

246. Carbocyclen aus Monosacchariden. III.¹⁾
Zur Diastereoselektivität der Bildung von Cyclopentanderivaten.
Umsetzungen in der Galactosereihe

von **Bruno Bernet** und **Andrea Vasella**

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1705 Freiburg i. Ü.

(20. VIII. 79)

Carbocycles from monosaccharides. III. Concerning the diastereoselective formation of
cyclopentane derivatives. Transformations in the galactose series.

Summary

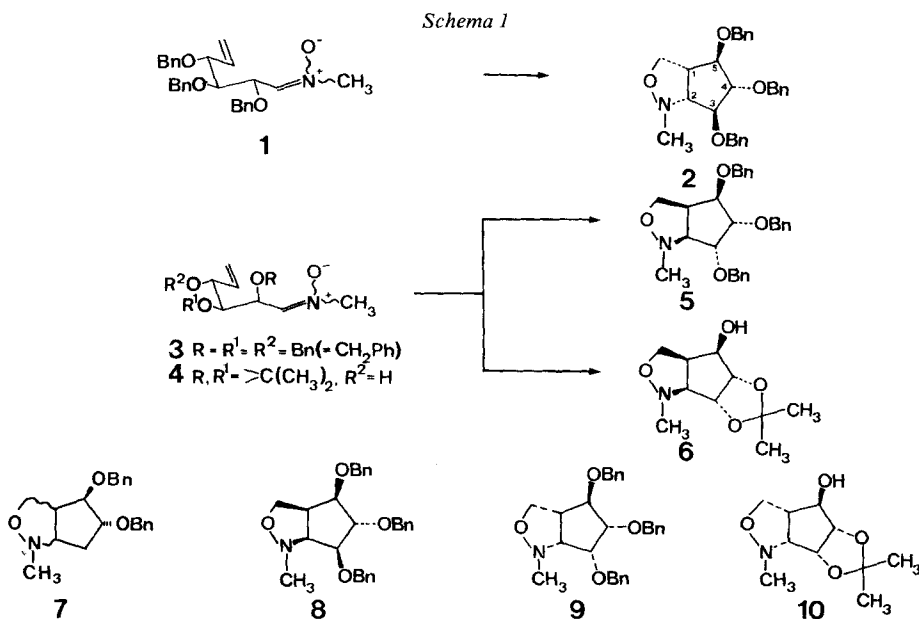
The diastereoselectivity of the intramolecular nitron-olefine cycloaddition of **1**, **3** and **4** (*Scheme 1*), yielding only **2**, **5** and **6** but none of the isomers **8**, **9** and **10** is explained by assuming a kinetic control and postulating that the relative activation energies of the two relevant transition states in the cyclization of e.g. **1** can be estimated from the conformers **A** and **B**, the latter being destabilized by a syn-periplanar arrangement of the nitron function and the 2-alkoxy-group (*Scheme 2*). It is further postulated, that this destabilization is responsible for the formation of (2,3)-*trans* configured products. Since **2**, **5** and **6** are presumably thermodynamically more stable than **8**, **9** and **10**, a case was investigated, where the cycloaddition can either give a thermodynamically less stable (2,3)-*trans*-product such as **12** or a thermodynamically more stable (2,3)-*cis*-product such as **13**. **12** and **13** could both be formed from the aldehyde **25** via the nitron **11** (*Schemes 3* and *5*). Treatment of the galactoside **16** first with Zn in aqueous butanol (forming among other products **25** and its 2-debenzyl-oxy-derivative) and then with *N*-Methylhydroxylamine yielded the isoxazolidines **12** (72%), **13** (2%) and **27** (7%) (*Schemes 4* and *6*). Similarly, the anomeric silylated galactosides **17** and **23** gave **29** (78% from **17**, 77% from **23**) and **27** (5% and 3%). Upon desilylation, **29** gave **32**, which was converted into **12**. The structure of the isoxazolidines was unambiguously deduced from their NMR. spectra and those of their derivatives **33** and **34**. Compound **32** was further transformed into its deoxyderivative **36**. The high diastereoselectivity of the cycloaddition restricts the number of diastereomeric, pentasubstituted cyclopentanes available by this method. However, cyclization of the 2-Hydroxy-aldehyde **37** (*Scheme 8*) gave the kinetically less favoured isomer **40** in a higher proportion, showing the differential influence of hydrogen-bonds on the relevant activation energies. Thermolysis of **32** gave **40** (79%) and **41** (11%). The structure of **41** was deduced from its NMR. spectra and those of its derivatives **42** and **43**. Thermolysis

¹⁾ II. Mitt. vorstehend.

of **29** gave, after desilylation, **41** (42%), **40** (22%) and **32** (13%) and thermolysis of **6** lead to a 25:75 equilibrium with **44** (combined yield 90%). These transformations illustrate means leading to additional isomers and are in agreement with the proposed explanation of the diastereoselectivity in question.

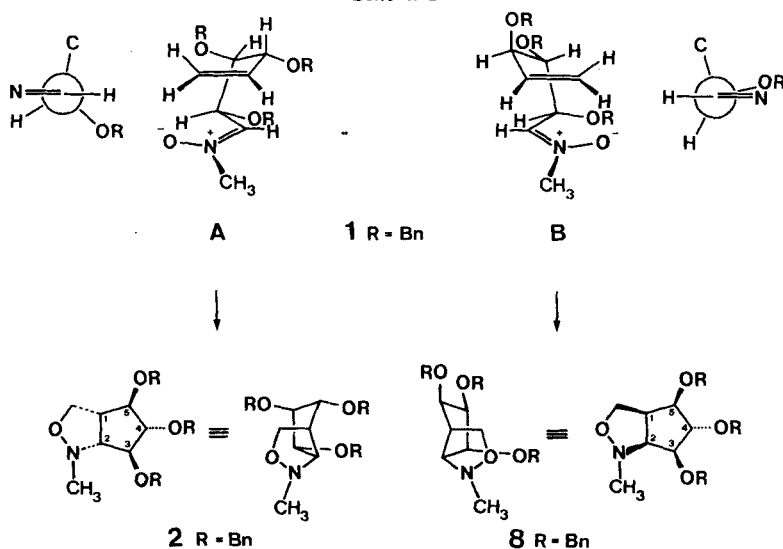
Einleitung. - In den vorangehenden Mitteilungen [1] [2] haben wir gezeigt, dass aus vollständig oder teilweise geschützten 5,6-Didesoxy-hex-5-enosen *in situ* gebildete Nitrone in einer sehr weitgehend diastereoselektiv ablaufenden, intramolekularen Nitron-Olefin-Cycloaddition hohe Ausbeuten an pentasubstituierten Cyclopentanderivaten ergeben. So erhielten wir ausgehend von D-Glucose über die (*E*, *Z*)-D-*xyl*-Nitrone **1** das Cyclopentanoisoxazolidin **2** mit der 1L(1,2,3/4,5)-Konfiguration [2] und aus D-Mannose über die (*E*, *Z*)-D-*lyxo*-Nitrone **3** bzw. **4** die Verbindungen **5** bzw. **6** mit der 1D(1,2,5/3,4)-Konfiguration [1] (s. Schema 1). Die Diastereoselektivität der Cyclisierung von **1** war auch unabhängig von der Natur der *N*-Alkylgruppe [2]. In keinem Fall liessen sich neben **2**, **5** und **6** die *a priori* auch möglichen Diastereomeren **8-10** isolieren. Dies wirft die Frage auf, welche Faktoren für die Entstehung der jeweils beobachteten relativen Konfiguration in Stellung (1,5) und (2,3) dieser Cyclisierungsprodukte verantwortlich sind, während die alleinige Bildung (1,2)-*cis*-konfigurierter Produkte erwartet wird. (Vgl. [3] und dort zit. Lit.)

Zur Diastereoselektivität der Cyclopentanbildung. - Die begründete Annahme eines kinetisch kontrollierten Reaktionsverlaufes [4-6] verlangt zur Erklärung der Diastereoselektivität eine Aussage über die relativen Aktivierungsenergien der



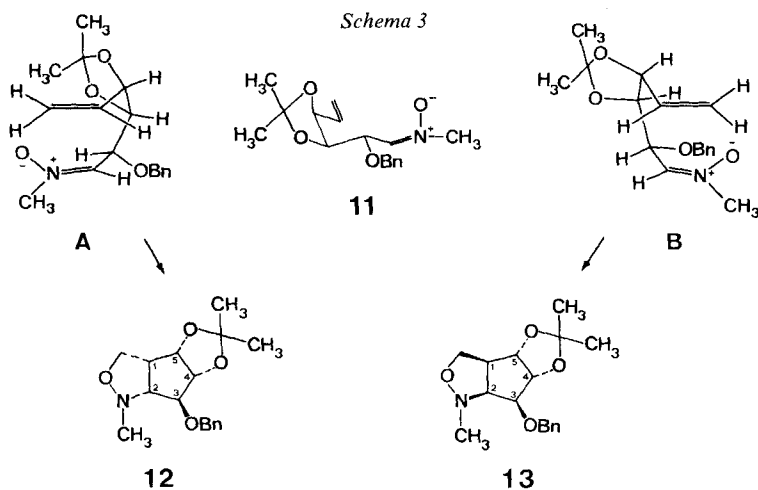
relevanten diastereomeren Übergangszustände, die der Bedingung einer mehr oder weniger parallelen Anordnung und Überlappungsmöglichkeit der π -Systeme der Nitron- und Olefinfunktion genügen müssen. Dazu haben wir - unter Annahme nicht allzu produktähnlicher Übergangszustände - die Stabilität der nach Modellbetrachtung günstigsten und die obigen Bedingungen erfüllenden diastereomeren Konformationen der jeweiligen Nitrone abgeschätzt. Im Fall des (Z)-D-xylo-Nitrons **1** sind das die zu **2** bzw. **8** führenden Konformationen **A** und **B** (s. Schema 2). Die Konformationsanalyse zeigt, dass **A** und **B** nur in einem Punkt energetisch wesentlich voneinander verschieden sind, und zwar weist **B**, nicht aber **A**, eine sterisch und elektronisch ungünstige synperiplanare Anordnung der Nitronfunktion und des 2-Alkoxysubstituenten auf (vgl. die Newman-Projektionen im Schema 2). Die Betrachtung des (E)-Nitrons **1** und der (E)- bzw. (Z)-D-lyxo-Nitron **3** und **4** zeigt ganz analoge Verhältnisse. Die Folge dieser synperiplanaren Anordnung in jeweils einer der beiden günstigsten, den diastereomeren Übergangszuständen entsprechenden Konformationen ist die Bildung von (2,3)-trans-konfigurierten Cyclopentanoisoxazolidinen. Diese Erklärung berücksichtigt auch den Befund, dass aus **1** und **2** entsprechenden 2-Desbenzyloxy-Nitronen als Nebenprodukt ein Diastereomergemisch der in Stellung 3 unsubstituierten Cyclopentanoisoxazolidine **7** entsteht [1] [2]. Als Stütze dieser Erklärungen wären Beispiele von Cycloadditionen erwünscht, bei denen kinetische und thermodynamische Kontrolle (bezogen auf die relative Konfiguration in Stellung 2 und 3) zu verschiedenen Produkten führen (s. Schema 1). Dies ist bei den bisherigen Beispielen wohl nicht der Fall. Verbindung **2** ist gegenüber seinem *a priori* auch möglichen Diastereomeren **8** durch die (1,5)- und (2,3)-trans-Konfiguration begünstigt; **6** besitzt einen *exo*-ständigen Dioxolanring und bezüglich **5** und **6** darf angenommen werden, dass die (1,5)-*cis*-Anordnung einer C,C- und C,O-Bindung weniger ungünstig ist, als

Schema 2



die (2,3)-*cis*-Anordnung einer C,O- und C,N-Bindung²⁾. Dagegen erwartet man, dass **13**, das eine (2,3)-*cis*-Konfiguration, aber einen *exo*-ständigen Dioxolanring besitzt, thermodynamisch stabiler ist als sein Diastereomer **12**, das wohl (2,3)-*trans*-konfiguriert ist, aber einen *endo*-ständigen Dioxolanring aufweist. Die Verbindungen **12** wie **13** könnten bei der intramolekularen Nitron-Olefin-Cycloaddition eines *L-arabino*-Nitrons **11** entstehen; *Schema 3* zeigt die relevanten, den Übergangszuständen entsprechenden Konformationen **A** und **B** von **11**. Auch hier führt die in **B** vorhandene, synperiplanare Anordnung von Nitronfunktion und 2-Alkoxygruppe zur Voraussage, dass die kinetische Kontrolle über einen der Konformation **A** entsprechenden Übergangszustand zum (2,3)-*trans*-konfigurierten, nun aber thermodynamisch unstabileren Diastereomeren **12** führt.

Umsetzungen in der Galactosereihe. - Zur Herstellung der zu den gewünschten (*E,Z*)-Nitronen **11** führenden *L-arabino*-Hexenose **25** (s. *Schema 5*) gingen wir vom *D*-Galactosederivat **14** aus [9] (s. *Schema 4*). Die Umsetzung von **14** mit *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin in Hexamethylphosphorsäuretriamid³⁾ ergab in hohen Ausbeuten **15**, das mit grossen Überschüssen an Benzylchlorid und Natriumhydrid in Dimethoxyäthan⁴⁾ in den Benzyläther **16** übergeführt wurde. Aus **15**



²⁾ Furanosen und deren Derivate, die in Stellung **1** einen Hetero-Substituenten (O, N, Cl) aufweisen, liegen bevorzugt oder ausschliesslich (1,2)-*trans*-konfiguriert vor, während analoge epimerisierbare Verbindungen, die in Stellung **1** einen C-Substituenten tragen, im Gleichgewicht die (1,2)-*cis*-Konfiguration bevorzugen [7] [8].

³⁾ In Dimethylformamid (DMF) (vgl. [10]) entstand als Nebenprodukt in etwa 20% Ausbeute das 6-*O*-Formylderivat von **14**.

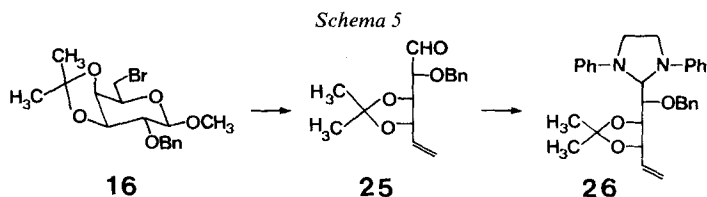
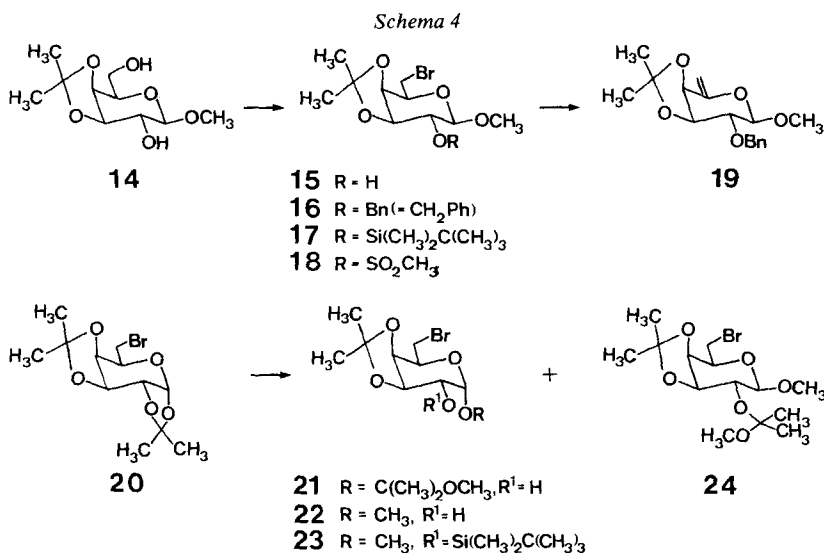
⁴⁾ In DMF entstand ein (1:1)-Gemisch aus **16** und **19**. Mit Natriumhydrid in DMF liess sich **16** bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten in den Enoläther **19** überführen. Die Leichtigkeit, mit der diese Eliminierung erfolgt, dürfte der Anwesenheit der axialen 4-Alkoxygruppe zu verdanken sein, die zusätzlich zur stabilisierenden Wechselwirkung des im Verlaufe der Eliminierung entstehenden, doppelt besetzten («carbanionischen») Orbitals mit dem σ^* -Orbital der C,Br-Bindung eine analoge Wechselwirkung mit dem σ^* -Orbital der antiperiplanar angeordneten C(4),O-Bindung ermöglicht und so zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie führt («kinetischer anomerer Effekt»).

stellten wir ferner den *t*-Butyl-dimethylsilyläther **17** [11] und das Methansulfonat **18** her.

Zur Herstellung der anomeren Bromide **22** und **23** unterwarfen wir **20** [10] einer Methanolyse und anschliessend einer Acetalisierung (vgl. [12]). Diese - nicht optimierte - Reaktionsfolge ergab das gesuchte **22** in einer Ausbeute von nur 14%. Daneben wurden der Alkohol **21** (9%) und die β -D-Pyranoside **15** (6%) und **24** (9%) isoliert, deren Strukturen mit den analytischen Daten in Einklang stehen. **22** wurde problemlos in den Silyläther **23** übergeführt.

Der gesuchte, allerdings wenig stabile Aldehyd **25** entstand in 70% Ausbeute bei der Behandlung von **16** mit Zinkstaub in wässrigem Butanol (vgl. [1,2]) und wurde als das kristalline *N,N'*-Diphenylimidazolidin **26** charakterisiert [13].

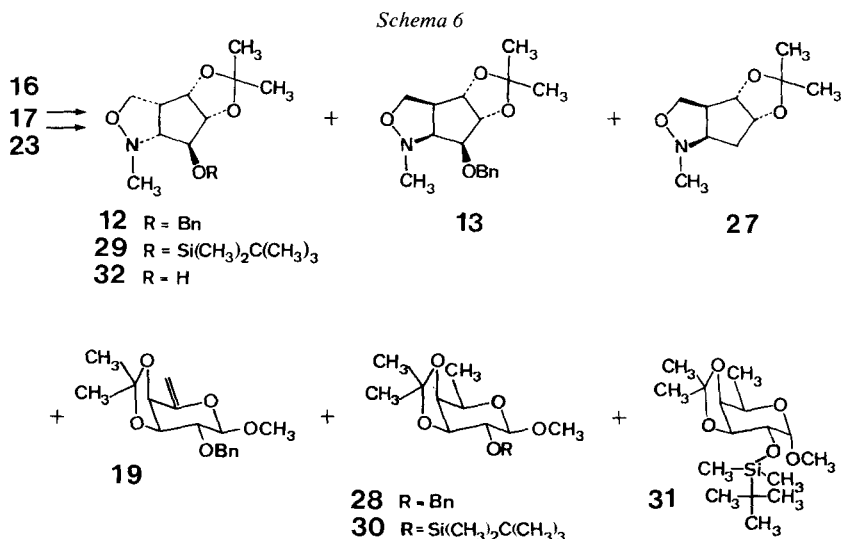
Wie üblich isolierten wir die **25** entsprechenden (*E,Z*)-Nitronen **11** nicht, sondern erwärmten das rohe **25** direkt mit *N*-Methylhydroxylamin in Methanol. Dabei entstand ein Gemisch, aus dem chromatographisch die drei Cyclopentanoisoxazolidine **12**, **13** und **27** in 72, 2 und 7% Ausbeute erhalten wurden (s. Schema 6). Daneben isolierten wir etwas Bromid **16** (4%), den bereits bekannten Enoläther **19** (2%) und 3% des 6-Desoxypyranosides **28** [14]⁵⁾.



⁵⁾ Die Fragmentierung von **16** mit Butyllithium und die anschliessende Cyclisierung mit *N*-Methylhydroxylamin ergab **12** (61%) und **13** (4%), jedoch kein **19**. Bei der Fragmentierung von **17** mit Butyllithium entstanden hauptsächlich Folgeprodukte des erwarteten Aldehyds.

Analog zum Benzyläther **16** verhielten sich die beiden anomeren, an O-C(2) silylierten Glykoside **17** und **23**, deren Fragmentierung und anschließende Cyclisierung zur Abklärung der Stabilität der *t*-Butyldimethylsilylgruppe in dieser Reaktionssequenz und zum Vergleich der Reaktivität der anomeren Galactopyranoside untersucht wurde. Allerdings entstanden hier nur zwei Cyclopentanoisoxazolidine, nämlich **29** (78% aus **17**, 77% aus **23**) und **27** (5% aus **17**, 3% aus **23**) aber kein **13** entsprechendes Produkt. In geringen Mengen wurden ferner die 6-Desoxypyranoside **30** bzw. das entsprechende α -D-Anomere **31** gebildet. Der Silyläther **29** wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid in den Alkohol **32** übergeführt, der seinerseits bei der Benzylierung **12** ergab.

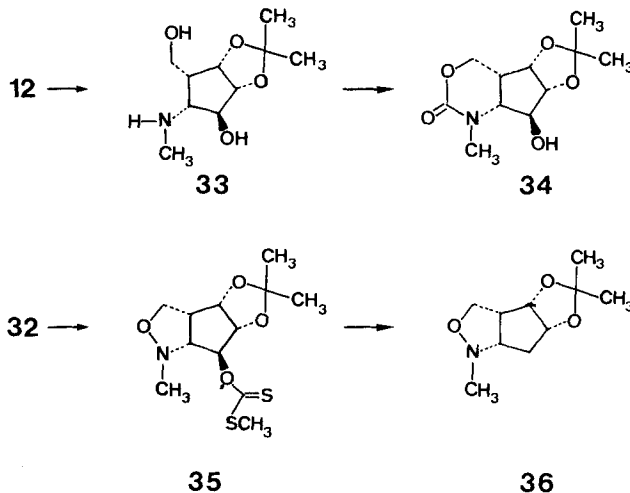
Die Konfiguration der Cyclopentanderivate liess sich aus den spektroskopischen Daten eindeutig ableiten. In den ^{13}C -NMR.-Spektren belegen die typischen Verschiebungen der C-C(1)-Triplette (vgl. [1]) die (1,5)-*cis*-Konfiguration von **12** ($\delta_{\text{C-C}(1)} = 64,40$ ppm) und von **29** ($\delta_{\text{C-C}(1)} = 64,30$ ppm) und die (1,5)-*trans*-Konfiguration von **13** ($\delta_{\text{C-C}(1)} = 70,26$ ppm) sowie von **27** ($\delta_{\text{C-C}(1)} = 69,21$ ppm). Diese Konfigurationszuordnung wird bestätigt durch die Kopplungskonstanten $J_{1,5}$ in den ^1H -NMR.-Spektren⁶), die bei den (1,5)-*cis*-konfigurierten Verbindungen **12** und **32** 8,5 und 7,5 Hz betragen⁷), während die (1,5)-*trans*-konfigurierten Verbindungen **13** und **27** entsprechende Werte von 0 und 1,2 Hz aufweisen (vgl. [1] [2]). Als weiteres Indiz für die angegebene Konfiguration darf der gleichgrosse Betrag der Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{3,4} = 5,5$ Hz im ^1H -NMR.-Spektrum von **12** gelten. Das ^1H -NMR.-Spektrum des aus **12** durch reduktive Spaltung der (N,O)-Bindung und Debenzylierung in hohen Ausbeuten zugänglichen Aminiols **33** (s. Schema 7) zeigt die Kopplungskonstanten $J_{1,2} = J_{4,5} = J_{1,5} = 5,5$ Hz, $J_{2,3} = 3,5$ Hz und $J_{3,4} = 1$ Hz, die



⁶) Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Wüthrich, ETH Zürich, für ein 360-MHz-Spektrum von **12**.

⁷) Der (mit **12** korrelierte) Silyläther **29** zeigt demgegenüber eine Kopplungskonstante $J_{1,5}$ von nur 4 Hz, liegt also in einer anderen Konformation vor.

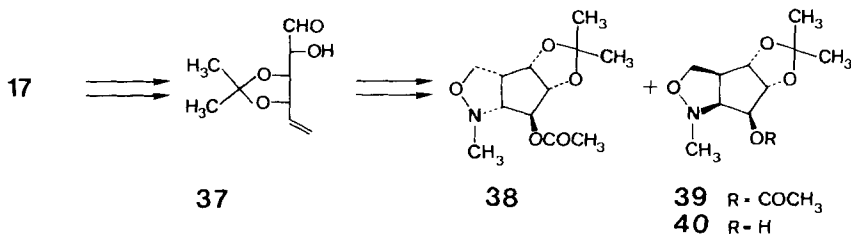
Schema 7



ebenfalls nur mit der (1,2,4,5/3)-Konfiguration vereinbar sind. Auch die spektroskopischen Daten des aus **33** gut zugänglichen Oxazinons **34** bestätigen diese Konfiguration.

Zum Schluss führten wir **32** nach der Methode von Barton [15] via das Dithiocarbonat **35** in das *endo*-konfigurierte **36** über, das vom *exo*-Isomeren **27** eindeutig verschieden ist. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **36** fand sich das C-C(1)-Triplett bei 64,98 ppm, und das ^1H -NMR.-Spektrum zeigte eine Kopplungskonstante $J_{1,5}$ von 7,5 Hz in Übereinstimmung mit der postulierten Konfiguration. Diese Ergebnisse bestätigen die anfangs formulierte Hypothese, die eine Voraussage über die Diastereoselektivität intramolekularer Nitron-Olefin-Cycloadditionen von in Stellung 2 mono-alkoxylierten Hex-5-enaldehyden erlaubt. Die hohe Diastereoselektivität hat aber – so erfreulich sie sein mag – den Nachteil, die Anzahl der zugänglichen Diastereomeren zu beschränken, da nur (1,2,3)-*cis-trans*-konfigurierte Cyclopentanderivate hergestellt werden können; anstelle der denkbaren 16 diastereomeren Enantiomerenpaare sind nur 4 zugänglich. Immerhin stehen zwei Möglichkeiten offen, um die Diastereoselektivität der Cycloaddition zu beeinflussen und damit diese Beschränkung wenigstens teilweise aufzuheben, nämlich eine unterschiedliche Beeinflussung der Aktivierungsenergien der diastereomeren, zu

Schema 8

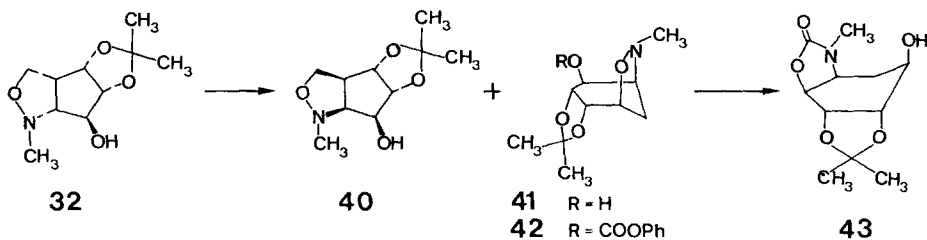


(2,3)-*trans*-, bzw. (2,3)-*cis*-konfigurierten Produkten führenden Übergangszustände und die Anwendung von Reaktionsbedingungen, die zu einer thermodynamischen Kontrolle führen.

Wir untersuchten zunächst die Cyclisierung des 2-Hydroxyaldehydes **37** (vgl. *Schema 8*), um festzustellen, ob (konformationsabhängige) Wasserstoffbrücken zwischen der 2-Hydroxygruppe und der Nitronfunktion in den **37** entsprechenden (*E,Z*)-Nitronen die Bildung des (2,3)-*cis*-konfigurierten Produktes **40** begünstigen. Nachdem die Fragmentierung von **15** mit Zink in wässrigem Butanol unübersichtlich verlief⁸⁾, desilylierten wir das Fragmentierungsprodukt von **17** mit Tetra-butylammoniumfluorid und setzten das so gebildete rohe **37** mit *N*-Methylhydroxylamin um (vgl. *Schema 8*). Nach Acetylierung des Produktgemisches wurden chromatographisch die Isoxazolidine **38** (40%) und **30** (20%) isoliert. Der Vergleich der aus den ¹H-NMR.-Spektren ersichtlichen Kopplungskonstanten erlaubt es, dem Hauptprodukt ($J_{1,5} = 6$ Hz) die Struktur **38** und dem Nebenprodukt ($J_{1,5} = 1$ Hz) die Struktur **39** zuzuordnen. Eine basenkatalysierte Umesterung ergab aus **38** den bekannten Alkohol **32** (s. *Schema 6*) und aus **39** den isomeren Alkohol **40**. Damit ist nicht nur gezeigt, dass sich 2-Hydroxynitronen in guten Ausbeuten cyclisieren – beträgt die Gesamtausbeute an **38** und **39** doch 60% über vier Stufen –, sondern auch, dass die gesuchte, unterschiedliche Beeinflussung der Übergangszustände in der gewünschten Richtung erfolgte.

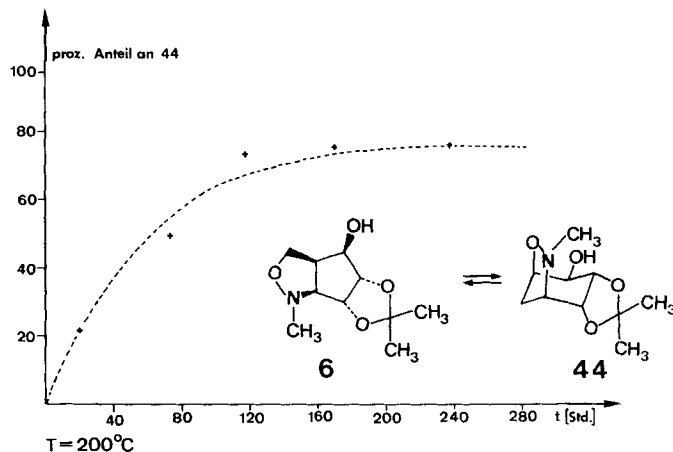
Thermische Isomerisierungen. – Bei Temperaturen von etwa 200–300° sind Gleichgewichte zwischen *cis*- und *trans*-annellierten Cyclohexanoisoxazolidinen [5] wie auch die Überführung von annellierten Cyclopentanoisoxazolidinen in überbrückte Cyclohexanderivate beschrieben worden [17]. Vermutlich verlaufen diese Umwandlungen über 1,3-dipolare Cycloreversionen [18] (vgl. [3]). Um festzustellen, ob unter analogen Bedingungen sonst nicht zugängliche Cyclopentan- bzw. Cyclohexanderivate erhalten werden, unterwarfen wir **32** einer Thermolyse (Xylol, 200°, Einschlussrohr). Dabei entstanden innerhalb von 22 Std. in 79% Ausbeute das isomere Cyclopentanoisoxazolidin **40** (vgl. *Schema 8* und 9) und in 11% Ausbeute das Cyclohexanderivat **41**. Die Struktur von **41** liess sich aus dem Auftreten eines Triplets bei 24,24 ppm im ¹³C-NMR.-Spektrum und der Beobachtung einer Fernkopplung von $H_{exo}-C(2)$ mit $H-C(6)$ ($J_{2,6} = 1,5$ Hz) im ¹H-NMR.-Spektrum ableiten. Auch die Kopplungskonstante $J_{4,5} = 3$ Hz im ¹H-NMR.-Spek-

Schema 9



⁸⁾ In Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Fraser-Reid* [16] führte auch die Fragmentierung des Methansulfonates **18** in langsamer Reaktion zu einer Vielzahl von Produkten.

Schema 10



trum des aus **41** über das Carbonat **42** gewonnenen Oxazolidons **43** bestätigt die postulierte Konfiguration. Die Thermolyse des Silyläthers **29** (Xylol, 200°, Einschlussrohr) ergab innerhalb von 70 Std. und nach Abspaltung der Silylgruppe das Cyclohexanderivat **41** in einer Ausbeute von 42% und die Cyclopentanoisoxazolidine **40** (22%) und **32** (13%); daneben wurde Zersetzung beobachtet. Präparativ unergiebig verliefen Thermolysen der aus Glucose bzw. Mannose hergestellten Tribenzyläther **2** [2] bzw. **5** [1] (vgl. Schema 1). In beiden Fällen wurde ca. 80% Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Daneben bildeten sich zwei bzw. drei nicht näher untersuchte Produkte; vermutlich isomere Isoxazolidine.

Dagegen führte die Thermolyse (Xylol, 200°, Einschlussrohr) des ebenfalls aus Mannose hergestellten Isoxazolidins **6** [1] innerhalb von ca. 200 Std. zu einem Gleichgewicht, an dem das bekannte und schon unter Bedingungen einer kinetischen Kontrolle zu 3% gebildete Cyclohexanderivat **44** [1] zu 75% beteiligt war (vgl. Schema 10)⁹⁾. Die Gesamtausbeuten an **6** und **44** überstiegen 90%.

Daraus ist ersichtlich, dass die thermische Isomerisierung auch dieser Cyclopentanoisoxazolidine je nach dem Charakter der Schutzgruppen in präparativ nützlichen Ausbeuten Cyclohexanderivate und (thermodynamisch stabilere) isomere Cyclopentanderivate ergaben. Die thermische Überführung von **32** in **40** und das Verhältnis in dem die **32** und **40** entsprechenden Silyläther bei der Thermolyse von **30** gebildet wurden beweisen, dass neben der (1,2)-*cis*- auch die (2,3)-*trans*-Konfiguration der besprochenen Cyclopentanoisoxazolidine das Ergebnis einer kinetischen Kontrolle ist und belegen die Annahme der grösseren thermodynamischen Stabilität von **13** gegenüber seinem Isomeren **12**.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.702.1.76) und der Firma Sandoz AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁹⁾ Im IR.-Spektrum von **44** wurden mit Hilfe von Verdünnungsreihen intramolekulare Wasserstoffbrücken nachgewiesen. Modellbetrachtungen lassen die Rolle intramolekularer Wasserstoffbrücken auch im Übergangszustand der Thermolyse von **6** plausibel erscheinen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [2]. Die ^1H -NMR.-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, von CDCl_3 -Lösungen bei 90 MHz (Varian Modell EM-390) gemessen. Die IR.-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, von 3proz. CHCl_3 -Lösungen aufgenommen (Beckman, AccuLab 4). Die Massenspektren wurden mit dem Spektrographen Du Pont 21-491 aufgenommen.

Methyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosid (15). Zu einer Lösung von 1,0 g (4,27 mmol) **14** in 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden nacheinander 1,848 g (7,05 mmol) Triphenylphosphin und 1,255 g (7,05 mmol) *N*-Brom-succinimid (NBS) gegeben. Sofort nach der Zugabe von NBS nahm die Lösung eine braunrote Farbe an, die allmählich in ein kräftiges Violett überging. Nach 30 Min. Erwärmen auf 80° wurde das Gemisch normal aufgearbeitet (Äther/ges. NaCl-Lsg., 4 Scheidetrichter). Die Wasserphase wies eine tiefviolette, die Ätherphase eine rötliche Farbe auf. Chromatographie (50 g, C) ergab 1,184 g (93,6%) **15**, das aus Äther/Hexan kristallisiert wurde. Zur Analyse wurde eine Probe bei 85° i.HV. sublimiert. Smp. 88° . Rf(Essigester) 0,57. $[\alpha]_D^{20} = +24,7^\circ$ ($c = 0,8$). – IR.: 3590m, 3450w br., 2990m, 2930m, 2870m, 2840m, 1465w, 1450m, 1385s, 1375s, 1325w, 1295m, 1265m, 1185m, 1160s, 1145s, 1130s, 1100s, 1075s, 1050s, 1035s, 985m, 970m, 950m, 925w, 915w, 875s, 850w. – ^1H -NMR.: 4,32 ($d \times d$, $J = 5,7/2$, H-C(4)); 4,25–3,9 (m , 2 H); 4,14 (d , $J = 7,8$, H-C(1)); 3,7–3,35 (m , 2 H-C(6) und H-C(2), Veränderung bei der Zugabe von D_2O); 3,57 (s , OCH_3); 2,5 (br., OH, mit D_2O austauschbar); 1,51 (s , CH_3); 1,36 (s , CH_3). – ^{13}C -NMR.: 110,13(s), 103,23(d), 78,73(d), 73,29($3d$), 56,85(qa), 29,57(t), 27,98(qa), 26,20(qa). – MS.: 283 (39), 281 (35), 224 (13), 222 (10), 209 (26), 207 (19), 179 (100), 177 (98), 173 (13), 163 (16), 161 (20), 159 (10), 151 (10), 149 (12), 121 (16), 119 (14), 101 (49), 100 (22), 99 (27), 87 (55), 85 (24), 81 (16), 74 (19), 73 (13), 71 (32), 69 (11), 61 (13), 59 (71), 57 (11), 55 (16), 43 (59), 41 (14), 18 (12).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_5$ (297,15) Ber. C 40,42 H 5,77% Gef. C 40,54 H 5,88%

Methyl-2-O-benzyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosid (16). Eine Lösung von 10,082 g (34,06 mmol) **15** in 280 ml Benzylchlorid/Dimethoxyäthan = 2:5¹⁰) wurde mit 1,022 g (42,6 mmol) Natriumhydrid 12 Std. bei RT. unter Stickstoff gerührt. Nach Zugabe von zusätzlichen 1,326 g (54,9 mmol) NaH wurde das Gemisch weitere 48 Std. gerührt. Überschüssiges NaH wurde durch Zugabe von Methanol zerstört. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaCl-Lsg.) und Chromatographie (130 g, Methylenchlorid/Essigester 9:1) ergaben nach Kristallisieren aus Methylenchlorid/Hexan 11,347 g (86,3%) **16** und 418 mg **15**. Zur Analyse wurde **16** bei 100° i.HV. sublimiert. Smp. 103° . Rf(B) 0,29. $[\alpha]_D^{20} = +50,3^\circ$ ($c = 0,6$). – IR.: 2990m, 2930m, 2870m, 2840w, 1600w, 1495w, 1465w, 1450m, 1380s, 1370m, 1325w, 1300w, 1270w, 1155s, 1145s, 1130s, 1110s, 1070s, 1040s, 1025s, 985m, 965m, 910w, 875m, 850w. – ^1H -NMR.: 7,5–7,1 (m , 5 H); 4,82 (s , $\text{H}_2\text{C}-\text{Ph}$); 4,29 ($d \times d$, $J = 5,7/2$, H-C(4)); 4,26 (d , $J = 7,8$, H-C(1)); 4,20 (t , $J = 5,7$, H-C(3)); 3,93 ($d \times d \times d$, $J = 7,8/6/2$, H-C(5)); 3,7–3,55 (m , 2 H-C(6)); 3,59 (s , OCH_3); 3,42 ($d \times d$, $J = 7,8/5,7$, H-C(2)); 1,36 (s , 2 CH_3). – ^{13}C -NMR.: 138,00(s), 128,02 und 127,42 (mehrere d), 109,91(s), 103,86(d), 79,11(d), 78,81(d), 73,37(t und d), 72,96(d), 56,69(qa), 29,70(t), 27,58(qa), 26,24(qa). – MS.: 373 (2), 371 (2), 291 (2), 250 (3), 249 (8), 235 (3), 233 (2), 191 (5), 179 (9), 177 (10), 113 (5), 100 (7), 92 (9), 91 (100), 87 (8), 65 (8), 59 (6), 43 (8).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BrO}_5$ (387,27) Ber. C 52,72 H 5,99% Gef. C 52,82 H 6,06%

Methyl-2-O-benzyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- α -L-arabino-hex-5-enopyranosid (19). Eine Lösung von 240 mg (0,62 mmol) **16** in 5 ml DMF wurde mit 45 mg (1,88 mmol) NaH 12 Std. bei RT. unter Stickstoff gerührt. Mit Methanol wurde der Überschuss NaH zerstört. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaHCO_3 -Lsg.) und Destillation im Kugelrohr bei 130° i.HV. ergaben 187 mg (98,4%) **19** als farbloses Öl. Rf(B) 0,33. $[\alpha]_D^{20} = -58,4^\circ$ ($c = 0,7$, CCl_4). – IR. (CCl_4): 3100w, 3080w, 3040w, 3000m, 2950m, 2920m, 1665m, 1500w, 1460m, 1385s, 1375s, 1300m, 1275m, 1245s, 1215s, 1170s, 1120s, 1080s, 1030s, 1000m, 965m, 915w, 905w, 885m, 860m. – ^1H -NMR.: 7,5–7,2 (m , 5 H); 4,9–4,6 (m , 6 H); 4,27 ($d \times d$, $J = 7,2/5,2$, H-C(3)); 3,58 (t , $J = 5,2$, H-C(2)); 3,51 (s , OCH_3); 1,43 (s , CH_3); 1,37 (s , CH_3). – ^{13}C -NMR.: 152,57(s), 137,74(s), 128,16–127,57 (mehrere d), 110,32(s), 102,02(d), 97,80(t), 77,32(d), 76,13(d), 72,95(t), 72,51(d), 56,04(qa), 27,02(qa), 25,68(qa). – MS.: 306 (1, M^+), 291 (0,5), 290 (0,5), 281 (3), 220 (3), 205 (16), 149 (10), 120 (58), 119 (25), 106 (48), 105 (100), 91 (38), 78 (10), 77 (44), 73 (10), 58 (34), 57 (8), 51 (12), 43 (72), 42 (8), 18 (23).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (306,36) Ber. C 66,65 H 7,24% Gef. C 66,44 H 7,30%

¹⁰) Die Benzylisierung mit 1,1 Mol.-Äquiv. NaH in Dimethylformamid (DMF) ergab **16** (41,8%) und **19** (38,8%).

*Methyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-(dimethyl-*t*-butylsilyl)- β -D-galactopyranosid (17).* Eine Lösung von 380 mg (1,28 mmol) **15** und 218 mg (3,2 mmol) Imidazol in 5 ml DMF wurde mit 291 mg (1,94 mmol) Dimethyl-*t*-butylsilylchlorid 150 Min. bei 50° gehalten. Normale Aufarbeitung (Äther/2mal ges. NaHCO₃-Lsg., einmal ges. NaCl-Lsg.) und Chromatographie (50 g, B) ergaben 510 mg (97%) kristallines **17**. Zur Analyse wurde eine Probe bei 73° i.HV. sublimiert. Smp. 77°. Rf(C) 0,62. $[\alpha]_D^{20} = +11,8^\circ$ ($c = 0,9$, CCl₄). – IR. (CCl₄): 3000m, 2970m, 2950s, 2910m, 2870m, 1470m, 1460w, 1445w, 1380m, 1370m, 1360m, 1325w, 1305w, 1280w, 1245s, 1220s, 1200m, 1185w, 1160m, 1145s, 1135s, 1095s, 1085s, 1055m, 1045s, 1020m, 990w, 965m, 940w, 920w, 910w, 890m, 880m, 870m, 840s. – ¹H-NMR. [CCl₄, C₆H₆ ($\delta = 7,28$ ppm) als Standard]: 4,2–3,8 (m, 3 H); 3,75–3,35 (m, 4 H); 3,46 (s, OCH₃); 1,48 (s, CH₃); 1,32 (s, CH₃); 1,00 (s, (H₃C)₃C); 0,18 (s, CH₃Si); 0,15 (s, CH₃Si). – ¹³C-NMR. [CCl₄; CCl₄ ($\delta = 96,10$ ppm) als Standard]: 109,44(s), 104,00(d), 80,48(d), 74,19(d), 73,32(d), 73,11(d), 56,23(qa), 29,41(t), 27,99(qa), 26,47(qa), 25,95(qa), 18,28(s), – 4,44(qa), – 4,69(qa). – MS.: 397 (2), 395 (2), 323 (3), 321 (3), 265 (6), 263 (6), 237 (8), 235 (6), 179 (7), 177 (8), 157 (9), 145 (10), 100 (24), 99 (62), 92 (10), 91 (100), 89 (19), 75 (8), 73 (16), 71 (8), 59 (16), 57 (18), 55 (7), 43 (18), 41 (8).

C₁₆H₃₁BrO₅Si (411,41) Ber. C 46,71 H 7,60% Gef. C 46,81 H 7,78%

Methyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-methansulfonyl- β -D-galactopyranosid (18). Zu einer auf 0° gekühlten und unter Stickstoff gerührten Lösung von 414 mg (1,39 mmol) **15** in 6 ml Methylenchlorid wurden nacheinander 260 μ l (1,88 mmol) Triäthylamin und 146 μ l (1,5 mmol) Methansulfonylchlorid gegeben. Nach 10 Min. Rühren bei 0° ergab normale Aufarbeitung (Äther/Wasser) 512 mg (97,9%) kristallines, nach DC. reines **18**, das aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert wurde. Zur Analyse wurde eine Probe bei 124° i.HV. sublimiert. Smp. 130°. Rf(D) 0,35. $[\alpha]_D^{20} = +24,1^\circ$ ($c = 0,9$). – IR.: 3040w sh, 3000m, 2950w, 2890w, 1465w, 1455m, 1440w, 1420w, 1390s, 1380s, 1370s, 1340m, 1315w, 1285w, 1180s, 1165s, 1150s, 1140s, 1120m, 1080s, 1065s, 1055s, 1015s, 985s, 970s, 920w, 895m, 880m, 860s. – ¹H-NMR.: 4,55–4,15 (m, H–C(3) und H–C(4)); 4,50 (t, $J = 7$, H–C(2)); 4,31 (d, $J = 7$, H–C(1)); 4,00 (d $\times$ d $\times$ d, $J = 6,7/6/2$, H–C(5)); 3,75–3,5 (m, 2 H–C(6)); 3,58 (s, OCH₃); 3,13 (s, CH₃); 1,55 (s, CH₃); 1,38 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 110,87(s), 100,50(d), 81,47(d), 77,08(d), 73,86(d), 73,16(d), 56,75(qa), 39,09(qa), 28,97(t), 27,63(qa), 26,24(qa). – MS.: 361 (22), 359 (21), 301 (5), 299 (4), 259 (3), 257 (3), 237 (38), 235 (39), 179 (46), 177 (43), 163 (8), 161 (7), 151 (23), 149 (27), 139 (18), 137 (14), 135 (14), 121 (13), 111 (11), 100 (10), 99 (13), 97 (25), 87 (26), 85 (23), 81 (18), 79 (23), 73 (39), 71 (16), 69 (26), 61 (11), 59 (48), 57 (11), 45 (19), 43 (100), 41 (27), 39 (10).

C₁₁H₁₉BrO₇S (375,23) Ber. C 35,21 H 5,10% Gef. C 35,30 H 5,19%

Methanolyse von 20 und nachfolgende Acetalisierung. Eine Lösung von 2,129 g (6,61 mmol) **20** [10] in 15 ml Methanol/Acetylchlorid 49:1 wurde 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Neutralisieren mit Na₂CO₃ und Filtrieren durch *Celite* ergaben 1,613 g Rohprodukt, dessen Lösung in 25 ml Aceton mit 300 mg FeCl₃ und akt. Sikkon 15 Std. bei RT. gerührt wurde. Das Gemisch wurde mit Na₂CO₃ neutralisiert und mit *Celite* versetzt. Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen i.RV. und Chromatographie (50 g, bis **21** eluiert B, dann C) ergaben als Hauptprodukte 185 mg (9,4%) **24**, 182 mg (9,3%) **21**, 273 mg (14%) **22** und 123 mg (6,3%) **15**.

Methyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-(1-methoxy-1-methyläthyl)- β -D-galactopyranosid (24). Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. destilliert. Öl. Rf(C) 0,37. $[\alpha]_D^{20} = +8,6^\circ$ ($c = 1$). – IR.: 3000m, 2950m, 2920w, 2850w, 1460m, 1385s, 1375s, 1165m, 1145m, 1075s, 985w, 915w, 895m, 870m. – ¹H-NMR.: 4,5–3,9 (m, 5 H); 3,8–3,4 (m, 2 H–C(6)); 3,47 (s, 2 OCH₃); 1,47 (s, CH₃); 1,43 (s, 3 CH₃). – ¹³C-NMR.: 110,66(s), 110,11(s), 103,86(d), 79,75(d), 78,91(d), 78,37(d), 78,20(d), 55,39(qa), 54,55(qa), 33,16(t), 27,53(qa), 27,37(2qa), 27,12(qa). – MS.: 355 (8), 353 (8), 281 (2), 279 (2), 195 (3), 193 (3), 115 (9), 85 (6), 75 (100), 73 (6), 59 (6), 43 (10).

C₁₄H₂₅BrO₆ (369,23) Ber. C 45,54 H 6,82% Gef. C 45,29 H 6,78%

(1-Methoxy-1-methyläthyl)-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosid (21). Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. destilliert. Öl. Rf(C) 0,31. $[\alpha]_D^{20} = +71,7^\circ$ ($c = 1$), +77,7° ($c = 1$, Methanol). – IR.: 3450m, 2980s, 2930s, 2830m, 1460m, 1425m, 1385s, 1375s, 1310m, 1160s, 1110s, 1065s, 1030s, 975s, 915m, 895s, 880s, 840m. – ¹H-NMR.: 5,03 (d, $J = 3$, H–C(1)); 4,31 (d $\times$ d, $J = 6/3$, H–C(3)); 4,20 (d, $J = 3$, H–C(4)); 3,9–3,4 (m, 4 H); 3,42 (s, OCH₃); 2,3–2,1 (br., OH, mit D₂O austauschbar); 1,51 (s, CH₃); 1,48 (s, CH₃); 1,46 (s, CH₃); 1,42 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 111,14(s), 109,97(s), 104,63(d), 81,97(d), 79,39(d), 78,85(d), 71,85(d), 55,53(qa), 33,80(t), 27,34(3qa), 26,46(qa). –

MS.: 341 (34), 339 (31), 283 (40), 281 (40), 265 (10), 251 (13), 249 (15), 223 (40), 221 (34), 209 (12), 207 (12), 195 (65), 193 (65), 149 (11), 145 (45), 137 (35), 135 (25), 131 (21), 129 (13), 127 (14), 113 (12), 103 (27), 101 (20), 100 (13), 87 (11), 85 (50), 75 (29), 74 (40), 73 (50), 71 (16), 59 (88), 57 (10), 55 (16), 45 (26), 43 (100), 41 (15).

$C_{13}H_{23}BrO_6$ (355,23) Ber. C 43,96 H 6,53% Gef. C 43,80 H 6,47%

Methyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden- α -D-galactopyranosid (22). Zur Analyse wurde **22** aus Äther/Hexan umkristallisiert und 12 Std. i.HV. getrocknet. Smp. 66°. Rf (Essigester) 0,65. $[\alpha]_D = +114,9^\circ$ ($c = 1,7$). - IR.: 3570w, 3000m, 2940m, 2830w, 1455w, 1385m, 1375m, 1340w, 1300w, 1150s, 1135m, 1095s, 1060s, 1035m, 1020m, 990m, 975m, 950w, 915m, 905m, 890m, 870m, 840w. - 1H -NMR.: 4,77 (*d*, $J = 4$, H-C(1)); 4,45-4,1 (*m*, 3 H); 4,1-3,8 (*m*, 1 H); 3,6-3,45 (*m*, 2 H-C(6)); 3,50 (*s*, OCH₃); 2,45-2,25 (*br.*, OH, mit D₂O austauschbar); 1,48 (*s*, CH₃); 1,33 (*s*, CH₃). - ^{13}C -NMR.: 109,70(*s*), 97,99(*d*), 75,57(*d*), 73,03(*d*), 68,97(*d*), 68,42(*d*), 55,38(*qa*), 30,47(*i*), 27,31(*qa*), 25,66(*qa*). - MS.: 283 (74), 281 (90), 267 (17), 265 (17), 223 (14), 221 (16), 208 (25), 206 (29), 191 (11), 189 (10), 181 (12), 179 (84), 178 (10), 177 (80), 173 (72), 163 (32), 161 (26), 159 (36), 149 (10), 143 (17), 127 (17), 121 (19), 113 (14), 109 (16), 101 (52), 100 (46), 99 (32), 97 (14), 87 (90), 85 (40), 81 (26), 74 (36), 71 (38), 69 (19), 61 (18), 59 (100), 57 (20), 55 (23), 45 (12), 43 (84), 41 (16), 39 (10).

$C_{10}H_{17}BrO_5$ (297,15) Ber. C 40,42 H 5,77% Gef. C 40,46 H 5,80%

*Methyl-6-bromo-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-(dimethyl-*t*-butylsilyl)- α -D-galactopyranosid (23).* Eine Lösung von 619 mg (2,09 mmol) **22** und 341 mg (5,01 mmol) Imidazol in 10 ml DMF wurde mit 483 mg (3,22 mmol) Dimethyl-*t*-butylsilylchlorid 3 Std. bei 50° gehalten. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaCl-Lsg.) und Chromatographie (100 g, A) ergaben 840 mg (98%) **23** als Öl. Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. destilliert. Rf(B) 0,53. $[\alpha]_D = +100,2^\circ$ ($c = 0,9$). - IR.: 2990m, 2950s, 2930s, 2840s, 1470m, 1460m, 1385s, 1375m, 1365m, 1345w, 1250s, 1155s, 1135s, 1105s, 1085s, 1065s, 1045s, 1025s, 975m, 940m, 920m, 875s, 860s, 840s. - 1H -NMR. [C_6D_6 , mit C_6H_6 ($\delta = 7,28$ ppm) als Standard]: 4,64 (*d*, $J = 3,7$, H-C(1)); 4,35-4,05 (*m*, 3 H); 3,83 (*t* $\times$ *d*, $J = 7/3,3$, H-C(5)); 3,53 (*d*, $J = 7$, 2 H-C(6)); 3,43 (*s*, OCH₃); 1,49 (*s*, CH₃); 1,33 (*s*, CH₃); 0,94 (*s*, (H₃C)₃C); 0,12 (*s*, CH₃); 0,10 (*s*, CH₃). - ^{13}C -NMR. [mit C_6H_6 ($\delta = 128,5$ ppm) als Standard]: 109,52(*s*), 100,31(*d*), 77,14(*d*), 73,91(*d*), 71,54(*d*), 68,60(*d*), 56,01(*qa*), 30,96(*t*), 28,39 (*qa*), 26,57(*qa*), 26,17(3*qa*), 18,51(*s*), -4,16(*qa*), -4,31 (*qa*). - MS.: 397 (5), 395 (5), 381 (3), 379 (3), 355 (3), 353 (3), 323 (24), 321 (26), 297 (6), 295 (6), 265 (30), 263 (30), 239 (12), 237 (52), 235 (48), 215 (14), 179 (30), 177 (29), 156 (14), 155 (21), 145 (57), 131 (23), 129 (16), 127 (10), 119 (19), 117 (20), 116 (12), 89 (100), 75 (24), 73 (56), 59 (28), 55 (40), 43 (26), 41 (10).

$C_{16}H_{31}O_5Si$ (411,41) Ber. C 46,71 H 7,60% Gef. C 46,76 H 7,69%

2-(1'-O-Benzyl-4', 5'-didesoxy-2', 3'-O-isopropyliden-L-arabino-pent-5'-enitol-1'-C-yl)-N,N'-diphenyl-imidazolidin (26). Eine Lösung von 333 mg (0,86 mmol) **16** in 5,6 ml Propanol und 0,4 ml Wasser wurde mit 840 mg aktiviertem Zink 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch Watte filtriert und normal aufgearbeitet (Äther/ges. NaCl-Lsg.). Zur Lösung des rohen **25** (s.u.) in 6 ml Methylenchlorid wurden 180 mg (0,85 mmol) *N,N'*-Diphenyläthylendiamin, ein Tropfen Eisessig und ca. 2 g Molekularsieb 4A gegeben. Nach 24 Std. Rühren bei RT. wurde das Gemisch durch *Celite* filtriert. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaCl-Lsg.), rasche Chromatographie (50 g, B, **26** zersetzt sich auf Kieselgel) und Kristallisieren aus Hexan ergaben 102 mg (25,2%) **26** mit Smp. 104°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Hexan umkristallisiert und eine Std. bei 100° i.HV. getrocknet. Smp. 108°. Rf(B, Aluminiumoxid) 0,52. $[\alpha]_D = +77,4^\circ$ ($c = 1$, CCl₄). - IR. (CCl₄): 3080w, 3060w, 3020m, 2980m, 2920m, 2900m, 2860m, 1590s, 1495s, 1470m, 1450m, 1420w, 1375s, 1365s, 1325m, 1060s, 1035m, 990m, 950w, 930m, 870m. - 1H -NMR. (CCl₄): 7,3-6,9 (*m*, 9 H); 6,9-6,7 (*m*, 6 H); 6,00 (*d* $\times$ *d* $\times$ *d*, $J = 18/9/7,5$, H-C(4')); 5,50 (*d*, $J = 5$, H-C(2)); 5,4-5,1 (*m*, 2 H-C(5')); 4,53 und 4,42 (*AB*-System, $J = 11$, H₂C-Ph); 4,38 und 4,27 (*AB*-System, $J = 6,7$, H-C(2') und H-C(3')); 3,9-3,3 (*m*, 5 H); 1,47 (*s*, CH₃); 1,30 (*s*, CH₃). - ^{13}C -NMR.: 148,28(*s*), 146,30(*s*), 138,15(*s*), 135,61(*d*), 128,85(2*d*), 128,64(4*d*), 127,43(2*d*), 126,66(*d*), 118,82(2*d*), 117,71(*t*), 115,07(*d*), 113,31(4*d*), 108,15(*s*), 79,25(*d*), 78,58(*d*), 75,03(*d*), 74,08(*t*), 49,02(*t*), 46,79(*t*), 27,49(*qa*), 25,61(*qa*). - MS.: 342 (6), 341 (9), 340 (6), 284 (3), 273 (3), 256 (5), 243 (9), 224 (16), 223 (100), 120 (6), 91 (10), 77 (6), 53 (5).

$C_{30}H_{34}N_2O_3$ (470,62) Ber. C 76,50 H 7,28 N 5,95% Gef. C 76,70 H 7,39 N 5,87%

2-O-Benzyl-5,6-didesoxy-3,4-O-isopropyliden-L-arabino-hex-5-enose (25). Eine Lösung von 534 mg (1,38 mmol) **16** in 14 ml Propanol und 1 ml Wasser wurde mit 960 mg (14,8 mmol) aktiviertem Zink

30 Min. unter Rückfluss gekocht. Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen i.RV. und Chromatographie (50 g, B) ergaben 267 mg (69,9%) durch 16 leicht verunreinigtes 25 und 37 mg eines nicht weiter untersuchten Nebenproduktes. Öl. Rf(B) 0,23. – IR.: 2990m, 2940m, 2870m, 1730s, 1500w, 1455m, 1430w, 1385s, 1375s, 1165s, 1140s, 1080s, 1030s, 1000s, 940s, 875s. – ¹H-NMR.: 9,72 (d, J=1,5, H-C(1)); 7,5–7,1 (m, 5 H); 5,95 (d×d×d, J=18/10/6,7, H-C(5)); 5,5–5,1 (m, H₂-C(6)); 4,73 (br. t, J=6,7, H-C(4)); 4,68 und 4,67 (innere Linien eines AB-Systemes, H₂C-Ph); 4,46 (d×d, J=6,7/4, H-C(3)); 3,77 (d×d, J=4/1,5, H-C(2)); 1,55 (s, CH₃); 1,37 (s, CH₃). – MS.: 235 (1), 194 (2), 155 (10), 98 (55), 95 (73), 86 (16), 85 (21), 84 (22), 83 (27), 70 (7), 69 (23), 67 (12), 59 (25), 58 (16), 57 (10), 55 (13), 51 (7), 49 (16), 45 (13), 43 (100), 42 (8), 41 (19), 39 (10), 31 (17), 29 (9), 28 (8), 27 (7).

Cyclisierung des rohen Fragmentierungsproduktes von 16 mit N-Methylhydroxylamin. Eine Lösung von 5,015 g (19,99 mmol) 16 in 140 ml Propanol und 10 ml Wasser wurde mit 10,154 g (155 mmol) aktiviertem Zink 25 Min. unter Rückfluss gekocht. Das nach Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen i.RV. und Trocknen i.HV. (10 Min.) erhaltene Öl wurde mit 50 ml Methanol in die Suspension von 21,4 g (258 mmol) N-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 14,85 g (275 mmol) Natriummethanolat und 2,25 g (26,8 mmol) NaHCO₃ in 150 ml Methanol transferiert. Das Gemisch wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Filtrieren durch *Celite*, Einengen i.RV. auf halbes Volumen, normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaCl-Lsg.) und Chromatographie (130 g, C) ergaben ca. 800 mg eines Gemisches A, 2,832 g 12 und 174 mg (6,7%) 27.

Die Chromatographie des Gemisches A (50 g, A) ergab 21 mg zweier nicht näher charakterisierter Verbindungen (Rf(C) 0,54 und 0,51), 75 mg (1,9%) 19, 187 mg (3,7%) 16, 112 mg (2,8%) 28 [14], 62 mg (1,6%) 13 und weitere 39 mg (total 2,871 g (72,4%)) 12.

1L-(1,2,4,5/3)-1¹,2¹-Anhydro-3-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (12)¹¹). Zur Analyse wurde eine Probe bei 100° i.HV. destilliert. Öl. Rf(C) 0,13. [α]_D = +7,5° (c=0,7). – IR.: 3000s, 2970m, 2940m, 2920m, 2900m, 2790w, 1605w, 1500w, 1460m, 1440w, 1405w, 1385s, 1375s, 1340w, 1310w, 1255m, 1165s, 1125s, 1095s, 1075s, 1035m, 1025m, 985m, 955w, 915w, 875m. – ¹H-NMR.: 7,5–7,1 (m, 5 H); 4,72–4,45 (m, H-C(4) und H-C(5)); 4,70 und 4,55 (AB-System, J=11,5, H₂C-Ph); 4,19 (d×d, J=8,4/4, HC-C(1)); 3,93 (t, J=8,4, HC-C(1)); 3,88 (d×d, J=5,4/4,2, H-C(3)); 3,65–3,1 (m, H-C(1) und H-C(2)); 2,60 (s, NCH₃); 1,52 (s, CH₃); 1,33 (s, CH₃). – ¹H-NMR. (360 MHz, Spektroskopin): 7,5–7,1 (m, 5 H); 4,70 und 4,61 (AB-System, J=11,6, H₂C-Ph); 4,63 (d×d, J=8/6,4, H-C(5)); 4,56 (d×d, J=6,4/5,5, H-C(4)); 4,20 (d×d, J=8,5/3,8, HC-C(1)); 3,95 (br. t, HC-C(1)); 3,90 (t, J=5,5, H-C(3)); 3,50 (br. t, H-C(2)); 3,29 (qa×d, J=8,5/3,8, H-C(1)); 2,58 (s, NCH₃); 1,51 (s, CH₃); 1,31 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 137,95(s), 128,13(2d), 127,64(d), 127,43(2d), 112,45(s), 87,33(d), 86,36(d), 78,58(d), 77,68(d), 71,88(t), 64,40(t), 46,62(d), 43,59(qa), 27,08(qa), 25,36(qa). – MS.: 264 (1), 219 (5), 207 (1), 157 (4), 131 (8), 108 (9), 107 (7), 105 (6), 98 (7), 91 (13), 86 (8), 84 (9), 79 (10), 77 (7), 69 (14), 58 (20), 51 (6), 49 (10), 43 (100), 42 (8), 39 (7), 29 (8), 27 (8), 18 (11), 15 (5).

C₁₇H₂₃NO₄ (305,37) Ber. C 66,86 H 7,59 N 4,59% Gef. C 66,78 H 7,66 N 4,59%

¹¹) Den IUPAC-Regeln der systematischen Nomenklatur entsprechend ist das Gerüst dieser Verbindung das Cyclopentano[c]isoxazolidin. Die Verbindung 12 ist demnach als (2aR,3S,4S,5S,5aR)-3-Benzyl-4,5-dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin zu bezeichnen; das gleiche Gerüst findet sich bei den folgenden, analog benannten Verbindungen 13 ((2aS,3S,4R,5S,5aR)-3-Benzyl-4,5-dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin), 27 ((2aR,4R,5S,5aR)-4,5-Dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin), 29 ((2aR,3S,4S,5S,5aS)-4,5-Dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-3-(t-butyl-dimethyl)silyloxy-cyclopentano[c]isoxazolidin), 38 ((2aR,3S,4S,5S,5aS)-3-Acetoxy-4,5-dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin), 39 ((2aS,3S,4S,5S,5aR)-3-Acetoxy-4,5-dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin), 32 ((2aR,3S,4R,5S,5aS)-3,4,5-Trihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin), 40 ((2aS,3S,4R,5S,5aR)-3,4,5-Trihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[c]isoxazolidin), und 35 ((2aR,3S,4S,5R,5aS)-4,5-Dihydroxy-4,5-O-isopropyliden-N-methyl-3-thiomethylthiocarbonyloxy-cyclopentano[c]isoxazolidin), während sich 33 als (1S,2R,3S,4R,5R)-4-N-methylamino-5-hydroxymethyl-1,2-O-isopropyliden-cyclopentan-1,2,3-triol bezeichnen lässt.

1D-(1,2,3/4,5)-1¹,2¹-Anhydro-3-O-benzyl-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentanetriol (13)¹¹. Zur Analyse wurde **13** aus Äther/Hexan umkristallisiert und bei 110° i.HV. destilliert. Smp. 75°. Rf(C) 0,25. $[\alpha]_D = -19,9^\circ$ ($c=0,6$). - IR.: 2990s, 2930s, 2870s, 2780w, 1500w, 1460m, 1445m, 1385s, 1380s, 1360m, 1305m, 1165s, 1130s, 1100s, 1080s, 1060s, 1035s, 905w, 870s. - ¹H-NMR.: 7,45-7,1 (*m*, 5H); 4,84 (*t*, *J*=6, H-C(4)); 4,82 und 4,61 (*AB*-System, *J*=12, H₂C-Ph); 4,46 (*d*, *J*=6, H-C(5)); 4,20 (*t*, *J*=8,5, HC-C(1)); 4,15-3,9 (*m*, H-C(3)); 3,70 (*d* × *d*, *J*=8,5/4,5, HC-C(1)); 3,3-3,1 (*m*, H-C(1) und H-C(2)); 2,77 (*s*, NCH₃); 1,45 (*s*, CH₃); 1,32 (*s*, CH₃). - ¹³C-NMR.: 137,90(*s*), 128,07(*2d*), 127,46(*3d*), 111,98(*s*), 84,61(*2d*), 83,62(*d*), 74,12(*d*), 71,74(*t*), 70,26(*t*), 50,95(*d*), 45,48(*qa*), 27,63(*qa*), 25,28(*qa*). - MS.: 305 (7, *M*⁺), 304 (6), 290 (3), 228 (8), 214 (18), 199 (5), 170 (12), 169 (100), 151 (16), 149 (8), 141 (80), 140 (11), 139 (14), 129 (12), 123 (9), 113 (8), 111 (17), 109 (16), 98 (16), 97 (10), 96 (12), 95 (28), 91 (37), 86 (15), 85 (70), 84 (9), 83 (24), 81 (20), 71 (9), 69 (14), 67 (13), 57 (33), 43 (10), 41 (8).

C₁₇H₂₃NO₄ (305,37) Ber. C 66,86 H 7,59 N 4,59% Gef. C 66,90 H 7,80 N 4,41%

Methyl-2-O-benzyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosid (28) (vgl. [14]). Zur Analyse wurde eine Probe bei 100° i.HV. destilliert. Öl. Rf(C) 0,44. $[\alpha]_D = +51,7^\circ$ ($c=0,9$) (Lit. [14]: $[\alpha]_D = +48,4^\circ$ ($c=1$)). - IR.: 3000m, 2940m, 2880m, 2840m, 1600w, 1495w, 1380s, 1325w, 1295w, 1180s, 1150m, 1130s, 1105s, 1075s, 1045s, 1005m, 985m, 960w, 920w, 880m, 865m, 835w. - ¹H-NMR.: 7,5-7,1 (*m*, 5H); 4,83 (*s*, H₂C-Ph); 4,22 (*d*, *J*=8,2, H-C(1)); 4,16 (*d* × *d*, *J*=6,7/6, H-C(3)); 3,98 (*d* × *d*, *J*=6/2, H-C(4)); 3,79 (*t* × *d*, *J*=6,7/2, H-C(5)); 3,56 (*s*, OCH₃); 3,38 (*d* × *d*, *J*=8,2/6,7, H-C(2)); 1,42 (*d*, *J*=6,7, 3 H-C(5)); 1,39 (*s*, CH₃); 1,37 (*s*, CH₃). - ¹³C-NMR.: 138,29(*s*), 127,98(*3d*), 127,29(*2d*), 109,43(*s*), 103,72(*d*), 79,52(*d*), 79,11(*d*), 76,38(*d*), 73,38(*t*), 68,65(*d*), 56,54(*qa*), 27,82(*qa*), 26,34(*qa*), 16,52(*qa*). - MS.: 293 (1), 206 (1), 191 (2), 181 (1), 157 (7), 135 (4), 100 (27), 99 (77), 92 (11), 91 (100), 85 (6), 71 (8), 65 (7), 59 (17), 57 (16), 43 (16), 41 (5).

C₁₇H₂₄O₅ (308,37) Ber. C 66,21 H 7,85% Gef. C 66,01 H 7,95%

1D-(1,2/4,5)-1¹,2¹-Anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-4,5-cyclopentandiol (27)¹¹. **27** wurde bei 100° i.HV. destilliert (bei RT. verdampfte **27** i.HV. innert Stunden). **27** kristallisierte bei 5°, schmolz aber wieder bei RT. Rf(D) 0,19. $[\alpha]_D = -31,3^\circ$ ($c=0,9$). - IR.: 2990s, 2930s, 2880m, 2780w, 1460m, 1440m, 1405w, 1385s, 1375s, 1365m, 1335w, 1325w, 1310w, 1170m, 1160m, 1145m, 1115m, 1100m, 1070s, 1055s, 1025m, 1005w, 965m, 935w, 925w, 910m, 860m. - ¹H-NMR. (CCl₄): 4,66 (*t* × *d*, *J*=5/3,7, H-C(4)); 4,35 (*d* × *d*, *J*=5,5/1,2, H-C(5)); 4,13 (*t*, *J*=9, HC-C(1)); 3,65-3,3 (*m*, H-C(2)); 3,43 (*d* × *d*, *J*=9/5, HC-C(1)); 3,3-2,8 (*m*, H-C(1)); 2,49 (*s*, NCH₃); 2,03 (*d* × *d* × *d*, *J*=14,5/7,5/3,5, H-C(3)); 1,74 (*d* × *d*, *J*=14,5/5,5, H-C(3)); 1,38 (*s*, CH₃); 1,22 (*s*, CH₃). - ¹³C-NMR.: 110,47(*s*), 85,77(*d*), 81,26(*d*), 72,84(*d*), 69,21(*t*), 53,42(*d*), 43,80(*qa*), 36,29(*t*), 27,34(*qa*), 24,81(*qa*). - MS. (AEI, MS 50)¹²: 200 (11, C₉¹³CH₁₇NO₃), 199 (100, *M*⁺, C₁₀H₁₇NO₃), 184 (26, C₉H₁₄NO₃), 153 (4), 127 (17, C₇H₁₁O₂), 124 (20, C₇H₁₀NO), 114 (23, C₅H₈NO₂), 112 (4), 94 (8), 86 (13), 85 (27), 84 (16), 70 (6), 69 (50), 59 (27), 58 (9), 57 (5), 43 (42), 42 (20), 41 (13), 39 (7), 32 (7), 28 (28), 27 (6), 17 (13).

Fragmentierung von 16 mit Butyllithium und Cyclisierung des erhaltenen Rohproduktes mit N-Methylhydroxylamin. Zu einer auf -75° gekühlten und unter Argon gerührten Lösung von 617 mg (1,6 mmol) **16** in 8 ml frisch dest. THF wurden 1 ml (1,7 mmol) Butyllithiumlösung gegeben, das Gemisch 30 Min. bei -75° gerührt, anschliessend während 30 Min. auf -20° erwärmt und nach Zugabe von ges. NaHCO₃-Lsg. normal aufgearbeitet (Essigester/ges. NaHCO₃-Lsg.; 10 Min. Trocknen i.HV.). Das erhaltene Öl wurde mit 12 ml Methanol in die Suspension von 1,13 g (13,6 mmol) *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 784 mg (14,4 mmol) Natriummethanolat und 120 mg (1,42 mmol) NaHCO₃ in 12 ml Methanol transfertiert. Nach 30 Min. Kochen unter Rückfluss ergaben normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaHCO₃-Lsg.) und Chromatographie (50 g, C) 25 mg (4%) durch Spuren eines Nebenproduktes verunreinigtes Bromid **16**, 15 mg (2,8%) **A**, 19 mg (3,9%) **13** und 300 mg (61,5%) **12**.

A (Öl). Rf(C) 0,38. Orientierendes NMR.-Spektrum (wichtigste Signale): 6,3-5 (*m*, CH=CH₂); 1,8-0,7 (*m*, C₄H₉); 1,5 (*s*, CH₃); 1,35 (*s*, CH₃). Es handelt sich vermutlich um ein Gemisch der Additionsprodukte von Butyllithium an **25**.

¹²) Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Seibl, ETH Zürich, für die Aufnahme dieses Spektrums.

Cyclisierung des rohen Fragmentierungsproduktes von 17 mit N-Methylhydroxylamin. Eine Lösung von 1,77 g (4,31 mmol) **17** in 28 ml Propanol und 2 ml Wasser wurde mit 3,55 g (54,6 mmol) aktiviertem Zink 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Das nach Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen i.R.V. und Trocknen i.H.V. (10 Min.) erhaltene Öl wurde mit 5 ml Methanol in die Suspension von 2,14 g (25,8 mmol) *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 1,48 g (27,7 mmol) Natriummethanolat und 220 mg (2,2 mmol) NaHCO_3 in 25 ml Methanol transferiert und das Gemisch 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Essigester/einmal ges. NaHCO_3 -Lsg., 2mal ges. NaCl -Lsg.) und Chromatographie (65 g; bis **30** eluiert A, bis **29** eluiert B, dann Essigester) ergaben 10 mg (0,6%) **17**, 36 mg (2,5%) **30**, 1,113 g (78,4%) **29** und 42 mg (4,9%) leicht verunreinigtes **27**.

Methyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-(dimethyl-t-butylsilyl)- β -D-galactopyranosid (30). Smp. 100–103°. Rf(C) 0,59. – IR.: 2980m, 2960s, 2920s, 2870m, 2850s, 1455m, 1445m, 1380s, 1370s, 1300w, 1245s, 1175m, 1130s, 1075s, 1040s, 1005m, 990m, 975m, 935m, 920w, 885s, 860s, 835s. – $^1\text{H-NMR}$. [CHCl_3 ($\delta=7,27$ ppm) als Standard]: 4,00 (d, $J=7,5$, H–C(1)); 3,95 (d $\times$ d, $J=3/1,5$, H–C(4)); 3,9–3,3 (m, 3 H); 3,47 (s, OCH_3); 1,47 (s, CH_3); 1,38 (d, $J=6,7$, 3 H–C(6)); 1,32 (s, CH_3); 0,87 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$); 0,08 (s, CH_3Si); 0,05 (s, CH_3Si). – MS.: 317 (2), 285 (2), 275 (3), 243 (16), 203 (37), 197 (19), 187 (10), 185 (30), 161 (11), 159 (10), 157 (55), 155 (17), 145 (11), 133 (19), 131 (30), 129 (17), 127 (83), 117 (16), 115 (20), 113 (20), 100 (10), 99 (70), 98 (100), 97 (14), 95 (20), 89 (47), 83 (24), 75 (32), 73 (45), 69 (38), 67 (10), 59 (38), 57 (16), 43 (70), 41 (24).

1L-(1,2,4,5/3)-1 1,1 ,2 1,1 -Anhydro-3-O-dimethyl-t-butylsilyl-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (29) 11 . Zur Analyse wurde eine Probe bei 95° i.H.V. destilliert. Rf(C) 0,5. [α] $_D^{25} = +15,6$ ($c=1$). – IR.: 3000m, 2960s, 2940s, 2900m, 2870s, 1475m, 1465m, 1440w, 1410w, 1385s, 1380m, 1340w, 1260s, 1165m, 1125s, 1095s, 1075s, 1030m, 1010m, 985m, 945w, 895m, 845s. – $^1\text{H-NMR}$. [mit CHCl_3 ($\delta=7,27$ ppm) als Standard]: 4,58 (d $\times$ d, $J=7,5/6$, H–C(4)); 4,34 (d $\times$ d, $J=6/4$, H–C(5)); 4,17 (d $\times$ d, $J=7,5/3$, H–C(3)); 4,05 (d $\times$ d, $J=8,2/4,5$, HC–C(1)); 3,95 (d, $J=8,2$, HC–C(1)); 3,4–3,1 (m, H–C(1) und H–C(2)); 2,57 (s, NCH_3); 1,50 (s, CH_3); 1,27 (s, CH_3); 0,88 (s, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$); 0,09 (s, 2 CH_3Si). – $^{13}\text{C-NMR}$. [mit dem bei höchstem Feld ($\delta=75,67$ ppm) erscheinenden CDCl_3 -Signal als Standard]: 112,05(s), 88,22(d), 81,22(d), 80,48(d), 77,91(d), 64,31(t), 47,25(d), 44,12(qa), 26,96(qa), 25,81(3qa), 25,44(qa), 17,44(s), –4,65 (2qa). – MS.: 330 (7), 329 (26, M^+), 314 (7), 281 (5), 272 (42), 215 (16), 197 (10), 187 (11), 184 (10), 183 (18), 155 (12), 129 (50), 115 (14), 101 (15), 98 (10), 75 (34), 73 (26), 69 (14), 59 (13), 58 (39), 43 (100), 42 (13), 41 (20), 39 (14), 18 (10).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Si}$ (329,51) Ber. C 58,32 H 9,48 N 4,25% Gef. C 58,31 H 9,60 N 4,33%

Cyclisierung des rohen Fragmentierungsproduktes von 23 mit N-Methylhydroxylamin. Eine Lösung von 412 mg (1,01 mmol) **23** in 6,5 ml Propanol und 0,5 ml Wasser wurde mit 650 mg (10 mmol) aktiviertem Zink 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch *Celite* filtriert. Das Filtrat wurde mit Ionenaustauscher IR-45 (OH^-) (ca. 3 g) und Aktivkohle 30 Min. bei RT. gerührt. Das nach Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen i.R.V. und Trocknen i.H.V. (10 Min.) erhaltene Öl wurde mit 5 ml Methanol in die Suspension von 565 mg (6,8 mmol) *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 392 mg (7,2 mmol) Natriummethanolat und 60 mg (0,71 mmol) NaHCO_3 in 6 ml Methanol transferiert. Das Gemisch wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaCl -Lsg.) und Chromatographie (35 g; bis **31** eluiert A, bis **29** eluiert B, dann Essigester) ergaben 47 mg (11,4%) **23**, 2 mg (0,6%) eines Produktes A, 255 mg (77,1%) **29** und 6 mg (3,0%) **27**.

A. Rf(B) 0,43. – IR.: 2990m, 2920s, 2850s, 1470m, 1460m, 1380s, 1365m, 1250s, 1175m, 1130s, 1100s, 1075s, 1045s, 1030s, 1005m, 990m, 925m, 900m, 870s, 840s. Es handelt sich vermutlich um das *Methyl-6-desoxy-3,4-O-isopropyliden-2-O-(dimethyl-t-butylsilyl)- α -D-galactopyranosid (31)*.

Fragmentierung, Desilylierung und Cyclisierung ausgehend von 17. Eine Lösung von 513 mg (1,25 mmol) **17** in 9,4 ml Propanol und 0,6 ml Wasser wurde mit 1,12 g (17,23 mmol) aktiviertem Zink 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Das nach Filtrieren durch *Celite*, Eindampfen i.R.V. und Trocknen i.H.V. erhaltene Öl wurde in 6 ml Tetrahydrofuran mit 940 mg (3,48 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid 15 Min. bei RT. gerührt und dann zur Suspension von 1,07 g (12,89 mmol) *N*-Methylhydroxylaminhydrochlorid, 740 mg (13,7 mmol) Natriummethanolat und 110 mg (1,3 mmol) NaHCO_3 in 12,5 ml Methanol gegeben. Nach 20 Min. Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch mit *Celite* versetzt und anschliessend durch *Celite* filtriert. Das nach Einengen i.R.V., Behandeln mit Aktivkohle und Eindampfen i.R.V. erhaltene Öl wurde 90 Min. in 10 ml Pyridin/Acetanhydrid 1:1 bei

RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (zuerst während 30 Min. in ges. NaHCO_3 -Lsg. gerührt; Essigester/2mal ges. NaHCO_3 -Lsg., einmal ges. NaCl -Lsg.; Pyridin wurde mit Benzolazeotropabdestilliert) und Chromatographie (50 g, C; nur diejenigen Substanzen isoliert, die auf DC. mit Jod stark anfärbten) ergaben 66 mg (20,5%) nicht ganz reines **39** und 130 mg (40,5%) **38**. Beide Produkte kristallisierten nach der Destillation im Kugelrohr bei 100° i.HV.

1L-(1,2,4,5/3)-3-O-Acetyl-1¹,2¹-anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (38)¹¹. Smp. 60°. Rf(D) 0,15. – IR.: 2990s, 2970s, 2940m, 2900m, 2790w, 1740s, 1460m, 1440m, 1385s, 1375s, 1345w, 1335m, 1165s, 1125s, 1075s, 1050s, 985m, 940w, 925w, 870s. – ¹H-NMR.: 5,10 (t, J=3, H-C(3)); 4,73 (t, J=6, H-C(5)); 4,60 (d×d, J=6/3, H-C(4)); 4,27 (d×d, J=8,5/3,5, HC-C(1)); 3,98 (t, J=8,5, HC-C(1)); 3,6–3,25 (m, H-C(1) und H-C(2)); 2,70 (s, NCH₃); 2,12 (s, Ac); 1,60 (s, CH₃); 1,33 (s, CH₃). – MS.: 258 (16), 257 (100, M⁺), 242 (30), 204 (14), 197 (16), 182 (18), 140 (27), 129 (7), 122 (17), 115 (9), 114 (41), 110 (10), 101 (10), 98 (8), 97 (8), 86 (17), 85 (35), 84 (17), 43 (48), 42 (10).

1D-(1,2,3/4,5)-3-O-Acetyl-1¹,2¹-anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (39)¹¹. Smp. 61°. Rf(D) 0,26. – IR.: 2990m, 2940m, 2890m, 1730s, 1455m, 1440m, 1385s, 1380s, 1325w, 1160s, 1070s, 1045s, 1020s, 965w, 945w, 915w, 890w, 865s. – ¹H-NMR.: 5,04 (t, J=6, H-C(3)); 4,71 (t, J=6, H-C(4)); 4,38 (d×d, J=6/1, H-C(5)); 4,17 (d×d, J=8,5/7,5, HC-C(1)); 3,71 (d×d, J=8,5/3,5, HC-C(1)); 3,60 (d×d, J=7/6, H-C(2)); 3,4–3,1 (m, H-C(1)); 2,59 (s, NCH₃); 2,12 (s, Ac); 1,50 (s, CH₃); 1,30 (s, CH₃). – MS.: 258 (10), 257 (100, M⁺), 242 (21), 214 (13), 197 (15), 182 (23), 151 (8), 140 (17), 129 (8), 119 (7), 117 (7), 115 (8), 114 (35), 110 (8), 101 (8), 86 (13), 85 (22), 84 (11), 43 (29).

1L-(1,2,4,5/3)-1¹,2¹-Anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (32)¹¹. – a) Aus **29**. Eine Lösung von 655 mg (1,99 mmol) **29** in 5 ml Tetrahydrofuran wurde mit 655 mg (2,45 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid 10 Min. bei RT. gerührt. Nach präp. DC. (F, 2 Platten) kristallisierten aus Methylenchlorid/Hexan 310 mg **32** (Smp. 136°). Sublimieren der eingedampften Mutterlauge bei 120° i.HV. und anschliessendes Kristallisieren ergaben weitere 74 mg **32**. Totalausbeute: 384 mg (89,7%). Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. sublimiert. Smp. 137°. Rf (Essigester) 0,11, Rf(F)=0,40. [α]_D=+23,5° (c=1,1). – IR.: 3600w, 3440w br., 3220w br., 2990s, 2960m, 2930m, 2890m, 2780w, 1460m, 1440m, 1405w, 1385s, 1375s, 1300m, 1165s, 1120s, 1065s, 1030m, 1010m, 980m, 950w, 915w, 905w, 875m. – ¹H-NMR.: 4,62 (d×d, J=6,7/6, H-C(5)); 4,41 (t, J=6, H-C(4)); 4,22 (d×d, J=8,2/4, HC-C(1)); 4,00 (br. t, J=6, H-C(3)); 4,0–3,65 (br., OH); 3,91 (d, J=8,2, HC-C(1)); 3,6–3,1 (m, H-C(1) und H-C(2)); 2,62 (s, NCH₃); 1,52 (s, CH₃); 1,31 (s, CH₃). – ¹³C-NMR.: 112,55(s), 86,46(d), 79,60(d), 76,99(2d), 64,30(t), 45,51(d), 43,57(qa), 27,23(qa), 25,46(qa). – MS.: 216 (12), 215 (100, M⁺), 200 (21), 140 (30), 128 (8), 126 (14), 114 (58), 111 (8), 110 (9), 101 (18), 98 (8), 97 (12), 86 (17), 85 (9), 84 (14), 73 (13), 69 (11), 59 (14), 55 (16), 43 (18), 42 (13).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (215,25) Ber. C 55,80 H 7,96 N 6,51% Gef. C 55,91 H 8,09 N 6,55%

b) Aus **38**. Eine Lösung von 53 mg **38** in 2 ml Methanol wurde mit 10 mg Natriummethanolat 10 Min. bei RT. gerührt. Eindampfen i.RV. und Behandeln mit Aktivkohle ergaben 44 mg nach DC. einheitliches Produkt. Kristallisation aus Methylenchlorid/Äther/Hexan ergab 28 mg eines Produktes, das nach Smp., Mischsmp., Rf-Werten und IR.-Spektrum von **32** nicht zu unterscheiden war.

Benzilylierung von 32. Eine Lösung von 20 mg (0,09 mmol) **32** und 100 μl (0,88 mmol) Benzylchlorid in 5 ml DMF wurde mit 20 mg (0,83 mmol) NaH 2 Std. unter Argon bei RT. gerührt. Mit Methanol wurde überschüssiges NaH zerstört. Normale Aufarbeitung (Äther/ges. NaCl -Lsg.) und präp. DC. (D) ergaben 19 mg (67,9%) eines Produktes, das nach Rf-Werten, IR.- und ¹H-NMR.-Spektren von **12** nicht zu unterscheiden war.

1D-(1,2,3/4,5)-1¹,2¹-Anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (40)¹¹. Eine Lösung von 30 mg (0,117 mmol) **39** in 3 ml Methanol wurde mit 5 mg Natriummethanolat 10 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von einem Tropfen Wasser, wenig Trockeneis und Aktivkohle ergab Filtrieren durch *Celite* und Eindampfen i.RV. 25 mg (quantitativ) **40**. Destillieren bei 110° i.HV. und Kristallisieren im Kühlschrank (–10°) aus Äther/Hexan ergab Kristalle vom Smp. 40–42°. Rf(F) 0,55. [α]_D=–40,4° (c=0,8). – IR.: 3670w, 3490m br., 3000s, 2970s, 2940s, 2900m, 2800w, 1460m, 1445m, 1410m, 1400m, 1385s, 1375s, 1340m, 1175s, 1160s, 1105s,

1075s, 1055s, 970m, 945m, 925m, 905w, 870s. - $^1\text{H-NMR}$: 4,6-4,4 (*m*, H-C(4) und H-C(5)); 4,22 (*t*, $J=8,5$, HC-C(1)); 4,12 ($d \times d$, $J=6/1,5$, H-C(3)); 3,73 ($d \times d$, $J=8,2/6$, H-C(2)); 3,65 ($d \times d$, $J=8,5/4,7$, HC-C(1)); 3,22 (br. $t \times d$, $J=8,2/4,7$, H-C(1)); 3,2-3,05 (br., OH); 2,72 (*s*, NCH_3); 1,48 (*s*, CH_3); 1,27 (*s*, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$: 111,15(*s*), 87,15(*d*), 83,67(*d*), 75,74(*d*), 73,83(*d*), 69,91(*t*), 53,32(*d*), 45,06(*qa*), 27,47(*qa*), 25,09(*qa*). - MS. (*AEI*, MS 50)¹²: 216 (9, $\text{C}_9^{13}\text{CH}_{17}\text{NO}_4$), 215 (100, M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$), 200 (22, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_4$), 186 (29, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_3$), 185 (6, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$), 140 (31, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2$), 128 (16, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2$), 127 (11, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$), 126 (14, $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2$), 114 (65, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2$), 110 (15, $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}$), 101 (33, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$), 98 (22, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}$), 97 (12, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$), 86 (32, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$), 85 (13, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$), 85 (8, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$), 84 (31, $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}$), 73 (12), 70 (15), 69 (9), 68 (16), 59 (28), 58 (22), 55 (36), 44 (12), 43 (84), 42 (80), 41 (34), 39 (22), 31 (16), 29 (24), 28 (18), 27 (14), 18 (50), 17 (14), 15 (10).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (215,25) Ber. C 55,80 H 7,96 N 6,51% Gef. C 56,00 H 8,02 N 6,43%

1L-(1,2,4,5/3)-1-Hydroxymethyl-2-methylamino-4,5-O-isopropyliden-3,4,5-cyclopentantriol (33)¹¹. Eine Lösung von 2,835 g (9,29 mmol) **12** in 60 ml Essigester/Methanol 1:1 wurde mit 1,558 g (1,46 mmol) Pd/C 24 Std. bei RT. unter Wasserstoff (Normaldruck) gerührt. Filtrieren durch *Celite* und Eindampfen i.R.V. ergaben 2,028 g (quantitativ) kristallines Rohprodukt. Aus Methanol/Aceton/Äther kristallisierten insgesamt 1,665 g (82,5%) **33**. Zur Analyse wurde eine Probe aus Methanol/Aceton/Äther umkristallisiert und 15 Std. i.HV. getrocknet. Smp. 164°. Rf(G) 0,15. $[a]_D^{20} = -140,0^\circ$ ($c=1$, Methanol). - IR. (KBr): 3360s, 3330s, 1475m, 1450m, 1390s, 1380s, 1250m, 1210s, 1165m, 1100s, 1065s, 1055s, 1035s, 1025s, 990s, 980m, 875s, 820m, 810s. - $^1\text{H-NMR}$. ($\text{HA} \cdot 100$, D_2O , mit TMS als externem Standard): 5,29 (*t*, $J=5,5$, H-C(5)); 4,99 ($d \times d$, $J=5,5/1$, H-C(4)); 4,71 (br. *s*, H-C(3)); 4,29 (*d*, $J=7$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(1)$); 3,37 (br. *d*, $J=6,5$, H-C(2)); 2,95 ($qa \times d$, $J=7/5,5$, H-C(1)); 2,74 (*s*, NCH_3); 1,90 (*s*, CH_3); 1,77 (*s*, CH_3). - $^1\text{H-NMR}$. ($\text{D}_2\text{O} + \text{Spur } \text{CF}_3\text{COOD}$): 5,34 (*t*, $J=5,5$, H-C(5)); 5,05 ($d \times d$, $J=5,5/1$, H-C(4)); 4,90 ($d \times d$, $J=3,5/1$, H-C(3)); 4,46 ($d \times d$, $J=11,5/7$, HC-C(1)); 4,30 ($d \times d$, $J=11,5/8$, HC-C(1)); 3,99 (br. $d \times d$, $J=5,5/3,5$, H-C(2)); 3,45-3,1 (*m*, H-C(1)); 3,16 (*s*, NCH_3); 2,63 (*s*, Aceton, ca. 10% **33** waren hydrolysiert); 1,92 (*s*, CH_3); 1,75 (*s*, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CD_3OD): 111,66(*s*), 87,20(*d*), 81,15(*d*), 76,24(*d*), 69,34(*d*), 58,83(*t*), 47,27(*d*), 34,57(*qa*), 26,34(*qa*), 23,21(*qa*). - MS.: 218 (14), 217 (44, M^+), 202 (24), 188 (18), 159 (7), 142 (16), 130 (19), 128 (29), 124 (11), 116 (100), 115 (13), 114 (18), 112 (10), 102 (13), 99 (14), 98 (51), 87 (21), 86 (90), 74 (15), 73 (26), 72 (11), 71 (20), 70 (38), 69 (10), 68 (12), 59 (44), 58 (10), 55 (18), 44 (20), 43 (27), 42 (21), 41 (11), 31 (10).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (217,27) Ber. C 55,28 H 8,82 N 6,45% Gef. C 55,40 H 8,85 N 6,43%

(3aR,4S,5R,6S,6aR)-4,5,6-Trihydroxy-5,6-O-isopropyliden-N-methyl-cyclopentano[d]perhydro-1,3-oxazin-2-on (34). Eine Lösung von 120 mg (1,42 mmol) NaHCO_3 , 186 mg (0,86 mmol) **33** und 113 μl (0,9 mmol) Phenoxycarbonylchlorid in 14 ml Aceton/Wasser 1:1 wurde 30 Min. bei RT. gerührt, wobei Gasentwicklung beobachtet wurde. Der nach normaler Aufarbeitung (Essigester/ges. NaCl-Lsg.; Trocknen während einer Std. i.HV.) erhaltene Schaum wurde in 16 ml Aceton/Wasser 1:1 gelöst und mit ca. 4 g Dowex 1 (OH^-) 16 Std. bei RT. gerührt. Filtrieren durch *Celite*, Behandeln mit Aktivkohle und Eindampfen i.R.V. ergaben 194 mg kristallines Rohprodukt. Aus Methylenchlorid/Äther/Hexan kristallisierten 145 mg **34**. Sublimieren der eingedampften Mutterlauge bei 135° i.HV. ergab weitere 30 mg (total 190 mg, 91,3%) **34**. Zur Analyse wurde eine Probe bei 130° i.HV. sublimiert. Smp. 154°. Rf(F) 0,30. $[a]_D^{20} = -37,8^\circ$ ($c=0,7$). - IR.: 3600w, 3360w br., 2990m, 2930m, 1680s, 1480m, 1445m, 1405m, 1380s, 1370s, 1340w, 1320m, 1290m, 1245s, 1155s, 1135m, 1120m, 1060s, 1015w, 990w, 970w, 950w, 920w, 895w, 865m. - $^1\text{H-NMR}$: 4,83 (*t*, $J=6,7$, H-C(5)); 4,6-4,1 (*m*, 4H); 3,63 ($d \times d$, $J=6,7/5,2$, H-C(2)); 3,5-3,2 (br., OH); 3,07 (*s*, NCH_3); 2,84 (br. *qi*, $J=6,3$, H-C(1)); 1,42 (*s*, CH_3); 1,28 (*s*, CH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$: 154,12(*s*), 112,35(*s*), 86,12(*d*), 79,27(*d*), 78,33(*d*), 66,20(*d*), 64,78(*t*), 36,81(*d*), 35,17(*qa*), 25,65(*qa*), 23,90(*qa*). - MS.: 244 (6), 243 (6, M^+), 229 (15), 228 (100), 186 (6), 185 (6), 168 (7), 156 (9), 142 (23), 141 (8), 125 (12), 114 (34), 113 (27), 101 (16), 99 (10), 85 (10), 83 (17), 73 (13), 70 (13), 69 (11), 68 (18), 59 (60), 56 (8), 55 (16), 43 (38), 42 (20), 41 (14), 39 (9).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (243,26) Ber. C 54,31 H 7,04 N 5,76% Gef. C 54,38 H 7,16 N 5,81%

1L-(1,2,4,5/3)-1l,2l-Anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-3-O-thiomethylthiocarbonyl-3,4,5-cyclopentantriol (35)¹¹. Eine Lösung von 69 mg (0,32 mmol) **32** und 1 mg

Imidazol in 2 ml Tetrahydrofuran wurde mit 33 mg (1,37 mmol) NaH 30 Min. bei RT. gerührt. Das braunrote Gemisch wurde mit 250 μ l (4,14 mmol) Schwefelkohlenstoff (*Merck*, z.A., dest. über P_2O_5) versetzt und 40 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 65 μ l (1,04 mmol) Methyljodid (*Fluka, purum*, dest. über MS 4A) wurde weitere 20 Min. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Methylenchlorid/2mal ges. $NaHCO_3$ -Lsg., einmal ges. $NaCl$ -Lsg.) und Chromatographie (20 g, D) ergaben 89 mg (91,1%) kristallines **35**, das aus Methylenchlorid/Äther/Hexan umkristallisiert wurde. Zur Analyse wurde eine Probe bei 95° i.HV. sublimiert. Smp. 101°. Rf(D) 0,42. $[a]_D^{20} = 79,9^\circ$ ($c = 0,9$). - IR.: 2990m, 2960m, 2920m, 2880m, 2780w, 1460m, 1425w, 1415w, 1385s, 1375m, 1325w, 1260m, 1190s, 1165s, 1120m, 1065s, 1015m, 995m, 980m, 950w, 920w, 870m. - 1H -NMR.: 5,96 ($d \times d$, $J = 3/1,5$, H-C(3)); 4,8-4,6 (m, H-C(4) und H-C(5)); 4,28 ($d \times d$, $J = 8,2/3$, HC-C(1)); 3,97 (t, $J = 8,2$, HC-C(1)); 3,56 (br. $d \times d$, $J = 8/3$, H-C(2)); 3,37 ($t \times d$, $J = 8/3$, H-C(1)); 2,72 (s, NCH_3); 2,60 (s, SCH_3); 1,57 (s, CH_3); 1,30 (s, CH_3). - ^{13}C -NMR.: 187,10(s), 112,98(s), 87,47(d), 86,59(d), 79,29(d), 78,84(d), 65,06(t), 50,19(d), 44,21(qa), 26,19(qa), 25,04(qa), 19,56(qa). - MS.: 307 (5), 306 (7), 305 (43, M^+), 290(7), 204 (20), 198 (11), 197 (100), 182 (30), 140 (8), 129 (13), 122 (46), 114 (7), 110 (8), 94 (8), 91 (17), 43 (12), 42 (8).

$C_{12}H_{19}NO_4S_2$ (305,41) Ber. C 47,19 H 6,27 N 4,59% Gef. C 47,29 H 6,34 N 4,47%

1L-(1,2,4,5/O)-1¹,2¹-Anhydro-1-hydroxymethyl-2-hydroxymethylamino-4,5-O-isopropyliden-4,5-cyclopentandiol (**36**)¹¹). Eine Lösung von 230 mg (0,75 mmol) **35** und 1 mg Azodiisobutyronitril in 8 ml Toluol (dest. über Natrium) wurde mit 0,7 ml (2,65 mmol) Tributylzinnhydrid (*Fluka, purum*) 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Einengen i.RV. auf halbes Volumen und Chromatographie (60 g, D) ergaben 69 mg gelbliches Öl (**36**) und 15 mg (9,3%) nicht ganz reines **32** (mit Methanol eluiert). Bei der Destillation im Kugelrohr bei 100° i.HV. wurden 66 mg (44%) **36** als farbloses Öl erhalten. Rf(D) 0,09. $[a]_D^{20} = +19,8^\circ$ ($c = 2,2$). - IR.: 2990s, 2960s, 2880w, 1460m, 1440m, 1405w, 1385s, 1375s, 1340m, 1320w, 1300w, 1275m, 1160s, 1115s, 1070s, 1045m, 1015s, 990m, 980m, 950w, 920w, 910w, 870s, 830w. - 1H -NMR.: 4,8-4,45 (m, H-C(4) und H-C(5)); 4,25 ($d \times d$, $J = 8/3,7$, HC-C(1)); 3,97 (t, $J = 8$, HC-C(1)); 3,6-3,2 (br., H-C(2)); 3,12 (br. $qa \times d$, $J = 7,5/3,7$, H-C(1)); 2,60 (s, NCH_3); 2,35-1,75 (m, 2 H-C(3)); 1,53 (s, CH_3); 1,30 (s, CH_3). - ^{13}C -NMR.: 112,21(s), 82,15(d), 80,19(d), 74,66(d), 64,97(t), 49,87(d), 43,91(q), 35,57(t), 26,65(qa), 25,10(qa). - MS. (*AEI*, MS 50)¹²): 200 (11, $C_9^{13}CH_7NO_3$), 199 (100, M^+ , $C_{10}H_{17}NO_3$), 184 (22, $C_9H_{14}NO_3$), 153 (6, $C_8H_9O_3$), 127 (6, $C_7H_{11}O_2$), 124 (11, $C_7H_{10}NO$), 114 (28, $C_5H_8NO_2$), 112 (7, $C_6H_{10}NO$), 111 (5), 94 (8), 86 (24), 85 (31), 84 (15), 83 (8), 69 (36), 59 (20), 58 (16), 57 (8), 43 (40), 42 (19), 41 (14), 28 (31), 17 (23).

Thermolyse von **32**. Lösungen von 100 mg **32** (vgl. Tab. 1) in 3-5 ml Xylol wurden im Bombenrohr während der angegebenen Dauer bei 200° gehalten. Verdampfen des Lösungsmittels und präp. DC.(F) ergaben **32**, **40** und **41**.

Thermolyse von **29** (vgl. Tab. 2). Lösungen von 190-255 mg **29** in 3-5 ml Xylol wurden im Bombenrohr während der angegebenen Dauer bei 200° gehalten. Eindampfen i.RV. und präp. DC.(C) ergaben ein nach DC. einheitliches Öl (nach NMR.: Gemisch aus 3 Substanzen), das als Lösung in 5 ml Tetrahydrofuran mit ca. 2 Mol-Äquiv. Tetrabutylammoniumfluorid 10 Min. bei RT. gerührt wurde. Eindampfen i.RV. und präp. DC. (F, gesamte Produktregion zusammen eluiert) ergab ein Gemisch aus 3 Substanzen, die durch präp. DC. (F) getrennt wurden.

1,3¹-Anhydro-2,3-didesoxy-3-hydroxymethylamino-5,6-O-isopropyliden-D-allo-inositol (**41**)¹³). Zur Analyse wurde eine Probe aus Äther/Hexan umkristallisiert und 12 Std. i.HV. getrocknet. Smp. 108°. Rf(F) 0,46. $[a]_D^{20} = -63,6^\circ$ ($c = 0,9$). - IR.: 3400w br., 2990m, 2960m, 2930m, 2790w, 1460m, 1450m, 1415m, 1400m, 1385s, 1375m, 1330w, 1265m, 1165m, 1070s, 1030s, 995m, 985m, 970m, 940m, 885m, 865m. - 1H -NMR.: 4,55-4,35 (m, H-C(5) und H-C(6)); 3,73 ($d \times d$, $J = 5,2/1,2$, H-C(4)); 3,5-3,25 (m, H-C(3) und OH, 1 H mit CD_3OD austauschbar); 2,70 (s, NCH_3); 2,4-2,05 (m, 2 H-C(2)); 1,47 (s, CH_3); 1,31 (s, CH_3). - 1H -NMR. ($C_6D_6 + 1$ Tropfen CD_3OD): 4,31 ($d \times d$, $J = 5/3$, H-C(1); E. bei 1,75: d , $J = 3$); 4,23 ($d \times d$, $J = 7/3$, H-C(5)); 4,10 ($d \times d \times d$, $J = 7/3/1,5$, H-C(6); E. bei 1,75: $d \times d$, $J = 7/3$); 3,64 ($d \times d$, $J = 5/3$, H-C(4)); 3,5-3,1 (br., OH); 2,93 (br. t, $J = 5$, H-C(3); E. bei 1,75: br. d, $J = 5$); 2,39 (s, NCH_3); 2,02 (br. d, $J = 12$, H-C(2)); 1,75 ($d \times t \times d$, $J = 12/5/1,5$, H-C(2); E. bei 2,93: $d \times d \times d$,

¹³) Den IUPAC-Regeln der systematischen Nomenklatur entsprechend ist das Grundgerüst dieser Verbindung das 3,7-Methano-1,2-oxazepin; Verbindung **41** ist demnach als (3S,4S,5R,6R,7R)-4,5,6-Trihydroxy-5,6-O-isopropyliden-N-methyl-3,7-methano-perhydro-1,2-oxazepin zu bezeichnen.

$J=12/5/1,5$; 1,38 (s, CH₃); 1,15 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 108,97(s), 80,00(d), 76,24(d), 75,55(d), 70,79(d), 65,10(d), 46,57(qa), 26,98(t und qa), 24,24(qa). - MS.: 215 (19, M⁺), 200 (100), 186 (9), 140 (8), 128 (7), 101 (8), 86 (14), 85 (10), 84 (100), 59 (14), 58 (7), 57 (8), 56 (7), 55 (12), 43 (17), 42 (22).

C₁₀H₁₇NO₄ (215,25) Ber. C 55,80 H 7,96 N 6,51% Gef. C 55,96 H 8,01 N 6,41%

Tabelle 1. Thermolyse von 32

Reaktionsdauer (Std.)	Produkte (mg)			Proz. Anteile 32/40/41
	32	40	41	
22	9	77	11	9,3/79,4/11,3
48	8	65	11	9,5/77,4/13,0
52	8	63	16	9,2/72,4/18,4

Tabelle 2. Thermolyse von 29

Ansatz (mg)	Dauer (Std.)	mg (%) aller Produkte	Produkte (mg) 32/40/41	Proz. Anteile 32/40/41
255	16	113 (84,5)	64/19/30	56,6/16,8/26,5
191	70	96 (76,9)	16/28/52	16,7/29,2/54,2
200	100	76 (58,1)	11/20/45	14,5/26,3/59,2

1,3^l-Anhydro-2,3-didesoxy-3-hydroxymethylamino-5,6-O-isopropyliden-4-O-phenoxy-carbonyl-D-allo-inositol (42)¹³. Eine Lösung von 30 mg (0,139 mmol) 41 in 5 ml Methylenchlorid/Benzol/Pyridin 2:2:1 wurde mit 160 µl (1,0 mmol) Phenoxy-carbonylchlorid eine Std. bei RT. gerührt. Normale Aufarbeitung (Essigester/ges. NaHCO₃-Lsg.) und Chromatographie (35 g, C) ergaben 43 mg (92%) 42 als Öl. Rf(C) 0,25. - IR.: 3020w sh, 2980m, 2960m, 2930w, 2900w, 2850w, 2780w, 1750s, 1590w, 1495m, 1455m, 1435w, 1385m, 1375m, 1365m, 1350w, 1310m, 1290s, 1250s, 1170m, 1140w, 1115m, 1070s, 1045m, 1025m, 1010m, 970m, 955m, 910w, 890m, 860m, 845w. - ¹H-NMR.: 7,5-7,1 (m, 5 H); 4,7-4,5 (m, H-C(1) und H-C(4)); 4,46 (t, J=6, H-C(5)); 4,32 (d×d×d, J=6/3,7/0,7, H-C(6)); 3,58 (br. d×d, J=6/3, H-C(3)); 2,68 (s, NCH₃); 2,4-2,15 (m, 2 H-C(2)); 1,51 (s, CH₃); 1,33 (s, CH₃). - ¹H-NMR. (C₆D₆): 7,2-6,7 (m, 5 H); 4,81 (d×d, J=5,2/3, H-C(4)); 4,62 (br. t, J=5,7, H-C(5)); 4,37 (d×d, J=6/3,7, H-C(1)); 4,16 (d×d×d, J=6/3,7/1, H-C(6)); 3,25 (br. d×d, J=6/3, H-C(3)); 2,38 (s, NCH₃); 1,98 (br. d, J=11,5, H-C(2)); 1,76 (d×t×d, J=11,5/6/1, H-C(2)); 1,38 (s, CH₃); 1,10 (s, CH₃).

(3aS,5R,6R,7R,7aS)-5,6,7-Trihydroxy-6,7-O-isopropyliden-N-methyl-cyclohexano[d][1,3]oxazolidin-2-on (43). Eine Lösung von 43 mg (0,128 mmol) 42 in 5 ml Essigester wurde mit 1 ml Raney-Nickel-Suspension in Essigester 2 Std. bei RT. unter Wasserstoff gerührt. Filtrieren durch Celite, Eindampfen i. RV. und präp. DC. (F) ergaben 24 mg (77%) 42, das aus Methylenchlorid/Äther/Hexan kristallisierte. Zur Analyse wurde eine Probe 6 Std. i. HV. getrocknet. Smp. 152°. [α]_D²⁰ = -1,8° (c=0,5). - IR.: 3590w, 3410w br., 3030w sh, 2990m, 2940m, 1750s, 1485m, 1455m, 1440s, 1410m, 1390s, 1380m, 1305m, 1265s, 1165m, 1150m, 1130m, 1100s, 1085s, 1055s, 1005w, 970w, 950w, 890m, 870w. - ¹H-NMR.: 4,72 (d×d, J=9/3, H-C(4)); 4,58 (d×d, J=7/3, H-C(5)); 4,25 (d×d, J=7/4,5, H-C(6)); 4,1-3,6 (m, H-C(1) und H-C(3)); 2,83 (s, NCH₃); 2,8-2,55 (br., OH, mit CD₃OD austauschbar); 2,1-1,7 (m, 2 H-C(2)); 1,45 (s, CH₃); 1,35 (s, CH₃). - ¹³C-NMR.: 157,43(s), 108,23(s), 76,47(d), 72,72(d), 71,34(d), 66,99(d), 53,23(d), 28,49(qa), 26,71(qa), 24,93(t), 24,03(qa). - MS.: 244 (4), 243 (4, M⁺), 229 (11), 228 (100), 215 (10), 213 (10), 186 (23), 185 (17), 172 (16), 141 (16), 129 (20), 124 (13), 111 (10), 101 (10), 100 (16), 99 (14), 98 (16), 97 (15), 96 (10), 85 (10), 83 (18), 73 (23), 71 (13), 69 (12), 60 (10), 59 (11), 57 (16), 55 (12), 43 (15), 42 (10).

C₁₁H₁₇NO₅ (243,26) Ber. C 54,31 H 7,04 N 5,76% Gef. C 54,35 H 7,09 N 5,83%

Thermolyse von 2 (s. Tab. 3). Lösungen von ca. 100 mg **2** in 3-5 ml Xylol wurden im Bombenrohr während der angegebenen Dauer bei 220° gehalten. Eindampfen i.RV. und präp. DC. (C) ergaben, neben **2**, 3 Produkte mit den Rf-Werten (C) 0,2 (A), 0,14 (B) und 0,08 (C). Die Produkte der beiden Thermolysen bei 220° wurden vereinigt. Das Produkt **2** kristallisierte aus Äther/Hexan. Präp. DC. (C) der Mutterlauge ergab neben **2**, 15 mg A, 7 mg B und 10 mg C.

A. - Öl. - IR.: 3090w, 3070w, 3030w sh, 3000m, 2970m, 2880m, 2790w, 1495m, 1445s, 1390w, 1360m, 1330m, 1145s, 1100s, 1075s, 1055m, 1035s, 1025m, 950w, 915w.

B. - Öl. - IR.: 3080w sh, 3060w, 3020w, 2990m, 2950m, 2910m, 2860m, 2790w, 1495m, 1450m, 1365m, 1310m, 1275m, 1095s, 1070s, 1030s, 945m, 910m.

C. - Smp. 115°. - IR.: 3090w sh, 3060w, 3030w sh, 3010m, 2970m, 2930m, 2880m, 2790w, 1500m, 1460m, 1370m, 1330w, 1315w, 1290w, 1165m, 1095s, 1080s, 1035m, 1010m, 995m, 970m, 950w, 920w, 865w.

Thermolyse von 5 (vgl. Tab. 4). Lösungen von **5** in 3-5 ml Xylol wurden im Bombenrohr während der angegebenen Dauer bei 200° gehalten. Eindampfen i.RV. und präp. DC. (C, 2mal laufen lassen) ergaben **5** und ein Gemisch A zweier Substanzen mit den Rf-Werten Rf(D) 0,30 und 0,24. Das Verhältnis betrug nach DC. ca. 1:10. (Beide Substanzen wurden schon bei der Cyclisierung von **3** im Verhältnis 4:1 beobachtet.)

Tabelle 3. Thermolyse von **2**

Ansatz (mg)	Reaktionsdauer (Std.)	Produkte (in mg (%))			
		2	A	B	C
124	50 ^{a)}	114 (91,9)	4 (3,2)		6 (4,8) ^{b)}
100	21	75 (79,8)	8 (8,5)	5 (5,3)	6 (6,4)
100	50	73 (78,7)	8 (8,6)	5 (5,3)	7 (7,5)

a) 200°. b) DC.: ca. (1:1)-Gemisch.

Tabelle 4. Isomerisierung von **5**

Ansatz (mg)	Reaktionsdauer (Std.)	Produkte (mg)		Proz. Anteil von 5 /Gemisch A
		5	Gemisch A	
117	66	89	20	81,7/18,3
54	85	44	9	83,0/17,0

Tabelle 5. Isomerisierungen von **6** und **44**

Reaktand	Ansatz (mg)	Reaktionsdauer (Std.)	Produkte (mg)		Proz. Anteil von 6 / 44
			6	44	
6	102	20	77	21	78,5/21,5
	106	73	54	52	50,9/49,1
	97	118	25	69	26,6/73,4
	95	170	22	66	25,0/75,0
6	64				
44	36	237	24	74	24,5/75,5
44	100	28 ^{a)}	22	71	23,7/76,3
	100	132	22	77	22,3/77,7

a) Bei 220°.

Thermolyse von 6 und von 44 (vgl. Tab. 5). Lösungen von ca. 100 mg Substanz in 3–5 ml Xylol wurden im Bombenrohr während der angegebenen Dauer bei 200° (Salzbad) gehalten. Eindampfen i. RV. und präp. DC.(F) ergaben **6** und **44**.

Die NMR.-Spektren wurden von Fräulein *A. Lachat* und Herrn Dipl.-Chem. *M. Cosandey* aufgenommen. Die massenspektrometrischen Analysen verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. *W. Bernhard*. Die Elementaranalysen wurden von Herrn *F. Nydegger* durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *B. Bernet & A. Vasella*, *Helv.* 62, 2400 (1979).
- [2] *B. Bernet & A. Vasella*, *Helv.* 62, 1990 (1979).
- [3] *A. Padwa*, *Angew. Chemie* 88, 131 (1976).
- [4] *N. A. LeBel, M. E. Post & J. J. Whang*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6334 (1959).
- [5] *N. A. LeBel & T. A. Lajiness*, *Tetrahedron Letters* 1966, 2173.
- [6] *N. A. LeBel & E. G. Banucci*, *J. org. Chemistry* 36, 2440 (1971).
- [7] *H. Ohrui, G. H. Jones, J. G. Moffatt, M. L. Maddox, A. T. Christensen & S. K. Byram*, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 4602 (1975).
- [8] *T. Takamoto, H. Omi, T. Matsuzuki & R. Sudoh*, *Carbohydr. Res.* 60, 97 (1978).
- [9] *A. Stoffyn & P. Stoffyn*, *J. org. Chemistry* 32, 4001 (1967).
- [10] *S. Hanessian, M. M. Ponpipom & P. Lavallée*, *Carbohydr. Res.* 24, 45 (1972).
- [11] *E. J. Corey & A. Venkateswarlu*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 6190 (1972).
- [12] *B. Iselin & T. Reichstein*, *Helv.* 29, 508 (1949).
- [13] *H.-W. Wanzlick & W. Löchel*, *Chem. Ber.* 86, 1463 (1953).
- [14] *H. Paulsen & H. Redlich*, *Chem. Ber.* 107, 2992 (1974).
- [15] *D. H. R. Barton & S. W. McCombie*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1975, 1574.
- [16] *M. B. Yuuker, S. Yik-Kai Tam, D. R. Hicks & B. Fraser-Reid*, *Canad. J. Chemistry* 54, 2411 (1976).
- [17] *E. Gössinger, R. Imhof & H. Wehrli*, *Helv.* 58, 96 (1975).
- [18] *G. R. Delpierre & M. Lamchen*, *J. chem. Soc.* 1963, 4693.