

Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 35¹⁾

Synthese exocyclischer Saccharid-Enolether und deren Umsetzung zu verzweigten Kohlenhydraten²⁾

Ingolf Dyong*^{a)}, Wolfgang Meyer und Joachim Thiem

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 29. Juli 1985

Durch Wittig-Olefinierung der 3-Ulosen **1** und **9** werden die exocyclischen (*E*)- und (*Z*)-Enolether **2** und **3** bzw. **11** und **10** gewonnen. Deren *cis*-Hydroxylierung führt einheitlich zu den Hydroxyformyl-verzweigten Derivaten mit *gluco*-Konfiguration **4** bzw. **8**. Bei der Acidolyse sowie den Mercuri- oder Iodhydroxylierungen nebst Reduktion von **2a** werden die 3-*C*-Formyl-verzweigten Zucker **12** und **13** erhalten, von denen **13** auch durch Umsetzung der Ulose **1** mit Tosylmethylisocyanid über die Cyan-verzweigte Komponente **16** erhalten werden kann. Mit Iod/Silberisocyanat werden aus **2a** nach Methanolyse die epimeren 3-Desoxy-3-iod-3'-aminale **14** und **15** gewonnen. **14** reagiert mit Base zum substituierten Aziridin **17**, **15** zum verzweigten Olefinzuckerderivat **18**.

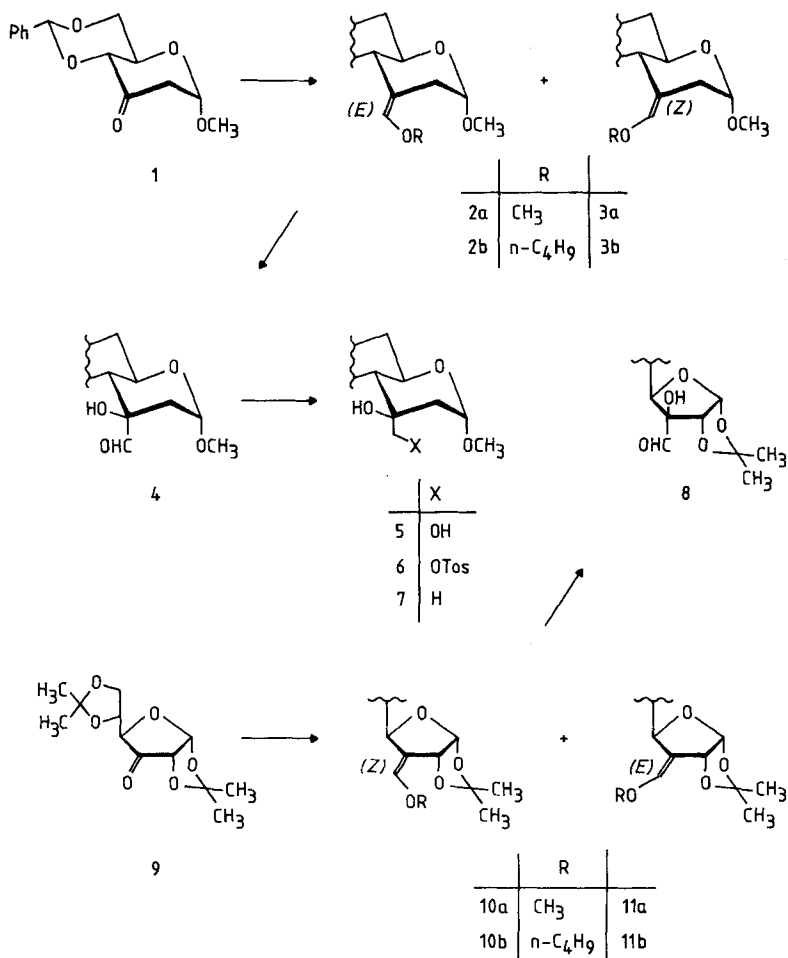
Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 35¹⁾. — Synthesis of Exocyclic Saccharide Enol Ethers and Their Reaction to Branched-chain Carbohydrates²⁾

Wittig olefination of the 3-uloses **1** and **9** leads to the exocyclic (*E*)- and (*Z*)-enol ethers **2** and **3** or **11** and **10**, respectively. On *cis*-hydroxylation these are uniformly transformed into the hydroxyformyl-branched *gluco* derivatives **4** and **8**, respectively. Acidolysis of **2a** as well as mercuri or iodo hydroxylation with subsequent reduction give the 3-*C*-formyl-branched sugars **12** and **13**. Alternatively, the latter may also be obtained by treatment of the ulose **1** with tosylmethyl isocyanide *via* the cyano-branched compound **16**. Addition of iodine/silver isocyanate to **2a** and subsequent methanolysis gives the epimeric 3-deoxy-3-iodo-3'-aminals **14** and **15** which on treatment with base yield the substituted aziridine **17** or the branched olefin sugar derivative **18**, respectively.

Über die Bedeutung verzweigter Saccharide als Komponenten wichtiger Antibiotica liegt hinreichend Material vor, und dies hat dazu beigetragen, daß sich in den letzten Jahrzehnten eine aktive und erfolgreiche Synthesechemie etabliert hat³⁾. In jüngster Zeit kommt der Chemie verzweigter Zucker auch deshalb ein gesteigertes Interesse zu, weil zunehmend stereospezifisch aus Monosacchariden aufgebaute Strukturelemente und häufig solche mit Verzweigungen zur Synthese komplex-chiraler Naturstoffe Verwendung finden (vgl. z. B. Lit.^{4,5)}). Die folgende Arbeit stellt eine Reihe von Befunden zum einfachen Aufbau exocyclischer Saccharid-Enolether und deren mannigfaltige Umsetzungsmöglichkeiten vor.

^{a)} Prof. Dr. I. Dyong ist verstorben. Korrespondenz zu dieser Arbeit bitte an den Koautor J. T. richten.

Wittig-Olefinierung der 3-Ulose **1**⁶⁾ mit Methoxy- oder *n*-Butoxymethylen-triphenylphosphoran führt glatt in 60–70% Ausbeute zu den kristallinen Enoletherderivaten **2a/3a** bzw. **2b/3b**^{2,7)}. In den IR-Spektren der isomeren Enolether treten die Doppelbindungsschwingungen der (*E*)-Isomeren **2** bei 1695 und die der (*Z*)-Isomeren bei 1685 cm^{-1} auf. Bei der Methoxymethylenverbindung findet sich ein (*E*)/(*Z*)-Verhältnis von **2a:3a** = 6:1, und die *n*-Butoxymethylenkomponenten zeigen **2b:3b** = 4:1. Die (*E*)/(*Z*)-Zuordnung leitet sich aus der ¹H-Verschiebung der Signale der den Alkoxyfunktionen benachbarten Ringprotonen ab. So findet sich das Signal von 2e-H wegen der Nachbarschaft zu den entschirmenden Alkoxy-methylengruppen in (*E*)-**2** um $\Delta\delta \approx 0.70$ zu tieferem Feld verschoben als in den (*Z*)-Isomeren **3**. Umgekehrt erfährt in diesen das Signal von 4-H aus den gleichen Gründen eine Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta \approx 0.20$ gegenüber dem von 4-H in den (*E*)-Komponenten **2**. Eine Bestätigung der Zuordnung ergibt sich aus



der Interpretation der Kopplungskonstanten der Isomeren. So bewirkt die Wechselwirkung der anomeren Gruppe mit der Enoether-Alkoxyfunktion im (*E*)-Isomer, daß $\Theta_{1,2c}$ etwa 90° und somit $J_{1,2c}$ etwa 0 Hz beträgt, während dieser Wert im (*Z*)-Isomer wie üblich bei ca. 2.5 Hz liegt. Ferner beobachtet man im (*E*)-Isomer die Fernkopplungen $J_{2a,3'}$ und $J_{3',4}$ mit ca. 2 Hz, woraus sich nach halbempirischen Ansätzen^{8,9)} ein Winkel zwischen 2a- bzw. 4-H und der Ebene aus C-2, C-3, C-3' und C-4 von $\Theta_{1a,3'} \approx \Theta_{3',4} \approx 70^\circ$ ergibt, während beim (*Z*)-Isomer keine Fernkopplungen zu sehen sind.

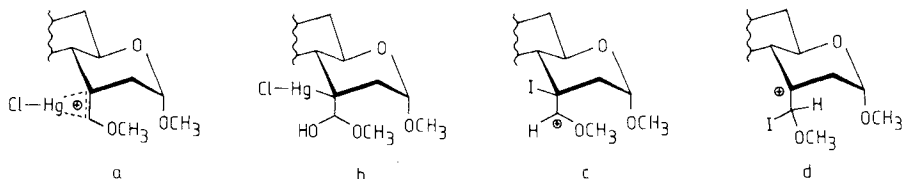
Bei der *cis*-Hydroxylierung der Vinyether **2** sowie **3** unter Osmiumtetroxid-Katalyse mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-dihydrat¹⁰⁾ wird unabhängig vom Einsatz der (*E*)- oder (*Z*)-Isomeren oder ihres Gemisches nahezu quantitativ und jeweils einheitlich die an C-3 eine Hydroxy- und Formylgruppe enthaltende, kristallisierte *arabino*-Komponente [(3*S*)-Konfiguration] **4** gewonnen. Die Stereospezifität dieser Umsetzung ist auf den Angriff des Oxidationsmittels von der „Oberseite“ zurückzuführen, da die „Unterseite“ des Moleküls durch die anomere Gruppe abgeschirmt wird. Für den Konfigurationsbeweis wurde **4** mit LiAlH_4 zum kristallinen Hydroxymethylderivat **5** reduziert, dessen Tosylierung zu **6** vermutlich wegen des störenden 1,3-diaxialen Einflusses der anomeren Methylgruppe mit nur mäßiger Ausbeute verlief. Die nachfolgende Reduktion führte zur kristallinen 3-C-Methyl-D-*arabino*-Verbindung **7**¹¹⁾.

Läßt man die 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-*ribo*-hexofuranos-3-ulose¹²⁾ (**9**) ebenso mit (Alkoxymethylen)triphenylphosphoranen reagieren, so werden in mittleren Ausbeuten die (*Z*)/(*E*)-Enoether-Gemische **10a/11a** bzw. **10b/11b** gewonnen. Dies entspricht auch den Befunden zur Methoxymethylenierung in der Xylofuranose-Reihe¹³⁾. Im vorliegenden Fall werden (*Z*):(*E*)-Verhältnisse beobachtet, die bei den Methoxymethylenkomponenten 2:1 und den *n*-Butoxymethylenderivaten 3:1 betragen. Die Konfigurationszuordnung stützt sich erneut auf die signifikante Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.33$) der Signale von 2-H in den (*Z*)-Verbindungen **10a** und **10b**. Damit steht in Einklang, daß in den (*E*)-Derivaten **11a** und **11b**, bei denen das Signal von 4-H eine Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.49$) erfährt, ein zusätzlicher Effekt beobachtet wird, wonach das von 5-H noch ausgeprägter zu tiefem Feld ($\Delta\delta = 0.6 - 0.8$) verschoben wird. Diese Zuordnung kann hier nicht durch die Ermittlung der Fernkopplungen $J_{2,3'}$ und $J_{3',4}$ belegt werden, weil die Werte in der Größenordnung von 1.0–2.0 Hz sowohl bei den (*E*)- als auch den (*Z*)-Isomeren gefunden werden. Daher fallen auch die Winkel zwischen 2-H sowie 4-H und der Ebene aus C-2, C-3, C-3' und C-4 ebenfalls gleich groß aus, wie es für ein furanoides System zu erwarten war.

Nach *cis*-Hydroxylierung aller Enoether **10a**–**11b** oder deren Gemische findet sich wiederum einheitlich ein 3-Hydroxy-3-formyl-substituiertes Produkt **8** mit D-*gluco*-Konfiguration, d. h. der zur Streptose epimeren Anordnung an C-3, das bereits früher auf anderem Wege synthetisiert werden konnte¹⁴⁾. Auch in diesem Fall dürfte eine Osmatesterbildung von der „Unterseite“ durch die 1,2-Isopropylidenfunktion verhindert werden.

Bei der milden Behandlung der (*E*)-Methoxymethylenkomponente **2a** mit verdünnter Salzsäure oder saurem Ionenaustauscher werden erwartungsgemäß die

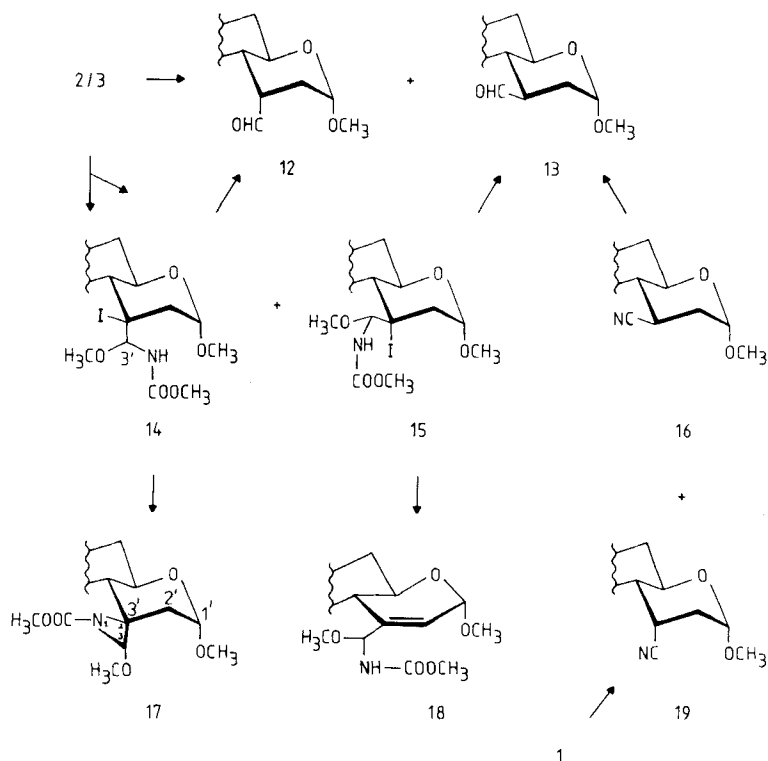
epimeren 3-C-Formylderivate **12**¹⁵⁾ mit axialer [(3*S*)-Konfiguration] sowie **13** mit äquatorialer Gruppe [(3*R*)-Konfiguration] in nur unbefriedigender Ausbeute (30–40%) und einem Verhältnis **12**:**13** $\approx$ 1:3 erhalten. Wesentlich günstiger und selektiver verläuft die Quecksilber(II)-salz-vermittelte Hydrolyse nebst NaBH₄-Reduktion von **2a**. Bei einer Gesamtausbeute von 80% dominiert in diesem Fall das axiale Formylprodukt (Verhältnis **12**:**13** $\approx$ 5:3).



Offenbar bewirkt wiederum die anomere Methoxygruppe eine Abschirmung der „Molekülunterseite“, so daß es zur bevorzugten Ausbildung des durch elektrophilen Angriff an den Vinylether von oben gebildeten Mercurinium-Ions **a** mit (3*S*)-Konfiguration kommt, das in der Folgereaktion zu **b** reagiert und weiter zu **12** reduziert wird.

Als weiteres Verfahren zur Gewinnung Formyl-verzweigter Derivate aus den Enolethern kam die Iodhydroxylierung mit *N*-Iodsuccinimid zur Anwendung. Nach anschließender Hydrogenolyse konnten das axiale Formylderivat **12** und daneben das Hydroxyformyl-Produkt **4** (**12**:**4** = 3:1) erhalten werden. Offenbar erfährt der exocyclische Enolether einen Angriff durch I⁺ unter intermediärer Bildung des 3-Iod-3'-oxocarbenium-Ions **c** und auch unerwartet des vermutlich energiereicheren 3'-Iod-3-carbenium-Ions **d**. Nucleophiler Angriff von Wasser und nachfolgende Hydrogenolyse überführen **c** über das Halbacetal glatt in **12**, während sich bei **d** an den ersten nucleophilen Angriff von Wasser an C-3 eine Verseifung der α -Iodetherstruktur an C-3' über das Halbacetal zur Formylgruppe in **4** anschließt. Den zu **c** und **d** epimeren Ionen kommt offenbar keine Bedeutung zu, denn ihre Folgeprodukte **13** bzw. das C-3-Epimer von **4** werden nicht gefunden.

Von Interesse war die Darstellung Cyan-verzweigter Saccharide als Vorläufer für den Aufbau weiterer C-Formyl-, C-Carboxy- und C-Aminomethyl-verzweigter Zucker. Das von Schöllkopf et al.¹⁶⁾ eingeführte und dann weiter entwickelte Verfahren¹⁷⁾ mit Tosylmethylisocyanid und Base erwies sich als eine methodische Erweiterung zur Verzweigung von Ulosen. Aus **1** wurden die beiden kristallinen 3-C-Cyanzucker **16** mit äquatorialer und **19** mit axialer Nitrilgruppe einstufig in mittleren Ausbeuten und einem Verhältnis **16**:**19** = 3:1 erhalten. Die (3*S*)-Konfiguration in **16** geht eindeutig aus den großen *trans*-diaxialen Kopplungskonstanten $J_{2a,3} = J_{3,4} = 13.2$ Hz hervor; bei **19** finden sich dagegen in Einklang mit dieser Zuordnung $J_{2a,3} = J_{3,4} = 5.3$ Hz. Die Reduktion des äquatorialen Nitrils **16** mit Lithium-hydridotriethoxoaluminat¹⁸⁾ zum Imin und dessen Hydrolyse ergab selektiv und einheitlich die Formylverbindung **13**. Dagegen ließ sich das Epimer **19** unter diesen Bedingungen nicht zu **12** reduzieren, was auf die 1,3-diaxiale Anordnung der Cyan- und der anomeren Methoxygruppe zurückgehen könnte.



Die Addition von Iodisocyanat an Olefine ist lange bekannt¹⁹⁾. Nach früheren Untersuchungen an cyclischen²⁰⁾ sowie acyclischen Systemen²¹⁾ erfolgt dabei eine stereospezifische *trans*-Addition. Eine Umsetzung mit dem elektronenreichen Derivat **2a** schien reizvoll und versprach einen neuartigen und einfachen Zugang zu Aminoalkyl-verzweigten Zuckern.

Die Addition des in situ aus Silberisocyanat und Iod dargestellten Reagenzes an die Enoetherfunktion bei -30°C verläuft glatt zu Addukten, bei denen es sich um Isocyanate handeln dürfte. Vorteilhaft erfolgt unmittelbar anschließend Methanolyse, wonach die kristallinen epimeren 3-Iod-3-C-[(methoxy)methoxycarbonylamino)methyl]-Verbindungen **14** und **15** im Verhältnis 1:3 anfallen. Ihre IR-Spektren zeigen die charakteristischen Amidbanden bei 3340 bzw. 3390 und die der Carbonylgruppen bei 1735 bzw. 1725 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum von **14** bewirkt die Methoxycarbonylamino-Gruppe eine Anisotropieverschiebung bei 2e-H um $\Delta\delta = 0.6$ und bei 2a-H um $\Delta\delta = 0.3$ zu tiefem Feld gegenüber den entsprechenden Signallagen im Epimer **15**, was mit der axialen Stellung dieser Funktion in Einklang steht. Eine chemische Korrelation ergab sich nach Hydrogenolyse der Iodfunktion und anschließender alkalischer Verseifung der Aminale, wobei aus **14** glatt **12** und aus dem Epimer **15** die äquatoriale Formyl-verzweigte Verbindung **13** entstand.

Die Produktbildung läßt sich mit einem nucleophilen Angriff des Isocyanat-Anions am 3-Iod-3'-oxocarbenium-Ion **c** und dessen Epimeren erklären. Auch die Präferenz zugunsten des Isomers mit axialer Iodfunktion **15** korreliert mit den Befunden, die von den *N*-Iodsuccinimid-Glycosylierungen endocyclischer Enolether vorliegen²². Die Bildung des bei dieser Umsetzung wie schon zuvor als Nebenprodukt auftretenden 3-Hydroxy-3-formyl-Derivats **4** (2%) läßt sich nur wie oben diskutiert verstehen; allerdings sind vergleichbare Umsetzung cyclischer Enolether, etwa von Glycalen zu „normalen“ Glycosiden, bisher nicht bekannt.

Während die Verseifung der Aminostrukturen in **14** oder **15** unter Verlust der Aminofunktion verläuft, sollte unter dem Einfluß von Basen eine intramolekulare Cyclisierung von **14** oder **15** zu substituierten Aziridinen unter Austritt der Iodfunktion an C-3 möglich sein. Tatsächlich wird mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung **14** zum Aziridinderivat **17** cyclisiert, während das Isomere **15** unter *trans*-diaxialer Iodwasserstoffeliminierung zum verzweigten Hex-2-enopyranosid **18** reagiert.

Diese Untersuchung ist vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt worden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Vgl. Lit.²³.

(*E*)- und (*Z*)-Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy-3-*C*-methoxymethylen- α -D-erythro-hexopyranosid (**2a** und **3a**): Eine Suspension von 9.3 g (27.1 mmol) (Methoxymethylen)triphenylphosphoniumchlorid in 60 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Inertgas bei Raumtemp. mit 18.0 ml (27.0 mmol) 1.5 M *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 30 min wird auf -25°C gekühlt und eine Lösung von 4.8 g (18.0 mmol) Ulucose **1**⁶ in 135 ml absol. Tetrahydrofuran innerhalb 1 h tropfenweise hinzugegeben. Nach weiteren 3 h bei -25°C und 18 h bei Raumtemp. wird zweimal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung zur Entfernung von Triphenylphosphanoxid ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, i. Vak. eingengt und der Rückstand chromatographisch (Toluol/Diclormethan/Essigester, 5:1:2) fraktioniert, wobei zuerst **2a** eluiert wird.

2a: Ausb. 1.3 g (59%), Schmp. 139°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +159.5$ ($c = 1.0$ in Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.75$ (d, 1-H), 2.22 (dddd, 2a-H), 2.99 (d, 2e-H), 4.05 (ddd, 4-H), 3.72–3.84 (m, 2H, 5-, 6a-H), 4.22 (d, 6e-H), 3.35 (s, 3H, 1-OCH₃), 3.58 (s, 3H, 3'-OCH₃), 5.62 (s, C₆H₅CH), 6.16 (dd, 3'-H), 7.32–7.53 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 4.3$, $J_{2a,2e} = 15.0$, $J_{2a,3'} = 2.1$, $J_{2a,4} = 1.9$, $J_{3',4} = 2.1$, $J_{4,5} = 8.5$, $J_{5,6a} = 8.5$, $J_{5,6e} = 4.4$, $J_{6a,6e} = 9.4$ Hz.

3a: Ausb. 233 mg (11%), Schmp. 81°C (aus Ether/Petrolether), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +69.9$ ($c = 1.0$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3040 (Aromat), 3020 (C=C–H), 1685 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.70$ (dd, 1-H), 2.42 (dd, 2a-H), 2.28 (dd, 2e-H), 4.24 (d, 4-H), 3.90 (dd, 5-H), 3.77 (dd, 6a-H), 4.26 (d, 6e-H), 3.37 (s, 3H, 1-OCH₃), 3.62 (s, 3H, 3'-OCH₃), 5.63 (s, C₆H₅CH), 5.92 (s, 3'-H), 7.31–7.56 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 4.0$, $J_{1,2e} = 2.4$, $J_{2a,2e} = 15.0$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 10.0$, $J_{6a,6e} = 10.0$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (292.3) Ber. C 65.74 H 6.90

2a: Gef. C 65.33 H 6.89

3a: Gef. C 65.42 H 6.87

(*E*)- und (*Z*)-Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-*C*-(butoxymethylen)-2,3-didesoxy- α -*D*-erythro-hexopyranosid (**2b** und **3b**): 2.0 g (7.6 mmol) Ulose **1** in 60 ml absol. Tetrahydrofuran werden mit 4.4 g (11.4 mmol) (*n*-Butoxymethylen)triphenylphosphoniumchlorid in 30 ml absol. Tetrahydrofuran und 11.4 mmol *n*-Butyllithium umgesetzt und aufgearbeitet wie bei der Darstellung von **2a** und **3a** beschrieben. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Diisopropylether/Petrolether, 4:1) gereinigt, und zuerst wird **2b** eluiert.

2b: Ausb. 1.1 g (45%), Schmp. 83°C, $[\alpha]_D^{21} = +136.0$ ($c = 1.0$ in Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.75$ (d, 1-H), 2.75 (dddd, 2a-H), 3.02 (d, 2e-H), 4.04 (ddd, 4-H), 3.74–3.85 (m, 2H, 5-, 6a-H), 4.20 (dd, 6e-H), 6.21 (dd, 3'-H), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 5.62 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 0.91 (dd, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.28–1.45 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.51–2.63 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.64–3.74 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.36–7.53 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.9$, $J_{2a,2e} = 14.6$, $J_{2,3'} = 2.0$, $J_{2a,4} = 1.8$, $J_{3',4} = 2.0$, $J_{4,5} = 8.9$, $J_{5,6e} = 4.0$, $J_{6a,6e} = 9.0$ Hz.

3b: Ausb. 275 mg (11%), Schmp. 67°C (aus Ether/Petrolether), $[\alpha]_D^{21} = +55.4$ ($c = 1.0$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3050 (Aromat), 3010 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 1685 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.70$ (dd, 1-H), 2.44 (dd, 2a-H), 2.28 (dd, 2e-H), 4.24 (d, 4-H), 3.92 (dd, 5-H), 3.80 (dd, 6a-H), 4.26 (d, 6e-H), 5.98 (s, 3'-H), 3.37 (s, 3H, OCH_3), 5.63 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 0.88 (dd, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.38 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.61 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.61 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.31–7.57 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.9$, $J_{1,2e} = 2.5$, $J_{2a,2e} = 14.6$, $J_{4,5} = 10.3$, $J_{5,6a} = 10.5$, $J_{6a,6e} = 8.6$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (334.4) Ber. C 68.24 H 7.84

2b: Gef. C 68.33 H 7.92

3b: Gef. C 68.37 H 7.93

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-3-*C*-formyl- α -*D*-arabino-hexopyranosid (**4**): a) Eine Lösung aus 312 mg (1.07 mmol) **2a** in 14.5 ml Aceton/Wasser (6:1) wird mit 288.6 mg (1.97 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-dihydrat ($\text{NMO} \times 2 \text{H}_2\text{O}$) und 32.0 mg (0.13 mmol) 20 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit 3 ml Aceton verdünnt, dann mit ca. 250 mg festem Natriumhydrogensulfit versetzt, filtriert, eingengt und säulenchromatographisch (Dichlormethan/Diisopropylether, 30:1) gereinigt; Ausb. 186.3 mg (92%).

b) Bei Einsatz von **2b**, **3a**, **3b** bzw. der (*E*/*Z*)-Gemische **2a/3a** und **2b/3b** werden in Umsetzungen mit diesen Molverhältnissen Ausb. an **4** von 80–90% erzielt; Schmp. 23–25°C, $[\alpha]_D^{20} = +63.4$ ($c = 0.98$ in Chloroform). — IR (KBr): 3440 (OH), 3040 (Aromat), 1705 cm^{-1} (CHO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.90$ (d, 1-H), 2.14 (dd, 2a-H), 2.00 (d, 2e-H), 3.86 (d, 4-H), 4.23 (ddd, 5-H), 3.77 (dd, 6a-H), 4.34 (dd, 6e-H), 3.41 (s, 3H, OCH_3), 4.08 (s, 3-OH), 5.52 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 10.14 (s, CHO), 7.31–7.41 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.8$, $J_{2a,2e} = 14.3$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 4.8$, $J_{6a,6e} = 10.2$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (294.3) Ber. C 61.22 H 6.17 Gef. C 61.51 H 6.42

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-3-*C*-hydroxymethyl- α -*D*-arabino-hexopyranosid (**5**): Eine Lösung von 160 mg (5.4 mmol) **4** in 9.7 ml absol. Diethylether wird bei 0°C zu einer Suspension von 44.4 mg (1.2 mmol) LiAlH_4 in 4.8 ml absol. Diethylether getropft. Nach 30 min wird das Gemisch auf 10 ml schwach schwefelsaures Eis/Wasser gegeben, dann die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird i. Vak. eingengt und der Rückstand chromatographisch (Essigester/Petrolether, 3:1) gereinigt; Ausb. 130 mg (81%), Schmp. 24–26°C, $[\alpha]_D^{22} = +76.7$ ($c = 1.7$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3430 (OH), 3020 cm^{-1} (Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.75$ (dd, 1-H), 1.97–2.00 (m, 2H, 2a-, 2e-H), 3.73 (d, 4-H), 3.82 (ddd, 5-H), 3.72 (dd, 6a-H), 4.30 (dd, 6e-H), 2.50 (d, CH_2OH), 3.34 (s, 3H, OCH_3),

3.71 (s, 3-OH), 3.52 (dd, 3a'-H), 4.38 (d, 3b'-H), 5.52 (s, C₆H₅CH), 7.35–7.46 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 1.6$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 9.8$, $J_{5,6e} = 4.5$, $J_{6a,6e} = 10.1$, $J_{3a',3-OH} = 12.1$, $J_{3a',3b'} = 12.1$ Hz.

C₁₅H₂₀O₆ (296.3) Ber. C 60.80 H 6.80 Gef. C 60.90 H 7.15

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-tosyloxymethyl- α -D-arabino-hexopyranosid (6): Zu einer Lösung von 100 mg (0.34 mmol) **5** in 2 ml absol. Dichlormethan und 2 ml absol. Pyridin werden portionsweise bei –20 °C 98 mg (0.51 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gegeben. Danach wird 3 h bei 0 °C und weitere 5 d bei Raumtemp. gerührt, dann i. Vak. eingeengt und chromatographisch (Toluol/Dichlormethan/Essigester, 5:1:2) gereinigt; Ausb. 39 mg (26%), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{22} = +29.5$ ($c = 1.0$ in Dichlormethan). – IR (NaCl): 3420 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.71$ (d, 1-H), 1.80 (dd, 2a-H), 2.30 (d, 2e-H), 3.63–3.77 (m, 3H, 4-, 5-, 6a-H), 4.23 (dd, 6e-H), 2.44 (s, 3H, C₆H₄CH₃), 2.75 (s, 3-OH), 3.18 (s, 3H, OCH₃), 3.54 und 4.40 (AB, 2H, 3'-CH₂), 5.52 (s, C₆H₅CH), 7.31–7.82 (m, 9H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 14.1$, $J_{5,6e} = 3.3$, $J_{6a,6e} = 9.5$, $J_{AB} = 12.0$ Hz.

C₂₂H₂₆O₈S (450.5) Ber. C 58.65 H 5.82 Gef. C 60.63 H 6.38

Hochauflösung von M⁺⁺ Ber. 450.1348 Gef. 450.1353

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-C-methyl- α -D-arabino-hexopyranosid (7): Eine Lösung von 106 mg (0.24 mmol) **6** in 4.2 ml absol. Diethylether wird bei 0 °C langsam zu einer Suspension von 19.2 mg (0.51 mmol) LiAlH₄ in 21 ml absol. Diethylether getropft. Nach 2 h bei 0 °C wird auf 10 ml schwach schwefelsaures Eis/Wasser gegeben, viermal mit 10 ml Dichlormethan extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeengt und chromatographisch (Toluol/Dichlormethan/Essigester, 5:1:2) gereinigt; Ausb. 43 mg (63%), Schmp. 78 °C (Lit.¹¹⁾: 79–79.5 °C), $[\alpha]_D^{21} = +120.0$ ($c = 1.0$ in Ethanol) [Lit.¹¹⁾: +122 ($c = 1.0$ in Ethanol)].

(Z)- und (E)-3-Desoxy-1,2:5,6-di-O-isopropyliden-3-C-methoxymethylen- α -D-ribo-hexofuranose (10a und 11a): Wie zur Darstellung von **2a** und **3a** beschrieben werden 8.0 g (23.3 mmol) (Methoxymethylen)triphenylphosphoniumchlorid, 15.5 ml (23.3 mmol) 1.5 M *n*-Butyllithium und 4.0 g (15.5 mmol) Ulose **9**¹²⁾ umgesetzt. Dann wird aufgearbeitet, und die Produkte werden getrennt.

10a: Ausb. 1.53 g (35%), $[\alpha]_D^{19} = +81.7$ ($c = 1.0$ in Chloroform). – IR (NaCl): 1680 (C=C), 1370 und 1360 cm⁻¹ (Isopropyliden). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.77$ (d, 1-H), 5.31 (dddd, „dt“, 2-H), 4.62 (ddd, „dt“, 4-H), 3.93 (dd, 5-H), 4.10 (dd, 6a-H), 3.98 (dd, 6b-H), 6.51 (dd, „t“, 3'-H), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 1.36, 1.38, 1.43, 1.52 [je s, je 3H, C(CH₃)₂]; $J_{1,2} = 4.2$, $J_{2,3'} = 1.4$, $J_{2,4} = 1.4$, $J_{3',4} = 1.4$, $J_{4,5} = 7.9$, $J_{5,6} = 6.2$, $J_{6a,6b} = 6.3$ Hz.

11a: Ausb. 664 mg (15%), Schmp. 52 °C, $[\alpha]_D^{19} = +134.6$ ($c = 1.0$ in Chloroform). – IR (KBr): 1685 (C=C), 1372 und 1360 cm⁻¹ (Isopropyliden). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.86$ (d, 1-H), 4.98 (ddd, „dt“, 2-H), 5.11 (ddd, „dt“, 4-H), 4.57 (ddd, „dt“, 5-H), 3.91 (dd, „t“, 6a-H), 3.74 (dd, „t“, 6b-H), 6.30 (dd, 3'-H), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 1.36, 1.38, 1.44, 1.49 [je s, je 3H, C(CH₃)₂]; $J_{1,2} = 4.3$, $J_{2,3'} = 1.1$, $J_{2,4} = 1.1$, $J_{3',4} = 1.1$, $J_{4,5} = 6.3$, $J_{5,6a} = 6.9$, $J_{5,6b} = 6.9$, $J_{6a,6b} = 6.9$ Hz.

C₁₄H₂₂O₆ (286.3) Ber. C 58.73 H 7.74

10a: Gef. C 58.43 H 7.53

11a: Gef. C 59.14 H 7.75

(Z)- und (E)-3-C-(Butoxymethylen)-3-desoxy-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-ribo-hexofuranose (10b und 11b): Das Ylid aus 6.7 g (17.4 mmol) (*n*-Butoxymethylen)triphenylphosphoniumchlorid und 11.6 ml (17.4 mmol) 1.5 M *n*-Butyllithiumlösung wird mit 3.0 g (11.6

mmol) Ulose **9** umgesetzt und aufgearbeitet wie für **2b** und **3b** beschrieben. Chromatographische Reinigung und Trennung erfolgen mit Dichlormethan/Essigester (9:1).

10b: Ausb. 1.34 g (35%), $[\alpha]_D^{21} = +115.5$ ($c = 1.2$ in Chloroform). — IR (NaCl): 3055 (C=C—H), 1690 (C=C), 1375 und 1365 cm^{-1} (Isopropyliden). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.75$ (d, 1-H), 5.31 (ddd, 2-H), 4.62 (ddd, 4-H), 3.78–4.09 (m, 5H, 5-, 6a-, 6b- und $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (dd, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.26–2.17 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.55 (dd, 3'-H), 1.36, 1.37, 1.42, 1.51 [je s, je 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; $J_{1,2} = 4.1$, $J_{2,3'} = 1.6$, $J_{2,4} = 1.3$, $J_{3',4} = 2.2$, $J_{4,5} = 7.3$ Hz.

11b: Ausb. 516 mg (14%), $[\alpha]_D^{21} = +137.5$ ($c = 1.1$ in Chloroform). — IR (NaCl): 3030 (C=C—H), 1680 (C=C), 1370 und 1360 cm^{-1} (Isopropyliden). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.86$ (d, 1-H), 4.98 (ddd, „dt“, 2-H), 5.10 (ddd, „dt“, 4-H), 4.60 (ddd, „dt“, 5-H), 3.91 (dd, 6a-H), 3.75 (dd, 6b-H), 6.36 (dd, 3'-H), 0.94 (dd, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.22–1.65 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.78 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.36, 1.37, 1.44, 1.49 [je s, je 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; $J_{1,2} = 4.2$, $J_{2,3'} = 1.3$, $J_{2,4} = 1.3$, $J_{3',4} = 1.3$, $J_{4,5} = 3.0$, $J_{5,6a} = 6.6$, $J_{5,6b} = 6.6$, $J_{6a,6b} = 8.2$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (328.4) Ber. C 62.18 H 8.59

10b: Gef. C 62.38 H 8.63

11b: Gef. C 62.49 H 8.75

3-C-Formyl-1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**8**): a) Eine Lösung aus 220 mg (0.76 mmol) **10a** in 14.4 ml Aceton/Wasser (6:1) wird mit 195 mg (1.33 mmol) *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid-dihydrat ($\text{NMO} \times 2 \text{H}_2\text{O}$) und 22.6 mg (0.1 mmol) Osmiumtetroxid 19 h bei 40°C gerührt. Anschließend wird mit 170 mg festem Natriumhydrogensulfit versetzt, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand an Kieselgel (Toluol/Dichlormethan/Essigester, 5:1:2) chromatographiert; Ausb. 178 mg (81%).

b) Bei Umsetzung der Enoether **10b**, **11a** und **11b** sowie den (Z/E)-Gemischen aus **10a**/**11a** sowie **10b**/**11b** mit dem Oxidationsmittel in gleichen Molverhältnissen wird nach Aufarbeitung **8** in 79–81% Ausb. gewonnen; $[\alpha]_D^{20} = +75.4$ ($c = 1.0$ in Chloroform) [Lit.¹⁴]: +50.8 ($c = 0.7$ in Chloroform)]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.99$ (d, 1-H), 4.45 (d, 2-H), 4.49 (d, 4-H), 4.25 (ddd, „q“, 5-H), 4.11 (dd, „t“, 6a-H), 4.07 (dd, „t“, 6b-H), 3.75 (s, 4-OH), 9.76 (s, CHO), 1.27, 1.32, 1.35, 1.62 [je s, je 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{4,5} = 8.9$, $J_{5,6a} = 8.9$, $J_{5,6b} = 9.1$, $J_{6a,6b} = 9.1$ Hz.

(3S)-Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- und (3R)-...-C-formyl- α -D-erythro-hexopyranosid (**12** und **13**): a) Eine Lösung aus 200 mg (0.68 mmol) **2a** in 2 ml Dichlormethan wird mit 20 ml *N* Chlorwasserstoffsäure 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit Dichlormethan werden die organischen Phasen mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt, und der Rückstand wird HPLC-chromatographisch (Toluol/Dichlormethan/Essigester, 5:1:2) getrennt; Ausb. 15 mg (8%) **12** und 40 mg (21%) **13**.

b) Zu 100 mg (0.34 mmol) **2a** in 4 ml Dichlormethan werden 2.5 g Ionenaustauscher (Amberlite IR-120, H^+) gegeben, und es wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung und Trennung wie bei a) ergibt 20 mg (10%) **12** und 50 mg (26%) **13**.

c) Eine Lösung von 100 mg (0.34 mmol) **2a** in 10 ml Acetonitril/Wasser (1:1) wird mit 217 mg (0.8 mmol) Quecksilber(II)-chlorid versetzt und 90 min bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 0.7 ml 3 *N* Natronlauge hinzugefügt und anschließend unter Eiskühlung 0.7 ml (0.35 mmol) 0.5 *M* NaBH_4 -Lösung in 3 *N* Natronlauge. Nach 10 min wird die Reaktionslösung über Celite abgesaugt und eingengt und die wäßrige Phase viermal mit 10 ml

Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen der Etherphase wird wie unter a) getrennt; Ausb. 45 mg (48%) **12** und 30 mg (32%) **13**.

d) Zu einer Lösung von 200 mg (0.7 mmol) **2a** in 3 ml Acetonitril werden bei 0°C 0.4 ml destilliertes Wasser und 230 mg (1.0 mmol) *N*-Iodsuccinimid gegeben. Nach 30 h bei 0°C im Kühlschrank und 9 h bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird in 16 ml absol. Methanol gelöst und mit 2 ml Triethylamin sowie 128 mg 10proz. Pd/C versetzt. Nach 90 min unter Wasserstoff (1 at) wird die Reaktionslösung filtriert, i. Vak. eingeeengt und wie unter a) getrennt; Ausb. 60 mg (31%) **13** und 20 mg (10%) **4**.

e) Eine Lösung aus 20 mg (0.041 mmol) **14** in 1 ml absol. Methanol wird mit 0.12 ml Triethylamin und 7.6 mg 10% Pd/C 3 h bei Raumtemp. und 1 at Wasserstoffdruck geschüttelt. Es wird filtriert, eingeeengt und der Rückstand in 2 ml wäbrig-methanolischer 9 *N* Kaliumhydroxid-Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird i. Vak. eingeeengt, die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt; Ausb. 6 mg (63%) **12**.

f) 20 mg (0.041 mmol) **15** werden wie bei e) beschrieben umgesetzt und ergeben 7 mg (60%) **13**.

g) Zu einer Suspension von 137 mg (0.36 mmol) LiAlH_4 in 4 ml absol. Diethylether wird bei -10°C unter Inertgas innerhalb von 15 min 0.5 ml (0.55 mmol) absol. Essigsäureethylester getropft. Nach weiteren 15 min bei 0°C werden 100 mg (0.36 mmol) **16** hinzugegeben und 40 min bei 0°C weitergerührt. Anschließend wird mit 4 ml 5 *N* Schwefelsäure versetzt und die wäßrige Phase dreimal mit 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt; Ausb. 45 mg (45%) **13**.

12: Schmp. 118°C [Lit.¹⁵]; 119–120°C), $[\alpha]_D^{20} = +143.0$ ($c = 0.7$ in Chloroform) [Lit.¹⁵]; +147.0 ($c = 0.7$ in Chloroform)]. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.72$ (dd, 1-H), 2.07 (ddd, 2a-H), 2.32 (ddd, 2e-H), 2.78 (dddd, 3-H), 3.92 (dd, 4-H), 4.32 (ddd, „dt“, 5-H), 3.78 (dd, „dt“, 6a-H), 4.32 (dd, 6e-H), 10.14 (d, CHO), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 5.59 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.35–7.50 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.6$, $J_{1,2e} = 1.4$, $J_{2a,2e} = 14.3$, $J_{2a,3} = 14.3$, $J_{2a,3} = 6.3$, $J_{2e,3} = 2.6$, $J_{3,4} = 5.4$, $J_{3,\text{CHO}} = 2.3$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 10.0$, $J_{5,6e} = 4.6$, $J_{6a,6e} = 10.0$ Hz.

13: Farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{21} = +83.0$ ($c = 0.8$ in Chloroform). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.79$ (dd, 1-H), 1.86 (ddd, 2a-H), 2.03 (ddd, 2e-H), 3.34 (dddd, 3-H), 3.76–3.84 (m, 2H, 4-, 6a-H), 3.92 (ddd, „dt“, 5-H), 4.28 (dd, 6e-H), 9.88 (d, CHO), 3.39 (s, 3H, OCH_3), 5.60 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.37–7.49 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.5$, $J_{1,2e} = 1.6$, $J_{2a,2e} = 14.2$, $J_{2a,3} = 14.2$, $J_{2e,3} = 4.2$, $J_{3,4} = 12.0$, $J_{3,\text{CHO}} = 1.3$, $J_{4,5} = 10.0$, $J_{5,6a} = 10.0$, $J_{5,6e} = 4.1$, $J_{6a,6e} = 10.0$ Hz.

(3*R*)-Methyl-4,6-*O*-benzyliden- und (3*S*)-...-*C*-cyan-2,3-didesoxy- α -*D*-erythro-hexopyranosid (**16** und **19**): Eine Lösung von 2.0 g (7.6 mmol) **1**⁶) und 1.6 g (7.7 mmol) Tosylmethylisocyanid in 140 ml absol. Dimethoxyethan wird unter Inertgas innerhalb 30 min bei 0°C mit einer Lösung von 1.9 g (15.1 mmol) Kalium-*tert*-butylat in einem Gemisch aus 80 ml Dimethoxyethan und 30 ml *tert*-Butylalkohol versetzt. Nach 1 h bei dieser Temp. wird auf Wasser gegeben, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die wäßrige Phase dreimal mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und an Kieselgel (Toluol/Dichlormethan/Essigester, 5:1:2) fraktioniert.

16: Ausb. 330 mg (33%), Schmp. 103°C (aus Ether/Petrolether), $[\alpha]_D^{23} = +291.0$ ($c = 1.0$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3045 (Aromat), 2220 cm^{-1} (CN). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.74$ (dd, 1-H), 2.08 (ddd, 2a-H), 2.26 (ddd, 2e-H), 3.22 (ddd, „dt“, 3-H), 3.63–3.84 (m, 3H, 4-, 5-, 6a-H), 4.24 (dd, 6e-H), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 5.62 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.35–7.54 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.3$, $J_{1,2e} = 0.8$, $J_{2a,2e} = 13.2$, $J_{2a,3} = 13.2$, $J_{2e,3} = 4.6$, $J_{3,4} = 13.2$, $J_{5,6e} = 4.0$, $J_{6a,6e} = 11.5$ Hz.

19: Ausb. 100 mg (10%), Schmp. 132°C (aus Ether/Petrolether), $[\alpha]_D^{22} = +186.9$ ($c = 0.9$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3035 (Aromat), 2215 cm^{-1} (CN). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.77$ (d, 1-H), 2.06 (ddd, 2a-H), 2.30 (dd, 2e-H), 3.23 (ddd, „dt“, 3-H), 3.68 (dd, 4-H), 4.28 (ddd, „dt“, 5-H), 3.74 (dd, 6a-H), 4.20 (dd, 6e-H), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 5.58 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.34–7.54 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 3.4$, $J_{2a,2e} = 14.3$, $J_{2a,3} = 5.3$, $J_{2e,3} = 2.2$, $J_{3,4} = 5.4$, $J_{4,5} = 9.0$, $J_{5,6a} = 9.2$, $J_{5,6e} = 5.1$, $J_{6a,6e} = 9.7$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09

16: Gef. C 65.24 H 6.28 N 5.00

19: Gef. C 65.06 H 6.33 N 5.22

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-3-iod-3-C-[(methoxy)(methoxycarbonylamino)-methyl]- α -D-arabino- und - α -D-ribo-hexopyranosid (14 und 15): Zu einer Lösung von 200 mg (0.68 mmol) **2a** in 9 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Argon zuerst 134 mg (0.9 mmol) Silberisocyanat und anschließend 228 mg (0.68 mmol) Iod bei -25°C bis -30°C gegeben. Nach 4 h bei dieser Temp. wird die Reaktionslösung filtriert, i. Vak. fast bis zur Trockne eingengt und in 20 ml absol. Methanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf 15 ml wäßrige Natriumhydrogensulfatlösung gegeben, viermal mit 20 ml Ether extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, i. Vak. eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel (Diisopropylether/Petrolether/Dichlormethan, 1:1:1) getrennt.

14: Ausb. 40 mg (12%), Schmp. 48°C, $[\alpha]_D^{19} = +23.0$ ($c = 1.0$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3340 (NH), 1735 cm^{-1} (Carbonyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.49$ (d, 1-H), 2.87 (dd, 2a-H), 3.12 (d, 2e-H), 4.28 (d, 4-H), 4.09–4.25 (m, 2H, 5-, 6e-H), 3.60 (dd, 6a-H), 5.27 (d, 3'-H), 6.88 (d, NH), 3.41 (s, 3H, 1- OCH_3), 3.44 (s, 3H, 3'- OCH_3), 3.71 (s, 3H, COOCH_3), 5.56 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.41–7.56 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 4.2$, $J_{2a,2e} = 15.1$, $J_{4,5} = 9.2$, $J_{5,6a} = 10.5$, $J_{6a,6e} = 10.5$, $J_{3',\text{NH}} = 10.6$ Hz.

15: Ausb. 120 mg (36%), Schmp. 105–107°C, $[\alpha]_D^{18} = +94.0$ ($c = 0.9$ in Dichlormethan). — IR (KBr): 3390 (NH), 1725 cm^{-1} (Carbonyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.86$ (d, 1-H), 3.01 (dd, 2a-H), 2.52 (d, 2e-H), 3.07 (d, 4-H), 4.13 (ddd, 5-H), 3.85 (dd, „t“, 6a-H), 4.29 (dd, 6e-H), 4.93 (d, 3'-H), 6.14 (d, NH), 3.37 (s, 3H, 1- OCH_3), 3.41 (s, 3H, 3'- OCH_3), 3.66 (s, 3H, COOCH_3), 5.77 (s, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 7.39–7.53 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2a} = 4.8$, $J_{2a,2e} = 15.4$, $J_{4,5} = 9.1$, $J_{5,6a} = 10.3$, $J_{5,6e} = 5.2$, $J_{6a,6e} = 10.3$, $J_{3',\text{NH}} = 10.0$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{INO}_7$ (493.3) Ber. C 43.83 H 4.90 N 2.84

14: Gef. C 44.34 H 4.99 N 2.63

15: Gef. C 44.34 H 5.09 N 2.43

Ferner werden 4 mg (2%) Verbindung **4** isoliert.

4',6'-O-Benzyliden-2',3'-didesoxy-3-methoxyspiro[aziridin-2,3'-(methyl- α -D-arabino-hexopyranosid)]-1-carbonsäure-methylester (17): 20 mg (0.041 mmol) **14** werden in 1 ml einer wäßrig-methanolischen 9 N Kaliumhydroxid-Lösung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, die wäßrige Lösung dreimal mit Dichlormethan extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft; Ausb. 10 mg (68%),

farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{18} = +23.6$ ($c = 1.1$ in Dichlormethan). — IR (NaCl): 3030 (Aromat), 1710 cm^{-1} (Carbonyl). — $^1\text{H-NMR}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: $\delta = 4.76$ (d, 1'-H), 1.89 (dd, 2'a-H), 1.74 (d, 2'e-H), 3.73 (d, 4'-H), 3.85 (ddd, „dt“, 5'-H), 3.78 (dd, 6'a-H), 4.22 (dd, 6'e-H), 4.06 (s, 3-H), 3.35 (d, 3H, 1'-OCH₃), 3.46 (s, 3H, 3-OCH₃), 3.51 (s, 3H, COOCH₃), 5.67 (s, C₆H₅CH), 7.35–7.53 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2'a} = 4.6$, $J_{2'a,2'e} = 14.4$, $J_{4',5'} = 11.1$, $J_{5',6'a} = 10.9$, $J_{5',6'e} = 5.5$, $J_{6'a,6'e} = 10.9$ Hz.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-3-C-[(methoxy)(methoxycarbonylamino)methyl]- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (18): 30 mg (0.062 mmol) **15** werden in 2 ml wäßrig-methanolischer 9 N Kaliumhydroxid-Lösung 2 h bei Raumtemp. gerührt und danach wie bei der Herstellung von **17** aufgearbeitet; Ausb. 17 mg (80%), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{17} = +9.6$ ($c = 1.15$ in Aceton). — IR (NaCl): 3040 (Aromat), 3010 (Olefin), 1690 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.94$ (d, 1-H), 5.81 (dd, „t“, 2-H), 4.38 (dd, 4-H), 3.97 (ddd, 5-H), 3.86 (dd, „t“, 6a-H), 4.34 (dd, 6c-H), 5.40 (d, 3'-H), 6.05 (d, NH), 3.37 (s, 3H, 1-OCH₃), 3.45 (s, 3H, 3'-OCH₃), 3.64 (s, 3H, COOCH₃), 5.62 (s, C₆H₅CH), 7.31–7.47 (m, 5H, Aryl-H); $J_{1,2} = 2.7$, $J_{2,4} = 2.7$, $J_{4,5} = 9.8$, $J_{5,6a} = 10.5$, $J_{5,6c} = 4.5$, $J_{6a,6c} = 10.5$, $J_{3',\text{NH}} = 10.5$ Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_7$ (365.4) Ber. C 59.17 H 6.34 N 3.83

17: Gef. C 59.34 H 6.41 N 3.94

18: Gef. C 59.45 H 6.57 N 3.95

CAS-Registry-Nummern

1: 63598-31-2 / **2a**: 100020-19-7 / **2b**: 100100-67-2 / **3a**: 99967-09-6 / **3b**: 100100-68-3 / **4**: 100100-69-4 / **5**: 99967-11-0 / **6**: 99967-12-1 / **7**: 100100-70-7 / **8**: 32453-81-9 / **9**: 2847-00-9 / **10a**: 99967-13-2 / **10b**: 79607-59-3 / **11a**: 99967-14-3 / **11b**: 79607-58-2 / **12**: 100100-71-8 / **13**: 100100-72-9 / **14**: 100101-35-7 / **15**: 99967-15-4 / **16**: 99967-16-5 / **17**: 99967-18-7 / **18**: 99967-19-8 / **19**: 99967-17-6 / (Methoxymethylen)triphenylphosphoniumchlorid: 4009-98-7 / (n-Butoxymethylen)triphenylphosphoniumchlorid: 99967-10-9

- ¹⁾ 34. Mitteilung: I. Dyong, H. Merten und J. Thiem, Liebigs Ann. Chem. **1986**, 600; voranstehend.
- ²⁾ Auszugsweise vorveröffentlicht: I. Dyong, J. Weigand und W. Meyer, Tetrahedron Lett. **22**, 2969 (1981).
- ³⁾ J. Yoshimura, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **42**, 69 (1984).
- ⁴⁾ S. Hanessian, Total Synthesis of Natural Products. The Chiron Approach, Pergamon, Oxford 1983.
- ⁵⁾ T. D. Inch, Tetrahedron **40**, 3161 (1984).
- ⁶⁾ A. Klemmer und G. Rodemeyer, Chem. Ber. **107**, 2612 (1974).
- ⁷⁾ J. Weigand, Diplomarbeit, Univ. Münster 1980.
- ⁸⁾ E. W. Garbisch, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5561 (1964).
- ⁹⁾ M. Barfield, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1066 (1971).
- ¹⁰⁾ V. van Rheenen, R. C. Kelly und D. Y. Cha, Tetrahedron Lett. **1976**, 1973.
- ¹¹⁾ B. Flaherty, W. G. Overend und N. R. Williams, Chem. Commun. **1966**, 434.
- ¹²⁾ G. H. Jones und J. G. Moffatt, Meth. Carbohydr. Chem. **6**, 315 (1972).
- ¹³⁾ T. F. Tam und B. Fraser-Reid, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 556.
- ¹⁴⁾ J. M. J. Tronchet und J. M. Bourgeois, Helv. Chim. Acta **55**, 2820 (1982).
- ¹⁵⁾ J. J. Nieuwenhuis und J. H. Jordaan, Carbohydr. Res. **86**, 185 (1980).
- ¹⁶⁾ U. Schöllkopf und R. Schröder, Angew. Chem. **84**, 289 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 311 (1972).
- ¹⁷⁾ O. H. Oldenzien und A. M. van Leusen, Tetrahedron Lett. **1973**, 1357.
- ¹⁸⁾ H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1089 (1964).
- ¹⁹⁾ L. Birkenbach und M. Linhard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 961 (1931).
- ²⁰⁾ G. Drefahl, K. Ponsold und G. Köllner, J. Prakt. Chem. **23**, 136 (1964).
- ²¹⁾ A. Hassner und C. C. Heathcock, Tetrahedron **20**, 1037 (1964).
- ²²⁾ J. Thiem, P. Ossowski und U. Ellermann, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 2228, und vorhergehende Arbeiten.
- ²³⁾ I. Dyong und R. Hermann, Liebigs Ann. Chem. **1986**, 545.

[132/85]