

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 2669 – 2928

Dieses Heft wurde am 3. August 1981 ausgegeben.

Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 27¹⁾

Totalsynthese und Konfigurationsbestimmung

Me – C³ – NHR-verzweigter 2,3,6-Tridesoxyhexosen

Ingolf Dyong, Hannelore Friege, Heinrich Luftmann und Hans Merten*

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

Eingegangen am 29. Dezember 1980

Nach *cis*-Hydroxylierung von DL-*trans*-3-Methyl-3-tosylamino-4-hexenal-ethylenacetal (**3a, 4a**) werden nach Hydrolyse, Glycosidierung und Acetylierung die anomeren Methyl-4-*O*-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-*C*-methyl-3-tosylamino-DL-hexopyranoside mit *lyxo*- (**α-14**, **β-15**) und *xylo*-Konfiguration (**α-16**, **β-17**) getrennt erhalten. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen an **14** – **17** und an (3*R*)- (**21**) bzw. (3*S*)-Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-tridesoxy-3-*C*-methyl-*α*-D-*erythro*-hexopyranosid (**22**) führen zu Zusammenhängen zwischen ¹H-NMR-Parametern und den Konfigurationen am Verzweigungsort.

Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 27¹⁾

Total Synthesis and Determination of the Configuration of Me – C³ – NHR-Branched 2,3,6-Trideoxy Hexoses

After *cis*-hydroxylation of DL-*trans*-3-methyl-3-tosylamino-4-hexenal ethylene acetal (**3a, 4a**) followed by hydrolysis, glycosidation and acetylation the anomeric forms of the methyl 4-*O*-acetyl-2,3,6-trideoxy-3-*C*-methyl-3-tosylamino-DL-hexopyranosides with *lyxo*- (**α-14**, **β-15**) and *xylo*-configuration (**α-16**, **β-17**) are obtained. Detailed spectroscopical investigations with **14** – **17** and with (3*R*)- (**21**) and (3*S*)-methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-trideoxy-3-*C*-methyl-*α*-D-*erythro*-hexopyranoside (**22**) respectively, show relationships between ¹H NMR parameters and the configurations at the branching point.

Chem. Ber. 114, 2669 – 2680 (1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0009 – 2940/81/0808 – 2669 \$ 02.50/0

Kürzlich haben wir über die Darstellung des peracetylierten DL-Vancosamins (DL-1) berichtet²⁾, dessen L-Form (3-Amino-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-L-*lyxo*-hexopyranose)^{3,4)} als Glycon im Vancomycin vorkommt, einem Glycopeptid-Antibiotikum aus *Streptomyces orientalis*⁵⁾.

Diese Synthese war so angelegt, daß die allylische Aminierung des carbonylgeschützten *trans*-3-Methyl-4-hexenals 2 mit Bis(tosylimino)selenid⁶⁾ u. a. zu den enantiomeren 3-Tosylamino-acetalen 3a + 4a führte. Die *cis*-Hydroxylierung der *trans*-konfigurierten Doppelbindung in 3a + 4a muß zwangsläufig zu einem DL-Gemisch (5 + 6) diastereomerer Aminodiole mit *lyxo*- und *xylo*-Konfiguration führen.

In der ursprünglichen Sequenz wurde der *N*-Tosylrest in 3a + 4a vor der Hydroxylierung durch die *N*-Acetylgruppe ersetzt ($\rightarrow$ 3b + 4b). Nach Abspaltung der acetalischen Schutzgruppe und *O*-Acetylierung wurde aus dem Gemisch der Diastereomeren das kristallisierte Tri-*N,O,O'*-acetyl-Derivat einer $\text{Me}-\text{C}^3-\text{NHAc}$ -verzweigten 2,3,6-Tridesoxy- β -hexopyranose erhalten.

Die massenspektrometrische Konstitutionsbestimmung war eindeutig, und die ¹H-NMR-Daten stimmten sehr genau mit den entsprechenden Werten von *N*-Acetyl-1,4-di-*O*-acetyl- β -L-vancosamin aus natürlichem Material überein⁴⁾.

Das Syntheseprodukt DL-1 schmolz jedoch wesentlich höher (175–178°C) als von Williams und Mitarbb.³⁾ für die L-Form angegeben (70–71°C), während Guthrie et al.⁴⁾ das L-Enantiomere offenbar nur als Sirup erhalten haben. Da es außerdem nicht gelang, das *xylo*-Epimere von DL-1 zu isolieren, konnte die gute Übereinstimmung der ¹H-NMR-Spektren nur als Hinweis darauf angesehen werden, daß wir die gesuchte 3-C-verzweigte 3-Amino-2,3,6-tridesoxyhexose mit *lyxo*-Konfiguration in Händen hatten.

Nach Lichtenthaler und Mitarbb.^{7–9)} ist das Methylprotonensignal einer acetylierten tertiären Aminogruppe im Vergleich zu einer sekundären um ca. 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben und liegt innerhalb charakteristischer Bereiche ($\delta = 1.93 - 1.86$ oder $1.87 - 1.78$) je nachdem, ob die Aminogruppe axial oder äquatorial orientiert ist.

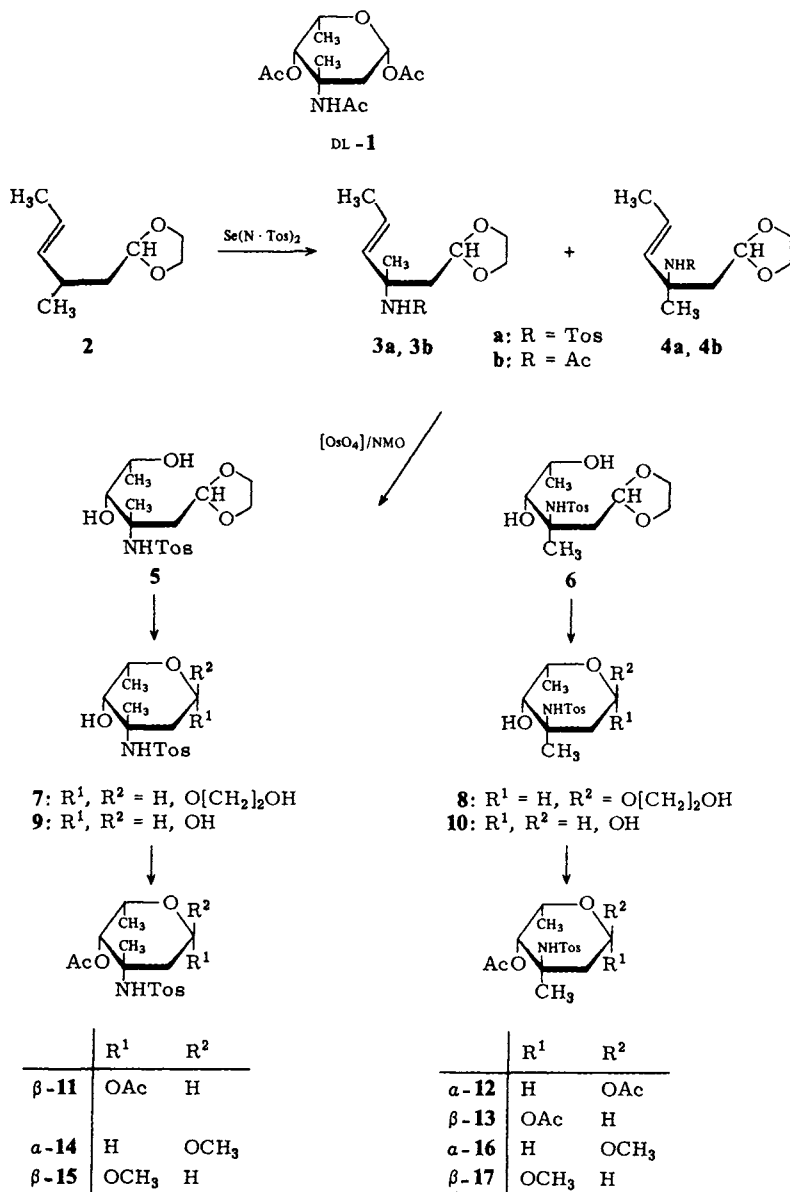
Diese „Acetyl-Resonanzen-Regeln“ haben sich in zahlreichen Fällen gut bewährt, aber auch zu Irrtümern geführt: z. B. haben Ganguly et al.¹⁰⁾ dem *N*-acetylierten Reduktionsprodukt aus Evernitrose (einer 2,3,6-Tridesoxy-3-C-4-*O*-dimethyl-3-nitrohexose, die ebenfalls im Vancomycin⁵⁾ und einigen Everninomycinen^{10–13)} vorkommt) ursprünglich die *L-ribo*-Konfiguration mit axialer Acetamidogruppe zugeordnet, da $\delta_{\text{NHAc}} = 1.95$. Später konnten sie durch Röntgenstrukturanalyse nachweisen, daß die Evernitrose tatsächlich *L-arabino*-Konfiguration mit äquatorialer Nitrogruppe besitzt¹⁴⁾.

Im ¹H-NMR-Spektrum von DL-1 (90 MHz, CDCl₃) lag das Signal der Methylprotonen der acetylierten Aminogruppe bei $\delta = 1.88^2)$, also recht genau auf der Grenze zwischen den Werten für axiale und äquatoriale Acetamidogruppen.

Wir haben darum das Problem nochmals aufgegriffen, um auch *xylo*-Isomere vom Typ DL-1 zu erhalten und um durch Konformationsanalyse evtl. die sterische Anordnung am Verzweigungsort zu bestimmen.

Da nach Erfahrungen bei der Totalsynthese von Aminozuckern aus achiralen Edukten^{15,16)} die *N*-Tosyl-Derivate generell besser zu handhaben sind als die entsprechenden *N*-Acetyl-Verbindungen, wurde die *cis*-Hydroxylierung mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid in Gegenwart von *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) als Reoxidans¹⁷⁾ im Gegensatz zu früher²⁾ schon auf der Stufe der *trans*-3-Methyl-3-tosyl-

amino-4-hexenal-acetale **3a** + **4a** durchgeführt. Nach HPLC-Trennung mit Methylencchlorid/Methanol (50:1) wurden die kristallisierten 4,5-Dihydroxy-3-methyl-3-tosylamino-DL-hexenal-acetale **5** und **6** im Verhältnis (2:3) isoliert. Durch stufenweise Acetalspaltung mit 0.1 N H_2SO_4 gelang es, über die (2-Hydroxyethyl)-glycoside **7**



Ab **5** sind nur die L-Enantiomeren angegeben

(nicht-kristallines Anomerengemisch) und **8** (kristallisiert; wahrscheinlich α -Anomeres) die ebenfalls kristallisierten 2,3,6-Tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylaminohexosen **9** und **10** zu erhalten.

9 führte nach Reaktion mit Acetanhydrid/Pyridin zum β -1,4-Diacetat **β -11** (82%), während nach der Acetylierung von **10** durch fraktionierende Kristallisation die beiden Anomeren **α -12** (48%) und **β -13** (40%) erhalten wurden.

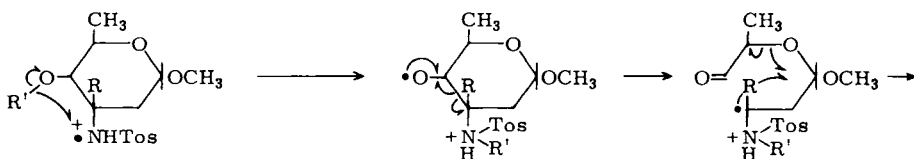
Nach der Glycosidierung von **9** mit 1proz. methanol. Salzsäure, nachfolgender Acetylierung von 4-OH und nach chromatographischer Trennung mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (20:4:1) wurden aus Ether/Petrolether die anomeren Methylglycoside **α -14** und **β -15** kristallisiert erhalten. Die analoge Reaktionsfolge mit **10** führte zu den Anomeren **α -16** und **β -17**.

Mit **14**–**17** liegt u. W. erstmals eine vollständige Reihe anomerer Glycoside von 3-C-verzweigten 3-Aminohexosen des Vancosamin-Typs vor, bei denen es sich, bezogen auf die Konfiguration am Verzweigungsort, um Epimere handelt.

Diese Verbindungsreihe, die von der Synthesesequenz her nur aus *xylo-/lyxo*-Isomeren bestehen kann, sollte Zusammenhänge zwischen Konfiguration, Einfluß des anomeren Substituenten und Konformation erkennen lassen.

Konstitutionsbestimmungen

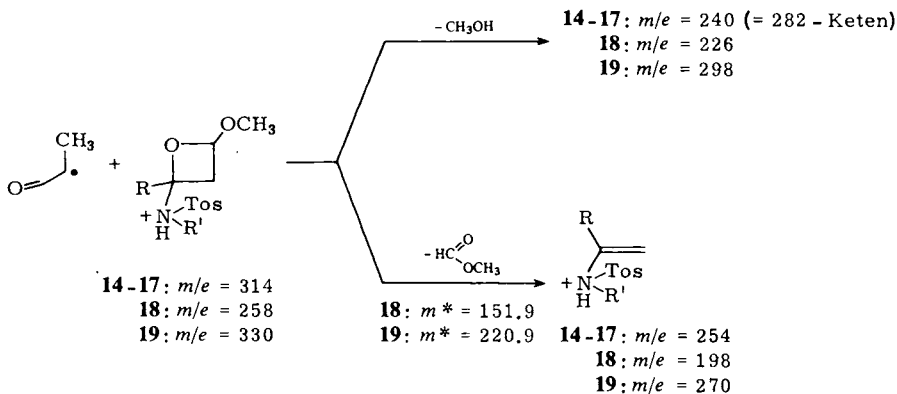
Die massenspektrometrischen Fragmentierungen der Aminohexopyranose-Derivate **11**–**17** sind sehr verwandt. In allen Spektren tritt ein Bruchstück mit $m/e = M^+ - 57$ auf, das wir schon bei früheren Untersuchungen über den Zerfall unverzweigter Methyl-2,3,6-tridesoxy-3-tosylamino-hexopyranoside nachweisen konnten^{15,16}; das



14–**17** ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{COCH}_3$): $m/e = 371$

18 ($R = R' = \text{H}$) : $m/e = 315$

19 ($R = \text{H}$, $R' = \text{SiMe}_3$) : $m/e = 387$



abgehende Radikal muß C-4 bis C-6 einschließlich 4-O enthalten, und die Bildung des Ions ist mit einem H-Einfang verbunden (Beweis durch Hochauflösung und metastabile Ionen beim Übergang zu Folgeprodukten¹⁵⁾).

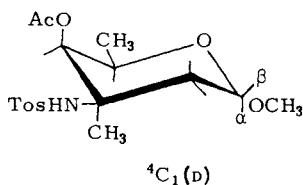
Da der Typ dieser H-Verschiebung unklar war, haben wir auch dieses Problem nochmals aufgegriffen und die Fragmentierung des 4-O-Trimethylsilyl-Derivates **19** des Methyl-2,3,6-tridesoxy-3-tosylamino- α -D-xylo-hexopyranosids (**18**)¹⁵⁾ untersucht: hierbei blieb das Fragment mit $m/e = M^+ - 57$ erhalten, d. h., daß eine TMS-Wanderung analog zur H-Verschiebung erfolgt sein muß¹⁸⁾. Als Akzeptoren für diese Umlagerung kommen der Ringsauerstoff und die tosylierte Aminogruppe an C-3 in Frage. Die durch metastabile Ionen belegte Folgereaktion zu $m/e = M^+ - (57 + 60)$ in den Spektren von **18** und **19** entspricht der Abspaltung eines Fragments aus C-1, OCH₃ und Ring-O. Diesem Zerfall müßte eine abermalige H- bzw. TMS-Übertragung vorausgehen, falls der Substituent an 4-O zum Ringsauerstoff gewandert ist. Dem widerspricht das intensive Ion mit $m/e = 228$ im Spektrum von **19** (TosHN⁺=SiMe₂), das die hohe Affinität der TMS-Gruppe zum tosylierten Stickstoff beweist und eine doppelte Umlagerung unwahrscheinlich macht. Daher ist im Gegensatz zur früheren Formulierung¹⁵⁾ dem folgenden Mechanismus der Vorzug zu geben:

Schlüsselion ist das (formale) Oxetan, das in allen Fällen (**14**–**19**) unter Verlust von Ameisensäure-methylester oder bei **18** und **19** unter Abspaltung von Methanol bzw. bei **14**–**17** von Methanol + Keten zerfällt.

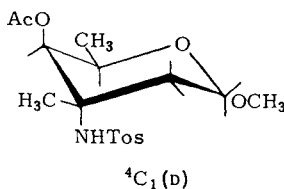
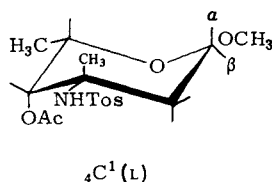
Konfigurationsbestimmungen

Je drei Parameter aus den 300-MHz-¹H-NMR-Spektren der anomeren Methyl-glycoside mit der vermuteten *lyxo*- (α -**14**, β -**15**) und *xylo*-Konfiguration (α -**16**, β -**17**) erlauben Aussagen über die Konformationen dieser Pyranoside und über die Konfigurationen am C-3-Verzweigungsort: ³J_{4,5}, ³J_{1,2a} und die chemischen Verschiebungen der 3-CH₃-Singulets.

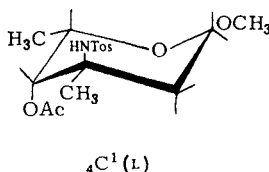
In allen Fällen (⁴C₁(D) und ⁴C₁(L)) muß eine *gauche*-Beziehung zwischen 4-H_c und 5-H_a mit antiperiplanarer Orientierung je eines elektronegativen Substituenten (4-Acetoxy, 5-Ring-O) zu einem der koppelnden Protonen auftreten.



14, 15 (*lyxo*)



16, 17 (*xylo*)



Für ${}^3J_{4,5}$ sind daher sehr kleine Werte zu erwarten, und mit der von *Altona* und *Haasnoot*¹⁹⁾ eingeführten Parametrisierung ergibt sich ein rechnerischer Wert von 0.8 Hz. Die gefundenen Daten (${}^3J_{4e,5a} \leq 1$ Hz) stimmen hiermit gut überein.

${}^3J_{e,a}$ wird (wie ${}^3J_{e,e}$) wegen seiner $\cos^2$ -Abhängigkeit²⁰⁾ viel stärker als ${}^3J_{a,a}$ von geringen Änderungen des Torsionswinkels beeinflusst. Aus der guten Übereinstimmung zwischen berechneten¹⁹⁾ und gefundenen Werten (Tab. 1) läßt sich daher ableiten, daß die Konformationen der Pyranoside **14**–**17** im Bereich C-4/C-5/Ring-O trotz der Verzweigung an C-3 denen entsprechen, die bei unverzweigten Pyranosiden oder bei ihren Desoxy-Analoga gefunden wurden: α/β -D-Galactose: 0.8/1.0 Hz^{21,22)}; β -L-Rhodosinose (2,3,6-Tridesoxy-L-*threo*-hexose): 0.8 Hz²³⁾.

Dagegen treten bei den $1-H_e/2-H_a$ -Kopplungen der Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α -*lyxo*- und - α -*xylo*-hexopyranoside im Gegensatz zu den β -Anomeren starke Abweichungen auf.

Für die β -Verbindungen **β -15** und **β -17** mit einem $-CH_2-CH$ -Fragment und zwei *gauche*-O (beide an C-1) folgt rechnerisch für ${}^3J_{1a,2a}$ ein Wert von 10.0 Hz¹⁹⁾. Die gefundenen Kopplungen (9.7 Hz) stimmen sowohl mit dem theoretischen Wert als auch den experimentellen Daten, z. B. von *N*-Acetyl- β -acosamin (3-Acetylamino-2,3,6-tridesoxy- β -L-*arabino*-hexopyranose) gut überein (9.8 Hz)²⁴⁾.

Bei den α -Pyranosiden **α -14** und **α -16** mit einem *gauche*-O und einem *anti*-O an C-1 sollte ${}^3J_{1e,2a}$ einen Wert von 3.1 Hz liefern. Die gefundenen Kopplungen (4.5 und 3.8 Hz) sind signifikant größer. *Altona* und *Haasnoot*¹⁹⁾ haben darauf hingewiesen, daß die Zunahme der ${}^3J_{a,e}$ -Kopplung um 0.1–0.25 Hz mit einer Verkleinerung des Torsionswinkels um etwa 1° zusammenhängt. Dies bedeutet eine erhebliche Abflachung des pyranoiden Ringes beim Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α -*xylo*-hexopyranosid (**α -16**) und noch stärker beim *lyxo*-Epimeren **α -14** im Bereich C-1 bis C-3. Diese Abflachung kann nur durch eine *syn*-1,3-diaxiale sterische Hinderung zwischen $1-OCH_3$ und $3-NHTos$ bzw. $3-CH_3$ verursacht werden, der die Systeme durch Spreizung, d. h. durch Ablenken der Substituenten an C-1 und C-3 aus der axialen Stellung ausweichen²⁵⁾.

Eine einfache Modellbetrachtung zeigt, daß die sterische Hinderung zwischen $1-OCH_3$ und dem „großen“ $TosHN$ -Rest an C-3 kleiner ist als zwischen $1-OCH_3$ und $3-CH_3$.

Hieraus läßt sich ableiten, daß das α -Anomere **α -14** mit der größeren ${}^3J_{1e,2a}$ -Kopplung die bisher nur vermutete *lyxo*-Konfiguration besitzt und **α -16** das *xylo*-Epimere darstellt.

Übergänge in die alternativen Sesselkonformationen (${}^4C_1(D)$ und ${}^4C_1(L)$) können ausgeschlossen werden, da dann wesentlich größere ${}^3J_{4a,5e}$ -Kopplungen auftreten müßten (Ber. 5.4 Hz). Außerdem würde z. B. beim *xylo*-Isomeren **α -16** der Einfluß des anomeren Effektes aufgehoben und die sterische Hinderung zwischen $1-OCH_3$ und $3-NHTos$ durch die noch stärkere zwischen den *syn*-axialen 3- und 5- CH_3 ersetzt werden.

In Verbindung mit den beobachteten ${}^3J_{1,2a}$ -Kopplungen erhalten die δ -Werte der $3-CH_3$ -Singulets Bedeutung: in den Spektren der vermutlichen *lyxo*-Isomeren **α -14** und **β -15** mit axialen $3-CH_3$ -Gruppen sind deren Signale gegenüber denen der entsprechenden *xylo*-Epimeren **α -16** und **β -17** (mit äquatorialen $3-CH_3$) um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den ^1H -NMR-Spektren der 1,4-di-O-substituierten 2,3,6-Trideoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α - und β -DL-xyxo- und xylo-hexopyranosen **11** – **17** in CDCl_3

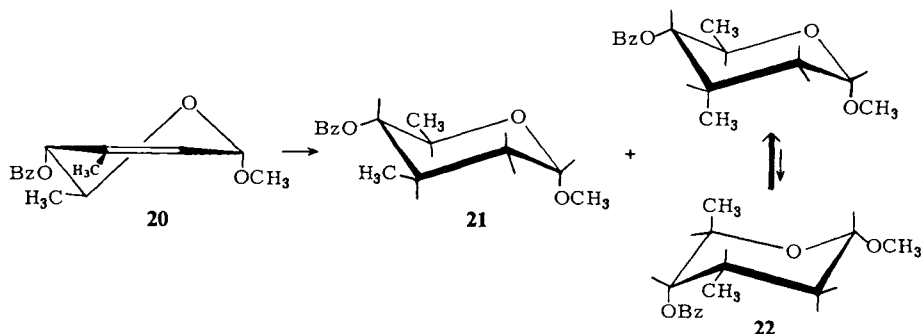
	1-H	2-H _a	2-H _e	4-H	5-H	6-H	3-CH ₃
β-11 (100 MHz)	5.79 dd $^3J_{1a,2a} = 8.0$ $^3J_{1a,2e} = 4.0$	— 2.1 mc	—	4.77 s	3.96 q	1.26 d $^3J_{5,6} = 6.5$	1.46 s
α-12 (100 MHz)	6.24 d ^{a)} $^3J_{1e,2a} = 4.0$	1.97 dd $^2J_{2a,2e} = 15.5$	1.79 d ^{a)} $^3J_{1e,2e} = 1.5$	5.28 s	4.36 q	1.04 d $^3J_{5,6} = 6.5$	1.18 s
β-13 (100 MHz)	5.84 dd $^3J_{1a,2a} = 10.0$	1.70 dd $^2J_{2a,2e} = 15.0$	2.10 d	5.11 s	4.22 q	1.06 d $^3J_{5,6} = 6.5$	1.10 s
α-14 (300 MHz)	4.72 d	1.94 dd $^3J_{1e,2a} = 4.5$ $^2J_{2a,2e} = 13.5$	2.02 dt $^3J_{1e,2e} = 1.4$ $^4J_{2e,4e} = 0.9$	4.77 s	4.04 dq $^3J_{4e,5a} = 0.7$	1.10 d $^3J_{5,6} = 6.6$	1.48 s
β-15 (300 MHz)	4.41 dd	1.68 dd $^3J_{1a,2a} = 9.7$ $^2J_{2a,2e} = 12.4$	2.06 ddd $^3J_{1a,2e} = 2.2$ $^4J_{2e,4e} = 1.1$	4.72 s	3.80 dq $^3J_{4e,5a} = 1.0$	1.16 d $^3J_{5,6} = 6.4$	1.44 s
α-16 (300 MHz)	4.79 d	1.80 dd $^3J_{1e,2a} = 3.8$ $^2J_{2a,2e} = 14.4$	1.64 dt $^3J_{1e,2e} = 1.3$ $^4J_{2e,4e} = 1.1$	5.23 s	4.29 dq $^3J_{4e,5a} = 0.9$	1.04 d $^3J_{5,6} = 6.4$	1.09 s
β-17 (300 MHz)	4.44 dd	1.57 dd $^3J_{1a,2a} = 9.7$ $^2J_{2a,2e} = 14.2$	1.97 dt $^3J_{1a,2e} = 2.0$ $^4J_{2e,4e} = 1.2$	4.95 s	4.08 dq $^3J_{4e,5a} = 1.0$	1.09 d $^3J_{5,6} = 6.6$	1.02 s

a) Angespalten.

 Tab. 2. Chemische Verschiebungen (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den 300-MHz- ^1H -NMR-Spektren von (3R)- (**21**) und (3S)-Methyl-4-O-benzoyl-2,3,6-trideoxy-3-C-methyl- α -D-erythro-hexopyranosid (**22**). In []: nach Lit. ¹⁹) berechnete Werte

	1-H _e	2-H _a	2-H _e	3-H	4-H	5-H	5-CH ₃	3-CH ₃	OCH ₃
21	4.63 d ^{a)} $^3J_{1e,2a} = 3.5$ [3.1] $^3J_{2a,3a} = 12.5$ [12.9]	1.53 ddd $^3J_{1e,2e} = 1.0$ [1.3] $^3J_{2e,3a} = 3.5$ [4.4] $^2J_{2e,2a} = 13.7$	1.84 ddd $^3J_{1e,2e} = 1.0$ [1.3] $^3J_{2e,3a} = 3.5$ [4.4] $^2J_{2e,2a} = 13.7$	2.2 m	4.61 t ^{b)} $^3J_{3a,4a} = 9.8$ [10.7]	3.82 dq $^3J_{4a,5a} = 9.8$ [9.3]	1.10 d $^3J_{5,6} = 6.2$	0.84 d $^3J_{3,CH_3} = 6.4$	3.31 s
22	4.71 t $^3J_{1e,2a} = 4.1$ [3.1] $^3J_{2a,3e} = 4.3$ [4.4] $^2J_{2e,2a} = 13.7$	1.75 ddd $^3J_{1e,2e} = 3.9$ [1.3] $^3J_{2e,3e} = 4.1$ [2.6]	1.96 dt ^{c)} $^3J_{1e,2e} = 3.9$ [1.3] $^3J_{2e,3e} = 4.1$ [2.6]	2.3 m	4.92 dd $^3J_{3e,4a} = 4.7$ [4.9] $^3J_{4a,5a} = 4.7$ [9.3]	4.16 quint	1.13 d $^3J_{5,6} = 7.0$	1.28 d $^3J_{3,CH_3} = 6.4$	3.39 s

Um zu prüfen, ob die vermutete Beziehung zwischen Tieffeldverschiebung und axialer Orientierung der 3-CH₃-Gruppe zutrifft, wurde das in anderem Zusammenhang synthetisierte Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-tridesoxy-3-*C*-methyl- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**20**)²⁶ an Pd/Aktivkohle in Methanol quantitativ zu den beiden 3-*C*-methylverzweigten Hexopyranosiden **21** und **22** mit (3*R*)- und (3*S*)-D-*erythro*-Konfiguration hydriert und die Epimeren durch HPLC mit Toluol/Diisopropylether (10:1) getrennt.



Aus den $^3J_{2,3}$ - und $^3J_{3,4}$ -Kopplungen in den Spektren von **21** ($[\alpha]_D^{20} = +67.3^\circ$) und **22** ($[\alpha]_D^{20} = +88.1^\circ$, beide in CHCl₃) sollten sich eindeutige Beziehungen zwischen Konfiguration und chemischer Verschiebung der 3-CH₃-Dubletts ableiten lassen.

Nach *Altona* und *Haasnoot*¹⁹) liefern die Additivitätskonstanten $\Delta J_{(C)}$ nur kleine Beiträge (< 0.1 Hz) zu $^3J^0$ und können vernachlässigt werden. Theoretisch sind damit für **21** u. a. eine große ($^3J_{2a,3a} = 12.9$) und eine mittlere Kopplungskonstante ($^3J_{1e,2a} = 3.1$ Hz) zu erwarten²⁷). Entsprechend sollte **22** zwei mittlere Kopplungskonstanten liefern ($^3J_{2a,3e} = 4.4$ Hz und $^3J_{1e,2a}$ wie bei **21**). De facto ist aber bei **22** (wie bei α -**14**) wegen der *syn*-1,3-diaxialen Hinderung zwischen 1-OCH₃ und 3-CH₃ mit einer Vergrößerung von $^3J_{1e,2a}$ zu rechnen. Schließlich sollte im Spektrum des Epimeren mit der mittleren 2a,3e-Kopplung das Dublett von 3-CH₃ bei tieferem Feld auftreten.

Die Daten aus dem 300-MHz-Spektrum von **21** stimmen gut mit diesen Voraussagen überein. Dagegen zeigt das Spektrum von **22** mehrere Besonderheiten: erwartungsgemäß ist $^3J_{1e,2a}$ größer als berechnet, aber auch $^3J_{1e,2e}$ und $^3J_{2e,3e}$ zeigen erheblich vergrößerte Werte. Offenbar liegt bei **22** im Gegensatz zu den CH₃-C³-NHR-verzweigten α -Glycosiden α -**14** und α -**16** ein $^4C_1 \longleftrightarrow {}^4C^1$ -Konformationsgleichgewicht vor.

Die Gesamtheit der beobachteten Kopplungen beweist aber, daß **21** (3*R*)-D-*erythro*- und **22** (3*S*)-D-*erythro*-Konfiguration besitzt, wobei in **22** die axial orientierte 3-CH₃-Gruppe wieder um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist.

Yoshimura, *Matsuzawa* und *Funabashi*²⁸) haben bei einer Reihe von CH₃-C³-NHR-verzweigten Methyl-2,3,6-tridesoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosiden ebenfalls (mit einer Ausnahme) $^3J_{1e,2a}$ -Werte von 4.0–4.5 Hz gefunden. In Verbindung mit den vorliegenden Daten ergibt sich, daß 1e,2a-Kopplungen ≥ 4 Hz offenbar charakteristisch sind für Pyranoside mit einer C-3-Methylverzweigung *syn*-axial zur anomeren Gruppe. Bei Totalsynthesen dieses Kohlenhydrattyps kann also zusammen mit den relativen chemi-

schen Verschiebungen der 3-CH₃-Signale zwischen den C-3-Epimeren anomerer Paare unterschieden werden.

Diese Folgerungen werden dadurch unterstützt, daß z. B. bei Methyl-3,6-epimino-3-C-methyl-2,3,6-tridesoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosiden ($_4C^1$) 1a,2e-Kopplungen von 4–5 Hz beobachtet wurden²⁸⁾ (Ber. 3.1 Hz), da die 3,6-Überbrückung ebenfalls zu einer abgeflachten Sesselkonformation mit verkleinertem Torsionswinkel zwischen 1-H_a und 2-H_e führen sollte.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen ist eine Arbeit erschienen, aus der hervorgeht, daß auch die CH₃–C³–NH₂-verzweigte 2,3,6-Tridesoxy-hexose mit *xylo*-Konfiguration in der Natur vorkommt (als L-Form im Glycopeptid-Antibiotikum A 35512 B)²⁹⁾. Die Kopplungskonstanten in den Spektren von Methyl-4-O-benzoyl-3-benzoylamino-3-C-methyl- α - und - β -L-*xylo*-hexopyranosid stimmen gut mit denen aus den Spektren von α -16 und β -17 überein.

Die wichtigste Übereinstimmung besteht aber darin, daß auch *Debono* und *Molloy*²⁹⁾ beim α -Anomeren das 2-H_e-Signal wegen des Anisotropieeffektes der funktionellen Gruppen an C-1 und C-3 bei höherem Feld gefunden haben als das von 2-H_a (vgl. Tab. 1).

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt.

Experimenteller Teil

Spektren: IR-Spektrometer 257 (Perkin-Elmer). Kernresonanzspektrometer PMX 60 (JEOL), HA 100 (Varian) und WM 300 (Bruker), TMS als innerer Standard. Massenspektrometer SM-1-B und CH-7 (Varian-MAT), Elektronenstoß 70 eV. – Drehwerte: Polarimeter 241 (Perkin-Elmer), 10-cm-Küvetten. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heizmikroskop. – Chromatographie: analytisch: Polygram Sil G/UV₂₅₄-Fertigfolien (Macherey-Nagel), Detektion: UV oder mit konz. Schwefelsäure, 130°C; präparativ: Kieselgel 60 < 0.063 (Macherey-Nagel); HPLC: Stahlsäule 50 cm, Ø: 1.6 cm (Knauer), Füllmaterial: Li Chrosorb Si 60, Korngröße 10µ (Merck). Hochdruckpumpe HU 1 (Lewa), Detektor: Differentialrefraktometer 51.88 (Knauer).

4,5-Dihydroxy-3-methyl-3-tosylamino-DL-lyxo-hexanal-ethylenacetal (5): 1.63 g *trans*-3-Methyl-3-tosylamino-4-hexenal-ethylenacetal (**3a**, **4a**)²⁾, 0.91 g *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid und 5 mg Osmiumtetroxid werden in 40 ml Aceton/Wasser (2:1) 6 h auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 0.5 g Natriumhydrogensulfit wird über wenig Kieselgel filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen und die Lösung getrocknet. Nach dem Eindampfen wird durch HPLC mit Methylenchlorid/Methanol (50:1) bei 35 bar getrennt. **5** wird zuletzt eluiert und kristallisiert aus Ether/Petrolether. Ausb. 667 mg (37%). Schmp. 141–142°C. – IR (KBr): 3495 (OH), 3450 und 3270 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR (60 MHz, [D₅]Pyridin): δ = 8.1–7.1 (aromat. A₂X₂, NH), s 5.85 (2 $\times$ OH), dd 5.26 (1-H), q 4.54 (5-H), m 4.0–3.5 (2 $\times$ acetal. CH₂), dd 2.80 (2-H), dd 2.47 (2'-H), s 2.22 (Tosyl-CH₃), s 1.70 (3-CH₃), d 1.44 (5-CH₃); $^3J_{1,2}$ = 3.5, $^3J_{1,2'}$ = 6.5, $^2J_{2,2'}$ = 14.0 Hz. – MS: m/e = 314 (8%, M⁺ – CH₃CHOH), 286 (28, M⁺ – CH(OCH₂)₂), 284 (100, M⁺ – CH₃(CHOH)₂), 272 (12, M⁺ – CH₂CH(OCH₂)₂), 155 (78, Tosyl), 143 (21, 314 – TosNH₂), 91 (74, Tropylium-Ion), 75 (5, CH₃CH(OH)CH = OH⁺), 73 (61, 1,3-Dioxolan-Ion), 57 (10, 75 – H₂O), 45 (44, CH₃CH = OH⁺).

4,5-Dihydroxy-3-methyl-3-tosylamino-DL-xylo-hexanal-ethylenacetal (6): Das zuerst eluierte **6** kristallisiert ebenfalls aus Ether/Petrolether. Ausb. 982 mg (55%). Schmp. 115–116°C. – IR

(KBr): 3480 (OH), 3390 und 3240 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$): $m\ \delta = 8.2\text{--}7.1$ (aromat. A_2X_2 , NH), br. s 5.94 ($2 \times \text{OH}$), t 5.20 (1-H), q 4.57 (5-H), m 3.8–3.6 ($2 \times \text{acetal. CH}_2$, 4-H), d 2.73 (2-H, 2-H'), s 2.20 (Tosyl- CH_3), s 1.63 (3- CH_3), d 1.43 (5- CH_3); $^3J_{1,2} = 8.0$, $^3J_{5,6} = 11.0$ Hz. — MS: $m/e = 314$ (6%), 286 (30), 284 (81), 272 (5), 155 (58), 143 (10), 91 (61), 75 (12), 73 (100), 57 (26), 45 (54).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$ (359.5) Ber. C 53.47 H 7.01 N 3.90 5: Gef. C 53.58 H 7.09 N 3.87
6: Gef. C 53.64 H 7.15 N 3.94

(2-Hydroxyethyl)-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α -DL-lyxo-hexopyranosid (7): 0.62 g feingepulvertes 5 werden in 200 ml 0.1 N H_2SO_4 gelöst. Nach 3 h bei Raumtemp. wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, vom Ungelösten wird abgetrennt und die Lösung wird zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Eindampfen wird der sirupöse Rückstand mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (3:3:1) chromatographisch gereinigt. Ausb. 380 mg (61%). — IR (NaCl): 3500–3140 cm^{-1} (OH, NH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$): 2 s $\delta = 8.83$, 8.34 (NH), m 8.1–7.1 (aromat. A_2X_2), m 5.5–3.6 ($2 \times \text{OH}$, 1-H, 4-H, 5-H, $2 \times \text{glycosid. CH}_2$), m 3.2–2.1 (2-H, 2-H'), s 2.23 (Tosyl- CH_3), 2 s 1.77, 1.68 (3- CH_3), 2 d 1.43, 1.37 (5- CH_3); $^3J_{5,6} = 6.5$ Hz. — MS: $m/e = 298$ (3%), $\text{M}^+ - \text{O}[\text{CH}_2]_2\text{OH}$, 284 (14, $\text{TosHN} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$), 240 (5, $\text{TosHN} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHOH}^+$), 212 (4, $\text{TosH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2^+$), 155 (29, Tosyl), 91 (100, Tropylium-Ion).

(2-Hydroxyethyl)-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α -DL-xylo-hexopyranosid (8): 1.00 g feingepulvertes 6 wird in 300 ml 0.1 N H_2SO_4 umgesetzt und aufgearbeitet wie vorstehend beschrieben. Der sirupöse Rückstand (920 mg) kristallisiert ohne chromatographische Trennung aus Essigester/Petrolether. Ausb. 720 mg (72%). Schmp. 118–120°C. — IR (KBr): 3360 (OH), 3320 und 3150 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$): br. s $\delta = 8.65$ (NH), m 8.0–7.1 (aromat. A_2X_2), br. s 6.17 ($2 \times \text{OH}$), dd 5.13 (1-H), q 4.32 (5-H), m 4.0–3.5 ($2 \times \text{glycosid. CH}_2$, 4-H), dd 3.06 (2- H_3), s 2.23 (Tosyl- CH_3), dd 1.93 (2- H_2), s 1.50 (3- CH_3), d 1.44 (5- CH_3); $^3J_{1,2a} = 6.0$, $^3J_{1,2e} = 4.0$, $^2J_{2a,2e} = 14.0$, $^3J_{5,6} = 6.0$ Hz. — MS: $m/e = 284$ (4%), 240 (4), 212 (9), 155 (24), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$ (359.5) Ber. C 53.47 H 7.01 N 3.90 7: Gef. C 53.38 H 7.18 N 3.85
8: Gef. C 53.54 H 7.03 N 3.84

2,3,6-Tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino-DL-lyxo-hexopyranose (9): 300 mg 7 werden in 100 ml 0.1 N H_2SO_4 20 h umgesetzt und aufgearbeitet wie für 7 beschrieben. Kristalle aus Aceton/Petrolether. Ausb. 197 mg (75%). Schmp. 170–171°C. — IR (KBr): 3460 (OH), 3430 und 3270 cm^{-1} (NH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$): $m\ \delta = 8.0\text{--}7.0$ (aromat. A_2X_2), überlagert von br. s ($2 \times \text{OH}$, NH), dd 5.20 (1-H), q 3.94 (5-H), s 3.53 (4-H), mc 2.2 (2-H), s 2.15 (Tosyl- CH_3), s 1.60 (3- CH_3), d 1.45 (5- CH_3); $^3J_{5,6} = 6.5$ Hz. — MS: $m/e = 297$ (0.5%), $\text{M}^{++} - \text{H}_2\text{O}$, 258 (4, $\text{TosHN} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2^+$), 240 (17, 258 – H_2O), 212 (23, $\text{TosH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2^+$), 155 (52, Tosyl), 91 (100, Tropylium-Ion).

2,3,6-Tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α/β -DL-xylo-hexopyranose (10): 900 mg 8 werden in 300 ml 0.1 N H_2SO_4 40 h umgesetzt und aufgearbeitet wie bei 7 beschrieben. Kristalle ohne chromatographische Trennung aus Essigester/Petrolether. Ausb. 760 mg (87%). Schmp. nicht reproduzierbar. — IR (KBr): 3600–3140 cm^{-1} (OH, NH). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_3]\text{Pyridin}$): s $\delta = 8.37$ (NH), m 8.1–7.1 (aromat. A_2X_2 , NH), br. s 6.62 ($2 \times \text{OH}$), mc 5.6 (1-H), 2 q 4.88, 4.50 (5-H), 2 s 4.09, 4.03 (4-H), m 3.7–1.9 (2-H), s 2.25 (Tosyl- CH_3), s 1.63 (3- CH_3), 2 d 1.42, 1.36 (5- CH_3); $^3J_{5,6} = 6.5$ Hz. — MS: $m/e = 297$ (0.5%), 258 (9), 240 (49), 212 (23), 155 (53), 91 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$ (315.4) Ber. C 53.32 H 6.67 N 4.51 9: Gef. C 53.27 H 6.67 N 4.51
10: Gef. C 53.03 H 6.85 N 4.53

1,4-Di-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- β -DL-lyxo-hexopyranose (**β -11**): 140 mg **9** werden wie üblich mit 2 ml Pyridin/Acetanhydrid (2:1) acetyliert. Kristalle beim Eingießen in Eiswasser. Ausb. 145 mg (82%). Schmp. 155–156°C. – IR (KBr): 3315 (NH) und 1740 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 7.8–7.2 (aromat. A₂X₂), δ 5.27 (NH), δ 2.46 (Tosyl-CH₃), 2 s 2.20, 2.12 (2 $\times$ Acetyl-CH₃); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 342 (0.5%, M⁺ – OHCCCHCH₃⁺), 324 (41), 282 (57, 342 – AcOH), 264 (39), 240 (100, 282 – Keten), 239 (51), 212 (66, TosH₂N(CH₃)C=CH₂⁺), 155 (65, Tosyl), 91 (57, Tropylium-Ion).

1,4-Di-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α - und - β -DL-xylo-hexopyranose (**α -12** und **β -13**): 250 mg **10** werden wie **9** mit 3 ml Acetanhydrid/Pyridin acetyliert und aufgearbeitet. **α -12** und **β -13** werden durch fraktionierende Kristallisation aus Essigester/Petrolether getrennt.

α -12: Ausb. 96 mg (48%). Schmp. 160–164°C. – IR (KBr): 3250 (NH), 1735 und 1695 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 7.9–7.3 (aromat. A₂X₂), δ 5.91 (NH), δ 2.47 (Tosyl-CH₃), 2 s 2.23, 2.14 (2 $\times$ Acetyl-CH₃); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 342 (13%), 324 (3), 282 (46), 264 (5), 240 (100), 239 (30), 212 (41), 155 (72), 91 (67).

β -13: Ausb. 80 mg (40%). Schmp. 175–177°C. – IR (KBr): 3270 (NH), 1745 und 1735 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 7.8–7.2 (aromat. A₂X₂), δ 5.55 (NH), δ 2.45 (Tosyl-CH₃), 2 s 2.15, 2.10 (2 $\times$ Acetyl-CH₃); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 342 (72), 324 (46), 282 (100), 264 (48), 240 (92), 239 (87), 212 (93), 155 (67), 91 (48).

C₁₈H₂₅NO₇S (399.5) Ber. C 54.12 H 6.31 N 3.51 **α -12**: Gef. C 53.69 H 6.19 N 3.64

β -11: Gef. C 53.85 H 6.38 N 3.45 **β -13**: Gef. C 53.85 H 6.31 N 3.73

Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α - und - β -DL-lyxo-hexopyranosid (**α -14** und **β -15**): 500 mg **9** werden in 40 ml 1proz. methanol. Salzsäure 80 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Es wird mit Triethylamin neutralisiert und eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Chloroform wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Acetylierung mit 3 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:10) wird chromatographisch mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (20:4:1) getrennt. Kristalle aus Ether/Petrolether.

α -14: Ausb. 160 mg (27%). Schmp. 143–144°C. – IR (KBr): 3270, 3245 (NH) und 1735 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.3 (aromat. A₂X₂), δ 4.66 (NH), δ 3.27 (OCH₃), δ 2.41 (Tosyl-CH₃), δ 2.21 (Acetyl-CH₃); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (2%, M⁺), 340 (9, M⁺ – OCH₃), 314 (6, M⁺ – OHCCCHCH₃⁺), 272 (26, TosHN=C(CH₃)CH₂CH(OH)OCH₃⁺), 254 (100, 314 – HCO₂CH₃), 240 (47, 314 – (CH₃OH + Keten)), 227 (14, TosHNC(CH₃)CH=OH⁺), 212 (60, TosH₂N(CH₃)C=CH₂⁺), 155 (70, Tosyl), 91 (65, Tropylium-Ion), 58 (34, CH₂CH=OCH₃⁺).

β -15: Ausb. 290 mg (49%). Schmp. 148–151°C. – IR (KBr): 3315, 3290 (NH) und 1730 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.7–7.3 (aromat. A₂X₂), δ 4.72 (NH), δ 3.47 (OCH₃), δ 2.41 (Tosyl-CH₃), δ 2.18 (Acetyl-CH₃); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (2%), 340 (28), 314 (20), 272 (83), 254 (100), 240 (93), 227 (55), 212 (95), 155 (80), 91 (65), 58 (41).

Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- α - und - β -DL-xylo-hexopyranosid (**α -16** und **β -17**): 1.00 g **10** werden mit 80 ml 1proz. methanol. Salzsäure glycosidiert und anschließend acetyliert wie vorstehend beschrieben. **α -16** kristallisiert beim Eingießen in Eiswasser. **β -17** wird nach Ausschütteln mit Chloroform aus Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht.

α -16: Ausb. 470 mg (40%). Schmp. 122°C. – IR (KBr): 3280 (NH) und 1728 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.8–7.3 (aromat. A₂X₂), δ 6.67 (NH), δ 3.41 (OCH₃), δ 2.41 (Tosyl-CH₃), δ 2.10 (Acetyl-CH₃); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (5%), 340 (12), 314 (24), 272 (55), 254 (100), 240 (100), 227 (7), 212 (97), 155 (98), 91 (70), 58 (42).

β -17: Ausb. 220 mg (19%). Schmp. 179–181 °C. – IR (KBr): 3270 (NH) und 1713 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.8–7.3 (aromat. A_2X_2), s 4.90 (NH), s 3.39 (OCH_3), s 2.44 (Tosyl- CH_3), s 2.10 (Acetyl- CH_3); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (1%), 340 (3), 314 (2), 272 (18), 254 (100), 240 (44), 227 (38), 212 (48), 155 (76), 91 (66), 58 (24).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$ (371.5) Ber. C 54.97 H 6.78 N 3.77

α -14: Gef. C 54.71 H 6.82 N 3.74 α -16: Gef. C 54.38 H 6.80 N 3.72

β -15: Gef. C 54.83 H 6.77 N 3.97 β -17: Gef. C 54.95 H 6.81 N 4.07

Methyl-2,3,6-tridesoxy-4-O-trimethylsilyl-3-tosylamino- α -D-xylo-hexopyranosid (19): 1 mg Methyl-2,3,6-tridesoxy-3-tosylamino- α -D-xylo-hexopyranosid (18)¹⁵ wird mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid 10 min bei 60 °C im abgeschlossenen Rohr silyliert und sofort massenspektrometrisch untersucht. – MS: m/e = 387 (0.1%, M^+), 372 (2, $\text{M}^+ - 15$), 330 (25, $\text{M}^+ - \text{OHCCHCH}_3^+$), 298 (5, 330 – CH_3OH), 285 (20, $\text{O} = \text{CHCHNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Tos}^+$), 270 (18, 330 – HCO_2CH_3), 228 (13, $\text{TosNH} = \text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$), 185 (17, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{O}^+ + \text{TosNH}_2)$), 155 (10, Tosyl), 130 (75, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH} = \text{CHCH}_3^+$), 73 (100, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$); $m^* 220.9 \pm 330 \rightarrow 270$, $m^* 182.4 \pm 285 \rightarrow 228$.

- 1) 26. Mitteil.: H. Friege, H. Friege und I. Dyong, Chem. Ber. **114**, 1822 (1981).
- 2) I. Dyong und H. Friege, Chem. Ber. **112**, 3273 (1979).
- 3) W. D. Weringa, D. H. Williams, J. Feeney, J. P. Brown und R. W. King, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 443.
- 4) A. W. Johnson, R. M. Smith und R. D. Guthrie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2153.
- 5) M. H. McCormick, W. M. Stark, G. E. Pittenger, R. C. Pittenger und J. M. McGuire, Antibiot. Annu. **1955–1956**, 606.
- 6) K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale und C. O. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. **98**, 269 (1976).
- 7) F. W. Lichtenthaler und R. Emig, Tetrahedron Lett. **1967**, 577.
- 8) F. W. Lichtenthaler und R. Emig, Carbohydr. Res. **7**, 121 (1968).
- 9) F. W. Lichtenthaler und H. Zinke, J. Org. Chem. **37**, 1612 (1972).
- 10) A. K. Ganguly, O. Z. Sarre und H. Reimann, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7129 (1968).
- 11) A. K. Ganguly und A. K. Saksena, J. Antibiot. **28**, 707 (1975).
- 12) A. K. Ganguly und S. Szmulewicz, J. Antibiot. **28**, 710 (1975).
- 13) A. K. Ganguly, O. Z. Sarre, D. Greeves und J. Morton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1982 (1975).
- 14) A. K. Ganguly, O. Z. Sarre, A. T. McPhail und K. D. Onan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 313.
- 15) I. Dyong und R. Wiemann, Chem. Ber. **113**, 1592 (1980).
- 16) I. Dyong und R. Wiemann, Chem. Ber. **113**, 2666 (1980).
- 17) V. Van Rhee, R. C. Kelly und D. Y. Cha, Tetrahedron Lett. **1976**, 1973.
- 18) Eine analoge Umlagerung wurde beim Methyl-*N*-acetyl- α -daunosaminid beobachtet: A. Viganani, B. Gioia und G. Cassinelli, Carbohydr. Res. **32**, 321 (1974).
- 19) C. Altona und C. A. G. Haasnoot, Org. Magn. Reson. **13**, 417 (1980): $^3J = ^3J^0 + \sum \Delta J_{\text{O}}$ mit $^3J_{\text{e,e}}^0 = 2.6$, $^3J_{\text{a,e}}^0 = 4.4$, $\Delta J_{\text{(gauche-O)}} = 0.5$ und $\Delta J_{\text{(anti-O)}} = -1.8$ Hz; mit $^3J_{\text{a,a}}^0 = 12.2$ Hz und $\Delta J_{\text{(gauche-O)}} = -1.45$ Hz.
- 20) M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959).
- 21) A. de Bruyn, M. Anteunis und G. Verhegge, Acta Cienc. Indica **1**, 83 (1975).
- 22) A. de Bruyn, M. Anteunis und J. van Beeumen, Bull. Soc. Chim. Belg. **86**, 259 (1977).
- 23) R. Knollmann, N. Jersch, I. Dyong, A. de Bruyn und M. Anteunis, Chem. Ber. **110**, 2729 (1977).
- 24) I. Dyong und H. Bendlin, Chem. Ber. **111**, 1677 (1978).
- 25) Bei den β -Anomeren β -15 und β -17 sind die gefundenen $^3J_{1\text{a},2\text{e}}$ -Kopplungen (2.2 und 2.0 Hz) erheblich kleiner als berechnet (3.1 Hz); sie stimmen aber mit zahlreichen experimentellen Werten bei 2-Desoxyhexopyranosen sehr gut überein (2.0–2.4 Hz; vgl. Tab. 3 in Lit.¹⁹). Diese systematische Abweichung ist durch die Additivitätsregeln von Altona bisher nicht faßbar.
- 26) I. Dyong und G. Schulte, Tetrahedron Lett. **1980**, 603; Chem. Ber. **114**, 1484 (1981).
- 27) In $-\text{CH}_2-\text{CH}$ -Fragmenten: $^3J_{\text{a,a}}^0 = 12.9$ Hz¹⁹.
- 28) J. Yoshimura, M. Matsuzawa und M. Funabashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2064 (1978).
- 29) M. Debono und R. M. Molloy, J. Org. Chem. **45**, 4685 (1980).

[417/80]