

Liebigs Ann. Chem. 1985, 113 – 128

Verzweigte und kettenverlängerte Zucker, XXVIII¹⁾**Synthese von 6-Amino-6-desoxyhepturonsäuren***Hans Paulsen*, Monika Brieden und Volker Sinnwell*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 12. März 1984

Die Umsetzung des *xylo*-Dialdehydes **1** mit Nitroessigsäure-ethylester führt zum Addukt **3**, das mit Raney-Nickel in Acetanhydrid zu den chromatographisch trennbaren Derivaten der 6-Acetamido-6-desoxy-D-*glycero*-D-*gluco*-hepturonsäure **5** und der 6-Acetamido-6-desoxy-L-*glycero*-D-*gluco*-hepturonsäure **7** führt. Die Konfigurationszuordnung an C-5 von **5** und **7** erfolgte durch Überführung in die Pyranosen **18** und **23** und Analyse ihrer NMR-Spektren. Die Zuordnung der Konfiguration an C-6 von **5** und **7** gelang durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der über **15** und **21** darstellbaren Benzylidenverbindungen **19**, **20** und **24**. Durch stufenweise Entblockierung sind die freien 6-Acetamido-6-desoxyheptopyranuronsäuren **27** und **30** zugänglich.

Branched and Chain-extended Sugars, XXVIII¹⁾. – Synthesis of 6-Amino-6-deoxyhepturonic Acids

The reaction of the *xylo*-dialdehyde **1** with ethyl nitroacetate yields the adduct **3** which by treatment with Raney nickel in acetic anhydride leads to the chromatographically separable derivatives of 6-acetamido-6-deoxy-D-*glycero*-D-*gluco*-hepturonic acid **5** and 6-acetamido-6-deoxy-L-*glycero*-D-*gluco*-hepturonic acid **7**. The configuration at C-5 of **5** and **7** was confirmed by conversion into the pyranoses **18** and **23** and analysis of their NMR spectra. The configuration at C-6 of **5** and **7** was based on the NMR data of the benzylidene derivatives **19**, **20**, and **24** which were accessible from **15** and **21**. Stepwise deblocking reactions of compounds **5** and **7** furnish the unblocked 6-acetamido-6-deoxyheptopyranosuronic acids **27** and **30**.

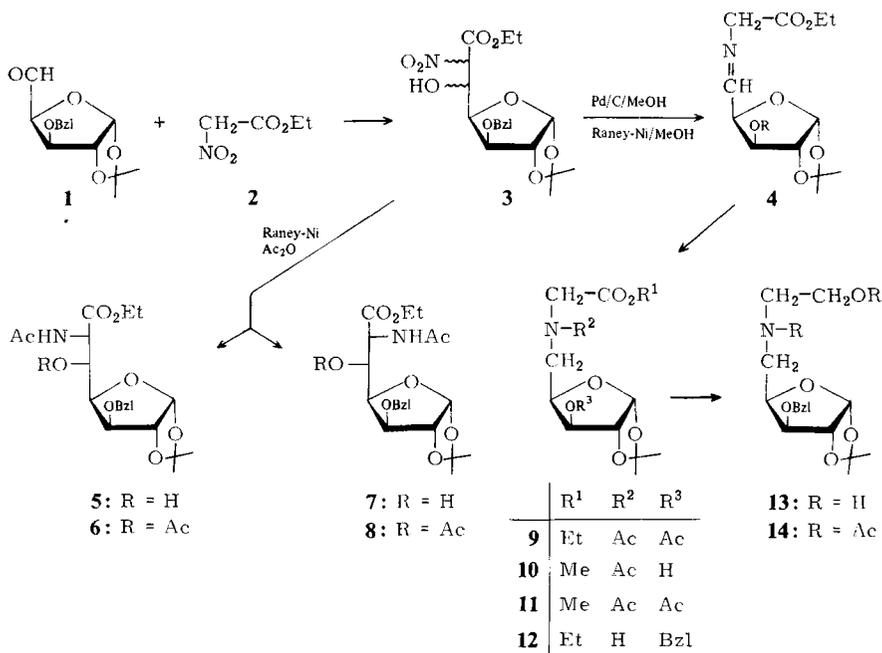
6-Amino-6-desoxyhepturonsäuren haben in letzter Zeit erheblich an Bedeutung gewonnen, da sie in verschiedenen Antibiotika-Typen vorkommen. So enthalten die Albomycine²⁾ als Saccharid-Baustein 6-Amino-6-desoxy-4-thio-L-*glycero*- α -L-*ido*-hepturonsäure³⁾. Sie liegt in der N-furanosidischen Form vor, wobei an C-1 eine Pyrimidinbase gebunden ist³⁾. Die 5-Aminogruppe ist mit L-Serin verknüpft, an das wiederum mehrere Einheiten von L-Hydroxyornithin gebunden sind^{2,3)}, die außerdem einen Eisenkomplex bilden. In der vorliegenden Untersuchung werden Kettenverlängerungsreaktionen überprüft, die zu 6-Amino-6-desoxyhepturonsäure führen.

Als Ausgangsprodukt für die Kettenverlängerungsreaktionen wurde der leicht zugängliche Dialdehyd **1**⁴⁾ gewählt. Hiervon ausgehend ist eine Kettenverlängerung um zwei C-Atome notwendig, bei der eine Amino- und eine Carboxygruppe eingeführt werden müssen. Dabei werden zwei neue chirale Zentren gebildet, so daß vier Diastereomere entstehen können. Zur Anknüpfungsreaktion kommen Derivate des Glycins^{5,6)}, Nitroessigsäure-ethylester⁷⁾ oder Isocyanessigsäure-ethylester⁸⁻¹⁰⁾ in Frage. Der Nitro-

essigester wurde bei den vorliegenden Untersuchungen zur Kettenverlängerung verwendet.

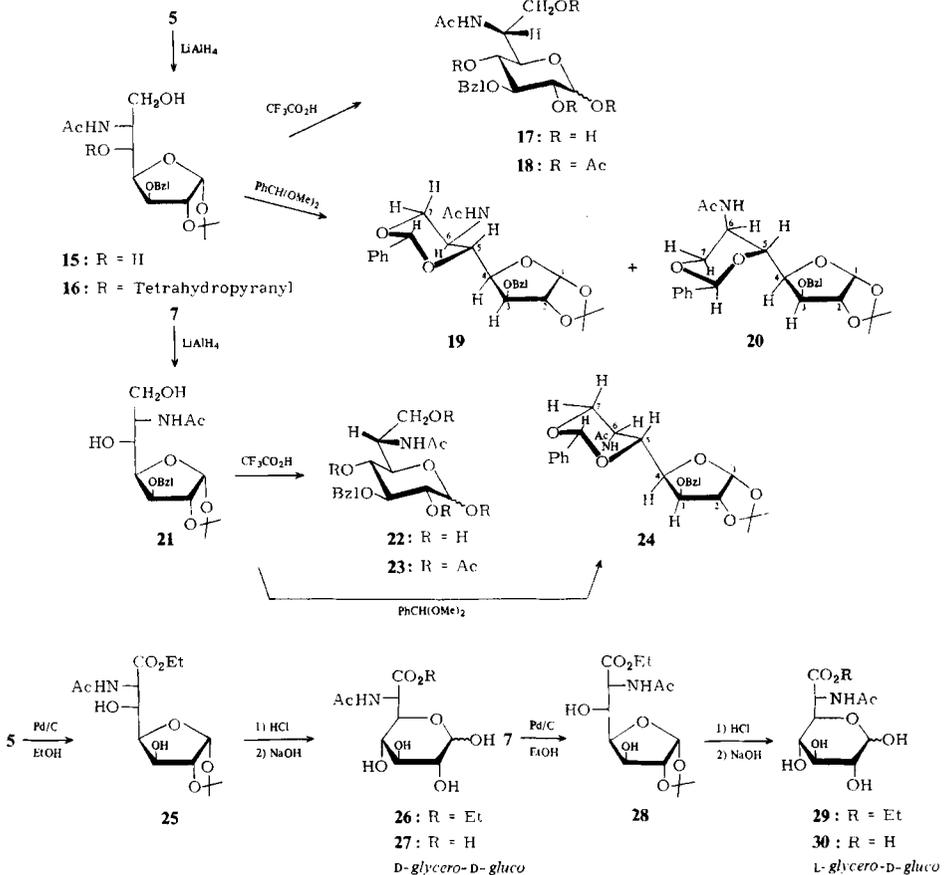
Die Umsetzung von **1** mit dem Nitroessigester **2** lieferte in guten Ausbeuten ein Kondensationsprodukt **3**, das nur aus zwei Diastereomeren im Verhältnis von 5 : 2 besteht. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Isomeren ließen sich analysieren. Aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum folgt, daß zwei Hepturonsäuren vorliegen, deren Konfigurationen nicht zu ermitteln sind. Infolge der Empfindlichkeit der Nitroverbindung **3** war eine chromatographische Trennung auf dieser Stufe nicht möglich¹¹). Es wurde daher **3** unmittelbar hydriert und acetyliert.

Die Hydrierung von **3** führte, je nach den Bedingungen, unter denen sie durchgeführt wurde, zu unterschiedlichen Produkten. Die Hydrierung mit Palladium/Kohle in Methanol ergab das unerwünschte Produkt **9**, dessen Struktur nur schwierig aufzuklären war. Nach gleichzeitiger Entacetylierung und Umesterung in Methanol gelangte man zu **10**, das zu **11** nachacetyliert werden kann. Erst die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **11** weisen auf die angegebene Struktur hin. Auch das Massenspektrum ist hiermit vereinbar. Die erhaltenen Derivate der 5-Amino-5-desoxy-D-xylose **9**, **10** und **11** stellen unsymmetrisch *N*-disubstituierte Amide dar. Infolge der gehinderten Rotation liegen bei allen Verbindungen *E/Z*-Isomere vor, wodurch die NMR-Spektren verdoppelt und in ihrer Auswertung erschwert werden. Von **11** wurde durch Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Temperaturen die Koaleszenztemperatur an zwei Signalen bestimmt. Nach der Eyring-Gleichung¹²) ergibt sich die freie Enthalpie der Rotation zu 77.7 bzw. 78.3 kJ/mol. Diese Werte stimmen gut mit den bisher beobachteten Werten der Rotationsbarriere für disubstituierte Amide^{12,13}) überein, was gleichfalls für die Struktur **11** spricht.



Hydrierung von **3** bei Gegenwart von Raney-Nickel in Methanol führt in hohen Ausbeuten zu **12**. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ist aus **12** der Alkohol **13** zu gewinnen. Das Massenspektrum des Bis(trimethylsilyl)-Ethers von **13** stimmt mit der angegebenen Struktur überein. Gleichfalls sind hiermit die NMR-Spektren zu vereinbaren. Acetylierung von **13** führte zu **14**, bei dem wiederum Signale von *E/Z*-Isomeren im NMR-Spektrum zu beobachten sind. Die unerwünschte Bildung von **9** und **12** bei der Hydrierung läßt sich durch eine Rückspaltung von **3** in **1** und **2** erklären. Der Nitroessigester wird unter den hydrierenden Bedingungen zum Glycin-ester reduziert, der als Nebenprodukt auch isoliert werden kann. Der Glycin-ester bildet mit **1** die Schiffsche Base **4**, die dann einer Weiterhydrierung zu Derivaten der 5-Amino-5-desoxy-D-xylose unterliegt, deren Acetylierung zu **9** und **12** führt.

Hydrierung von **3** mit Raney-Nickel in Acetanhydrid lieferte dagegen nach säulenchromatographischer Auftrennung die beiden gewünschten 5-Acetamido-5-desoxyhepturonsäuren **5** und **7** in einer Gesamtausbeute von 68%. Durch Acetylierung gelangte man von **5** zu **6** und von **7** zu **8**. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **5**, **6**, **7** und **8** lassen sich analysieren und sind mit der angegebenen Struktur vereinbar. Die



Konfigurationen an den beiden neuen chiralen Zentren an C-5 und C-6 sind jedoch aus deren Spektren nicht zu ermitteln.

Reduktion von **5** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab die Heptose **15**. Entsprechend war aus **7** die Heptose **21** zu erhalten. Ein Weg zur Aufklärung der Konfiguration an C-5 wäre der Periodat-Abbau der Heptose zu einer bekannten Hexose¹⁴⁾. Hierzu wurde **15** in das Tetrahydropyranosyl-Derivat **16** übergeführt und dieses mit Periodat behandelt. Die Spaltungsreaktion verlief jedoch unübersichtlich, so daß dieser Weg hier nicht zum gewünschten Ergebnis führte.

Es wurde daher in **15** mit Trifluoressigsäure die Isopropylidengruppe abgespalten, um die Furanose-Form von **15** in eine Pyranose-Form zu überführen¹⁾. Die auf diesem Wege erhaltene Pyranose **17** wurde unmittelbar durch Acetylierung in das Pentaacetat **18** übergeführt, das als α/β -Gemisch anfällt. Das Anomerengemisch läßt sich jedoch NMR-spektroskopisch analysieren, und aus den Kopplungskonstanten kann die Konformation bestimmt werden. Die großen Diaxialkopplungen der α -Form $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.0$ und $J_{4,5} = 11.0$ Hz und der β -Form $J_{2,3} = 9.1$, $J_{3,4} = 9.2$ und $J_{4,5} = 10.3$ Hz sprechen eindeutig dafür, daß eine reine 4C_1 -Sesselkonformation vorliegt. Hieraus folgt, daß an C-5 *R*-Konfiguration vorliegt und **18** somit die *D-gluco*-Konfiguration besitzen muß. Bei der *L-ido*-Konfiguration müßten infolge der umgekehrt konfigurierten, anspruchsvollen Seitenkette an C-5 hohe Anteile der 1C_4 -Sesselkonformation im Gleichgewicht vorhanden sein. In diesem Falle wären erheblich kleinere Kopplungskonstanten¹⁾ für die Ringprotonen zu erwarten.

Die Konfiguration an C-5 im Isomeren **21** wurde auf analoge Weise bestimmt. Durch saure Hydrolyse gelangte man von **21** zur Pyranose **22**, die unmittelbar zum Pentaacetat **23** acetyliert wurde. Man erhielt wiederum ein Anomerengemisch, das als Gemisch ¹H-NMR-spektroskopisch gut zu analysieren ist. Es ergeben sich wiederum große Diaxialkopplungen für die α -Form von $J_{2,3} = 9.0$, $J_{3,4} = 9.0$ und $J_{4,5} = 10.7$ Hz sowie in der β -Form von $J_{2,3} = 9.2$, $J_{3,4} = 9.8$ und $J_{4,5} = 10.5$ Hz. Hieraus folgt, daß in **23** ebenfalls nur die 4C_1 -Konformation und keine Anteile inverser Konformationen vorliegen. Aus analogen Gründen ist hieraus zu schließen, daß in **23** an C-5 *R*-Konfiguration vorliegt und damit diese Verbindung ebenfalls *D-gluco*-konfiguriert ist. Es sollten sich **15** und **21** somit nur in der Konfiguration an C-6 unterscheiden.

Zur Bestimmung der Konfiguration an C-6 wurden **15** und **21** durch Umsetzung mit Benzaldehyd-dimethylacetal in die entsprechenden 5,7-*O*-Benzyliden-Verbindungen übergeführt¹⁵⁾. Aus **21** erhielt man auf diesem Wege zwei Benzyliden-Derivate **19** und **20** im Verhältnis von 9:2, die chromatographisch gut auftrennbar sind. Die NMR-spektroskopische Analyse des Benzyliden-Sechsrings, der in der Sesselkonformation vorliegt, führte zu den folgenden Resultaten: Zwischen 5-H und 6-H wird eine große Kopplung $J_{5,6} = 9.8$ Hz gefunden. Die Kopplung $J_{6,7} = 10.6$ Hz ist ebenfalls groß. Hieraus folgt, daß der Furanose-Rest und die Acetamidogruppe im 1,3-Dioxanring äquatorial angeordnet sein sollten. Hieraus folgt wiederum, daß C-6 mit der Acetamidogruppe *S*-konfiguriert ist, was einer *D-glycero*-Anordnung entspricht. Zur Absicherung der Sesselkonformation im 1,3-Dioxanring in **19** wurden ferner Nuclear-Overhauser-Effekt-(NOE-)Differenzspektren hergestellt. Bei Einstrahlung auf 5-H wurde ein NOE bei 7'-H und *CHPh*, bei Einstrahlung auf 7'-H ein NOE bei 5-H und *CHPh* sowie bei Einstrahlung auf *CHPh* ein NOE bei 5-H und 7'-H beobachtet. Diese

von 88% und einem Diastereomerenverhältnis von 2.8:1. Beide Verbindungen sind chromatographisch gut zu trennen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren stimmen mit den Strukturen gut überein. Stereoselektiver verläuft die Umsetzung mit dem Isonitril dann, wenn man Tetrahydrofuran anstelle von Ethanol als Lösungsmittel wählt und bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Butyllithium als Base arbeitet. In diesem Falle wird ausschließlich das *D*-gluco-Produkt **33** gebildet. Die Zuordnung an C-6 erfolgte durch Vergleich mit ähnlichen, bereits von *Bischofsberger*¹⁶⁾ synthetisierten Verbindungen. Da in **33** und **34** die *threo*-Anordnung an C-5 und C-6 durch den 2-Oxazolinring festgelegt ist, folgt für **33** *L*-glycero-*D*-gluco- und für **34** *D*-glycero-*L*-ido-Konfiguration.

Durch milde Hydrolyse mit Wasser ist der 2-Oxazolinring in **33** und **34** spaltbar, und man gelangte zu den *N*-Formylverbindungen **31** und **35**. Weitere Hydrolyse mit Triethylamin ergab die Carbonsäuren **32** und **36**, jeweils als Triethylammoniumsalze. Die Abspaltung der *N*-Formylgruppe mit Salzsäure⁸⁻¹⁰⁾ ließ sich jedoch nicht verwirklichen, da erhebliche Zersetzungsreaktionen im Saccharidteil eintraten. Da dieses Verfahren grundsätzlich nur an C-5 und C-6 *threo*-konfigurierte Verbindungen liefern kann, in den Albomycinen jedoch *erythro*-konfigurierte Verbindungen vorliegen, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Bemerkenswert ist der sterische Verlauf der Addition an die Aldehydgruppe in **1**. Mit Nitroessigester sowie mit Isocyanessigester wird ausschließlich oder stark bevorzugt das *D*-gluco-Produkt gebildet. Mit Grignard-Verbindungen erhält man mit dem entsprechenden Aldehyd in der Regel bevorzugt *L*-ido-Verbindungen¹⁷⁾. Hier wird ein metallkomplexierter Übergangszustand^{17,18)} angenommen, der einen bevorzugten *si*-face-Angriff erlaubt. Bei den hier beschriebenen Reaktionen ist eine bevorzugte Anordnung der Carbonylgruppe antiperiplanar zum Furanose-Ring¹⁹⁾ anzunehmen, so daß ein bevorzugter *re*-face-Angriff erfolgen kann, der zu *D*-gluco-konfigurierten Produkten führt. Dieser Reaktionsverlauf wird auch für die Addition des Anions von Nitromethan von *Kovář* und *Baer*¹⁹⁾ vorgeschlagen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Hilfe bei den Untersuchungen. Der Firma Bayer AG, Wuppertal, sind wir gleichfalls für die Unterstützung dankbar.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfertigfolien (Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄) verfolgt. Lösungsmittelsysteme: Toluol/Essigester, Toluol/Aceton, Essigester/Hexan, Dichlormethan/Methanol. Detektion: UV-Absorption, Ansprühen mit 0.3proz. ethanolischer Naphthoresorcinlösung/2 N Schwefelsäure (1:1) oder 0.1 N Ninhydrinlösung in Ethanol und Wärmebehandlung. Präparative säulenchromatographische Trennung: Kieselgel 60 (70–230 mesh, Merck). Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. Optische Drehungen: Perkin-Elmer-Polarimeter 241 oder 243 in 1-dm-Küvetten bei 589 nm (Na-D-Linie). NMR (^1H -, ^{13}C -Messungen, Doppelresonanz, NOE): Bruker WH 270 oder WM 400, innerer Standard TMS. Bei Aufnahmen in D₂O wurde die Probe vorher einmal mit D₂O versetzt und wieder eingedampft; die chemischen Verschiebungen sind auf die DOH-Resonanz bezogen ($\delta_{\text{DOH}} = 4.64$).

Ethyl-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-6-nitro-DL-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat (3): 2.76 g (10 mmol) ¹⁴) werden in 10 ml absol. DMF gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 1.5 ml (10.2 mmol) Nitroessigsäure-ethylester (2) versetzt. Nach 30 min ist die Reaktion beendet. Es wird i. Hochvak. eingengt, in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, dreimal mit je 10 ml H₂O geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet (MgSO₄) und zum Sirup eingengt (DC: Toluol/Essigester, 1:1). Säulenchromatographische Trennung ist nicht ratsam, da das Isomerenmisch 3 zu instabil ist; Ausb. 3.7 g (90%) Rohsirup. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (t, 6H, 2CH₂CH₃), 1.32, 1.33, 1.44, 1.47 (4s, 12H, 4CH₃). 3.25–3.26 (d, $J_{5,OH}$ = 6.5 Hz, 1H, OH), 3.27–3.29 (d, $J_{5,OH}$ = 8.9 Hz, 1H, OH), 4.14–4.17 (m, $J_{3,4}$ = 3.2 Hz, 2H, 2 3-H), 4.20–4.24 (dd, $J_{4,5}$ = 8.6 Hz, 1H, 4-H), 4.32–4.39 (m, 5H, 4-H, 2CH₂CH₃), 4.60–4.77 (m, 7H, 2 2-H, 5-H, 2CH₂Ph), 4.79–4.86 (m, 1H, 5-H), 5.47–5.49 (d, $J_{5,6}$ = 3.4 Hz, 1H, 6-H), 5.53–5.54 (d, $J_{5,6}$ = 1.7 Hz, 1H, 6-H), 5.91–5.92 (m, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 2H, 2 1-H), 7.22–7.34 (m, 10H, 2Ph). – ¹³C-NMR (67.89 MHz, CD₃COCD₃): δ = 13.39, 13.43 CH₂CH₃; 25.93, 25.96, 26.43, 26.46 C(CH₃)₂; 62.4, 62.6 CH₂CH₃; 67.4 C-3; 72.0 CH₂Ph; 79.1, 80.5, 80.8, 81.8, 82.0 C-2, C-4, C-5; 88.6, 89.2 C-6; 104.7, 104.8 C-1; 111.8 C(CH₃)₂; 127.3, 127.5, 128.2, 128.3, 143.1 Phenyl-C; 162.6, 162.7 COO; Das Spektrum zeigt zusätzlich Signale des Nitroessigesters (13.31, 62.63, 75.98, 161.9).

Ethyl-6-acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-D-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat (5), *Ethyl-6-acetamido-5-O-acetyl-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-D-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat* (6) und *Ethyl-6-acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat* (7): 4.6 g (11.1 mmol) Rohisomerenmisch 3 werden in 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst, mit 8 g sauberst neutral gewaschenem (H₂O, CH₃OH, Ac₂O) Raney-Nickel (Typ B 113 W) in 10 ml Ac₂O versetzt und 8 h lang bei normalem Druck und Raumtemp. hydriert (DC: Toluol/Aceton, 8:2). Der Katalysator wird abgetrennt, das Filtrat eingengt, viermal mit Toluol versetzt und jeweils eingedampft. Die drei Produkte werden mit Toluol/Aceton (8:2) als Laufmittel säulenchromatographisch getrennt.

5: Ausb. 2.30 g (45%), $[\alpha]_D^{20}$ = +4.49 (c = 0.78, CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.29, 1.45 (2s, 6H, 2CH₃), 2.08 (s, 3CH₃, NAc), 4.04–4.08 (m, 2H, 3-H, OH), 4.14–4.26 (m, $J_{3,4}$ = 3.2 Hz, 3H, 4-H, CH₂CH₃), 4.49–4.50 (m, $J_{4,5}$ = 9.8 Hz, $J_{5,6}$ = 2.1 Hz, 2H, 2-H, 5-H), 4.65 (s, 2H, CH₂Ph), 4.72–4.75 (dd, $J_{6,NH}$ = 6.1 Hz, 1H, 6-H), 5.76–5.77 (d, $J_{1,2}$ = 3.7 Hz, 1H, 1-H), 6.69–6.71 (d, 1H, NH), 7.20–7.33 (m, 5H, Ph). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 1.25 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.30, 1.46 (2s, 6H, 2CH₃), 2.10 (s, 3H, NAc), 4.11–4.13 (m, 2H, 3-H, 4-H), 4.18–4.28 (ddd, 2H, CH₂CH₃), 4.48–4.51 (dd, 1H, 5-H), 4.60 (s, 2H, CH₂Ph), 4.54–4.55 (d, 1H, 2-H), 4.81–4.82 (d, 1H, 6-H), 5.81–5.82 (d, 1H, 1-H), 7.24–7.36 (m, 5H, Ph).

C₂₁H₂₉NO₈ (423.5) Ber. C 59.56 H 6.90 N 3.31 Gef. C 58.96 H 6.84 N 3.40

6: Ausb. 282 mg (5.5%), $[\alpha]_D^{20}$ = –20.0 (c = 0.80, CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 3H, CH₂CH₃), 1.32, 1.49 (2s, 6H, 2CH₃), 1.85 (s, 3H, NAc), 2.02 (s, 3H, OAc), 3.92–3.93 (d, $J_{3,4}$ = 3.2 Hz, 1H, 3-H), 4.17–4.25 (m, 2H, CH₂CH₃), 4.35–4.38 (dd, $J_{4,5}$ = 9.8 Hz, 1H, 4-H), 4.39–4.66 (dd, 2H, CH₂Ph), 4.62–4.63 (d, 1H, 2-H), 5.15–5.20 (dd, $J_{6,NH}$ = 8.0 Hz, 1H, 6-H), 5.48–5.51 (dd, $J_{4,5}$ = 9.8 Hz, $J_{5,6}$ = 2.0 Hz, 1H, 5-H), 5.86–5.87 (d, $J_{1,2}$ = 3.6 Hz, 1H, 1-H), 6.60–6.63 (d, 1H, NH), 7.29–7.37 (m, 5H, Ph). – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 CH₂CH₃; 20.7, 23.0 OCOCH₃, NCOCH₃; 26.4, 27.0 C(CH₃)₂; 53.7 C-6; 61.6 CH₂CH₃; 71.0 C-3; 71.9 CH₂Ph, 77.8, 80.2 C-2, C-4; 82.0 C-5; 105.2 C-1; 112.7 C(CH₃)₂; 127.9, 128.2, 128.3, 128.6, 137.0 Phenyl-C; 168.9, 170.1, 170.3 COOC₂H₅, NCOCH₃, OCOCH₃.

C₂₃H₃₁NO₉ (465.5) Ber. C 59.35 H 6.71 N 3.01 Gef. C 58.96 H 6.45 N 3.16

7: 918 mg (18%), $[\alpha]_D^{20} = -11.61$ ($c = 0.775$, CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.20, 1.34 (2s, 6H, 2 CH_3), 1.94 (s, 3H, NAc), 3.81–3.83 (s, 1H, OH), 3.99–4.02 (m, $J_{3,4} = 3.2$ Hz, 2H, 3-H, 4-H), 4.06–4.14 (q, 2H, CH_2CH_3), 4.30–4.45 (m, $J_{4,5} = 9.1$ Hz, $J_{5,6} = 2.3$ Hz, 1H, 5-H), 4.48–4.62 (m, 3H, 2-H, CH_2Ph), 4.67–4.71 (dd, $J_{6,\text{NH}} = 8.8$ Hz, 1H, 6-H), 5.79–5.80 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H), 6.63–6.66 (d, 1H, NH), 7.27–7.30 (m, 5H, Ph); die NH- und OH-Protonen sind mit CD_3OD gegen D austauschbar. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ CH_2CH_3 ; 23.1 NCOCH_3 ; 26.5, 26.9 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 55.5 CH_2CH_3 ; 61.7 C-6; 69.5 C-3; 72.5 CH_2Ph ; 79.8 C-2; 82.0, 82.3 C-4, C-5; 105.3 C-1; 111.2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 128.0, 128.3, 128.8 Phenyl-C; 170.79, 170.8 $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, NCOCH_3 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_8$ (423.5) Ber. C 59.56 H 6.90 N 3.31 Gef. C 59.10 H 6.63 N 3.72

Ethyl-6-acetamido-5-O-acetyl-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-glucopentofuranuronat (8): 60 mg (1.3 mmol) 7 werden in 15 ml absol. Pyridin gelöst, mit 1.5 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 12 h stehengelassen (DC: Toluol/Aceton, 8:2). Es wird eingengt, dreimal mit Toluol versetzt und jeweils eingedampft und säulenchromatographisch gereinigt (Toluol/Aceton, 8:2); Ausb. 48.3 mg (78%) Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -83.31$ ($c = 0.785$, CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.34, 1.49 (2s, 6H, 2 CH_3), 1.91 (s, 3H, NAc), 2.04 (s, 3H, OAc), 3.94–3.95 (d, $J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1H, 3-H), 4.18–4.24 (m, 2H, CH_2CH_3), 4.30–4.34 (dd, $J_{4,5} = 9.0$ Hz, 1H, 4-H), 4.42–4.64 (m, 3H, 2-H, CH_2Ph), 5.00–5.04 (dd, $J_{6,\text{NH}} = 9.0$ Hz, 1H, 6-H), 5.48–5.52 (dd, $J_{5,6} = 2.5$ Hz, 1H, 5-H), 5.93–5.94 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H), 6.19–6.21 (d, 1H, NH), 7.24–7.63 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 Hz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ CH_2CH_3 ; 20.5, 23.0 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 26.5, 26.9 OCOCH_3 , NCOCH_3 ; 53.0 C-6; 61.8 CH_2CH_3 ; 69.8 C-3; 72.05 CH_2Ph ; 78.1, 80.8, 81.6 C-2, C-4, C-5; 105.4 C-1; 112.4 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 128.1, 128.2, 128.4, 128.5, 128.6, 136.9 Phenyl-C; 168.7, 169.9, 170.3 NCOCH_3 , OCOCH_3 , COOC_2H_5 .

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_9$ (465.5) Ber. C 59.53 H 6.71 N 3.01 Gef. C 58.87 H 6.54 N 3.49

3-O-Acetyl-5-[acetyl(ethoxycarbonylmethyl)amino]-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (9): 1.0 g (0.24 mmol) 3 werden in 20 ml CH_3OH gelöst, mit 1 g Pd/C versetzt und bei Raumtemp. und normalem Druck 24 h hydriert (DC: Toluol/Essigester, 4:6). Es wird filtriert, zu 687 mg Sirup eingengt und sofort nachacetyliert (Pyridin/ Ac_2O , 9:1). Anschließend wird mit Toluol/Essigester (2:8) als Laufmittel chromatographiert; Ausb. 160 mg (18%) instabiler Sirup. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 1.23$ –1.32 (m, 12H, 2 CH_3 , 2 CH_2CH_3), 1.48, 1.45 (2s, 6H, 2 CH_3), 2.04, 2.10 (2s, 6H, 2NAc), 2.14, 2.18 (2s, 6H, OAc), 3.09–3.18 [dd, $J_{5,5'} = 14.3$ Hz, 1H, 5'-H (E)], 3.71–3.74 [m, 2H, 5-H (Z)], 5'-H (Z)], 4.08–4.31 [m, 9H, 5-H (E), 2 CH_2CH_3 , 2 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$], 4.38–4.60 [m, $J_{4,5} = 7.4$ Hz, 2H, 4-H (E), 4-H (Z)], 4.59–4.60 [d, 1H, 2-H (E)], 4.64–4.65 [d, 1H, 2-H (Z)], 5.12–5.13 [d, $J_{3,4} = 2.9$ Hz, 1H, 3-H (E)], 5.20–5.21 [d, $J_{3,4} = 2.9$ Hz, 1H, 3-H (Z)], 5.91–5.92 [d, $J_{1,2} = 3.8$ Hz, 1H, 1-H (E)], 5.97–5.98 [d, $J_{1,2} = 3.8$ Hz, 1H, 1-H (Z)]; E und Z sind austauschbar*).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_8$ (359.4) Ber. C 53.48 H 7.01 N 3.90 Gef. C 52.96 H 6.68 H 3.81

5-[Acetyl(methoxycarbonylmethyl)amino]-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (10): 50 mg 9 werden in 3 ml absol. CH_3OH gelöst mit 5 Tropfen Methanolat-Lösung versetzt (0.15 mmol) und 15 min gerührt (DC: Toluol/Aceton/Essigester, 1:2:2). Es wird mit Ionenaustauscher [Amberlite IR 120 (H^\oplus)] neutralisiert, filtriert und eingengt; Ausb. 40 mg (95%) Sirup. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{CD}_3\text{COCD}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 1.22$, 1.23, 1.36, 1.38 (4s, 12H, 4 CH_3), 2.03, 2.16 (2s, 6H, 2NAc), 3.06–3.15 [dd, $J_{4,5} = 6.4$ Hz, $J_{5,5'} = 14.5$ Hz, 1H, 5-H (E)], 3.65, 3.72 (2s, 6H, 2 OCH_3), 4.44–4.45 [d, 1H, 2-H (E)], 4.47–4.48 [d, 1H, 2-H (Z)], 5.79–5.80 (d,

* E und Z dienen hier und im folgenden der Kennzeichnung von Rotameren bezüglich der Acetamid-C–N-Bindung.

$J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1H, 1-H (E)), 5.84–5.85 [d, $J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1H, 1-H (Z)]; E und Z sind austauschbar.

$C_{13}H_{21}NO_7$ (303.3) Ber. C 51.48 H 6.98 N 4.62 Gef. C 51.81 H 7.03 N 4.42

3-O-Acetyl-5-[acetyl(methoxycarbonylmethyl)amino]-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (11): 40 mg (0.13 mmol) **10** werden in 1 ml Pyridin gelöst und bei 0°C mit 4 Tropfen Ac_2O versetzt (DC: Toluol/Essigester, 2: 8). Nach 14 h bei Raumtemp. wird eingeeengt, viermal mit Toluol versetzt und jeweils eingeeengt (je 10 ml) und mit Toluol/Essigester (2: 8) als Laufmittel chromatographiert, wobei teilweise Zersetzung auftritt; Ausb. 12.5 mg (50%) zersetzlicher Sirup. – 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 1.21, 1.23, 1.38, 1.41$ (4S, 12H, 4CH₃), 1.96, 2.01 (2s, 6H, 2NAc), 2.05, 2.10 (2s, 6H, 2OAc), 3.03–3.08 (dd, $J_{5,5'} = 16.0$ Hz, 1H, 5-H), 3.60–3.72 (m, 2H, 2 5-H), 3.62, 3.69 (2s, 6H, 2OCH₃), 4.07–4.12 [dd, $J_{5,5'} = 14.4$ Hz, 1H, 5-H (E)], 4.03–4.21, 4.12–4.32 (2dd, 4H, 2CH₂COOCH₃), 4.32–4.36 [m, $J_{4,5} = 8.0$ Hz, $J_{4,5'} = 3.2$ Hz, 1H, 4-H (Z)], 4.48–4.53 [m, $J_{4,5} = 8.0$ Hz, $J_{4,5'} = 3.2$ Hz, 4-H (E)], 4.53–4.54 [d, 1H, 2-H (E)], 4.58–4.59 [d, 1H, 2-H (Z)], 5.05–5.06 [d, $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1H, 3-H (Z)], 5.13–5.14 [d, $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1H, 3-H (E)], 5.85–5.86 [d, $J_{1,2} = 3.8$ Hz, 1H, 1-H (E)], 5.91–5.92 [d, $J_{1,2} = 3.8$ Hz, 1H, 1-H (Z)]; E und Z sind austauschbar.

5-[Acetyl(ethoxycarbonylmethyl)amino]-3-O-benzyl-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (12): 0.42 g (0.86 mmol) **11** werden in 10 ml CH_3OH (absol.) gelöst, mit 0.5 g mit H_2O und CH_3OH gewaschenem Raney-Nickel (Typ B 113 W) versetzt und bei normalem Druck und Raumtemp. hydriert. Nach 16 h (DC: CH_2Cl_2/CH_3OH , 9: 1; Toluol/Essigester, 7: 3) wird filtriert und zu einem rötlichen instabilen Sirup eingeeengt. **12** läßt sich nicht rein darstellen, da sich die Verbindung auf Kieselgel leicht zersetzt; Ausb. 0.31 g (83%) Rohsirup. – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.29$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.33, 1.51 (2s, 6H, 2CH₃), 3.02–3.06 (m, 1H, 5-H), 3.94–3.95 (d, $J_{3,4} = 3.2$ Hz, 1H, 3-H), 4.18–4.23 (q, 2H, CH_2CH_3), 4.32–4.39 (m, 1H, 4-H), 4.62–4.63 (d, 1H, 2-H), 5.93–5.94 (d, $J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1H, 1-H), 7.29–7.38 (m, 5H, Ph).

$C_{19}H_{27}NO_6$ (365.4) Ber. C 62.45 H 7.45 N 3.83 Gef. C 63.07 H 7.74 N 3.79

3-O-Benzyl-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-[(hydroxyethyl)amino]- α -D-xylofuranosid (13): 0.25 mg (0.68 mmol) **12** werden in 25 ml THF gelöst, mit 76 mg (2 mmol) $LiAlH_4$ versetzt und gerührt. Nach 60 min ist die Ausgangssubstanz umgesetzt (DC: CH_2Cl_2/CH_3OH , 9: 1). Es wird hydrolysiert, filtriert und zu 170 mg **13** eingeeengt (77%). Nach säulenchromatographischer Reinigung (CH_2Cl_2/CH_3OH , 9: 1) läßt sich nur eine kleine Fraktion rein erhalten. Ein erheblicher Teil hat sich auf der Säule zersetzt; Ausb. (nach Chromatographie): 37.5 mg (17%), $[\alpha]_D^{20} = -40.92$ ($c = 1.30$, $CHCl_3$). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.38, 1.49$ (2s, 6H, 2CH₃), 2.82–2.94 (m, 2H, CH_2CH_2OH), 2.95–2.99 (dd, 1H, 5'-H), 3.04–3.09 (dd, 1H, 5-H), 3.68–3.71 (m, 2H, CH_2CH_2OH), 3.94–3.95 (d, 1H, 3-H), 3.96 (s, 2H, NH, OH), 4.38–4.42 (m, 1H, 4-H), 4.48–4.71 (dd, 2H, CH_2Ph), 4.61–4.62 (d, 1H, 2-H), 5.90–5.91 (d, 1H, 1-H), 7.28–7.37 (m, 5H, Ph). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/CD_3OD$): $\delta = 1.27, 1.44$ (2s, 6H, 2CH₃), 2.86–2.88 (t, 2H, CH_2CH_2OH), 2.97–3.08 (m, $J_{5,5'} = 12.7$ Hz, 2H, 5-H, 5'-H), 3.65–3.86 (t, 2H, CH_2CH_2OH), 3.93–3.94 (d, $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1H, 3-H), 4.34–4.38 (ddd, $J_{4,5} = 8.0$ Hz, $J_{4,5'} = 4.0$ Hz, 1H, 4-H), 4.47–4.68 (dd, 2H, CH_2Ph), 4.59–4.60 (d, 1H, 2-H), 5.87–5.88 (d, $J_{1,2} = 3.8$ Hz, 1H, 1-H), 7.27–7.33 (m, 5H, Ph). – ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 26.3$ (q, $J_{CH_3} = 127.0$ Hz, CH₃), 26.8 (q, $J_{CH_3} = 127.0$ Hz, CH₃), 47.6 (t, $J_{C-5,CH_2} = 138.0$ Hz, C-5), 51.3 (t, $J_{NCH_2} = 138.0$ Hz, NCH_2CH_2OH), 59.9 (t, $J_{CH_2} = 141.0$ Hz, CH_2OH), 72.0 (t, $J_{CH_2} = 142.0$ Hz, CH_2Ph), 78.7 (d, $J_{C-3,H-3} = 146.0$ Hz, C-3), 82.27, 82.32 (2d, $J_{C-2,H-2} = 154.0$ Hz, $J_{C-4,H-4} = 154.0$ Hz, C-2, C-4), 105.0 (d, $J_{C-1,H-1} = 183.0$ Hz, C-1), 111.8 [s, $C(CH_3)_2$], 127.9, 128.1, 128.6, 137.4 (m, Ph).

$C_{17}H_{25}NO_5$ (323.4) Ber. C 63.22 H 7.08 N 4.34 Gef. C 62.92 H 7.19 N 3.85

5-[(Acetoxyethyl)(acetyl)amino]-3-O-benzyl-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (**14**): 20 mg (0.06 mmol) **13** werden in 4 ml Ac₂O gelöst, mit 1 ml Triethylamin und 2 mg 4-(Diethylamino)pyridin versetzt und gerührt. Nach 2 h wird eingeeengt, dreimal mit Toluol versetzt und jeweils eingedampft und mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromatographiert (1:1); Ausb. 18.3 mg (73 %). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.28, 1.30, 1.43, 1.45 (4s, 12H, 4CH₃), 1.99, 2.02 (2s, 6H, 2NAc), 2.08, 2.13 (2s, 6H, 2OAc), 3.09–3.14 [dd, $J_{5,5'}$ = 14.6 Hz, 1H, 5-H (*E*)], 3.88–3.89 [d, 1H, 3-H (*Z*)], 3.97–3.98 [d, $J_{3,4}$ = 2.9 Hz, 1H, 3-H (*E*)], 4.19–4.26 [m, $J_{4,5}$ = 8.8 Hz, 1H, 4-H (*Z*)], 4.39–4.44 [m, 1H, 4-H (*E*)], 4.48–4.74 (m, 4H, CH₂-Ph (*E*), CH₂Ph (*Z*)), 4.58–4.59 [d, 1H, 2-H (*E*)], 5.89–5.92 [m, $J_{1,2}$ = 3.7 Hz, 2H, 1-H (*E*), 1-H (*Z*)], 7.27–7.38 (m, 10H, 2Ph); *E* und *Z* sind austauschbar. – ¹³C-NMR (100.4 MHz, CDCl₃): δ = 26.2, 26.25, 26.3, 26.8 CH₃ (*E,Z*); 45.3, 45.7, 48.4, 48.6 CH₂CH₂COOCH₃ (*E,Z*); C-5 (*E,Z*), 61.8, 62.2 CH₂COOCH₃ (*E,Z*); 72.2, 76.7 CH₂Ph (*E,Z*); 79.1, 79.6, 81.9, 82.1, 82.2, 82.9 C-2 (*E,Z*); C-3 (*E,Z*); C-4 (*E,Z*); 105.0, 105.2 C-1 (*E,Z*); 111.7, 111.9 C(CH₃)₂ (*E,Z*); 127.8, 127.9, 128.1, 128.6, 128.7, 129.8, 137.5 Phenyl-C (*E,Z*); 170.6, 171.1, 171.2, 171.4 OCOCH₃ (*E*), OCOCH₃ (*E*), NCOCH₃, NCOCH₃ (*E,Z*).

C₂₁H₂₉NO₇ (407.5) Ber. C 61.90 H 7.17 N 3.44 Gef. C 61.82 H 7.21 N 3.42

6-Acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-D-glycero- α -D-glucopyranose (**15**): 180 mg (0.4 mmol) **5** werden in 5 ml absol. THF gelöst und zu einer Aufschlammung von 45 mg (1.18 mmol) LiAlH₄ in 15 ml THF getropft. Es wird insgesamt 8 h bei Raumtemp. gerührt und während dieser Zeit weiteres LiAlH₄ (20 mg, 0.5 mmol) zugegeben (DC: CH₂Cl₂/CH₃OH, 9:1). Der Ansatz wird hydrolysiert (0.5 ml H₂O), eingeeengt, in 25 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und zweimal mit je 5 ml H₂O geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, getrocknet (Mg SO₄) und zu einem Sirup eingeeengt, der durch Säulenchromatographie mit CH₂Cl₂/CH₃OH gereinigt wird; Ausb. 80 mg (53 %) Sirup, [α]_D²⁰ = –9.47 (*c* = 0.57, CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.30, 1.46 (2s, 6H, 2CH₃), 2.04 (s, 3H, NAc), 3.60 (s, 2H, 2OH), 3.67–3.73 (dd, $J_{7a,7e}$ = 11.8 Hz, 1H, 7-H_a), 3.90–3.95 (dd, 1H, 7-H_e), 4.06–4.12 (dd, $J_{5,6}$ = 3.4 Hz, 1H, 5-H), 4.10–4.18 (m, $J_{6,7e}$ = 3.4 Hz, $J_{6,7a}$ = 4.2 Hz, $J_{6,NH}$ = 7.2 Hz, 1H, 6-H), 4.13–4.15 (dd, $J_{4,5}$ = 8.6 Hz, 1H, 4-H), 4.18–4.19 (d, $J_{3,4}$ = 2.8 Hz, 1H, 3-H), 4.55–4.57 (d, 1H, 2-H), 4.66 (s, 2H, CH₂Ph), 5.89–5.90 (d, $J_{1,2}$ = 3.6 Hz, 1H, 1-H), 6.75–6.82 (d, 1H, NH), 7.27–7.37 (m, 5H, Ph). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 1.27, 1.44 (2s, 6H, 2CH₃), 2.04 (s, 3H, NAc), 3.68–3.74 (dd, 1H, 6-H_a), 3.87–3.93 (dd, 1H, 7-H_e), 4.05–4.15 (m, 3H, 4-H, 5-H, 6-H), 4.17–4.18 (d, 1H, 3-H), 4.58–4.59 (d, 1H, 2-H), 4.64 (s, 2H, CH₂Ph), 5.84–5.85 (d, 1H, 1-H), 7.32–7.36 (m, 5H, Ph).

C₁₉H₂₇NO₇ (381.4) Ber. C 59.83 H 7.14 N 3.67 Gef. C 59.67 H 7.07 N 3.38

6-Acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-O-(tetrahydro-2-pyranyl)-D-glycero- α -D-glucopyranose (**16**): Zu 750 mg (1.44 mmol) **5** in 3.6 ml Dioxan und 2.2 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden 0.48 ml 3,4-Dihydro-2H-pyran getropft, und es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt (DC: Toluol/Aceton, 8:2). Es wird mit basischem Ionenaustauscher (IRA 400) neutralisiert, filtriert und eingeeengt. Der Sirup wird in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, einmal mit NaHCO₃-Lösung, einmal mit Wasser geschüttelt, getrocknet (MgSO₄) und eingeeengt. Es wird mit Toluol/Aceton (8:2) als Laufmittel chromatographiert; man erhält 705 mg Diastereomerenmisch (84 %) des Uronats als Sirup, der unmittelbar weiterreduziert wird. Zu 30 mg (0.8 mmol) LiAlH₄ in 3 ml THF werden 670 mg (1.32 mmol) des Sirups in 10 ml THF getropft, und es wird bei Raumtemp. gerührt. Nach 6 h und weiterer Zugabe von 30 mg LiAlH₄ ist die Reaktion beendet. Es wird aufgearbeitet wie bei **15**; säulenchromatographische Reinigung (CH₂Cl₂/CH₃OH, 9:1); Ausb. 252 mg (42 %) Diastereomerenmisch als Sirup. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 1.32, 1.34, 1.51, 1.52 (4s, 12H, 4CH₃), 1.96, 2.01 (2s, 6H, 2NAc), 1.39–1.86 (m,

16H, 2THP). 3.29–3.45 (m, 2H, 2 OCH₂THP), 4.40–4.41, 4.69–4.70 (2d, 2H, 2 2-H), 5.87–5.88, 5.89–5.90 (2d, 2H, 2 1-H).

C₂₄H₃₄NO₈ (464.5) Ber. C 62.05 H 7.38 N 3.02 Gef. C 62.02 H 7.27 N 2.84

6-Acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2,4,7-tetra-O-acetyl-D-glycero-α,β-D-gluco-heptopyranose (18): 65 mg (0.11 mmol) **15** werden bei 0 °C in 2 ml 90proz. Trifluoressigsäure gelöst und 4 h gerührt (DC: CH₂Cl₂/CH₃OH, 9: 1). Es wird eingeeengt und viermal mit Toluol versetzt und jeweils eingedampft. Dabei ergeben sich 54 mg Rohsirup von **17**, der in 10 ml Essigsäureanhydrid gelöst, mit 5 mg Natriumacetat versetzt und 2 h lang bei 60 °C gerührt wird. Es wird eingeeengt, dreimal mit Toluol versetzt und jeweils eingedampft, in 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und zweimal mit je 5 ml H₂O geschüttelt. Nach Trocknung der organischen Phase (MgSO₄) wird eingeeengt. Es wird säulenchromatographisch mit CH₂Cl₂/CH₃OH getrennt und ein Anomergemisch (α: β = 2: 1) erhalten; Ausb. 18.2 mg (21 %). –¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): δ = 1.53 (s, 6H, 2NAc), 1.59–1.68 (8s, 24H, 4OAc), 3.47–3.52 (t, 1H, 3 β-H), 3.53–3.57 (dd, *J*_{4β,5β} = 10.3 Hz, *J*_{5β,6β} = 2.5 Hz, 1H, 5β-H), 3.97–4.05 (t, *J*_{2α,3α} = 9.2 Hz, *J*_{3α,4α} = 9.0 Hz, 1H, 3α-H), 4.12–4.23 (dd, *J*_{4α,5α} = 11.0 Hz, *J*_{5α,6α} = 2.2 Hz, 1H, 5α-H), 4.33–4.39 (m, 4H, 7α-H_a, 7β-H_a, 7α-H_c, 7β-H_c), 4.63–4.74 (m, *J*_{6α,NH} = 9.0 Hz, *J*_{6β,NH} = 9.0 Hz, 2H, 6α-H, 6β-H), 4.52 (m, 4H, 2CH₂Ph), 5.20–5.24 (dd, 1H, 2α-H), 5.29–5.44 (m, *J*_{2β,3β} = 9.1 Hz, *J*_{3β,4β} = 9.2 Hz, 3H, 2β-H, 4α-H, 4β-H), 5.59–5.62 (d, *J*_{1β,2β} = 8.0 Hz, 1H, 1β-H), 5.72–5.75 (d, 1H, NH), 5.77–5.80 (d, 1H, NH), 6.51–6.52 (d, *J*_{1α,2α} = 3.6 Hz, 1H, 1α-H), 7.05–7.26 (m, 10H, 2Ph). C₂₄H₃₁NO₁₁ (509.5) Ber. C 56.58 H 6.13 N 2.75 Gef. C 56.92 H 6.08 N 2.66

6-Acetamido-3-O-benzyl-5,7-O-benzyliden-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-D-glycero-α-D-gluco-heptofuranose (19) und (20): 30 mg (0.79 mmol) **15** werden in 5 ml absol. Acetonitril gelöst, mit 0.3 ml Benzaldehyd-dimethylacetal und 3 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 4 h lang bei Raumtemp. gerührt (DC: Essigester/Hexan, 2: 1). Es wird mit basischem Ionenaustauscher (IRA 400) neutralisiert, filtriert und i. Hochvak. eingeeengt. Zur Reinigung wird mit Essigester/Hexan (2: 1) als Laufmittel chromatographiert.

19: Ausb. 23.7 mg (64 %), [α]_D²⁰ = –51.01 (*c* = 0.945, CHCl₃). –¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.20, 1.38 (2s, 6H, 2CH₃), 1.12 (s, 3H, NAc), 3.29–3.35 (t, 1H, 7-H_a), 3.99–4.04 (t, *J*_{5,6} = 9.8 Hz, 1H, 5-H), 4.05–4.06 (d, *J*_{3,4} = 2.8 Hz, 1H, 3-H), 4.24–4.30 (d, 1H, 2-H), 4.33–4.41 (m, *J*_{6,7e} = 4.7 Hz, *J*_{6,7a} = 10.6 Hz, *J*_{6,NH} = 8.0 Hz, 1H, 6-H), 4.45–4.48 (dd, *J*_{4,5} = 8.3 Hz, 1H, 4-H), 4.29 (s, 2H, CH₂Ph), 4.80–4.84 (dd, 1H, *J*_{7a,7e} = 10.7 Hz, 1H, 7-H_e), 5.33–5.35 (d, 1H, NH), 5.42 (s, 1H, CHPh), 5.81–5.82 (d, *J*_{1,2} = 3.6 Hz, 1H, 1-H), 7.09–7.23 (m, 5H, Ph). –¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆/CD₃OD): δ = 1.10, 1.38 (2s, 6H, 2CH₃), 1.68 (s, 3H, NAc), 3.33–3.42 (dt, 1H, 7-H_a), 4.02–4.08 (m, *J*_{5,6} = 9.0 Hz, 2H, 3-H, 5-H), 4.22–4.24 (dd, 1H, CH₂Ph), 4.29–4.30 (d, 1H, 2-H), 4.32–4.41 (m, *J*_{6,7a} = 10.6 Hz, *J*_{6,7e} = 4.9 Hz, 1H, 6-H), 4.43–4.47 (dd, *J*_{3,4} = 2.8 Hz, *J*_{4,5} = 8.4 Hz, 1H, 4-H), 4.59–4.64 (dd, *J*_{7a,7e} = 10.7 Hz, 1H, 7-H_e), 5.42 (s, 1H, CHPh), 5.79–5.80 (d, *J*_{1,2} = 3.6 Hz, 1H, 1-H), 7.11–7.21 (m, 5H, Ph). NOE-Messung (Aufnahmebedingungen: 400 MHz, Pulsweite 10 μs (90°), Raumtemp., 16-K-Datenspeicher für FID und FT, Abschwächung der Entkopplerleistung 32 dB low/HD, Bestrahlungsdauer 1.5 s, Aquisitionszeit 2.048 s): (NOE-Verstärkungen) CHPh gesättigt: 5-H (9.1 %), 7'-H (4.3 %); 5-H gesättigt: 4-H (5.5 %), 6.0 (4.0 %), 7'-H (1.5 %), CHPh (3.0 %); 7'-H gesättigt: 5-H (4.1 %), 6-H (2.5 %), 7-H (8.4 %), CHPh (7.6 %).

20: Ausb. 5.3 mg (14.4 %), [α]_D²⁰ = –47.35 (*c* = 0.475, CHCl₃). –¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃): δ = 1.30, 1.47 (2s, 6H, 2CH₃), 1.97 (s, 3H, NAc), 3.92–3.95 (dd, *J*_{3,4} = 3.1 Hz, *J*_{4,5} = 9.0 Hz, 1H, 4-H), 3.96–3.98 (d, *J*_{7a,7e} = 12.0 Hz, 1H, 7-H_a), 4.13–4.14 (d, 1H, 3-H), 4.21–4.23 (d, *J*_{6,7a} = 1.7 Hz, *J*_{6,7e} = 2.1 Hz, *J*_{6,NH} = 8.0 Hz, 1H, 6-H), 4.29–4.32 (d, *J*_{5,6} = 1.4 Hz, 1H, 5-H), 4.38–4.42 (dd, 1H, 7-H_c), 4.61–4.76 (m, 3H, NH, CH₂Ph), 4.79–4.80 (d,

1 H, 2-H), 5.94 – 5.95 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1 H, 1-H), 5.98 (s, 1 H, CHPh), 7.25 – 7.49 (m, 5 H, Ph). NOE-Messung (Aufnahmebedingungen wie bei **19**, Abschwächung der Entkoppler-Leistung 40 dB low/HD, Bestrahlungsdauer 2 s): CHPh gesättigt: 4-H (10.0%), 7'-H (5.2%); 4-H gesättigt: CHPh (9.8%); 7'-H gesättigt: CHPh (1.7%).

$C_{26}H_{31}NO_7$ (469.5) Ber. C 66.51 H 6.65 N 2.98

19: Gef. C 66.11 H 6.40 N 2.73

20: Gef. C 66.21 H 6.59 N 2.85

6-Acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-gluco-heptofuranose (**21**): 140 mg (0.31 mmol) **7** werden in 4.5 ml absol. THF gelöst und zu einer Aufschlammung von 35 mg (0.92 mmol) $LiAlH_4$ in 1.5 ml THF getropft. Es wird 6 h bei Raumtemp. gerührt und während dieser Zeit nochmals 15 mg (0.39 mmol) $LiAlH_4$ zugefügt (DC und säulenchromatographische Trennung wie bei **15**); Ausb. 97.7 mg (93%) Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -42.5$ ($c = 1.26$, $CHCl_3$). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.29, 1.45$ (2s, 6H, $2CH_3$), 2.00 (s, 3H, NAc), 3.21 (s, 1H, OH), 3.78 – 3.91 (m, 3H, $7-H_a, 7-H_e, OH$), 4.00 – 4.20 (m, $J_{3,4} = 2.6$ Hz, $J_{6,NH} = 8.0$ Hz, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H), 4.56 – 4.71 (m, 3H, 2-H, CH_2Ph), 6.38 – 6.41 (s, 1H, NH), 6.87 – 6.88 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H), 7.26 – 7.37 (m, 5H, Ph). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3/CD_3OD$): $\delta = 1.22, 1.36$ (2s, 6H, $3CH_3$), 1.92 (s, 3H, NAc), 3.65 – 3.68 (m, 2H, $7-H_a, 7-H_e$), 3.92 – 3.97 (dd, $J_{4,5} = 6.0$ Hz, $J_{5,6} = 2.4$ Hz, 1H, 5-H), 4.01 – 4.04 (m, 2H, 3-H, 4-H), 4.09 – 4.12 (m, 1H, 6-H), 4.52 – 4.53 (d, 1H, 2-H), 4.41 – 4.64 (dd, 2H, CH_2Ph), 5.80 – 5.81 (d, 1H, 1-H), 7.23 – 7.32 (m, 5H, Ph).

$C_{19}H_{27}NO_7$ (381.4) Ber. C 59.83 H 7.14 N 3.67 Gef. C 59.40 H 7.02 N 3.42

6-Acetamido-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2,4,7-tetra-O-acetyl-L-glycero- α , β -D-gluco-heptopyranose (**23**): 85 mg (0.22 mmol) **21** werden bei 0°C in 2 ml 90proz. Trifluoressigsäure gelöst, 3 h gerührt, bis die Ausgangssubstanz umgesetzt ist (DC: CH_3OH/CH_2Cl_2 , 1:9). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **17**. Der Rohsirup von **22** wird in 4 ml Essigsäureanhydrid gelöst, mit 2 mg Natriumacetat versetzt und 2 h lang bei 60°C gerührt. Aufgearbeitet wird wie bei **18**, chromatographische Trennung erfolgt mit dem Laufmittel CH_2Cl_2/CH_3OH (95:5); Ausb. 12.3 mg (11%) Sirup als α , β -Anomerengemisch (2:1). – 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.97 - 2.15$ (10s, 30H, 2NAc, 4OAc), 3.66 – 3.71 (t, $J_{2\beta,3\beta} = 9.2$ Hz, $J_{3\beta,4\beta} = 9.8$ Hz, 1H, 3 β -H), 3.65 – 3.68 (dd, $J_{4\beta,5\beta} = 10.5$ Hz, $J_{5\beta,6\beta} = 2.2$ Hz, 1H, 5 β -H), 3.88 – 3.95 (dd, $J_{4\alpha,5\alpha} = 10.7$ Hz, $J_{5\alpha,6\alpha} = 1.75$ Hz, 1H, 5 α -H), 3.89 – 3.95 (t, $J_{2\alpha,3\alpha} = 9.0$ Hz, $J_{3\alpha,4\alpha} = 9.0$ Hz, 1H, 3 α -H), 3.95 – 3.98, 4.32 – 4.38 (m, $J_{6\alpha,NH} = 7.5$ Hz, $J_{6\beta,NH} = 7.5$ Hz, 6H, 6 α -H, 6 β -H, 7 α -H $_a$, 7 β -H $_a$, 7 α -H $_e$, 7 β -H $_e$); 4.66 – 4.72 (dd, 4H, $2CH_2Ph$), 4.97 – 5.01 (dd, 1H, 2 β -H), 5.10 – 5.17 (m, 3H, 2 α -H, 4 α -H, 4 β -H), 5.47 – 5.49 (d, $J_{1\beta,2\beta} = 8.3$ Hz, 1H, 1 β -H), 5.94 – 5.98 (m, 2H, 2NH), 6.29 – 6.30 (d, $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.7$ Hz, 1H, 1 α -H), 7.27 – 7.37 (m, 10H, 2Ph).

$C_{24}H_{31}NO_{11}$ (509.5) Ber. C 56.58 H 6.13 N 2.75 Gef. C 56.92 H 6.08 N 2.73

6-Acetamido-3-O-benzyl-5,7-O-benzyliden-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-gluco-heptofuranose (**24**): 20 mg (0.47 mmol) **21** werden in 5 ml absol. Acetonitril gelöst, mit 0.2 ml Benzaldehyd-dimethylacetal und 4 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. ist die Umsetzung beendet (DC: Essigester/Hexan, 2:1). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **19**; nach säulenchromatographischer Trennung farblose Kristalle, Ausb. 16.2 mg (64%), $[\alpha]_D^{20} = -35.8$ ($c = 0.43$, $CHCl_3$), Schmp. 191.9°C. – 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.17, 1.43$ (2s, 6H, $2CH_3$), 1.48 (s, 3H, NAc), 3.46 – 3.49 (dd, 1H, $7-H_e$), 4.02 – 4.05 (dd, 1H, $7-H_a$), 4.13 – 4.14 (d, 1H, 3-H), 4.27 – 4.42 (m, 5H, 2-H, 5-H, 6-H, CH_2Ph), 4.47 – 4.49 (dd, 1H, 4-H), 5.35 (s, 1H, CHPh), 5.86 – 5.87 (d, 1H, 1-H), 5.89 – 5.92 (d, 1H, NH), 7.08 – 7.54 (5H, Ph). – 1H -NMR (400 MHz, CD_3COCD_3/CD_3OD): $\delta = 1.27, 1.42$ (2s, 3H, $2CH_3$), 1.98 (s, 3H, NAc), 3.99 – 4.00 (d, $J_{3,4} = 3.0$ Hz, 1H, 3-H), 4.09 – 4.12 (m, $J_{7a,7e} = 11.8$ Hz, $J_{6,7e} = 1.8$ Hz, 1H, $7-H_e$), 4.17 – 4.20 (dd, $J_{6,7a} = 1.8$ Hz, 1H, $7-H_a$), 4.34 – 4.36 (dd, $J_{4,5} = 9.5$ Hz, 1H, 4-H),

4.51–4.54 (dd, $J_{5,6} = 1.95$ Hz, 1H, 5-H), 4.73–4.74 (d, 1H, 2-H), 4.59–4.76 (dd, 2H, CH_2Ph), 5.68 (s, 1H, $CHPh$), 5.84–5.85 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H), 7.24–7.52 (m, 5H, Ph). NOE-Messung (Aufnahmebedingungen wie **19**, Abschwächung der Entkopplerleistung 30 dB low/HD, Bestrahlungsdauer 1.5 s): $CHPh$ gesättigt: 5-H (10.9%), 7-H (6.1%); 5-H gesättigt: 3-H (0.1%), 7-H (1.8%), $CHPh$ (9.6%); 7-H gesättigt: 5-H (2.6%), $CHPh$ (4.2%).

$C_{26}H_{31}NO_7$ (469.5) Ber. C 66.51 H 6.65 N 2.98 Gef. C 65.75 H 6.72 N 2.86

Ethyl-6-acetamido-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-D-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat (25): 74 mg (0.17 mmol) **5** werden in 10 ml Ethanol gelöst, mit 50 mg Pd/C versetzt und 3 h bei Raumtemp. und normalem Druck hydriert (DC: Toluol/Aceton, 3:7). Es wird filtriert, eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Toluol/Aceton, 3:7); Ausb. 49 mg (84%) Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -5.42$ ($c = 0.78$, CH_3OH). – 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.21$ – 1.26 (m, 9H, CH_3 , CH_2CH_3), 1.44 (s, 3H, CH_3), 1.99 (s, 3H, NAc), 4.14–4.18 (m, 5H, 3-H, 4-H, 5-H, CH_2CH_3), 4.44–4.45 (d, 1H, H-2), 4.75–4.76 (d, $J_{5,6} = 2.4$ Hz, 1H, 6-H), 5.83–5.84 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H).

$C_{14}H_{23}NO_8$ (333.3) Ber. C 50.44 H 6.95 N 4.20 Gef. C 50.10 H 6.60 N 3.95

Ethyl-6-acetamido-6-desoxy-D-glycero- α -D-gluco-heptopyranuronat (26): 19 mg (0.06 mmol) **25** werden mit 5 ml 2 N HCl versetzt und 10 min bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit Ag_2CO_3 neutralisiert, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen, nochmals filtriert und zum Sirup eingengt; Ausb. 15.6 mg (98%), $[\alpha]_D^{20} = +40.6$ ($c = 0.78$, CH_3OH). – 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.22$, 1.23 (2t, 6H, $2CH_2CH_3$), 1.97 (s, 6H, 2NAc), 3.03–3.08 (t, $J_{2\beta,3\beta} = 9.4$ Hz, 1H, 2 β -H), 3.23–3.29 (m, 2 α -H, 3 β -H), 3.45–3.48 (dd, $J_{4\beta,5\beta} = 9.8$ Hz, $J_{5\beta,6\beta} = 2.2$ Hz, 1H, 5 β -H), 3.53–3.65 (m, 3H, 3 α -H, 4 α -H, 4 β -H), 3.97–3.99 (dd, $J_{4\alpha,5\alpha} \approx 10.0$ Hz, $J_{5\alpha,6\alpha} \approx 2.2$ Hz, 1H, 5 α -H), 5.11–5.18 (m, 4H, $2CH_2CH_3$), 5.38–5.40 (d, $J_{1\beta,2\beta} = 7.8$ Hz, 1H, 1 β -H), 4.86, 4.89 (2d, 2H, 6 α -H, 6 β -H), 5.02–5.03 (d, $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.5$ Hz, 1H, 1 α -H).

$C_{11}H_{19}NO_8$ (293.3) Ber. C 45.05 H 6.53 N 4.78 Gef. C 44.70 H 6.30 N 4.72

6-Acetamido-6-desoxy-D-glycero- α -D-gluco-heptopyranuronsäure (27): 11.4 mg (0.04 mmol) **26** werden in 5 ml Wasser gelöst, mit zwei Tropfen 20proz. NaOH versetzt und 15 min gerührt. Es wird mit saurem Ionenaustauscher [Amberlite IR 120 (H^+)] neutralisiert, filtriert und eingengt; Ausb. 8.8 mg (85%) Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +38.1$ ($c = 0.88$, CH_3OH). – 1H -NMR (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.86$, 1.865 (2s, 6H, 2NAc), 2.98–3.03 (dd, $J_{2\beta,3\beta} = 9.4$ Hz, 1H, 2 β -H), 3.23–3.33 (m, $J_{3\beta,4\beta} = 8.8$ Hz, $J_{2\alpha,3\alpha} = 10.0$ Hz, 2H, 2 α -H, 3 β -H), 3.45–3.53 (m, $J_{4\alpha,5\alpha} = 9.9$ Hz, $J_{4\beta,5\beta} = 10.0$ Hz, $J_{3\alpha,4\alpha} \approx 9.0$ Hz, $J_{5\beta,6\beta} = 2.3$ Hz, 4H, 3 α -H, 4 α -H, 4 β -H, 5 β -H), 3.89–3.92 (dd, $J_{5\alpha,6\alpha} = 2.2$ Hz, 1H, 5 α -H), 4.42–4.44 (d, $J_{1\beta,2\beta} = 8.0$ Hz, 1H, 1 β -H), 4.62–4.66 (m, 6 α -H, 6 β -H), 4.97–4.98 (d, $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.8$ Hz, 1H, 1 α -H). Die Zuordnung erfolgte aus einem 2D-Jeener-Experiment.

$C_9H_{15}NO_8$ (265.2) Ber. C 40.76 H 5.70 N 5.28 Gef. C 40.50 H 5.60 N 5.15

Ethyl-6-acetamido-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat (28): 120 mg (0.28 mmol) **7** werden in 10 ml Ethanol gelöst, mit 100 mg Pd/C versetzt und 6 h lang bei Raumtemp. und normalem Druck hydriert (DC: Toluol/Aceton, 3:7). Es wird filtriert und zu einem Sirup eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Toluol/Aceton, 3:7) ergibt einen farblosen Sirup; Ausb. 74.3 mg (79%), $[\alpha]_D^{20} = -18.9$ ($c = 0.64$, CH_3OH). – 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.21$ – 1.27 (m, 9H, CH_3 , $2CH_2CH_3$), 1.38 (s, 3H, CH_3), 1.96 (s, 3H, NAc), 3.96–3.99 (dd, $J_{3,4} = 2.6$ Hz, $J_{4,5} = 9.4$ Hz, 1H, 4-H), 4.13–4.19 (m, 5H, 3-H, $2CH_2CH_3$), 4.39–4.42 (dd, $J_{5,6} = 2.2$ Hz, 1H, 5-H), 4.45–4.47 (d, 1H, 2-H), 4.68–4.69 (d, 1H, 6H), 5.83–5.84 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H).

$C_{14}H_{23}NO_8$ (333.3) Ber. C 50.44 H 6.95 N 4.20 Gef. C 50.10 H 6.68 N 4.01

Ethyl-6-acetamido-6-desoxy-L-glycero- α -D-gluco-heptopyranuronat (**29**): 25 mg (0.07 mmol) **28** werden mit 5 ml 2 N HCl versetzt und 10 min bei 50°C gerührt (DC: CH₂Cl₂/CH₃OH, 1:1). Es wird mit Ag₂CO₃ neutralisiert, von den Salzen abfiltriert und eingeeengt. Dann wird in Methanol gelöst, nochmals filtriert und zum Sirup eingeeengt; Ausb. 20.7 mg (94%), $[\alpha]_D^{20} = +24.2$ ($c = 0.62$, CH₃OH). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): $\delta = 1.22$ (t, 6H, 2CH₂CH₃), 1.99, 2.00 (2s, 6H, 2Nac), 3.05–3.09 (t, $J_{2\beta,3\beta} \approx 9.0$ Hz, 1H, 2 β -H), 3.13–3.20 (m, 2H, 4 α -H, 4 β -H), 3.27–3.36 (m, 2H, 2 α -H, 3 β -H), 3.62–3.66 (t, $J_{2\alpha,3\alpha} \approx 8.6$ Hz, $J_{3\alpha,4\alpha} \approx 9.7$ Hz, 1H, 3 α -H), 3.77–3.80 (dd, $J_{4\beta,5\beta} = 10.3$ Hz, $J_{5\beta,6\beta} = 2.2$ Hz, 1H, 5 β -H), 4.12–4.19 (m, 4H, 2CH₂CH₃), 4.27–4.30 (dd, $J_{4\alpha,5\alpha} = 9.5$ Hz, $J_{5\alpha,6\alpha} = 2.2$ Hz, 1H, 5 α -H), 4.42–4.44 (d, $J_{1\beta,2\beta} = 8.05$ Hz, 1H, 1 β -H), 4.89–4.92 (m, 2H, 6 α -H, 6 β -H), 5.03–5.04 (d, $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.6$ Hz, 1H, 1 α -H).

C₁₁H₁₃NO₈ (293.3) Ber. C 45.05 H 6.53 N 4.78 Gef. C 44.70 H 6.25 N 4.50

6-Acetamido-6-desoxy-L-glycero- α -D-gluco-heptopyranuronsäure (**30**): 15 mg (0.05 mmol) **29** werden in 5 ml Wasser gelöst und mit zwei Tropfen 20proz. NaOH versetzt. Nach 20 min wird mit saurem Ionenaustauscher [Amberlite IR 120 (H⁺)] neutralisiert, filtriert und zum Sirup eingeeengt (DC: CH₂Cl₂/CH₃OH, 1:1), Ausb. 12.3 mg (91%), $[\alpha]_D^{20} = +6.2$ ($c = 0.34$, CH₃OH). – ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): $\delta = 2.01, 2.02$ (2s, 6H, 2Nac), 3.06–3.10 (dd, $J_{2\beta,3\beta} = 9.4$ Hz, 1H, 2 β -H), 3.13–3.19 (m, 2H, 4 α -H, 4 β -H), 3.29–3.37 (m, 2H, 2 α -H, 3 β -H), 3.64–3.69 (t, $J_{2\alpha,3\alpha} = 9.6$ Hz, 1H, 3 α -H), 3.80–3.83 (dd, $J_{4\beta,5\beta} = 9.8$ Hz, $J_{5\beta,6\beta} = 2.0$ Hz, 1H, 5 β -H), 4.31–4.34 (dd, $J_{4\alpha,5\alpha} = 10.0$ Hz, $J_{5\alpha,6\alpha} = 1.95$ Hz, 1H, 5 α -H), 4.46–4.48 (d, $J_{1\beta,2\beta} = 7.9$ Hz, 1H, 1 β -H), 4.62–4.65 (m, 6 α -H, 6 β -H), 5.05–5.06 (d, $J_{1\alpha,2\alpha} = 3.4$ Hz, 1H, 1 α -H).

C₉H₁₅NO₈ (265.2) Ber. C 40.76 H 5.70 N 5.28 Gef. C 40.46 H 5.42 N 5.05

Ethyl-3-O-benzyl-6-desoxy-6-formamido-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat (**31**): 240 mg (0.52 mmol) **33** werden mit 25 ml Wasser versetzt und 12 h lang bei 60°C gerührt (DC: Essigester/Toluol, 1:1). Es wird eingeeengt und zur Reinigung chromatographiert (Essigester/Toluol, 3:2); Ausb. 207 mg (98%), $[\alpha]_D^{20} = -47.5$ ($c = 1.09$, CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.26$ (t, 3H, CH₂CH₃), 1.29, 1.42 (2s, 6H, 2CH₃), 3.26–3.27 (d, 1H, OH), 4.07–4.24 (m, 4H, 3-H, 4-H, CH₂CH₃), 4.39–4.41 (m, $J_{5,6} = 2.4$ Hz, $J_{5,OH} = 6.5$ Hz, 1H, 5-H), 4.60–4.61 (d, 1H, 2-H), 4.53–4.74 (dd, 2H, CH₂Ph), 4.85–4.88 (dd, $J_{6,NH} = 9.0$ Hz, 1H, 6-H), 5.91–5.92 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H), 6.48–6.50 (s, 1H, NH), 7.30–7.39 (m, 5H, Ph), 8.18 (s, 1H, CHO).

C₂₀H₂₇NO₈ (409.4) Ber. C 58.67 H 6.65 N 3.42 Gef. C 58.25 H 6.53 N 3.42

Triethylammonium-(3-O-benzyl-6-desoxy-formamido-1,2-O-isopropyliden-L-glycero- α -D-gluco-hepto-furanuronat) (**32**): 100 mg (0.24 mmol) **33** werden mit 4 ml Ethanol/Wasser (1:1) und 3 Tropfen Triethylamin versetzt und gerührt. Nach 48 h wird zum Sirup eingeeengt; Ausb. 113.0 mg (98%), $[\alpha]_D^{20} = -27.1$ ($c = 2.28$, CHCl₃). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/CD₃OD): $\delta = 1.21$ [t, 9H, N(CH₂CH₃)₃], 1.28, 1.42 (2s, 6H, 2CH₃), 3.00–3.06 [q, 6H, N(CH₂CH₃)₃], 4.05–4.08 (dd, $J_{4,5} = 9.5$ Hz, 1H, 4-H), 4.14–4.15 (d, $J_{3,4} = 2.8$ Hz, 1H, 3-H), 4.40–4.43 (dd, $J_{5,6} = 1.9$ Hz, 1H, 5-H), 4.54–4.55 (d, 1H, 2-H), 5.71–5.73 (q, 2H, CH₂Ph), 3.25–3.27 (d, 1H, 6-H), 5.85–5.86 (d, $J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1H, 1-H), 7.26–7.38 (m, 5H, Ph), 8.20 (s, 1H, CHO).

C₂₄H₃₈N₂O₈ (482.6) Ber. C 59.74 H 7.94 N 5.81 Gef. C 59.46 H 7.42 N 5.29

Ethyl-6-amino-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-O,6-N-methylidyn-L-glycero- α -D-gluco-heptofuranuronat (**33**) und *Ethyl-6-amino-3-O-benzyl-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-O,6-N-methylidyn-D-glycero- β -L-ido-heptofuranuronat* (**34**): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 25 mg NaCN in 6 ml absol. Ethanol werden 0.61 ml (4.2 mmol) Isocyanessigsäure-ethylester getropft und 15 min lang gerührt. Dann erfolgt Zugabe (tropfenweise) von 1.1 g (4.02 mmol) **1** in 10 ml absol. Ethanol. Nach weiteren 10 min ist die Reaktion beendet (DC: Toluol/Essigester,

7: 3). Zur Hydrolyse werden 2 ml Methanol zugegeben, es wird in 25 ml Eis/Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase dreimal mit 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden getrocknet (MgSO_4) und zu 2.28 g dünnflüssigem braunem Sirup eingeengt. Säulenchromatographische Trennung mit Toluol/Essigester (7: 3) als Laufmittel liefert **33** und **34** in einem Isomerenverhältnis von 2.5: 1.

33: Ausb. 870 mg (56%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -126.2$ ($c = 0.99$, CHCl_3), Schmp. 143.7°C. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.31, 1.47 (2s, 6H, 2 CH_3), 3.86–3.92 (m, 2H, CH_2CH_3), 4.02–4.03 (d, $J_{3,4} = 3.6$ Hz, 1H, 3-H), 4.50–4.63 (m, $J_{4,5} = 3.8$ Hz, 4H, 2-H, 4-H, CH_2Ph), 4.63–4.82 (dd, $J_{6,\text{N}=\text{CH}} = 2.2$ Hz, 1H, 6-H), 5.13–5.15 (dd, $J_{5,6} = 6.9$ Hz, 1H, 5-H), 5.95–5.96 (d, $J_{1,2} = 3.8$ Hz, 1H, 1-H), 6.86–5.87 (d, 1H, N=CH), 7.29–7.38 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.4$ CH_2CH_3 ; 25.8, 26.4 CH_3 , 60.8 CH_2CH_3 ; 68.8 CH_2Ph ; 71.5 C-3; 78.2, 79.4, 81.4, 81.6, C-2, C-4, C-5, C-6; 104.9 C-1; 111.5 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 127.2, 127.3, 127.5, 128.0, 136.5 Phenyl-C; 155.0 N=CH; 169.9 COOC_2H_5 .

34: Ausb. 280 mg, (18%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +55.7$ ($c = 1.04$, CDCl_3), Schmp. 114.6°C. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CHCl_3): $\delta = 1.11$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.29, 1.46 (2s, 6H, 2 CH_3), 3.87–4.02 (m, 2H, CH_2CH_3), 4.09–4.10 (d, $J_{3,4} = 3.8$ Hz, 1H, 3-H), 4.29–4.31 (dd, $J_{4,5} = 8.0$ Hz, 1H, 4-H), 4.40–4.42 (dd, $J_{6,\text{N}=\text{CH}} = 1.8$ Hz, 1H, 6-H), 4.50–4.66 (m, 2H, CH_2Ph), 5.03–5.07 (t, $J_{5,6} = 7.5$ Hz, 1H, 5-H), 5.96–5.97 (d, $J_{1,2} = 3.9$ Hz, 1H, 1-H), 4.59–4.60 (d, 1H, 2-H), 6.95–6.96 (d, 1H, N=CH), 7.26–7.36 (m, 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CHCl_3): $\delta = 13.2$ CH_2CH_3 ; 25.8, 26.3 CH_3 ; 61.0 CH_2CH_3 ; 69.6 CH_2Ph ; 70.9 C-3; 79.9, 81.0, 81.3, 81.6 C-2, C-4, C-5, C-6; 105.0 C-1; 111.5 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 126.6, 127.1, 127.2, 127.8, 127.9, 136.6 Phenyl-C; 156.3 CH=N, 169.2 COOC_2H_5 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_7$ (391.4) Ber. C 61.37 H 6.44 N 3.58

33: Gef. C 61.20 H 6.42 N 3.21

34: Gef. C 60.63 H 6.42 N 3.48

Ethyl-3-O-benzyl-6-desoxy-6-formamido-1,2-O-isopropyliden-D-glycero-β-L-ido-heptofuranat (**35**): 360 mg (0.78 mmol) **34** werden mit 25 ml Wasser versetzt und 3 h lang bei 80°C gerührt. Der Ansatz wird eingeengt und anschließend mit Toluol/Essigester (2: 3) als Laufmittel chromatographiert; Ausb. 255 mg (80%) Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3.10$ ($c = 0.96$, CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.30, 1.47 (2s, 6H, 2 CH_3), 2.92 (s, 1H, OH), 4.14–4.15 (dd, $J_{4,5} = 7.2$ Hz, 1H, 4-H), 4.20–4.21 (d, $J_{3,4} = 3.4$ Hz, 1H, 3-H), 4.58–4.60 (m, 1H, 5-H), 4.65–4.66 (d, 1H, 2-H), 4.61–4.72 (dd, 2H, CH_2Ph), 4.83–4.86 (d, $J_{6,\text{NH}} = 9.4$ Hz, 1H, 6-H), 5.93–5.94 (d, $J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1H, 1-H), 6.67–6.69 (d, 1H, NH), 7.24–7.37 (m, 5H, Ph), 8.29 (s, 1H, CHO). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 1.26$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.29, 1.45 (2s, 6H, 2 CH_3), 4.09–4.12 (dd, 1H, 4-H), 4.15–4.16 (d, 1H, 3-H), 4.20–4.25 (q, 2H, CH_2CH_3), 4.61–4.71 (m, 3H, 2-H, CH_2Ph), 4.835–4.84 (d, 1H, 6-H), 4.54–4.56 (dd, $J_{5,6} = 1.2$ Hz, 1H, 5-H), 5.92–5.93 (d, 1H, 1-H), 7.30–7.37 (m, 5H, Ph), 8.57 (s, 1H, CHO).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_8$ (409.4) Ber. C 58.67 H 6.65 N 3.42 Gef. C 58.20 H 6.52 N 3.41

Triethylammonium-(3-O-benzyl-6-desoxy-6-formamido-1,2-O-isopropyliden-D-glycero-β-L-ido-heptofuranuronat) (**36**): 280 mg (0.7 mmol) **34** werden mit 7 ml Ethanol/Wasser (1: 1) und 3 Tropfen Triethylamin versetzt und gerührt. Nach 36 h sind die Kristalle gelöst und umgesetzt (DC: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, 9: 1). Es wird eingeengt, und man erhält 260 mg (89%) Sirup; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.91$ ($c = 1.29$, CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 1.21$ [t, 9H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.29, 1.45 (2s, 6H, 2 CH_3), 2.99–3.07 [q, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 4.12–4.16 (dd, 1H, 4-H), 4.19–4.20 (d, 1H, 3-H), 4.60–4.71 (m, 5H, 2-H, 5-H, 6-H, CH_2Ph), 5.90–5.91 (d, 1H, 1-H), 7.27–7.42 (m, 5H, Ph), 8.26 (s, 1H, CHO).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$ (482.6) Ber. C 59.74 H 7.94 N 5.81 Gef. C 59.30 H 7.35 N 5.36

- 1) XXVII. Mitteilung: *H. Paulsen, K. Roden, V. Sinnwell und P. Luger*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2009.
- 2) *G. Benz, T. Schröder, J. Kurz, C. Wünsche, W. Karl, G. Steffens, J. Pfitzner und D. Schmidt*, *Angew. Chem.* **94**, 552 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 527 (1982).
- 3) *G. Benz, L. Born, M. Brieden, R. Grosser, J. Kurz, H. Paulsen, V. Sinnwell und B. Weber*, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1408.
- 4) *A. Sele, B. Bachler und J. M. Tronchet*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 886 (1979).
- 5) *A. Shanzer, L. Somekh und D. Butina*, *J. Org. Chem.* **41**, 3491 (1976).
- 6) *G. Stork, A. Y. W. Leong und A. M. Touzin*, *J. Org. Chem.* **41**, 3491 (1976).
- 7) *A. Rosenthal und B. Cliff*, *J. Carbohydrates, Nucleosides, Nucleotides* **2**, 263 (1975).
- 8) *D. Hoppe und U. Schöllkopf*, *Liebigs Ann. Chem.* **763**, 1 (1972).
- 9) *I. Hoppe und U. Schöllkopf*, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1548.
- 10) *I. Hoppe und U. Schöllkopf*, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 372.
- 11) *H. H. Baer, T. Neilson und W. Rank*, *Can. J. Chem.* **45**, 991 (1966).
- 12) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, S. 248–251, Thieme, Stuttgart 1973.
- 13) *H. Paulsen und K. Todt*, *Chem. Ber.* **100**, 3397 (1967).
- 14) *G. Dryhurst*, *Periodate-Oxidation of Diol and other Functional Groups*, Pergamon Press, Oxford 1970.
- 15) *R. R. Schmidt und R. Kläger*, *Angew. Chem.* **94**, 215 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 210 (1982).
- 16) *K. Bischofsberger, A. J. Brink, O. G. de Villiers, R. H. Hall und A. Jordaan*, *Carbohydr. Res.* **64**, 33 (1978).
- 17) *T. D. Inch*, *Adv. Carbohydr. Chem.* **27**, 191 (1972).
- 18) *T. D. Inch*, *Carbohydrate Res.* **5**, 45 (1968).
- 19) *J. Kovář und H. H. Baer*, *J. Can. Chem.* **51**, 1801 (1973).

[59/84]