (1978).
- [12] *H. H. Baer*, *Carbohydr. Res.* 28, 390 (1973).
- [13] *R. Kimmich, H. Bauer, N. Vethaviasav & W. Voelter*, *Z. Naturforsch.* 34b, 734 (1979).
- [14] *M. J. Cron, D. L. Evans, F. M. Palermi, D. F. Whitehead, L. R. Hopper, P. Chu & R. U. Lemieux*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4748 (1958).
- [15] *E. E. Van Tamelen, J. R. Dyev, H. E. Carter, J. V. Pierce & E. E. Daniels*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4817 (1956).
- [16] *H. W. Horner, L. Hough & A. S. Richardson*, *J. chem. Soc. (C)* 1971, 99.
- [17] *P. H. Gross, K. Brendel & K. Zimmermann, jr.*, *Liebigs Ann. chem.* 680, 155 (1964); *idem* *Carbohydr. Res.* 31, 229 (1973).
- [18] a) *H. W. Horner, L. Hough & A. C. Richardson*, *Carbohydr. Res.* 17, 209 (1971); b) *W. Meyer zu Reckendorf*, *Chem. Ber.* 105, 2998 (1972); c) *H. Paulsen & U. Grage*, *Chem. Ber.* 107, 2016 (1974).
- [19] *W. Meyer zu Reckendorf*, *Chem. Ber.* 97, 1275 (1964).
- [20] *Org. Synthesis*, Wiley & Sons, New York 1948, Vol. 1, S. 364.
- [21] *F. Franke & R. D. Guthrie*, *Austral. J. Chemistry* 30, 639 (1977).
- [22] *W. Steglich & G. Höfle*, *Angew. Chemie* 77, 1001 (1965).