

## SYNTHESE VON 7-AMINOVALIENAMIN UND ANDEREN VERZWEIGTEN CONDURITOL-DERIVATEN DURCH [3.3]-SIGMATROPE UMLAGERUNG\*

HANS PAULSEN UND FRED R. HEIKER

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 4. Juni 1981; angenommen am 8. August 1981)

### ABSTRACT

A [3.3]-sigmatropic rearrangement can occur easily in inositol derivatives bearing an exocyclic methylene group when a substituent capable of migration, *e.g.*, azido, occupies a position vicinal to the double bond. This rearrangement leads to the thermodynamically more-stable product having an endocyclic double bond. With suitable substrates, this effectively transposes the double bond into the ring at the branch carbon and the azido group into the side-chain. The branched conduritol derivative, 1L-(1,3/2,4)-C-aminomethyl-5-cyclohexenetetrol (an isomer of valienamine), and 7-aminovalienamine dihydrochloride were synthesized by this method.

### ZUSAMMENFASSUNG

In Inositolderivaten mit exocyclischer Methylengruppe kann leicht eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung erfolgen, wenn vicinal zur Doppelbindung eine wanderungsfähige Einheit, wie z.B. die Azidgruppe, angeordnet ist. Die Umlagerung führt zum thermodynamisch stabileren Produkt mit endocyclischer Doppelbindung. In geeigneten Substraten ist so eine Doppelbindung in den Ring an dem Verzweigungspunkt und eine Azidgruppe in die Seitenkette einzuführen. Mit Hilfe dieser Methode wurden das verzweigte Conduritol-Derivat 1L-(1,3/2,4)-C-Aminomethyltetrahydroxycyclo-5-ene, ein Isomeres des Valienamins, und das 7-Aminovalienamin-dihydrochlorid synthetisiert.

### EINFÜHRUNG

Das Valienamin (1) hat in jüngster Zeit erhebliches Interesse gefunden. Es ist nicht nur ein Bestandteil der Validamycin-Antibiotika<sup>2</sup>, sondern auch ein zentraler Baustein des Pseudotetrasaccharides Acarbose<sup>3</sup>. Hierin ist die Aminogruppe des Valienamins an C-4 einer 6-Deoxy-D-Glucoseeinheit geknüpft, die wiederum glycosi-

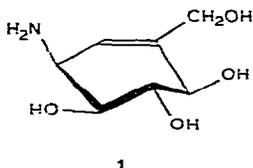
---

\*VI. Mitteilung der Serie "Cyclit-Reaktion". V. Mittel., siehe Zit. 1.

disch mit einem Maltose-Rest verbunden ist<sup>4</sup>. Die Acarbose weist eine sehr starke Hemmwirkung auf die  $\alpha$ -D-Glucosidasen des menschlichen Verdauungstraktes auf. Mit ihr läßt sich eine Verzögerung des Abbaues der Nahrungskohlenhydrate, wie Saccharose und Stärke, erzielen, so daß damit eine Steuerung der D-Glucose-Resorption aus dem Darm erreicht werden kann. In diesem Sinne läßt sich Acarbose therapeutisch einsetzen. Wir haben kürzlich die Synthese des optisch aktiven Valienamins beschrieben<sup>1</sup>. Bei der Synthese benutzten wir Quebrachitol (2-O-Methyl-L-chiro-inositol) als chirales Ausgangsprodukt. Wir berichten jetzt über die Synthese optisch aktiver, modifizierter Verbindungen vom Typ des Valienamins durch [3.3]-sigmatrope Umlagerungen der Azidgruppe in Inositol-Derivaten.

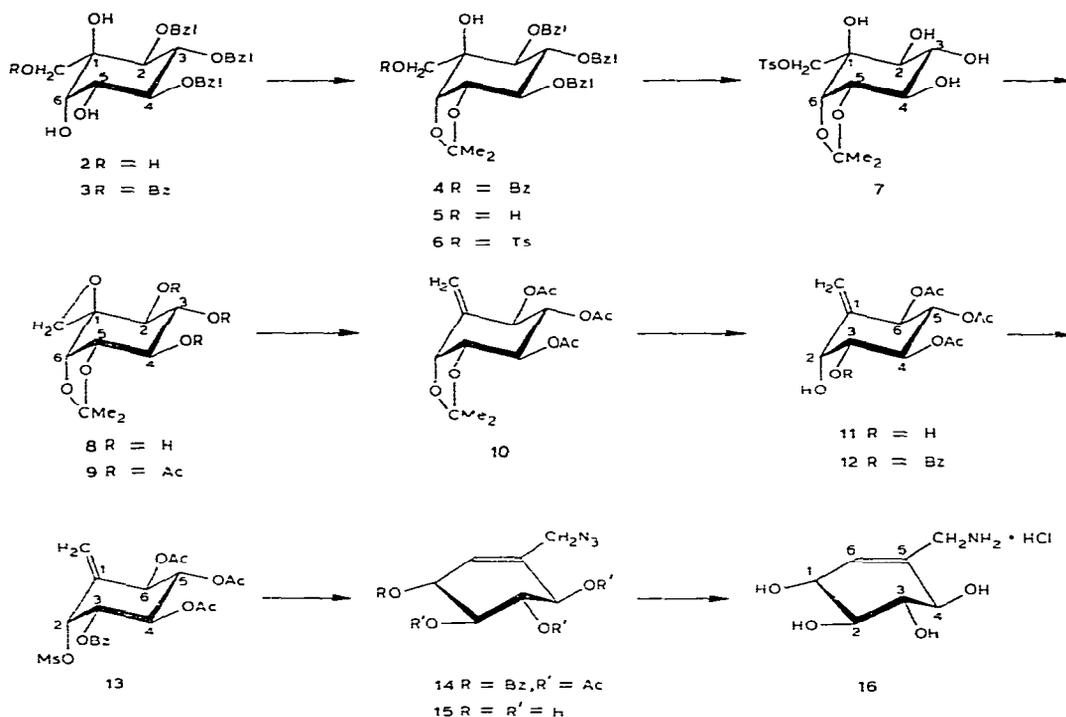
#### DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Bei der Synthese des Valienamins hatten wir die Doppelbindung in **1** über eine entsprechende Epoxid-Zwischenstufe eingeführt, die ins Olefin umgewandelt wurde. Eine alternative, elegante Lösung dieses Syntheseproblem es wäre eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung einer exocyclischen in eine endocyclische Doppelbindung, die dann im Ring an der Verzweigung stehen müßte. Da endocyclische Doppelbindungen stabiler als exocyclische sind, ist auch damit zu rechnen, daß im Umlagerungsgleichgewicht die gewünschte Form mit endocyclischer Doppelbindung stark bevorzugt ist. Eine vergleichbare Reaktion wurde bereits in einem Fall von Brockhaus *et al.*<sup>5</sup> beschrieben.



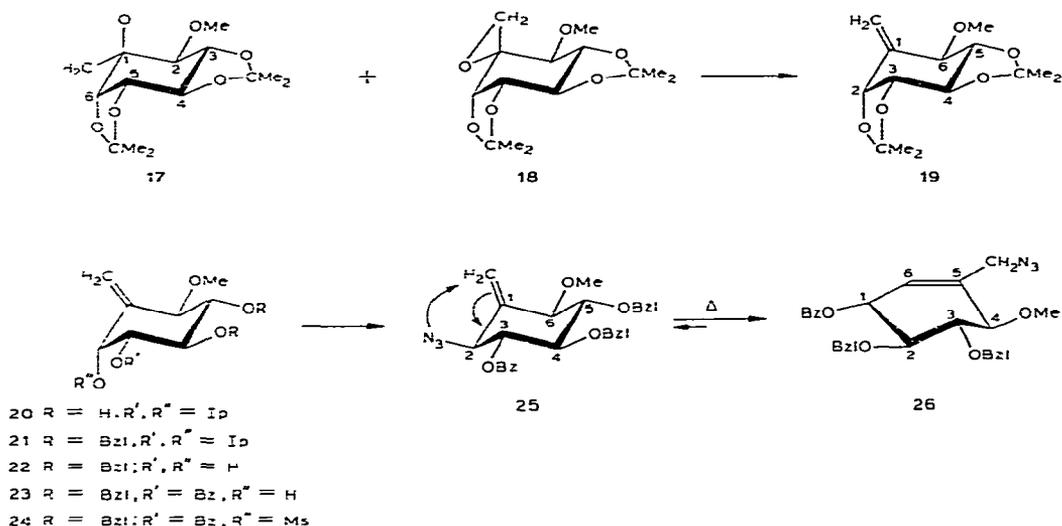
Verbindungen mit exocyclischer Methylengruppierung vom Typ **10** sind relativ leicht aus Spiroepoxiden vom Typ **8** herzustellen<sup>6</sup>, oder können auch durch Wittig-Reaktionen der entsprechenden Ketone erhalten werden<sup>7</sup>. Für die Darstellung von **8** gingen wir von dem optisch aktiven, verzweigten Inositol-Derivat der L-chiro-Konfiguration (**2**) aus. Diese Verbindung ist nach der von uns angegebenen Methode<sup>1</sup> aus Quebrachitol zugänglich. Für die in der Endstufe der Synthese notwendigen Entblockierungsschritte ist es sehr viel günstiger, die O-Benzylether-Schutzgruppen durch O-Acetylgruppen zu ersetzen. Dieses wurde wie folgt durchgeführt:

Das Tetrol **2** ließ sich mit Benzoylcyamid selektiv an der primären Hydroxylgruppe zu **3** benzoylieren. Die anschließende Umsetzung mit Dimethoxypropan lieferte die Isopropyliden-Verbindung **4**. Jetzt wurde die Benzoylgruppe alkalisch wieder zu **5** abgespalten und durch eine Tosylgruppe in **6** ersetzt. Eine Entfernung der Benzylgruppen gelang durch hydrogenolytische Spaltung unter Bildung des entbenzylierten Produktes **7**.



Durch Behandlung mit Natriummethoxid läßt sich jetzt in 7 durch Nachbargruppen-Reaktion der Spiroepoxidring zum Produkt 8 schließen. Das durch Acetylierung erhaltene Triacetat 9 ist jetzt die geeignete Komponente für die Desoxygenierung des Spiroepoxids. Nach dem von uns erprobten Verfahren ist mit Selenoxobenzothiazol-Trifluoressigsäure<sup>6,8</sup> aus 9 ohne Schwierigkeiten das exocyclische Olefin 10 zu erhalten. Es gelingt, die Isopropyliden-Gruppe in 10 selektiv zu 11 abzuspalten. An mit 11 vergleichbaren Verbindungen hatten wir beobachtet<sup>1</sup>, daß die äquatoriale Hydroxylgruppe erheblich reaktiver als die axiale Hydroxylgruppe ist. In der Tat ist eine selektive Benzoylierung bei 0° zum Monobenzoat 12 und die anschließende Umsetzung der noch freien axialen Hydroxylgruppe zum *O*-Mesylderivat 13 möglich. Damit steht ein Produkt zur Verfügung, an dem nach Einführung einer Azidgruppe die [3.3]-sigmatrope Umlagerung erprobt werden kann.

Setzt man 13 mit Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid bei 70° um, so wird nach einer Stunde in völlig einheitlicher Reaktion das verzweigte Conduritol-Derivat 14 erhalten. Wir nehmen an, daß die *O*-Metylgruppe zunächst nucleophil unter Inversion zur Azidverbindung reagiert, die dann unter den Reaktionsbedingungen eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung zu 14 eingeht. Zur Entblockierung werden zunächst alkalisch die Acetylgruppen abgespalten. Die Reduktion der Azidogruppe in Gegenwart der Doppelbindung gelingt mit Triphenylphosphan in einer 20% methanolischen Ammoniaklösung<sup>9</sup>. Hierbei wird als Zwischenprodukt ein Phosphanimid durchlaufen, das anschließend zum Amin hydrolysiert. Das als Hydrochlorid isolier-



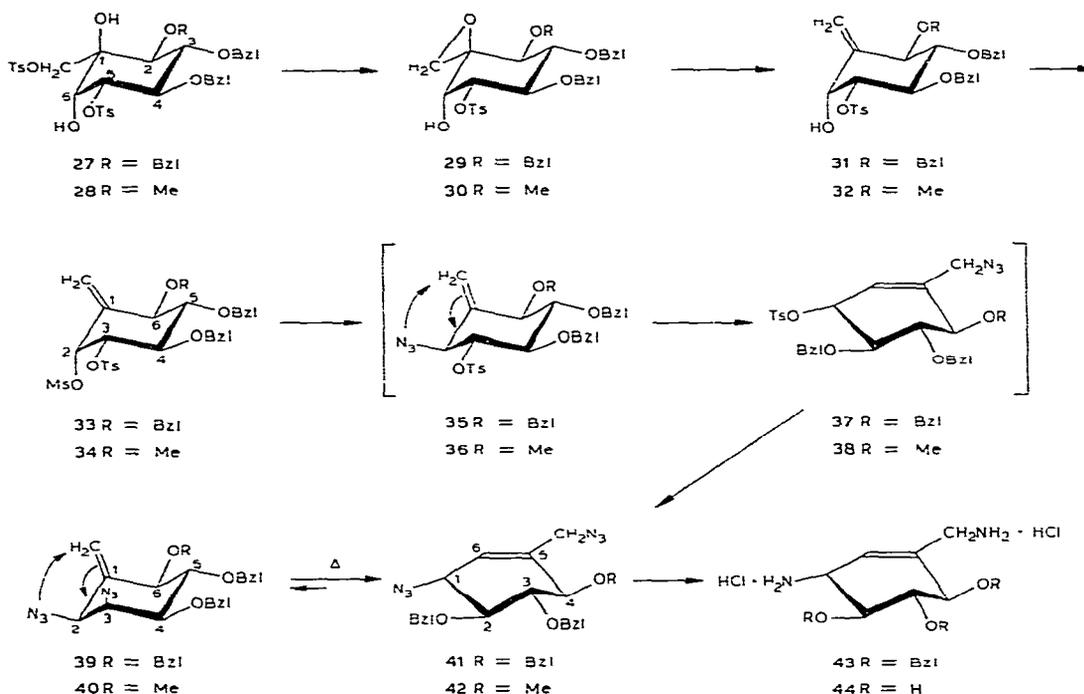
bare Amin **16** stellt ein Isomeres des Valienamins dar, bei dem die Aminogruppe vom Ring in die Seitenkette getauscht und die Stereochemie am C-1 umgekehrt ist.

Es konnte auch der Beweis geführt werden, daß es sich bei der obigen Reaktionsfolge tatsächlich um eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung und nicht um eine auch mögliche  $SN2'$ -Reaktion handelt. Variiert man die Substituenten im Ring, so kann die Umlagerungs-Reaktion so verlangsamt werden, daß das primäre Zwischenprodukt gut abgefangen werden kann. Für diesen Versuch wurde das Spiroepoxid-Gemisch **17** + **18** eingesetzt, das leicht durch Umsetzung der entsprechenden Inosose mit Diazomethan zu erhalten ist<sup>1</sup>.

Die Desoxygenierung von **17** + **18** mit Natriumdiethyltellurophosphat<sup>10</sup> ergibt einheitlich das Olefin **19**. Selektiv läßt sich die *trans*-Isopropylidengruppe abspalten zu **20**. Hieraus ist durch Benzoylierung der Dibenzylether **21** erhältlich. Nach Abspaltung der zweiten Isopropylidengruppe zu **22** kann wiederum eine selektive Benzoylierung zu **23** erfolgen, das dann durch Mesylierung das gewünschte, gemischt substituierte Mono-*O*-mesylderivat **24** ergibt. Setzt man **24** mit Natriumazid so lange um, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist, so lassen sich hier zwei Produkte nachweisen. Durch chromatographische Trennung ist das primäre Substitutionsprodukt **25** in 34% und das sekundäre Umlagerungs-Produkt in 55% Ausbeute zu isolieren. Erhitzt man reines **25** in Toluol, so beobachtet man eine weitgehende [3.3]-sigmatrope Umlagerung zu **26**. Damit ist auch der Reaktionsverlauf von **13** zu **14** abgesichert.

Die geschilderte Reaktionsfolge sollte auch vorzüglich zur Darstellung des 7-Aminovalienamins geeignet sein. Als Ausgangsprodukt kommt hier das Di-*O*-tosylderivat **27** in Frage, das in guter Ausbeute durch selektive Tosylierung von **2** erhältlich ist, da, wie bereits bei **11** gezeigt wurde, die axiale Hydroxylgruppe an C-6 nur wenig reaktiv ist. Die gesamte Reaktionsfolge wurde zunächst mit der analogen

Methylverbindung **28**, die in größerer Menge zur Verfügung stand, erprobt und dann mit **27** entsprechend wiederholt. Mit Natriummethoxid sind aus **27** bzw. **28** die Spiroepoxide **29** bzw. **30** erhältlich, die dann in bewährter Weise mit Selenoxobenzothiazol-Trifluoroessigsäure<sup>6,8</sup> zu den Olefinen **31** bzw. **32** desoxygeniert werden können. Die anschließende Mesylierung liefert die Mono-*O*-mesylderivate **33** bzw. **34**.



Setzt man **33** mit Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid um, so ist bei 70° nach 1.5 h als Hauptprodukt die Diazidoverbindung **41** zu isolieren. Die Reaktion verläuft überraschend einheitlich. Die Reduktion der beiden Azidogruppen gelingt ebenfalls mit Triphenylphosphan und 20% methanolischen Ammoniak<sup>9</sup>. Auch hier dürfte eine Bisphosphanimid-Zwischenstufe durchlaufen werden, die unmittelbar zum Amin hydrolysiert, das als Dihydrochlorid **43** isoliert werden kann. Die abschließende Abspaltung der *O*-Benzylgruppen in **43** erfolgt durch Umsetzung mit Natrium in Oxolan-flüssigem Ammoniak. Nach Extraktion des Diamins von der Hauptmenge der Begleitsalze läßt sich das Amin durch Absorption an Dowex 50 (H<sup>+</sup>) Kationenaustauscher und Elution mit 2,5% Ammoniaklösung rein gewinnen<sup>1</sup>. Die Substanz wird als Dihydrochlorid **44** isoliert.

Bei der Umsetzung von **34** mit Natriumazid lassen sich alle Zwischenstufen der Reaktionsfolge nachweisen, so daß auch hierüber Klarheit besteht. Setzt man **34** so lange mit Natriumazid um, bis kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist, so beobachtet man die Bildung von zwei Hauptprodukten und einem Nebenprodukt.

Eines der Hauptprodukte weist eine für Tosylgruppen charakteristische U.v.-Absorption auf und dürfte dem Monosubstitutions-Produkt **36** zugeordnet werden. Durch [3.3]-sigmatrope Umlagerung wird hieraus **38** entstehen, in dem die allylständige *O*-Tosylgruppe durch Azid äußerst leicht unter Inversion zu **42** substituiert werden kann, das das zweite Hauptprodukt der Reaktionsmischung darstellt. Durch eine zweite [3.3]-sigmatrope Umlagerung wird sekundär aus **42** die Diazidoverbindung **40** gebildet, die aber im Gleichgewicht nur in geringer Menge vorhanden ist. Sie stellt daher das Nebenprodukt dar. Führt man die Reaktion weiter, bis alles *O*-Tosylderivat **36** umgesetzt ist, so kann das Conduritol-Derivat **42** in 82% und das hiermit im Gleichgewicht stehende exocyclische Olefin **40** in 7% Ausbeute isoliert werden. Damit ist sichergestellt, daß auch bei der benzylierten Verbindung **33** die Reaktion mit Natriumazid über die Zwischenstufen **35** und **37** zu **41** verläuft. Das mit **41** im Gleichgewicht stehende Produkt **39** liegt in geringer Menge vor. Es ist im Chromatogramm aber noch gut nachweisbar.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Methoden.* — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch (d.c.) auf Kieselgel Fertigfolie (Merck, GF<sub>254</sub>) verfolgt. Anfärbung: Ethanol-Schwefelsäure 10:1 (v/v), Naphthoresorcin-Phosphorsäure-Ethanol 1:50:500 (v/v) bei Aziden und Olefinen, Ninhydrin-Ethanol bei freien Aminen. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 60 (230–400 mesh, Merck). Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 141 oder 241 in 10-cm Küvetten bei 589 nm. N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270, innerer Standard, sofern nicht besonders angegeben, Tetramethylsilan.

*1L-7-O-Benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-chiro-inositol (3).* — In eine Lösung von **2** (Zit. 1, 2,5 g, 5,2 mmol) in absol. Dichlormethan (250 mL) und Triethylamin (3 mL) wird bei  $-15^{\circ}$  eine Lösung von Benzoylcyanid (750 mg, 5,7 mmol) in absol. Dichlormethan (250 mL) über einen Zeitraum von 20 h eingetropfelt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) wird Methanol (2 mL) hinzugegeben und die organische Phase jeweils einmal mit verd. HCl, Wasser, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird zum Sirup eingeengt (Ausb. 3,0 g, 98%),  $[\alpha]_D^{20} -23,2^{\circ}$  (*c* 0,8, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8,07–7,24 (m, 20 H, 4 Ph), 5,02–4,62 (m, 6 H, 3 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,56 (d, 1 H, *J*<sub>7,7'</sub> 11,7 Hz, H-7), 4,48 (d, 1 H, *J*<sub>7,7'</sub> 11,7 Hz, H-7'), 4,00–3,73 (m, 5 H, H-2, -3, -4, -5, -6), 2,95 (s, 1 H, OH), 2,63 (s, 1 H, OH), 2,41 (s, 1 H, OH).

*Anal.* Ber. für C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub> (584,7): C, 71,90; H, 6,21. Gef.: C, 71,82; H, 6,25.

*1L-7-O-Benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-5,6-O-isopropyliden-chiro-inositol (4).* — Eine Lösung von **3** (3,0 g, 5,1 mmol) in absol. *N,N*-Dimethylformamid (200 mL) wird mit Dimethoxypropan (5 mL) und wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure (100 mg) 4 h bei 70° gerührt (d.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v). Nach Beendigung der Umsetzung wird Triethylamin (0,5 mL) zugesetzt, der Ansatz eingeengt

und nach dem Aufnehmen in Chloroform mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird die organische Phase zum Sirup eingengt (Ausb. 3,15 g, 98%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -6,1^\circ$  ( $c$  1,3, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,07–7,24 (m, 20 H, 4 Ph), 5,05–4,65 (m, 6 H, 3  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4,77 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  11,6 Hz, H-7), 4,36 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  7,1,  $J_{5,6}$  5,2 Hz, H-5), 4,30 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  5,2 Hz, H-6), 4,28 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  11,6 Hz, H-7'), 3,95 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,2,  $J_{3,4}$  9,7 Hz, H-3), 3,79 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,2 Hz, H-2), 3,73 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,7,  $J_{4,5}$  7,1 Hz, H-4), 2,82 (s, 1 H, OH), 1,44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,34 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_8$  (624,7): C, 73,06; H, 6,45. Gef.: C, 72,91; H, 6,40.

*1L-2,3,4-Tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-5,6-O-isopropyliden-chiro-inositol* (5).

— Substanz 4 (3,15 g, 5,05 mmol) wird in Methanol (30 mL) gelöst und mit einer 1% Natriummethoxid-Lösung (2 mL) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. (d.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v). Es wird mit Essigsäure neutralisiert und *in vacuo* zum Sirup eingengt. Dieser wird in Chloroform (100 mL) aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der erhaltene Sirup (2,6 g) wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Eine analytische Probe wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Toluol–Ethanol 10:1 (v/v) gereinigt,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -44,8^\circ$  ( $c$  0,3, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,41–7,24 (m, 15 H, 3 Ph), 5,00–4,67 (m, 6 H, 3  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4,35 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  7,3,  $J_{5,6}$  5,4 Hz, H-5), 4,16 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  5,4 Hz, H-6), 3,94 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,5 Hz, H-2), 3,87 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,5,  $J_{3,4}$  8,7 Hz, H-3), 3,78 (dd, 1 H,  $J_{7,\text{OH}-7}$  10,6,  $J_{7,7'}$  11,8 Hz, H-7), 3,68 (dd, 1 H,  $J_{7',\text{OH}-7}$  2,5,  $J_{7,7'}$  11,8 Hz, H-7'), 3,65 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  8,7,  $J_{4,5}$  7,3 Hz, H-4), 2,75 (s, 1 H, OH), 2,53 (dd, 1 H,  $J_{7,\text{OH}-7}$  2,5,  $J_{7',\text{OH}-7}$  10,6 Hz, OH-7), 1,46 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_7$  (520,6): C, 71,52; H, 6,97. Gef.: C, 71,48; H, 6,93.

*1L-2,3,4-Tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-5,6-O-isopropyliden-7-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol* (6). — In eine Lösung von 5 (1,0 g, 1,9 mmol) in absol. Pyridin (30 mL) wird frisch umkristallisiertes Toluolsulfonsäurechlorid (500 mg, 2,6 mmol) gegeben und 20 h bei  $60^\circ$  gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v) wird mit wenig Wasser (0,5 mL) versetzt, in Chloroform (100 mL) aufgenommen und zur Entfernung des Pyridins mit verd. HCl, danach mit Wasser, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird die organische Phase zum Sirup eingengt, der aus Diethylether–Petrolether kristallisiert (Ausb. 1,05 g, 81%), Schmp.  $103^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -4,9^\circ$  ( $c$  0,9, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,76–7,16 (m, 19 H, 3 Ph +  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4,96–4,50 (m, 6 H, 3  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4,30 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  7,0,  $J_{5,6}$  5,3 Hz, H-5), 4,14 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  10,0 Hz, H-7), 4,13 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  5,3 Hz, H-6), 3,99 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  10,0 Hz, H-7'), 3,87 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,3,  $J_{3,4}$  9,3 Hz, H-3), 3,65 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,3,  $J_{4,5}$  7,0 Hz, H-4), 3,57 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,3 Hz, H-2), 2,69 (s, 1 H, OH), 2,44 (s, 3 H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 1,38 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,29 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_9\text{S}$  (674,8): C, 67,64; H, 6,27; S, 4,75. Gef.: C, 67,56; H, 6,27; S, 4,97.

*1L-1-C-Hydroxymethyl-5,6-O-isopropyliden-7-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol*

(7). — Substanz **6** (450 mg, 0,67 mmol) wird in absol. 1,4-Dioxan (8 mL) und Eisessig (16 mL) gelöst und mit Pd-C-Katalysator (230 mg, 10%) hydriert. Die hydrogenolytische Spaltung ist nach 20 min bei Raumtemperatur beendet (d.c.: Chloroform-Methanol 2:1, v/v). Es wird vom Katalysator abfiltriert, die Lösung *in vacuo* eingengt und im Hochvakuum getrocknet. Kristallisation aus Aceton-Petrolether gibt **7** (255 mg, 94%), Schmp. 172°,  $[\alpha]_D^{20} -18,7^\circ$  (*c* 0,2, Methanol);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7,80, 7,44 (2 d, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4,29 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  9,6 Hz, H-7), 4,13 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  5,2 Hz, H-6), 4,07 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  9,6 Hz, H-7'), 3,98 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  7,5,  $J_{5,6}$  5,2 Hz, H-5), 3,56 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,5,  $J_{3,4}$  9,6 Hz, H-3), 3,44 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,6,  $J_{4,5}$  7,5 Hz, H-4), 3,34 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,5 Hz, H-2), 2,48 (s, 3 H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 1,39 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1,27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$  (404,4): C, 50,49; H, 5,98; S, 7,93. Gef.: C, 50,51; H, 6,01; S, 7,96.

*1L-1,7-Anhydro-2,3,4-tri-O-acetyl-1-C-hydroxymethyl-5,6-O-isopropyliden-chiro-inositol* (**9**). — Zu einer Lösung der Verbindung **7** (250 mg, 0,6 mmol) in absol. Methanol (6 mL) wird bei 0° Natriummethoxid (2 mL einer 1% Lösung in Methanol) gegeben und 15 min gerührt (d.c.: Chloroform-Methanol 2:1, v/v). Danach wird der Ansatz mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 ( $\text{H}^+$ ) neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* zu **8** eingengt. Dieses wird unmittelbar mit Acetanhydrid (2 mL) in Pyridin (5 mL) acetyliert. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Darstellung von **6**. Zur Reinigung wird über Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 10:1 (v/v) chromatographiert (Ausb. 180 mg, 81%),  $[\alpha]_D^{20} -31,6^\circ$  (*c* 0,2, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5,44 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  8,1 Hz, H-2), 5,31 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  8,6,  $J_{4,5}$  7,2 Hz, H-4), 5,20 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  8,1,  $J_{3,4}$  8,6 Hz, H-3), 4,39 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  7,2,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,96 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-6), 2,98 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  4,4 Hz, H-7), 2,84 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  4,4 Hz, H-7'), 2,09, 2,07, 2,02 (3 s, 9 H, 3  $\text{COCH}_3$ ), 1,59, 1,35 (2 s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_9$  (358,4): C, 53,63; H, 6,19. Gef.: C, 53,60; H, 6,15.

*2L-(2,3,5/4,6)-4,5,6-Tri-O-acetyl-2,3-O-isopropyliden-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan* (**10**). — Das Epoxid **9** (180 mg, 0,5 mmol) wird in absol. Dichlormethan (10 mL) gelöst und nach Zusatz von Drierite (100 mg), 3-Methyl-2-selenoxobenzothiazol<sup>8</sup> (250 mg) und Trifluoressigsäure (1 mL einer *M* Lösung in Dichlormethan) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Petrolether-Ethylacetat 1:1, v/v) wird überschüssiges Selen-Reagenz mit Cyclohexenoxid (0,2 mL) zerstört und die Reaktionslösung vom ausgefallenen Selen und Drierite abfiltriert, *in vacuo* eingengt und am Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene Sirup (~400 mg) wird über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v) (Ausb. 105 mg, 61%),  $[\alpha]_D^{20} -16,2^\circ$  (*c* 0,8, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5,74 (dddd, 1 H,  $J_{5,6}$  9,4 Hz,  $J_{6,7} = J_{6,7'}$  2,0,  $J_{2,6}$  0,6 Hz, H-6), 5,48 (ddd, 1 H,  $J_{2,7}$  0,7,  $J_{6,7}$  2,0,  $J_{7,7'}$  0,7 Hz, H-7), 5,36 (dd, 1 H,  $J_{6,7'}$  2,0,  $J_{7,7'}$  0,7 Hz, H-7'), 5,32 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  7,7,  $J_{4,5}$  10,0 Hz, H-4), 4,94 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  10,0,  $J_{5,6}$  9,4 Hz, H-5), 4,70 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  5,6 Hz, H-2), 4,18 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  5,6,  $J_{3,4}$  7,7 Hz, H-3), 2,12, 2,07, 2,03 (3 s, 9 H, 3  $\text{COCH}_3$ ), 1,60, 1,40 (2 s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (342,4): C, 56,14; H, 6,48. Gef.: C, 56,17; H, 6,51.

2L-(2,3,5/4,6)-4,5,6-Tri-O-acetyl-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (**11**). — Das Derivat **10** (70 mg, 0,2 mmol) wird in einem Gemisch aus Essigsäure, Oxolan und Wasser (2 mL, 2:1:1, v/v) gelöst und 7 h bei 70° gerührt. Nach Abschluß der Reaktion (d.c.: Toluol–Ethanol 7:1, v/v) wird mit Toluol (10 mL) versetzt, *in vacuo* eingengt und am Hochvakuum getrocknet (Ausb. 60 mg, 97%),  $[\alpha]_D^{20} -6,5^\circ$  (*c* 0,2, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  5,78 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  10,0,  $J_{6,7} = J_{6,7'}$  2,0 Hz, H-6), 5,45 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,7,  $J_{4,5}$  9,4 Hz, H-4), 5,25 (d, 1 H,  $J_{6,7}$  2,0 Hz, H-7), 5,07 (dd, 1 H,  $J_{2,7'}$  0,6,  $J_{6,7'}$  2,0 Hz, H-7'), 4,98 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,4,  $J_{5,6}$  10,0 Hz, H-5), 4,42 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-2), 3,58 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,2,  $J_{3,4}$  9,7 Hz, H-3), 2,14, 2,09, 2,05 (3 s, 9 H, 3  $\text{COCH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (302,3): C, 51,66; H, 6,00. Gef.: C, 51,58; H, 6,03.

2L-(2,3,5/4,6)-4,5,6-Tri-O-acetyl-3-O-benzoyl-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (**12**). — Verbindung **11** (50 mg, 0,16 mmol) wird in absol. Pyridin (1,5 mL) gelöst, dann wird bei 0° eine Lösung von Benzoylchlorid (30 mg, 0,21 mmol) in Chloroform (1 mL) eingetropt und das Gemisch 30 min gerührt (d.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **6**. Der erhaltene Sirup wird über Kieselgel mit Toluol–Essigester 3:1 (v/v) chromatographisch gereinigt (Ausb. 50 mg, 74%),  $[\alpha]_D^{20} -23,3^\circ$  (*c* 0,3, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,07–7,42 (m, 5 H, Ph), 5,91 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  10,1,  $J_{4,5}$  9,6 Hz, H-4), 5,90 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  9,9,  $J_{6,7} = J_{6,7'}$  2,0 Hz, H-6), 5,37 (d, 1 H,  $J_{6,7}$  2,0 Hz, H-7), 5,21 (d, 1 H,  $J_{6,7'}$  2,0 Hz, H-7'), 5,13 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,6,  $J_{5,6}$  9,9 Hz, H-5), 5,06 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,0,  $J_{3,4}$  10,1 Hz, H-3), 4,78 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,0 Hz, H-2), 2,50 (s, 1 H, OH-2), 2,15, 2,06, 1,94 (3 s, 9 H, 3  $\text{COCH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_9$  (406,4): C, 59,11; H, 5,46. Gef.: C, 59,08; H, 5,49.

1L-(1,3/2,4)-2,3,4-Tri-O-acetyl-5-C-azidomethyl-1-O-benzoyltetrahydroxycyclohex-5-en (**14**). — Zu einer Lösung von **12** (30 mg, 70  $\mu\text{mol}$ ) in absol. Pyridin (1 mL) wird bei 0° Methansulfonylchlorid (0,1 mL) gegeben; danach wird bei Raumtemperatur 2 h gerührt (d.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird wie bei **6** aufgearbeitet und der erhaltene, getrocknete Sirup von **13** direkt weiter umgesetzt. Hierzu wird in absol. *N,N*-Dimethylformamid (1 mL) aufgenommen und nach Zugabe von Natriumazid (20 mg) 1 h bei 70° gerührt (d.c.: Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v). Danach wird *in vacuo* eingengt, mit Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird nach dem Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) eingengt und der erhaltene Sirup über Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 10:1 (v/v) chromatographiert (Ausb. 19 mg, 59%),  $[\alpha]_D^{20} -60,0^\circ$  (*c* 0,4, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  8,18, 7,02 (2 m, 5 H, Ph), 5,81–5,45 (m, 5 H, H-1, -2, -3, -4, -6), 3,12 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  14,2 Hz, H-7), 3,05 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  14,2 Hz, H-7'), 1,70, 1,69, 1,53 (3 s, 9 H, 3  $\text{COCH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$  (431,4): C, 55,68; H, 4,91; N, 9,74. Gef.: C, 55,61; H, 4,95; N, 9,72.

1L-(1,3/2,4)-5-C-Aminomethyltetrahydroxycyclohex-5-en-Hydrochlorid (**16**). — Das Azid **14** (17 mg, 40  $\mu\text{mol}$ ) wird in absol. Methanol (1 mL) gelöst und mit Natriummethoxid (10  $\mu\text{L}$  einer 1% Lösung in Methanol) 40 min bei Raumtemperatur ge-

rührt. Es wird mit einer kleinen Menge gut gewaschenem Ionenaustauscher Dowex 50W-X8 ( $\text{H}^-$ ) neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* eingengt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, einmal mit Chloroform gewaschen und erneut eingengt. Der erhaltene Sirup von **15** wird in 1 mL einer 20% Lösung von  $\text{NH}_3$  in Methanol gelöst und nach Zugabe von Triphenylphosphan (20 mg) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. (d.c.: 20%  $\text{NH}_3$  in Methanol). Nach vollständiger Umsetzung wird eingengt, der Sirup in verdünnter HCl (10 mL 2M HCl) aufgenommen und die Wasserphase mit Chloroform ( $2 \times 20$  mL) zur Entfernung des Triphenylphosphans und Triphenylphosphanoxides extrahiert. Die Wasserphase wird *in vacuo* zum Sirup eingengt und dieser am Hochvakuum getrocknet (Ausb. 7,7 mg, 92%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -33,8^\circ$  ( $c$  0,7, Wasser).

Verbindung **15**:  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  5,61 (s, 1 H, H-6), 4,07 (m, 2 H, H-1, -4), 3,97 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  13,6 Hz, H-7), 3,82 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  13,6 Hz, H-7'), 3,49 (m, 2 H, H-2, -3).

Verbindung **16**:  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  5,73 (s, 1 H, H-6), 4,14 (m, 2 H, H-1, -4), 3,60 (s, 2 H, H-7, -7'), 3,41 (m, 2 H, H-2, -3).

Anal. Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$  (211,7): C, 39,73; H, 6,67; N, 6,62. Gef.: C, 39,70; H, 6,69; N, 6,60.

2L-(2,3,5/4,6)-2,3;4,5-Di-O-isopropyliden-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (**19**). — Ein Gemisch der Epoxide **17** + **18** wird mit Natriumdiethyltellurophosphat<sup>10</sup> desoxygeniert. Dazu wird die Lösung des Gemisches (5 g, 17 mmol) in absol. Ethanol (100 mL) mit 1 Moläquiv. Tellur und 1,2 Moläquiv. Natriumdiethylphosphit in Form einer frisch hergestellten, 0,5M Lösung in absol. Ethanol versetzt und bei 30–40° gerührt, wobei das Tellur in Lösung geht. Die Reaktion wird d.c. (Petrolether-Ethylacetat 1:1, v/v) verfolgt. Gegebenenfalls ist zusätzliches Reagenz zuzufügen. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, eingengt, in Chloroform aufgenommen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, *in vacuo* eingengt und das erhaltene **19** aus Ethanol umkristallisiert (Ausb. 4,1 g, 87%), Schmp. 94,7°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +54,9^\circ$  ( $c$  1, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  5,52 (m, 1 H, H-7), 5,24 (m, 1 H, H-7'), 4,56 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  7,0 Hz, H-2), 4,13 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  7,0,  $J_{3,4}$  7,6 Hz, H-3), 3,94 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  7,4 Hz, H-6), 3,75 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  7,6,  $J_{4,5}$  10,6 Hz, H-4), 3,64 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  10,6,  $J_{5,6}$  7,4 Hz, H-5), 3,26 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 1,47, 1,37, 1,35, 1,21 (4 s, 12 H,  $4 \times \text{CCH}_3$ ).

Anal. Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$  (270,3): C, 62,20; H, 8,20. Gef.: C, 62,16; H, 8,24.

2L-(2,3,5/4,6)-2,3-O-Isopropyliden-6-O-methyl-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (**20**). — Verbindung **19** (2,7 g, 10 mmol) wird in 99% Essigsäure (40 mL) bei Raumtemperatur 72 h lang gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol-Ethylacetat 1:1, v/v) wird der Ansatz mit Toluol versetzt (100 mL) und *in vacuo* zum Sirup eingengt. Dieser wird in Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase mit wenig Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingengt (Ausb. 2,12 g, 92%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -28,7^\circ$  ( $c$  1,8, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz, Benzol- $d_6$  + 1% Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  5,29 (s, 2 H, H-7, -7'), 4,54 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  6,3 Hz, H-2), 4,07 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  6,3,  $J_{3,4}$  7,5 Hz, H-3), 3,88 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  7,5,  $J_{6,7} = J_{6,7'}$  2,0 Hz,

H-6), 3,82 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  7,5,  $J_{4,5}$  9,7 Hz, H-4), 3,53 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,7,  $J_{5,6}$  7,5 Hz, H-5), 3,25 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1,49, 1,28 (2 s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>).

Anal. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (230,3): C, 57,38; H, 7,88. Gef.: C, 57,46; H, 7,93.

2L-(2,3,5/4,6)-4,5-Di-O-benzyl-2,3-O-isopropyliden-6-O-methyl-1-C-methylen-pentahydroxycyclohexan (21). — Die Isopropylidenverbindung 20 (1 g, 4,3 mmol) wird nach üblichem Verfahren<sup>1</sup> mit Natriumhydrid-Benzylbromid in *N,N*-Dimethylformamid benzyliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 20:1, v/v) (Ausb. 1,47 g, 83%),  $[\alpha]_D^{20}$  –8,5° (c 1,9, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 7,49–7,07 (m, 10 H, 2 Ph), 5,35 (m, 1 H, H-7), 5,25 (m, 1 H, H-7'), 5,01–4,75 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,58 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  6,9 Hz, H-2), 4,24 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  6,9,  $J_{3,4}$  7,4 Hz, H-3), 3,94 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  6,0,  $J_{6,7} \approx J_{6,7'} \sim 2,0$  Hz, H-6), 3,75 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  7,4,  $J_{4,5}$  9,2 Hz, H-4), 3,57 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,2,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,15 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1,44, 1,25 (2 s, 6 H, 2 C-CH<sub>3</sub>).

Anal. Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> (410,5): C, 73,15; H, 7,37. Gef.: C, 73,23; H, 7,39.

2L-(2,3,5/4,6)-3,4-Di-O-benzyl-6-O-methyl-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (22). — In einem Gemisch aus Essigsäure, Oxolan und Wasser (2:1:1, v/v, 15 mL) wird 21 (1,4 g, 3,4 mmol) gelöst und 12 h bei 80° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v) wird *in vacuo* zum Sirup eingeengt. Kristallisation erfolgt aus Ethanol (Ausb. 1,23 g, 97%); Schmp. 78,8°,  $[\alpha]_D^{20}$  –26,6° (c 0,7, Chloroform).

Anal. Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (370,5): C, 71,33; H, 7,07. Gef.: C, 71,36; H, 7,08.

2L-(2,3,5/4,6)-3-O-Benzoyl-4,5-di-O-benzyl-6-O-methyl-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (23). — Zu einer Lösung von 22 (370 mg, 1 mmol) in Pyridin (5 mL) wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von Benzoylchlorid (155 mg, 1,1 mmol) in Chloroform (1 mL) eingetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird wie bei 6 aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 12:1, v/v) (Ausb. 400 mg, 84%),  $[\alpha]_D^{20}$  –45,1° (c 2,7, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ 8,15–6,93 (m, 15 H, 3 Ph), 5,28 (dd, 1 H,  $J_{6,7}$  1,8,  $J_{7,7'}$  2,0 Hz, H-7), 5,28 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,1,  $J_{3,4}$  9,9 Hz, H-3), 4,97 (dd, 1 H,  $J_{6,7'}$  1,6,  $J_{7,7'}$  2,0 Hz, H-7'), 4,96–4,75 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,46 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,1 Hz, H-2), 4,36 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,9,  $J_{4,5}$  9,0 Hz, H-4), 4,27 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  9,1,  $J_{6,7}$  1,8,  $J_{6,7'}$  1,6 Hz, H-6), 3,47 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,0,  $J_{5,6}$  9,1 Hz, H-5), 3,30 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 1,79 (s, 1 H, OH).

Anal. Ber. für C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (474,6): C, 73,40; H, 6,37. Gef.: C, 73,58; H, 6,42.

2L-(2,3,5/4,6)-3-O-Benzoyl-4,5-di-O-benzyl-2-O-methylsulfonyl-6-O-methyl-1-C-methylenpentahydroxycyclohexan (24). — Die Substanz 23 (390 mg, 0,82 mmol) wird in der üblichen Weise mit Methansulfonylchlorid in Pyridin mesyliert (Ausb. 420 mg, 93%),  $[\alpha]_D^{20}$  –39,8° (c 1, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,06–7,10 (m, 15 H, 3 Ph), 5,57 (m, 1 H, H-7), 5,51 (m, 1 H, H-7'), 5,50 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,3 Hz, H-2), 5,12 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,3,  $J_{3,4}$  10,1 Hz, H-3), 4,95–4,72 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,13 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  10,1,  $J_{4,5}$  9,0 Hz, H-4), 4,09 (dm, 1 H,  $J_{5,6}$  9,3 Hz, H-6), 3,59 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3,48 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,0,  $J_{5,6}$  9,3 Hz, H-5), 2,93 (s, 3 H, SCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für  $C_{30}H_{32}O_8S$  (552,6): C, 65,20; H, 5,84; S, 5,80. Gef.: C, 65,33; H, 5,96; S, 5,67.

2D-(2N,4,6/3,5)-2-Azido-3-O-benzoyl-4,5-di-O-benzyl-6-O-methyl-1-C-methylen-3,4,5,6-tetrahydroxycyclohexan (25) und 1L-(1,3/2,4)-5-C-Azidomethyl-1-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-methyltetrahydroxycyclohex-5-en (26). — Das O-Mesylderivat 24 (400 mg, 0,72 mmol) wird in absol. *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) gelöst und nach Zugabe von Natriumazid (100 mg) bei Raumtemperatur 4 h gerührt, bis kein Ausgangsprodukt mehr vorliegt. (d.c.: Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v). Es wird dann im Hochvakuum bei 20° zur Trockne eingeengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über  $MgSO_4$  erneut bei 20° zum Sirup *in vacuo* eingeengt. Säulenchromatographische Trennung über Kieselgel erfolgt mit Toluol–Ethylacetat 40:1 (v/v) (Ausbeute an 25: 122 mg, 34%),  $[\alpha]_D^{20} -56,3^\circ$  (*c* 0,5, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  8,03–6,93 (m, 15 H, 3 Ph), 5,48 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  10,4,  $J_{3,4}$  9,5 Hz, H-3), 5,38 (m, 1 H, H-7), 5,32 (m, 1 H, H-7'), 4,86–4,61 (m, 4 H, 2  $OCH_2Ph$ ), 3,52 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,5,  $J_{4,5}$  9,1 Hz, H-4), 3,44 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  10,4 Hz, H-2), 3,35–3,24 (m, 2 H, H-5, -6), 3,23 (s, 3 H,  $OCH_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $C_{29}H_{29}N_3O_5$  (499,6): C, 69,72; H, 5,85; N, 8,14. Gef.: C, 69,50; H, 5,97; N, 8,03.

Ausbeute an 26: 197 mg, 55%,  $[\alpha]_D^{20} -89,3^\circ$  (*c* 0,4, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  8,10–6,96 (m, 15 H, 3 Ph), 5,95 (m, 1 H, H-1), 5,42 (s, 1 H, H-6), 4,90–4,63 (m, 4 H, 2  $OCH_2Ph$ ), 3,92 (d, 1 H,  $J_{3,4}$  7,7 Hz, H-4), 3,82 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  8,2,  $J_{2,3}$  10,3 Hz, H-2), 3,65 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  10,3,  $J_{3,4}$  7,7 Hz, H-3), 3,57 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  13,6 Hz, H-7), 3,30 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 3,23 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  13,6 Hz, H-7').

*Anal.* Ber. für  $C_{29}H_{29}N_3O_5$  (499,6): C, 69,72; H, 5,85; N, 8,14. Gef.: C, 69,61; H, 5,95; N, 8,07.

1L-2,3,4-Tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-5,7-di-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol (27). — Eine Lösung von 1L-2,3,4-Tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-chiro-inositol<sup>1</sup> (1,7 g, 3,5 mmol) in absol. Pyridin (40 mL) wird mit frisch umkristallisiertem *p*-Toluolsulfonylchlorid (3,2 g) versetzt und 12 h bei 60° gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 6 (Ausb. 2,5 g, 90%), Schmp. 152°,  $[\alpha]_D^{20} +8^\circ$  (*c* 1,1, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7,90–6,59 (m, 23 H, 3 Ph + 2  $C_6H_4$ ), 5,25 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,6,  $J_{5,6}$  2,9 Hz, H-5), 4,77 (dd, 1 H,  $J_{5,6}$  2,9,  $J_{6-OH,6}$  4,6 Hz, H-6), 4,72–4,26 (m, 6 H, 3  $OCH_2Ph$ ), 4,68 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  11,3 Hz, H-7), 4,21 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  11,3 Hz, H-7'), 4,11 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,3,  $J_{4,5}$  9,6 Hz, H-4), 3,98 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,2,  $J_{3,4}$  9,3 Hz, H-3), 3,71 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,2 Hz, H-2), 3,42 (d, 1 H,  $J_{6-OH,6}$  4,6 Hz, 6-OH), 3,23 (s, 1 H, OH-1), 1,86 (s, 3 H,  $PhCH_3$ ), 1,80 (s, 3 H,  $PhCH_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $C_{42}H_{44}O_{11}S_2$  (788,9): C, 63,94; H, 5,62; S, 8,13. Gef.: C, 63,86; H, 5,64; S, 8,08.

1L-3,4-Di-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-2-O-methyl-5,7-di-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol (28). — 1L-3,4-Di-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-2-O-methyl-chiro-inositol<sup>1</sup> (1 g, 2,5 mmol) werden wie bei der Darstellung von 27 umgesetzt (Ausb. 1,6 g, 92%),  $[\alpha]_D^{20} +2,1^\circ$  (*c* 0,6, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,88–7,07

(m, 18 H, 2 Ph, 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4,80 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,3,  $J_{5,6}$  2,9 Hz, H-5), 4,77–4,54 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,34 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  10,0 Hz, H-7), 4,17 (dd, 1 H,  $J_{5,6}$  2,9,  $J_{6-OH,6}$  4,3 Hz, H-6), 4,15 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  10,0 Hz, H-7'), 3,87–3,73 (m, 2 H, H-3, -4), 3,46 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3,33 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  8,7 Hz, H-2), 2,80 (d, 1 H,  $J_{6-OH,6}$  4,3 Hz, OH-6), 2,76 (s, 1 H, OH-1), 2,47, 2,34 (2 s, 6 H, 2 PhCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub> (712,8): C, 60,66; H, 5,66; S, 9,00. Gef.: C, 60,41; H, 5,79; S, 8,81.

*1L-1,7-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-5-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol (29)*. — Das Di-*O*-tosylderivat **27** (570 mg, 0,72 mmol) wird in Methanol (10 mL) gelöst und mit einer 2% Natriummethoxid-Lösung in Methanol (2 mL) 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit Essigsäure neutralisiert, mit Toluol (50 mL) versetzt und *in vacuo* zum Sirup eingeengt. Dieser wird in Chloroform aufgenommen und die Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> *in vacuo* eingeengt (Ausb. 430 mg, 96%),  $[\alpha]_D^{20}$   $-5,3^\circ$  (*c* 0,5, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7,76–7,04 (m, 19 H, 3 Ph, 1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4,84–4,53 (m, 6 H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4,60 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,5,  $J_{5,6}$  3,1 Hz, H-5), 4,11 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,5 Hz, H-2), 3,97 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,0,  $J_{4,5}$  9,5 Hz, H-4), 3,80 (dd, 1 H,  $J_{5,6}$  3,0,  $J_{6-OH}$  3,0 Hz, H-6), 3,70 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,5,  $J_{3,4}$  9,0 Hz, H-3), 2,99 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  5,0 Hz, H-7), 2,83 (d, 1 H,  $J_{6-OH}$  3,0 Hz, OH), 2,72 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  5,0 Hz, H-7'), 2,34 (s, 3 H, PhCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>S<sub>1</sub> (616,7): C, 68,16; H, 5,88; S, 5,20. Gef.: C, 68,22; H, 5,91; S, 5,14.

*1L-1,7-Anhydro-3,4-di-O-benzyl-1-C-hydroxymethyl-2-O-methyl-5-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol (30)*. — Das Di-*O*-tosylderivat **28** (1 g, 1,4 mmol) wird analog wie bei der Darstellung von **29** umgesetzt (Ausb. 730 mg, 96%), Schmp. 132,6°,  $[\alpha]_D^{20}$   $+20,6^\circ$  (*c* 0,8, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7,75–7,05 (m, 14 H, 2 Ph, 1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4,79–4,53 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,58 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,5,  $J_{5,6}$  3,1 Hz, H-5), 3,93 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,1,  $J_{4,5}$  9,5 Hz, H-4), 3,83 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  9,4 Hz, H-2), 3,81 (dd, 1 H,  $J_{5,6}$  3,1,  $J_{6-OH,6}$  2,4 Hz, H-6), 3,61 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,4,  $J_{3,4}$  9,1 Hz, H-3), 3,52 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3,01 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  5,0 Hz, H-7), 2,80 (d, 1 H,  $J_{6-OH,6}$  2,4 Hz, OH-6), 2,79 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  5,0 Hz, H-7'), 2,43 (s, 3 H, PhCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S (540,6): C, 64,43; H, 5,79; S, 5,93. Gef.: C, 64,48; H, 5,85; S, 5,81.

*2L-(2,3,5/4,6)-4,5,6-Tri-O-benzyl-1-C-methylen-3-O-p-tolylsulfonyl-chiro-inositol (31)*. — Das Spiroepoxid **29** (400 mg, 0,65 mmol) wird wie bei **10** beschrieben mit 3-Methyl-2-selenoxobenzothiazol<sup>6,8</sup> und Trifluoressigsäure in Dichlormethan desoxygeniert. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Petrolether–Ethylacetat 6:1 (v/v) (Ausb. 310 mg, 79%),  $[\alpha]_D^{20}$   $-44,1^\circ$  (*c* 1,5, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. [270 MHz, CDCl<sub>3</sub> + Methanol-*d*<sub>4</sub> (1%)]:  $\delta$  7,77–7,04 (m, 19 H, 3 Ph + 1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5,39 (s, 1 H, H-7), 5,23 (s, 1 H, H-7'), 4,89–4,52 (m, 6 H, 3 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,60 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,0 Hz, H-2), 4,41 (d, 1 H,  $J_{5,6}$  9,4 Hz, H-6), 4,33 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,0,  $J_{3,4}$  9,7 Hz, H-3), 4,05 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,7,  $J_{4,5}$  9,0 Hz, H-4), 3,73 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,0,  $J_{5,6}$  9,4 Hz, H-5), 2,36 (s, 3 H, PhCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für  $C_{35}H_{36}O_7S$  (600,7): C, 69,98; H, 6,04; S, 5,34. Gef.: C, 69,93; H, 6,06; S, 5,31.

2L-(2,3,5/4,6)-4,5-Di-O-benzyl-6-O-methyl-1-C-methylen-3-O-p-tolylsulfonylpentahydroxycyclohexan (32). — Das Spiroepoxid 30 (700 mg, 1,3 mmol) wird wie bei 10 beschrieben desoxygeniert (Ausb. 590 mg, 87%), Schmp. 142,6° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} -16,2^\circ$  (*c* 1, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7,78–6,51 (m, 14 H, 2 Ph + 1  $C_6H_4$ ), 5,26 (dd, 1 H,  $J_{6,7} \sim 2,0$ ,  $J_{7,7'} \sim 1,5$  Hz, H-7), 4,99 (dd, 1 H,  $J_{6,7} \sim 2,0$ ,  $J_{7,7'} \sim 1,5$  Hz, H-7'), 4,86–4,42 (m, 4 H, 2  $OCH_2Ph$ ), 4,83 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,1 Hz, H-2), 4,57 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,1,  $J_{3,4}$  9,6 Hz, H-3), 4,18 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  9,2,  $J_{6,7}$ ,  $J_{6,7'}$  2,0 Hz, H-6), 4,10 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,6,  $J_{4,5}$  9,0 Hz, H-4), 3,25 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,0,  $J_{5,6}$  9,2 Hz, H-5), 3,22 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 2,35 (s, 1 H, OH-2), 1,77 (s, 3 H,  $PhCH_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $C_{29}H_{32}O_7S$  (524,6): C, 66,39; H, 6,15; S, 6,11. Gef.: C, 66,27; H, 6,22; S, 6,02.

2L-(2,3,5/4,6)-4,5,6-Tri-O-benzyl-1-C-methylen-2-O-methylsulfonyl-3-O-p-tolylsulfonylpentahydroxycyclohexan (33). — Die Verbindung 31 (300 mg, 0,5 mmol) wird mit Methansulfonylchlorid (1 mL) in Pyridin (10 mL) bei 20° 2 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 6 (Ausb. 310 mg, 91%),  $[\alpha]_D^{20} -38,8^\circ$  (*c* 0,9, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,76–7,04 (m, 19 H, 3 Ph + 1  $C_6H_4$ ), 5,61 (m, 1 H, H-7), 5,47 (m, 1 H, H-7'), 5,47 (m, 1 H,  $J_{2,3}$  3,3 Hz, H-2), 4,70–4,53 (m, 6 H, 3  $OCH_2Ph$ ), 4,40 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,3,  $J_{3,4}$  9,9 Hz, H-3), 4,38 (dm, 1 H,  $J_{5,6}$  9,3 Hz, H-6), 3,91 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,9,  $J_{4,5}$  8,9 Hz, H-4), 3,73 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  8,9,  $J_{5,6}$  9,3 Hz, H-5), 3,04 (s, 3 H,  $SCH_3$ ), 2,36 (s, 3 H,  $PhCH_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $C_{36}H_{38}O_9S_2$  (678,8): C, 63,70; H, 5,64; S, 9,45. Gef.: C, 63,61; H, 5,62; S, 9,50.

2L-(2,3,5/4,6)-4,5-Di-O-benzyl-2-O-methylsulfonyl-6-O-methyl-1-C-methylen-3-O-p-tolylsulfonylpentahydroxycyclohexan (34). — Die Mesylierung von 32 (525 mg, 1 mmol) erfolgt wie bei der Darstellung von 33 (Ausb. 550 mg, 92%),  $[\alpha]_D^{20} -25,5^\circ$  (*c* 1, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta$  7,73–6,51 (m, 14 H, 2 Ph + 1  $C_6H_4$ ), 5,78 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,4 Hz, H-2), 5,32 (dd, 1 H,  $J_{6,7}$  2,0,  $J_{7,7'} \sim 1,0$  Hz, H-7), 5,17 (dd, 1 H,  $J_{6,7}$  1,7,  $J_{7,7'} \sim 1,0$  Hz, H-7'), 4,80–4,39 (m, 4 H, 2  $OCH_2Ph$ ), 4,51 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,4,  $J_{3,4}$  9,9 Hz, H-3), 4,09 (ddd, 1 H,  $J_{5,6}$  9,4,  $J_{6,7}$  2,0,  $J_{6,7'}$  1,7 Hz, H-6), 3,95 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,9,  $J_{4,5}$  8,9 Hz, H-4), 3,15 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  8,9,  $J_{5,6}$  9,4 Hz, H-5), 3,14 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 2,68 (s, 3 H,  $SCH_3$ ), 1,77 (s, 3 H,  $PhCH_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $C_{30}H_{34}O_9S_2$  (602,7): C, 59,87; H, 5,69; S, 10,64. Gef.: C, 59,66; H, 5,78; S, 10,49.

2L-(2N,3N,4,6/5)-2,3-Diazido-4,5,6-tri-O-benzyl-1-C-methylen-4,5,6-trihydroxycyclohexan (39) und 1D-(1N,2,4/3)-1-Azido-5-C-azidomethyl-2,3,4-tri-O-benzyl-2,3,4-trihydroxycyclohex-5-en (41). — Die Darstellung von 39/41 aus 33 (300 mg, 0,44 mmol) erfolgt wie es bei der Synthese von 40/42 beschrieben wird. Die Trennung der Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 60:1 (v/v).

Verbindung 39 (Ausb. 12 mg, 5,5%):  $^1H$ -N.m.r. (270 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7,38–

7,24 (m, 15 H, 3 Ph), 5,54 (s, 1 H, H-7), 5,32 (s, 1 H, H-7'), 4,83–4,61 (m, 6 H, 3 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,26 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  4,8 Hz, H-2), 4,07 (dm, 1 H,  $J_{5,6}$  7,8 Hz, H-6), 3,93 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  3,4,  $J_{4,5}$  8,0 Hz, H-4), 3,78 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  8,0,  $J_{5,6}$  7,8 Hz, H-5), 3,71 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  4,8,  $J_{3,4}$  3,4 Hz, H-3).

Verbindung **41** (Ausb. 178 mg, 81%):  $[\alpha]_D^{20} +45^\circ$  (c 0,4, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7,41–7,24 (m, 15 H, 3 Ph), 5,76 (dm, 1 H,  $J_{1,6}$  5,3 Hz, H-6), 5,01–4,61 (m, 6 H, 3 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,18 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  4,2,  $J_{1,6}$  5,3 Hz, H-1), 4,11–4,02 (m, 2 H, H-3, -4), 3,89 (s, 2 H, H-7, -7'), 3,74 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  4,2,  $J_{2,3}$  9,4 Hz, H-2).

*Anal.* Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (496,6): C, 67,73; H, 5,63; N, 16,92. Gef.: C, 67,81; H, 5,71; N, 16,88.

2L-(2N,3N,4,6/5)-2,3-Diazido-4,5-di-O-benzyl-6-O-methyl-1-C-methylen-4,5,6-trihydroxycyclohexan (**40**) und 1D-(1N,2,4/3)-1-Azido-5-C-azidomethyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-methyl-2,3,4-trihydroxycyclohex-5-en (**42**). — Das Di-O-sulfonylderivat **34** (200 mg, 0,38 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) gelöst und mit Natriumazid (50 mg) etwa 1 h lang bei 80° gerührt. Auf dem d.c. (Toluol–Ethylacetat 20:1, v/v) sind zwei neue Substanzen im Verhältnis von ~10:1 zu erkennen. Es wird *in vacuo* eingeeengt, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Die säulenchromatographische Trennung erfolgt bei 10° mit Toluol–Ethylacetat 40:1 (v/v). Die getrennten Produkte lagern sich bei Raumtemperatur [3.3]-sigmatrop jeweils zum anderen um, und es stellt sich ein Gleichgewicht von **40** zu **42** von etwa 1:10 ein. Besonders **40** ist sehr labil und deshalb nicht völlig rein zu erhalten.

Verbindung **40** (Ausb. 11 mg, 7%): <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, Chloroform):  $\delta$  7,31 (m, 10 H, 2 Ph), 5,48 (m, 1 H, H-7), 5,31 (m, 1 H, H-7'), 4,82–4,63 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 4,24 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  4,7 Hz, H-2), 3,90 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  3,4,  $J_{4,5}$  8,0 Hz, H-4), 3,79 (dm, 1 H,  $J_{5,6}$  8,0 Hz, H-6), 3,69 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  4,7,  $J_{3,4}$  3,4 Hz, H-3), 3,67 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$ ,  $J_{5,6}$  8,0 Hz, H-5), 3,53 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).

Verbindung **42** (Ausb. 130 mg, 82%):  $[\alpha]_D^{20} +79,2^\circ$  (c 1,3, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  7,33–7,07 (m, 10 H, 2 Ph), 5,16 (dm, 1 H,  $J_{1,6}$  5,4 Hz, H-6), 4,97–4,45 (m, 4 H, 2 OCH<sub>2</sub>Ph), 3,99 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  10,0,  $J_{3,4}$  7,1 Hz, H-3), 3,66 (dm, 1 H,  $J_{3,4}$  7,1 Hz, H-4), 3,58 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  4,2,  $J_{1,6}$  5,4 Hz, H-1), 3,52 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  14,0 Hz, H-7), 3,33 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  4,2,  $J_{2,3}$  10,0 Hz, H-2), 3,26 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3,25 (d, 1 H,  $J_{7,7'}$  14,0 Hz, H-7').

*Anal.* Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (420,5): C, 62,84; H, 5,75; N, 19,99. Gef.: C, 62,59; H, 5,82; N, 19,37.

1D-(1N,2,4/3)-1-Amino-5-C-aminomethyl-2,3,4-trihydroxycyclohex-5-en (7-Aminovalienamin) (**44**). — Das Diazid **41** (170 mg, 0,34 mmol) wird in 20% methanolischem Ammoniak (20 mL) gelöst und nach der Zugabe von Triphenylphosphan (900 mg) drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (d.c.: Toluol–Essigester–20% NH<sub>3</sub> in Methanol, 3:1:1, v/v) wird *in vacuo* eingeeengt, in verdünnter Salzsäure (30 mL) aufgenommen und mehrfach mit Chloroform gewaschen. Nach Einengen der Wasserphase erhält man das Hydrochlorid (165 mg),

das nach Chromatographie über Kieselgel (mit dem gleichen Laufmittel wie oben) die freie Base von **43** liefert (Ausb. 105 mg, 69%). Drehung des Hydrochlorids:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +4,9^\circ$  (*c* 3, N HCl). Alle weiteren Operationen erfolgen unter Stickstoffschutzgasatmosphäre. Die freie Base von **43** (50 mg, 0,11 mmol) wird in Oxolan (10 mL) gelöst und bei  $-70^\circ$  mit flüssigem Ammoniak (10 mL) versetzt. Es wird Natrium (12 mg) hinzugefügt und 45 min bei  $-70^\circ$  gerührt. Dann wird durch Zugabe von Ammoniumchlorid (25 mg) neutralisiert und Lösungsmittel sowie Ammoniak bei Raumtemperatur durch Durchleiten eines Stickstoffstromes entfernt. Der Rückstand wird *in vacuo* getrocknet und zur Entfernung der Salze in Wasser gelöst und über eine Ionenaustauschersäule (Dowex 50W X-4,  $\text{H}^+$ ; 0,5 mL) gegeben. Die Eluation der Substanz erfolgt mit frisch hergestelltem wässrigen 2,5% Ammoniak. Die substanzhaltigen Eluate werden *in vacuo* bei niedriger Temperatur (Bad:  $20^\circ$ ) eingengt. Die freie Base ist sehr luftempfindlich und wird sofort in das Hydrochlorid überführt (Ausb. 23 mg, 82%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +33,6^\circ$  (*c* 0,7, M HCl);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz, Methanol- $d_4$  + 1% DCl):  $\delta$  5,93 (dm, 1 H,  $J_{1,6}$  4,2,  $J_{4,6}$  1,6 Hz, H-6), 4,12 (dm, 1 H,  $J_{3,4}$  6,5,  $J_{4,6}$  1,6 Hz, H-4), 4,04 (ddm, 1 H,  $J_{1,2}$  5,4,  $J_{1,6}$  4,2 Hz, H-1), 3,91 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  5,4,  $J_{2,3}$  9,3 Hz, H-2), 3,78 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,3,  $J_{3,4}$  6,5 Hz, H-3), 3,74 (sm, 2 H, H-7, -7').

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (265,1): C, 31,71; H, 6,84; N, 10,57. Gef.: C, 31,59; H, 6,51; N, 10,27.

#### DANK

Frau Monika Armbrust danken wir für ihre engagierte, selbständige Mitarbeit an dem vorliegenden Projekt und Herrn Dipl. Chem. Wolfgang Röben für die Aufnahme zahlreicher N.m.r.-Spektren. Der Fa. Bayer AG, Wuppertal, und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND F.-R. HEIKER, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, (1981) 2180–2203.
- 2 T. IWASA, H. YAMAMOTO UND M. SHIBATA, *J. Antibiot.*, 23 (1970) 595–602; S. HORII, T. IWASA, E. MIZUTA UND Y. KAMEDA, *ibid.*, 24 (1971) 59–63; T. IWASA, E. HIGASHIDE, H. YAMAMOTO UND M. SHIBATA, *ibid.*, 24 (1971) 107–113; T. SUAMI, *ibid.*, 32 (1979) s91–s102; S. OGAWA, M. SHIBATA, N. CHIDA UND T. SUAMI, *Chem. Lett.*, (1980) 135–138; S. OGAWA, N. CHIDA UND T. SUAMI, *ibid.*, (1980) 139–142.
- 3 W. PULS, U. KEMP, H. P. KRAUSE, G. THOMAS UND F. HOFFMEISTER, *Naturwissenschaften*, 64 (1977) 536.
- 4 D. D. SCHMIDT, W. FROMMER, B. JUNGE, L. MÜLLER, W. WINGENDER UND E. TRUSCHEIT, *Naturwissenschaften*, 64 (1977) 535–536.
- 5 M. BROCKHAUS, W. GORATH UND J. LEHMANN, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, (1976) 89–96.
- 6 H. PAULSEN, F.-R. HEIKER, J. FELDMANN UND K. HEYNS, *Synthesis*, (1980) 636–638.
- 7 H. PAULSEN UND W. RÖBEN, unveröffentlicht.
- 8 V. CALO, L. LOPEZ, A. MINCUZZI UND G. PESCE, *Synthesis*, (1976) 200–201.
- 9 H. J. ALTENBACH, H. STEGELMEIER, M. WILHELM, B. VOSS, J. LEX UND G. VOGEL, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1028–1030; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 962–963.
- 10 D. L. J. CLIVE UND S. M. MENCHEN, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2347–2354.