

Hans Paulsen, Ian Sangster und Kurt Heyns

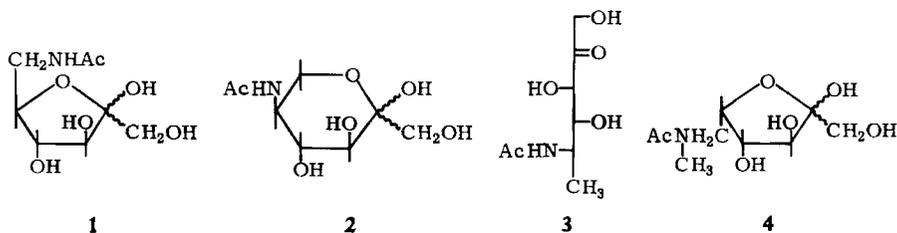
Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring, XIII¹⁾

Synthese und Reaktionen von Keto-piperidinosen

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg
(Eingegangen am 12. August 1966)

6-Amino-2,3-*O*-isopropyliden-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (**11**), für die zwei Synthesewege aufgefunden wurden, liefert bei saurer Hydrolyse in der Kälte kristallisiertes 6-Amino-6-desoxy-L-sorbofuranose-hydrochlorid (**17**), das nur in stark saurer Lösung stabil ist. In alkalischer Lösung erfolgt Ringerweiterung zur L-Sorbo-piperidinose **18**, die mit dem Piperidin **19** im Gleichgewicht steht. In neutraler Lösung bei Raumtemperatur geht das Hydrochlorid **17** über **18** unter dreifacher Wasserabspaltung quantitativ in 3-Hydroxy-2-hydroxy-methyl-pyridin (**28**) über. Hydrierung der L-Sorbo-piperidinose **18** ergibt 1,5-Imino-1,5-didesoxy-D-glucit (**26**). Die Cotton-Effekt-Kurven von 1,5-Nitrosimino-1,5-didesoxy-D-glucit (**33**) und 1,5-Nitrosimino-1,5-didesoxy-L-udit (**34**) werden diskutiert.

5-Acetamino- und 5-Amino-aldosen können eine Sechsringhalbacetalform ausbilden, in welcher der Ringsauerstoff eines Pyranoserings durch Stickstoff ersetzt ist²⁾. Wir untersuchten jetzt 6-Amino-2-keto-hexosen, bei denen ebenfalls derartige Piperidinose-Formen zu erwarten sind. Jones^{3,4)} hat bisher das Fructose-Derivat **1** und die Sorbose-Derivate **2–4** durch bakterielle Oxydation dargestellt. Keine dieser Verbindungen bildet einen stickstoffhaltigen Halbacetalring aus; sie liegen nur in der Furanose- oder Pyranose-, die Verbindung **3** nur in der offenen Keto-Form vor. Die schwach nucleophile Acetaminogruppe und die abgeschwächte Acetalbildungstendenz



der Ketogruppe lassen eine Reaktion zum stickstoffhaltigen Ring nicht zu. Wesentlich günstiger sollten die Verhältnisse bei Amino-ketosen mit freier Aminogruppe sein.

¹⁾ XII. Mitteil.: H. Paulsen und K. Todt, Chem. Ber. 100, 512 (1967).

²⁾ H. Paulsen, Angew. Chem. 78, 501 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 495 (1966).

³⁾ J. K. N. Jones, M. B. Perry und J. C. Turner, Canad. J. Chem. 39, 965, 2400 (1961); 40, 503 (1962).

⁴⁾ W. A. Szarek und J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. 42, 20 (1964).

Wir wählten für unsere Untersuchungen L-Sorbose, denn bei dieser Ketose stehen in der Pyranose-Form alle Substituenten äquatorial, was zu einer Bevorzugung der Sechsringform führt.

Zur Darstellung der benötigten 6-Amino-2,3-O-isopropyliden-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (**11**) wurden zwei Synthesewege entwickelt. Das von Reichstein⁵⁾ beschriebene Ditosylat **5** reagiert mit einem Mol Natriumazid selektiv unter nucleophiler Substitution nur einer Tosylgruppe am C-Atom 6 zum Azidozucker **6**, der zum Amin **7** hydriert wird. Mit Aceton bildet das Amin **7** ein Oxazin-Derivat **8**, welches ein für Aminozucker neuartiges Ringsystem darstellt, das für spezielle Blockierungen wertvoll ist. Die Enttosylierung von **7** mit Natriumamalgam⁶⁾ führt zum Amin **11**.

Ein zweites Verfahren, welches den letzten, bei größeren Mengen schwierig zu handhabenden und verlustreichen Enttosylierungsschritt vermeidet, geht von der von Tokuyama⁷⁾ dargestellten Verbindung **13** aus, die selektiv zu **14** verseifbar ist. Die Umsetzung von **14** mit einem Mol Tosylchlorid bei -5° ergibt das kristallisierte Monotosylat **15** mit 80% Ausbeute. Entacetylierung zu **16** und Reaktion mit Natriumazid liefert den Azidozucker **12**, welcher leicht in das Amin **11** übergeführt werden kann.

Die 1,6-Diamino-2,3-O-isopropyliden-1,6-didesoxy- α -L-sorbofuranose (**10**) ist ebenfalls aus **5** gut darstellbar. Durch Umsetzung von **5** mit einem Überschuß von Natriumazid wird bei 135° in Dimethylformamid in 36 Stdn. der Diazidozucker **9** erhalten, dessen Hydrierung mit Raney-Nickel **10** liefert. Aus **9** ist durch vorsichtige saure Hydrolyse die gut kristallisierende freie 1,6-Diazido-1,6-didesoxy-L-sorbofuranose zugänglich.

Wird die blockierte Isopropylidensorbofuranose **11** mit $2n$ HCl bei 65° zwei Stunden hydrolysiert, um freie 6-Amino-6-desoxy-L-sorbose zu gewinnen, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute 3-Hydroxy-2-hydroxymethyl-pyridin (**28**) als kristallisiertes Hydrochlorid. Die Struktur ergibt sich aus IR- und NMR-Spektren und durch Vergleich mit einer auf unabhängigem Wege synthetisierten Vergleichsprobe⁸⁾.

Die leichte und quantitative Bildung des Pyridin-Derivates **28** aus der 6-Amino-6-desoxy-L-sorbose wird nach einem ähnlichen Mechanismus erfolgen, wie er für die Umwandlung von 5-Amino-5-desoxy-aldosen in 5-Hydroxy-2-hydroxymethyl-pyridin angegeben worden ist^{9,10)}. Primär entsteht durch hydrolytische Abspaltung der Isopropylidengruppe das Furanose-hydrochlorid **17**. Dieses liegt über eine offenkettige Form im Gleichgewicht mit der Keto-piperidinose **18** vor, welche in saurer Lösung Wasser zum Piperidein **19** abspaltet. Verbindung **19** stellt die cyclische Schiffsche Base eines α -Hydroxyketons dar, welche unter Säurekatalyse entsprechend der Reaktion in der alicyclischen Reihe¹¹⁾ eine Umlagerung zum Enaminol **20** ausführt.

5) T. Reichstein, Helv. chim. Acta **17**, 311 (1934).

6) S. Tipson, Methods in Carbohydrate Chem. II, S. 250, Academic Press, New York 1963.

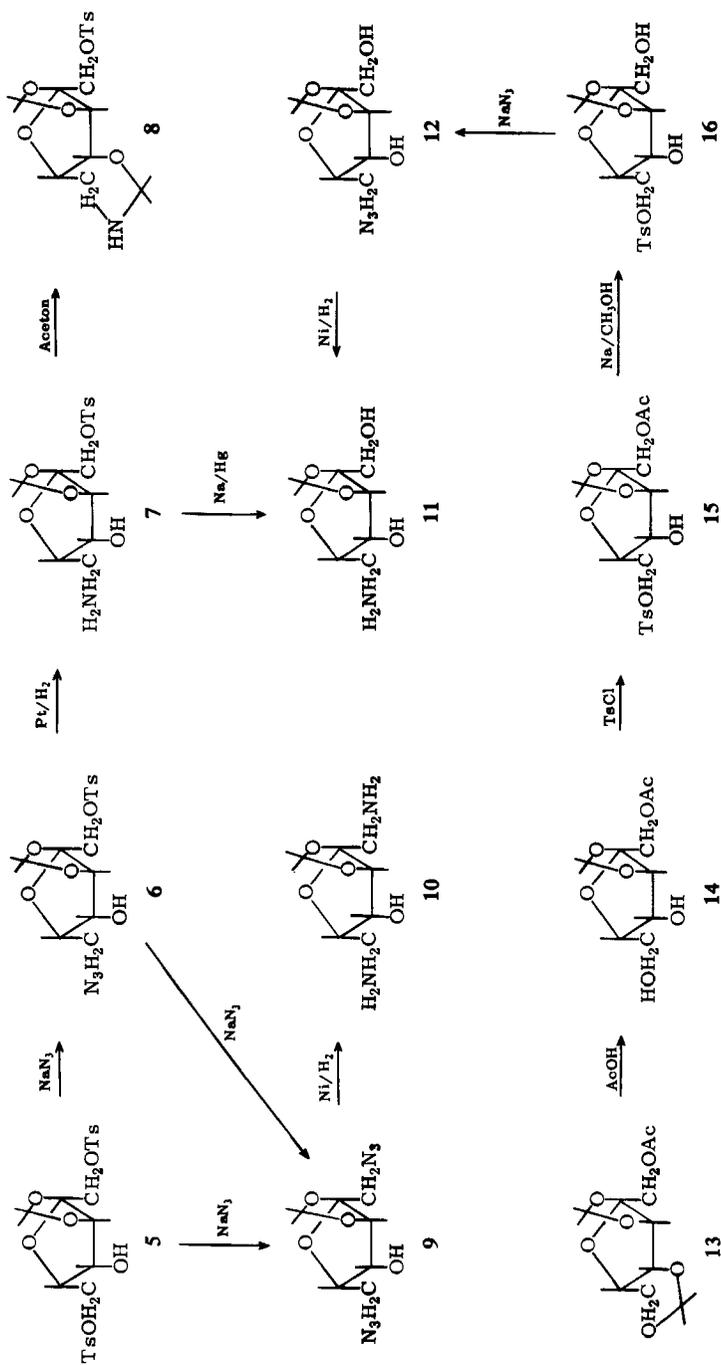
7) K. Tokuyama, M. Kiyokawa und N. Hoki, Bull. chem. Soc. Japan **36**, 1392 (1963).

8) D. Heinert und A. E. Martell, Tetrahedron [London] **3**, 54 (1958).

9) H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **665**, 166 (1963).

10) H. Paulsen, F. Leupold und K. Todt, Liebigs Ann. Chem. **692**, 200 (1966).

11) K. Heyns und W. Stumme, Chem. Ber. **89**, 2833 (1956).



Als Folgeschritte können die Hydroxylgruppen vom C-Atom 4 und 5 leicht aus der Allylstellung abgetrennt werden, wobei Aromatisierung zum Pyridin-Derivat **28** erfolgt.

Hydrolysiert man **11** dagegen mit $2n$ HCl 22 Stdn. bei 22° , so läßt sich beim Einengen der sauren Lösung das Furanose-hydrochlorid **17** mit 70% Ausbeute kristallisiert isolieren. Das Pyridin **28** tritt nur als Nebenprodukt auf. Eine selektive *N*-Acetylierung von **17** ergibt die sirupartige Furanose **22**. Die gleiche Verbindung wurde durch *N*-Acetylierung von **11** zu **21** und anschließende selektive hydrolytische Spaltung zu **22** dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte erwiesen sich als identisch und zeigten im IR-Spektrum eine starke Amid-II-Bande. Damit ist der Furanosering in **17** bewiesen.

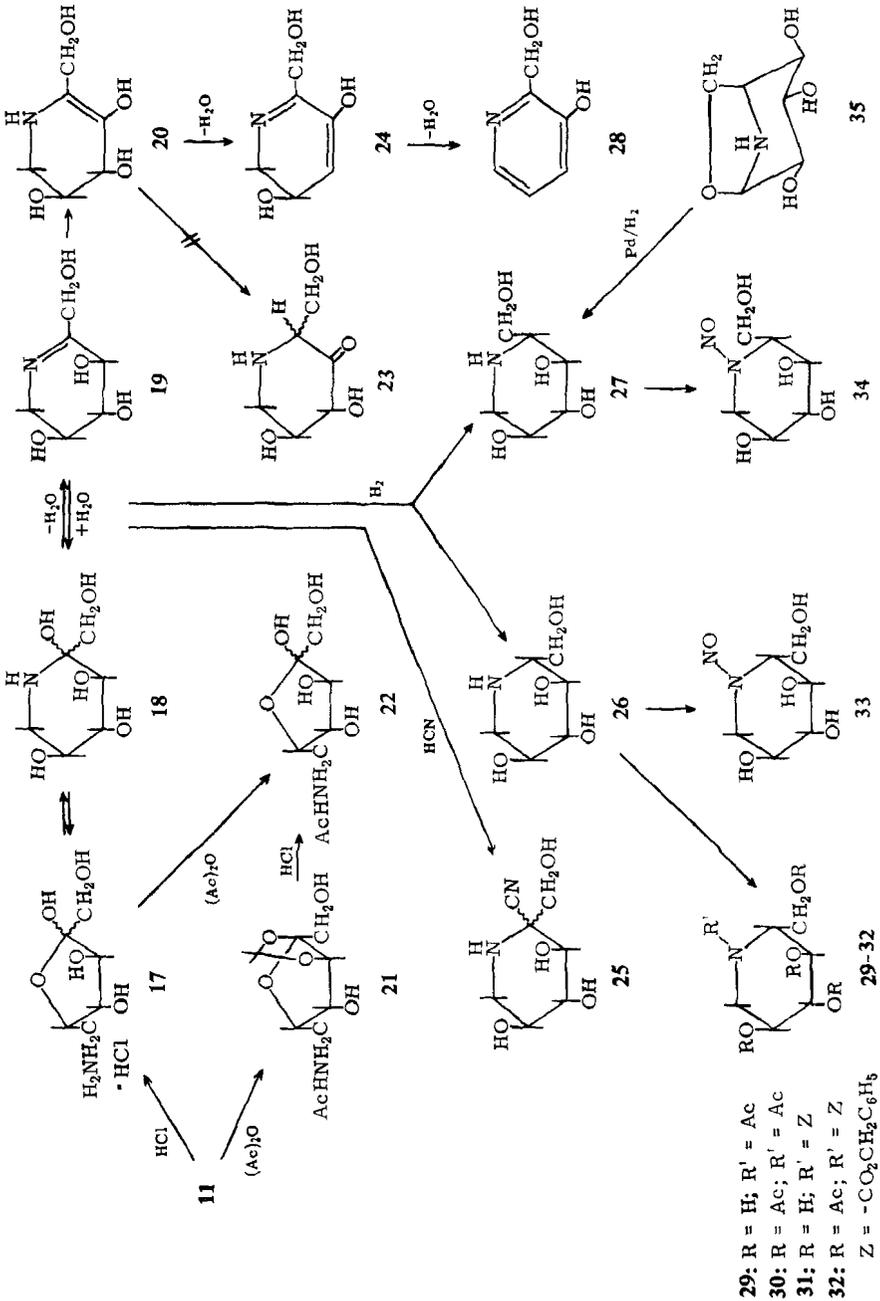
Läßt man das Hydrochlorid **17** in Wasser gelöst stehen, so wandelt es sich bei Raumtemperatur in 5 Tagen quantitativ in das Pyridin-Derivat **28** um. Die frisch hergestellte Lösung zeigt im NMR-Spektrum nur Signale von Protonen des Zuckers **17**. In dem Maße, wie sich die Signale der Ringprotonen von **17** (τ 5.1) vermindern, treten beim Stehenlassen der Lösung Signale der aromatischen Protonen der gebildeten Pyridinverbindung **28** (τ 1.8–2.0) auf. Ein Zwischenprodukt tritt, wie die Beobachtung des NMR-Spektrums und eine chromatographische Untersuchung zeigt, bei der Umwandlung von **17** \rightarrow **28** in nachweisbarer Menge nicht auf. Die Lösung zeigt nach 5 Tagen das reine Spektrum von **28**. Eine mögliche Amadori-Umlagerung zur Ketose **23**, die vom Zwischenprodukt **20** ausgehen könnte, läßt sich durch das Fehlen entsprechender Farbreaktionen ausschließen.

Die Verhältnisse lassen sich am besten wie folgt erklären: Das Hydrochlorid **17** ist nur in stark saurer Lösung isolierbar. Die dann fast vollständig protonierte Aminogruppe dürfte nicht zur Reaktion mit der Ketogruppe zur Piperidinose **18** befähigt sein. Die geringen Anteile der durch hydrolytische Spaltung des Ammoniumsalzes gebildeten freien Base reichen nicht aus, bei der verminderten Acetalbildungsreaktivität der Ketose die Reaktion **17** \rightarrow **28** mit hinreichender Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. In schwach saurer bis neutraler Lösung, wie sie vorliegt, wenn **17** in Wasser aufgelöst wird, ist der Anteil an freier Base erheblich höher, so daß dann die Reaktion **17** \rightarrow **28** bei Raumtemperatur gut beobachtet werden kann. 5-Amino-aldosen zeigen die Pyridinbildungsreaktion infolge der höheren Acetalbildungstendenz einer Aldehydgruppe auch bereits in stärker saurer Lösung, denn hier ist die Isolierung eines Furanose-hydrochlorids bisher nicht gelungen^{9,12)}.

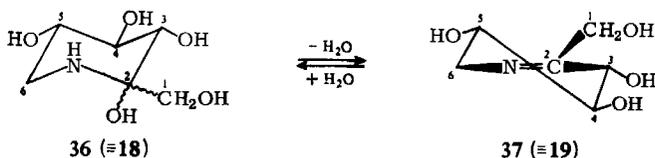
Bringt man das Furanose-hydrochlorid **17** in alkalische Lösung, so tritt sofort Ringerweiterung zur Piperidinose **18** ein, wie sich durch die Folgereaktionen beweisen läßt. **18** ist nur in alkalischer Lösung relativ beständig und liefert beim Ansäuern über **19** \rightarrow **20** \rightarrow **24** neben Zersetzungsprodukten unmittelbar das Pyridin **28**. Die 6-Amino-6-desoxy-L-sorbose zeigt also eine interessante, erstmals zu beobachtende Abhängigkeit der Ringgröße vom pH-Wert: *In stark saurer Lösung liegt sie in der Furanose-, in alkalischer Lösung in der Piperidinose-Form vor und in neutraler Lösung erfolgt Reaktion zum Pyridin-Derivat 28.*

Die Piperidinose **18** steht in alkalischer Lösung im Gleichgewicht mit dem Piperidin **19**. Diese Verbindung besitzt einen asymmetrischen C=N-Chromophor, welcher

¹²⁾ H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **683**, 187 (1965).



einen Cotton-Effekt zeigt¹⁰), so daß 19 durch Messung des Zirkulardichroismus empfindlich nachzuweisen ist. Die Lösung von 18 zeigt bei pH 8 einen positiven Cotton-Effekt bei 300 m μ , welcher dem Gleichgewichtsanteil an 19 zukommt. Die



Verhältnisse sind ähnlich wie bei der *D*-Xylo-piperidinose¹⁰⁾. Durch Wasserabspaltung geht die Piperidinose **18** aus der Sesselform **36** in die Halbsesselform **37** über. **37** stellt die stabilste Konformation der beiden möglichen Halbsessel von **19** dar und sollte das Vorzeichen des Cotton-Effektes bestimmen. In **37** steht das C-Atom 5 oberhalb der Ring-Ebene, was nach der Theorie von *Snatzke*¹³⁾ zu einem positiven Cotton-Effekt führen müßte. Für **19** wird damit übereinstimmend ein positiver Effekt beobachtet.

Der Nachweis, daß die Furanose **17** in alkalischer Lösung unter Ringerweiterung in **18** übergeht, läßt sich durch folgende Reaktionen aufzeigen: Die katalytische Hydrierung der Lösung von **18** liefert als Hauptprodukt kristallisierten 1.5-Imino-1.5-dideoxy-*D*-glucit (**26**); die Mutterlauge enthält in geringer Menge die isomere Ido-Verbindung **27**. Behandlung der wäßrigen Lösung von **18** mit Blausäure führt in glatter Reaktion zum Iminonitril **25**, das mit 46% Ausbeute kristallisiert erhalten wurde. Die Stellung der Nitrilgruppe am C-Atom 2 von **25** ist noch ungeklärt. *N*-Acetylierung von **25** ergibt ein *N*-Acetat, das keine Amid-II-Absorption im IR-Spektrum aufweist.

Die Struktur von **26** wird durch folgende Befunde gestützt: Die Nitrosierung von **26** liefert eine kristalline *N*-Nitrosoverbindung **33**. Die Peracetylierung von **26** liefert **30**, die *N*-Acetylierung **29** und die Umsetzung mit Chlorameisensäure-benzylester **31**, welches zu **32** acetyliert werden kann. **29**–**32** zeigen in den IR-Spektren alle keine Amid-II-Bande. Im Massenspektrum von **30** wird als primärer Fragmentierungsschritt die Abspaltung der $-\text{CH}_2\text{OAc}$ -Gruppe zum Ion mit MZ 300 beobachtet. Die weitere Spaltung liefert als intensive Haupt-Ionen das 3-Hydroxy-pyridinium-Ion mit MZ 96 und 3-Acetoxy-pyridinium-Ion mit MZ 138, die beide für ein Piperidinringsystem in **30** zu erwarten sind¹²⁾.

Der Beweis für die Konfiguration von **26** am C-Atom 2 läßt sich über das bicyclische Ido-piperidinose-Derivat **35**¹⁴⁾ führen. Die hydrogenolytische Spaltung von **35** liefert unzweifelhaft die 1.5-Imino-Verbindung **27** in der Ido-Konfiguration¹⁾. Die so erhaltene Verbindung ist nicht identisch mit dem kristallisierten Hauptprodukt der Hydrierung von **18**. Demnach muß das Produkt **26** die Gluco-Konfiguration besitzen. Zu einem entsprechenden Ergebnis kommt man durch Vergleich der optischen Drehungen mit der analogen Verbindung mit sauerstoffhaltigem Ring. 1.5-Anhydro-*D*-glucit zeigt $[\alpha]_D: +42.5^\circ$ ¹⁵⁾, 1.5-Imino-1.5-dideoxy-*D*-glucit (**26**) weist eine Drehung von $[\alpha]: +46.5^\circ$ auf. Dies zeigt, daß der Ersatz von Sauerstoff durch eine NH-Gruppe im Ring auf die optische Drehung einen geringen Einfluß hat. Die Hydrierung von $\{\mathbf{18} \rightleftharpoons \mathbf{19}\}$ verläuft bevorzugt in der Weise, daß der Wasserstoff axial angelagert wird und die große CH_2OH -Gruppe sich in äquatorialer Stellung anordnet.

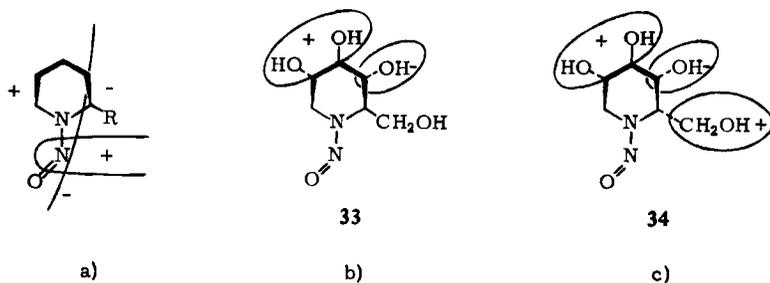
¹³⁾ H. Ripperger, K. Schreiber und G. Snatzke, *Tetrahedron* [London] **21**, 1027 (1965).

¹⁴⁾ H. Paulsen und K. Todt, *Chem. Ber.* **99**, 3450 (1966).

¹⁵⁾ L. F. Wiggins, *Advances Carbohydrate Chem.* **5**, 191 (1950).

Von Interesse sind die beiden *N*-Nitroso-Verbindungen **33** und **34**, da sie in der Nitrosogruppe einen optisch aktiven Chromophor besitzen. Die Messung des Zirkulardichroismus in Wasser zeigt für beide Verbindungen einen positiven Cotton-Effekt (C. E.). Es wurden gemessen für **33**: $\Delta\epsilon = +0.28$ bei 350 m μ ; für **34**: $\Delta\epsilon = +0.76$ bei 348 m μ .

Snatzke¹⁶⁾ hat für *N*-Nitrosamine eine Sektorregel entwickelt, die eine Angabe über das Vorzeichen des Cotton-Effektes erlaubt. Bei Annahme eines $n_N\text{-}\pi_3$ -Übergangs lassen sich die in Abbild. 1a) wiedergegebenen Bereiche in ihrem Einfluß auf das Vorzeichen des C. E. abgrenzen. Nimmt man an, daß in **33** und **34** die Nitrosogruppe bevorzugt *anti* zur großen CH₂OH-Gruppe angeordnet wird und daß beide Verbindungen in der Sesselform vorliegen, so erhält man für **33** und **34** die Projektionen Abbild. 1b) bzw. 1c), in denen die CH₂OH-Gruppe in **33** äquatorial, in **34** axial angeordnet ist. Bei **33** stehen zwei OH-Gruppen im positiven Bereich einer OH-Gruppe im negativen gegenüber, so daß ein positiver C. E. resultiert. In **34** liefert die CH₂OH-Gruppe einen weiteren positiven Beitrag, wodurch ein verstärkter positiver C. E. zu erwarten wäre. Die Betrachtungen zeigen, daß die Sektorregel die gemessenen Cotton-



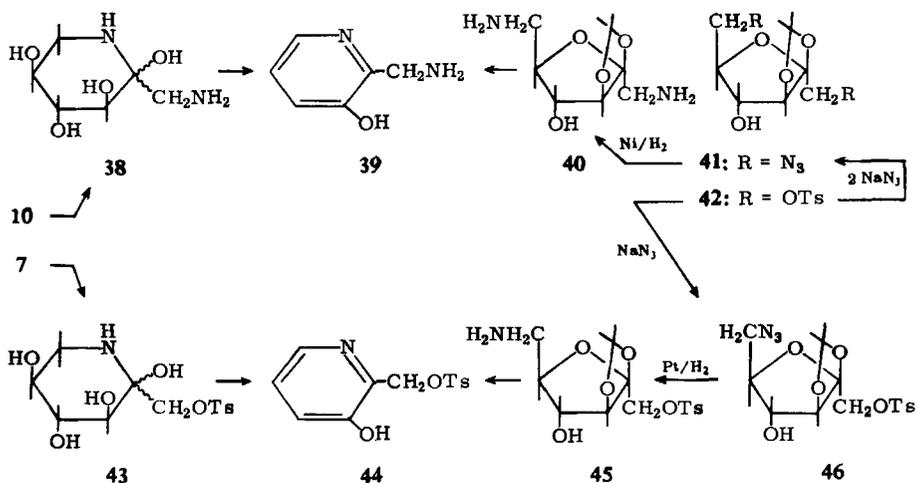
Abbild. 1a–c). Anwendung der Sektorregel auf die Nitrosimino-hexite **33** und **34**. Vorzeichen in den oberen Sektoren des Nitrosaminchromophors

Effekte in befriedigender Weise erklärt. Die Voraussetzungen hinsichtlich der Stellung der Nitrosogruppen und der Konformation in **33** und **34** sollten demnach erfüllt sein. Bei dieser Betrachtungsweise bleibt ein möglicher Einfluß von Lösungsmittel und Wasserstoffbrückenbindungen unberücksichtigt.

Weitere am C-Atom 1 unterschiedlich substituierte Sorbose-Derivate wurden auf ihre Piperidinose- und Pyridinbildung untersucht. Die saure Hydrolyse der 1,6-Diaminoverbindung **10** führt ausschließlich zum 3-Hydroxy-2-aminomethyl-pyridin (**39**). Die Struktur von **39** ergibt sich aus dem NMR-Spektrum. Die drei vicinalen aromatischen Protonen ergeben ein typisches ABX-Spektrum: $H^4 \tau 1.92$, $H^5 \tau 2.11$, $H^6 \tau 1.62$ ($J_{H^4H^5} = 8.5$ Hz, $J_{H^4H^6} = 2.1$ Hz, $J_{H^5H^6} = 4.7$ Hz).

Die Reaktion dürfte entsprechend dem Mechanismus **18** \rightarrow **28** über die Piperidinose **38** ablaufen. Hydrolysiert man das Tosylat **7**, so wird als Reaktionsprodukt nur die Tosylverbindung **44** erhalten, wiederum über eine intermediär gebildete Piperidinose **43**.

¹⁶⁾ G. Snatzke, H. Ripperger, Chr. Horstmann und K. Schreiber, Tetrahedron [London] **22**, 3103 (1966).



Ferner haben wir die Reaktionen einiger entsprechender Fructose-Derivate überprüft. Die Ditosyl-Verbindung **42**¹⁷⁾ setzt sich mit einem Mol NaN_3 unter Substitution am C-Atom 6 zu **46**¹⁸⁾ um, mit zwei Mol NaN_3 wird **41** erhalten. Hydrierung von **41** liefert **40**, von **46** ergibt **45**. Die Hydrolyse von **40** führt zu **39**, die von **45** zu **44** und ergibt somit die gleichen Produkte wie die entsprechenden Verbindungen der Sorbose-Reihe. Dies zeigt, daß die dreifache Wasserabspaltungsreaktion der Piperidineose zum Pyridin auch bei unterschiedlicher Substitution am C-Atom 1 und unterschiedlicher Konfiguration des Zuckers unverändert abläuft. Die Eigenschaften und Reaktionen der D-Fructo-piperidineose werden im Detail von *Hanessian*¹⁸⁾ untersucht.

Dem *Science Research Council*, London, dankt I. S. für ein Nato-Stipendium. Die Untersuchungen wurden durch Mittel des *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der *Deutschen Hoffmann LaRoche AG*, Grenzach, danken wir für die Überlassung von L-Sorbose.

Beschreibung der Versuche

2,3-O-Isopropyliden- α -L-sorbofuranose: Reichstein⁵⁾ stellte diese Substanz durch partielle Hydrolyse von 2,3;4,6-Di-*O*-isopropyliden- α -L-sorbofuranose dar. Es ist günstiger, sie direkt aus L-Sorbose zu gewinnen: 150 g L-Sorbose wurden bei Raumtemperatur unter Rühren in einer Mischung von 60 ccm konz. Schwefelsäure und 300 ccm Aceton völlig gelöst. Die orangefarbene Lösung wurde bei 30° auf die Hälfte eingengt und die gleiche Menge Wasser zugefügt, um alle 4,6-*O*-Isopropylidengruppen zu hydrolysieren. Nach 2 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde unter Eiskühlung mit K_2CO_3 neutralisiert, zu einem dünnflüssigen Sirup eingengt und ein Überschuß Aceton zugegeben. Nach Abfiltrieren von K_2SO_4 und Abdampfen erhielt man einen Sirup, der mit siedendem Essigester extrahiert wurde. Nach Einengen der Essigesterlösung kristallisierte der Rückstand. Ausb. 79 g (65%). Aus Essigester Schmp. 90–91.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +7° ($c = 1$, in Äthanol).

¹⁷⁾ T. Reichstein, *Helv. chim. Acta* **21**, 1023 (1938).

¹⁸⁾ Diese Verbindung wurde auch von Dr. S. Hanessian, Ann Arbor, synthetisiert. Für die persönliche Mitteilung sind wir dankbar. Vgl.: *Abstr. Papers*, 149th Meeting Amer. Chem. Soc. 15c, 1965.

6-Azido-2.3-O-isopropyliden-1-O-p-toluolsulfonyl-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (6): 50 g *2.3-O-Isopropyliden-1.6-di-O-p-toluolsulfonyl- α -L-sorbofuranose* (5)⁵⁾ wurden in 100 ccm reinem Dimethylformamid (DMF) mit 7.5 g (10% Überschuß) *Natriumazid* 10 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei sich ein Niederschlag von Natriumtosylat bildet. Nach Abdampfen des DMF i. Vak. versetzte man den Kristallbrei mit 500 ccm kaltem Wasser, wobei Natriumtosylat und Natriumazid gelöst wurden und 6 als weißer Niederschlag zurückblieb. Dieser wurde gepulvert, mit kaltem Wasser gut gewaschen, abfiltriert, anschließend in 300 ccm Äther aufgenommen, die Lösung über Na₂SO₄ getrocknet und auf ca. 80 ccm eingengt. Bei -18° kristallisierten 36 g (90%) 6. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Äther Schmp. 112 bis 113.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +19.1° ($c = 1$, in Äthanol).

C₁₆H₂₁N₃O₇S (399.3) Ber. C 48.00 H 5.39 N 10.50 S 8.00
Gef. C 47.76 H 5.41 N 10.37 S 8.02

6-Amino-2.3-O-isopropyliden-1-O-p-toluolsulfonyl-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (7): 5.0 g 6 wurden in 50 ccm Methanol gelöst und ca. 0.5 g Pt-Katalysator nach Adams zugegeben. *Wasserstoff* wurde durchgeblasen, um den entwickelten Stickstoff zu entfernen. Nach 5 Stdn. wurde die Lösung vom Katalysator getrennt, durch Aktivkohle filtriert und zum Sirup eingengt, der bei Zusatz von Äther kristallisierte. Ausb. 3.6 g (78%). Aus Methanol/Äther Schmp. 110 -112°, $[\alpha]_D^{20}$: +11.1° ($c = 1.36$, in Äthanol).

C₁₆H₂₃NO₇S (373.3) Ber. C 51.47 H 6.21 N 3.75 S 8.56
Gef. C 51.48 H 6.16 N 3.77 S 8.58

6-Amino-2.3-O-isopropyliden-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (11): 2.0 g 7 wurden in 100 ccm 80-proz. Methanol mit 30 g *Natriumamalgam* (Hg/Na 3:1) 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Quecksilbers wurde die Lösung mit CO₂ neutralisiert und i. Vak. bis zu einem weißen Pulver abgedampft. Dies wurde mehrfach mit heißem Isopropylalkohol extrahiert und die gesamten Isopropylalkohollösungen zu einem hellgelben Sirup eingengt. Bei 4° kristallisierte 11 langsam aus. Ausb. 0.49 g (42%). Aus Isopropylalkohol Schmp. 141-143°, $[\alpha]_D^{20}$: +11.4° ($c = 1$, in Wasser).

C₉H₁₇NO₅ (219.2) Ber. C 49.32 H 7.82 N 6.39 Gef. C 49.64 H 7.81 N 6.26

6-Amino-2.3-O-isopropyliden-4.6-O.N-isopropyliden-1-O-p-toluolsulfonyl-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (8): 2.0 g 7 wurden mit 15 ccm *Aceton* 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde zu einem dünnflüssigen Sirup eingengt, der bei 4° kristallisierte. Ausb. 1.7 g (77%), aus Petroläther 1.60 g mit Schmp. 92-93°, $[\alpha]_D^{20}$: -23.2° ($c = 1.39$, in Äthanol).

C₁₉H₂₇NO₇S (413.4) Ber. C 55.15 H 6.54 N 3.39 S 7.75
Gef. C 55.02 H 6.55 N 3.37 S 8.02

1-O-Acetyl-2.3;4.6-di-O-isopropyliden- α -L-sorbofuranose (13): Zu 300 g *2.3;4.6-Di-O-isopropyliden- α -L-sorbofuranose* wurden in 450 ccm trockenem *Pyridin* unter Kühlen im Eisbad in einer Stde. 300 g *Acetanhydrid* (Überschuß) getropft. Die Lösung wurde 4 Stdn. bei 0° gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Dann wurde auf 1 kg Eis gegossen und mit Benzol extrahiert, die benzol. Lösung mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand. Aus Essigester/Petroläther 306 g (88%), Schmp. 62° (Lit.⁷⁾: 52°), $[\alpha]_D^{20}$: -15.4° ($c = 1.04$, in Aceton).

C₁₄H₂₂O₇ (302.3) Ber. C 55.60 H 7.29 Gef. C 55.60 H 7.28

1-O-Acetyl-2.3-O-isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl- α -L-sorbofuranose (15): 500 g 13 wurden in 600 ccm 60-proz. *Essigsäure* 40 Min. auf 80° erhitzt. Die Essigsäure wurde durch Destillation mit Benzol entfernt. Dann wurde zum Sirup eingengt, die erhaltene *1-O-Acetyl-2.3-O-*

isopropyliden- α -L-sorbofuranose (**14**) direkt in 1300 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und unter Kühlung mit Eis/Kochsalz ejne Lösung von 265 g (1 Äquiv.) gereinigtem *p-Toluolsulfochlorid* in 400 ccm absol. Chloroform innerhalb von 4 Stdn. unter Rühren zutropft. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur stehengelassen und dann zu einem dünnflüssigen Sirup eingedampft. Dieser wurde mit 500 g Eis geschüttelt, nach einer halben Stde. mit 200 ccm Chloroform versetzt und die Chloroformlösung mit 2*n* HCl gewaschen, bis sie klar und der Pyridingeruch verschwunden war. Mit Natriumhydrogencarbonat wurde neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand kristallisierte nach Abdampfen bei 30°. Ausb. 80%. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz **15** bei 120–122°. $[\alpha]_D^{20}$: -12.7° ($c = 1$, in Aceton).

$C_{18}H_{22}O_9S$ (414.3) Ber. C 52.18 H 5.37 S 7.69 Gef. C 52.20 H 5.35 S 7.49

2.3-O-Isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl- α -L-sorbofuranose (**16**): 40 g **15** wurden in 300 ccm absol. *Methanol* bei 40° gelöst und ca. 0.1 g *Natrium* zugefügt. Chromatographisch zeigte sich, daß die Reaktion nach 1 Stde. beendet war. Nach Neutralisieren mit stark saurem Ionenaustauscher (Lewatit S-100, H⁺-Form) und Eindampfen kristallisierte der farblose Sirup bei 4°. Ausb. 35 g (quantitativ). Aus Essigester/Petroläther Schmp. 90–92°, $[\alpha]_D^{20}$: $+5.2^\circ$ ($c = 0.68$, in Äthanol).

$C_{16}H_{22}O_8S$ (374.4) Ber. C 51.34 H 5.90 S 8.56 Gef. C 51.41 H 5.80 S 8.55

6-Azido-2.3-O-isopropyliden-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (**12**): 100 g **16** wurden in 300 ccm reinem DMF mit 20 g *Natriumazid* (15% Überschuß) 15 Stdn. auf 100° erhitzt. Das DMF wurde i. Vak. bei 100° völlig abgedampft. Es fiel ein Kristallbrei aus, der mit Aceton bei Raumtemperatur extrahiert wurde. Der unlösliche Rückstand (Natriumtosylat und Natriumazid) wurde abfiltriert, die Acetonlösung auf das halbe Volumen eingengt und das gleiche Volumen Äther zugefügt; ein dabei gebildeter Niederschlag wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisierte der Sirup bei 4°. Ausb. 55.6 g (90.5%), aus Benzol/Petroläther oder *n*-Hexan Schmp. 59–60.5°, $[\alpha]_D^{20}$: -62.5° ($c = 0.4$, in Wasser).

$C_9H_{15}N_3O_5$ (245.2) Ber. C 44.08 H 6.17 N 17.13 Gef. C 44.35 H 6.13 N 17.22

6-Amino-2.3-O-isopropyliden-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (**11**): 10 g **12** wurden in 100 ccm Wasser/Methanol (2:1) gelöst und ca. 2 g Raney-Nickel zugegeben. Zur Hydrierung bläst man *Wasserstoff* durch, wobei der entwickelte Stickstoff entfernt wird. Nach 5 Stdn. wurde der Katalysator abfiltriert und die mit Aktivkohle behandelte Lösung bei 40° zu einem Sirup eingengt, der bei 4° kristallisierte. Aus Isopropylalkohol Schmp. 141–143°, $[\alpha]_D^{20}$: $+11.4^\circ$ ($c = 1$, in Wasser).

$C_9H_{17}NO_5$ (219.2) Ber. C 49.32 H 7.82 N 6.39 Gef. C 49.64 H 7.81 N 6.26

6-Acetamino-2.3-O-isopropyliden-6-desoxy- α -L-sorbofuranose (**21**): Zu 1.0 g **11** in 10 ccm Methanol/Wasser (2:1) wurden unter Eiskühlung 1 ccm *Acetanhydrid* und 1 ccm Triäthylamin gegeben. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, über eine kleine Säule aus Lewatit S-100 (H⁺-Form) gegeben und der Durchlauf mit Amberlite IR-45 (OH⁻-Form) entsäuert. Es wurde mit Aktivkohle entfärbt und nach dem Einengen mehrmals mit Äthanol abgedampft. Der farblose Sirup kristallisierte langsam bei 4°. Im IR-Spektrum finden sich die Amid-I- und Amid-II-Bande. Aus Isopropylalkohol bei -18° Ausb. 1.07 g (90%), Schmp. 164–166°, $[\alpha]_D^{20}$: -53.7° ($c = 1$, in Äthanol).

$C_{11}H_{19}NO_6$ (261.3) Ber. C 50.55 H 7.28 N 5.32 Gef. C 50.64 H 7.24 N 5.18

3-Hydroxy-2-hydroxymethyl-pyridin-hydrochlorid (**28**·HCl): 1.0 g **11** wurde in 10 ccm 2*n* HCl 2 Stdn. auf 70° erhitzt. Im Chromatogramm war **28** als einziges Produkt nachzuweisen. Die braune Lösung wurde durch Aktivkohle filtriert, auf 1 ccm eingengt, Äthanol bis

zur Trübung zugefügt und bei 4° aufbewahrt. 0.66 g farblose Blättchen (90%), aus Äthanol/Wasser Schmp. 206–209° (Lit.⁸⁾: 200° Zers.).

$C_6H_8NO_2]Cl$ (161.6) Ber. C 44.75 H 4.97 Cl 21.80 N 8.70
Gef. C 44.70 H 5.15 Cl 21.20 N 8.72

6-Amino-6-desoxy-L-sorbofuranose-hydrochlorid (**17**): 5.0 g **11** wurden in 20 ccm *n HCl* 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde zu einem dünnflüssigen Sirup eingeengt und Äthanol bis zur Trübung zugegeben. Bei 4° kristallisierten 3.5 g **17** (70%). Zum Umkristallisieren löste man die Kristalle in so wenig Wasser wie möglich, setzte Äthanol bis zur Trübung zu und ließ bei 4° auskristallisieren. Schmp. 127–129° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: –26.5° (*c* = 1, in Wasser).

$C_6H_{14}NO_5]Cl$ (215.2) Ber. C 33.30 H 6.54 Cl 16.29 N 6.53
Gef. C 34.05 H 6.66 Cl 16.19 N 6.42

17 kann auch als Monohydrat kristallisieren, Schmp. 70–75°.

$C_6H_{14}NO_5]Cl \cdot H_2O$ (233.2) Ber. C 30.90 H 6.86 Cl 15.00 N 6.00
Gef. C 30.84 H 6.84 Cl 15.40 N 5.80

6-Acetamino-6-desoxy-L-sorbofuranose (**22**): 50 mg **21** wurden in 2 ccm 2*n HCl* 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Neutralisieren mit Amberlite IR 45 (OH⁻-Form), Entfärbung mit Aktivkohle und anschließendem Einengen wurde ein hellgelber Sirup erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: –41.2° (*c* = 0.32, in Äthanol). **22** ist ebenfalls durch Acetylierung von **17** in Methanol/Wasser mit *Acetanhydrid* und Triäthylamin erhältlich. Beide Proben zeigen im IR-Spektrum eine Amid-II-Bande.

$C_8H_{15}NO_6$ (221.2) Ber. C 43.44 H 6.83 N 6.33 Gef. C 42.70 H 6.92 N 6.27

2.6-Imino-2-hydroxymethyl-2.6-didesoxy-L-ido(L-gulo)-hexonsäurenitril (**25**): Eine Lösung von 1.0 g *Hydrochlorid* **17** in 10 ccm Wasser wurde durch eine Säule aus Amberlite IR 45 (OH⁻-Form) gegeben, nachgewaschen und sofort mit 2 ccm *HCN* behandelt. Nach 5 Stdn. Stehenlassen in einem verschlossenen Kolben bei Raumtemperatur wurde nach Einengen im Rotationsverdampfer der erhaltene gelbe Sirup in Äthanol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und auf ca. 5 ccm eingeengt. **25** kristallisierte bei 4° (0.40 g = 46%). Umkristallisation durch Lösen in möglichst wenig Wasser und Äthanolzugabe bis zur Trübung. Schmp. 158° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: –56.2° (*c* = 1, in Wasser).

$C_7H_{12}N_2O_4$ (188.2) Ber. C 44.68 H 6.43 N 14.90 Gef. C 44.65 H 6.44 N 14.67

1.5-Imino-1.5-didesoxy-D-glucit (**26**): Eine Lösung von 1.0 g **17** in 10 ccm Wasser wurde durch eine Säule aus Amberlite IR 45 (OH⁻-Form) gegeben und nachgewaschen. Die hellgelbe Lösung wurde sofort mit 0.1 g Pt-Katalysator nach Adams hydriert, bis Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert wurde (ca. 5 Stdn.). Nach Einengen zum dünnflüssigen Sirup, der im Chromatogramm zwei Flecke im Verhältnis 3:1 zeigte, wurden 10 ccm Äthanol zugefügt. Man filtrierte vom Ungelösten und engte dann auf ca. 5 ccm ein, wobei **26** in Prismen kristallisierte (0.52 g = 65%). Nach dreimaliger Umkristallisation aus Äthanol/Wasser Schmp. 192–193°, $[\alpha]_D^{20}$: +46.5° (*c* = 0.61, in Wasser). Die Mutterlauge von **26** zeigte eine negative Drehung; sie enthielt **27**, das nicht rein erhalten werden konnte.

$C_6H_{13}NO_4$ (163.2) Ber. C 44.17 H 8.03 N 8.60 Gef. C 44.17 H 8.03 N 8.63

1.5-Imino-N-acetyl-2.3.4.6-tetra-O-acetyl-1.5-didesoxy-D-glucit (**30**): Zu 0.1 g **26** in 1 ccm trockenem *Pyridin* wurde unter Kühlung 1 ccm *Acetanhydrid* zugefügt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die hellbraune Lösung eingeengt (55%), auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Methyläthylketon/Toluol (1:1) eluiert. Man erhielt einen farblosen, chromatographisch einheitlichen Sirup, der in seinem IR-Spektrum weder Amid-II- noch Hydroxyl-

Banden zeigte. Dafür deuteten starke Linien bei 1750 und 1660/cm auf die Gruppen $-\text{O}-\text{CO}$ und $-\text{N}-\text{CO}$. $[\alpha]_D^{20}$: -5° ($c = 0.32$, in Chloroform).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_9$ (373.4) Ber. C 51.47 H 6.21 N 3.75 Gef. C 50.65 H 6.22 N 3.59

1.5-Imino-N-acetyl-1.5-didesoxy-D-glucit (29): 0.1 g **26** in 1 ccm Wasser wurden 0.1 ccm *Acetanhydrid* unter Rühren zugefügt und über Nacht stehengelassen. Nach Behandlung mit Ionenaustauscher (Amberlite IR 45 (OH⁻-Form) und Lewatit S-100 (H⁺-Form)) wurde die neutrale Lösung durch Aktivkohle filtriert und zu einem farblosen, chromatographisch einheitlichen Sirup eingeeengt, der im IR-Spektrum keine Amid-II-Bande zeigte. $[\alpha]_D^{20}$: $+27.4^\circ$ ($c = 0.27$, in Äthanol).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (205.2) Ber. C 46.80 H 7.37 N 6.84 Gef. C 46.20 H 7.52 N 6.54

1.5-Imino-N-benzyloxycarbonyl-1.5-didesoxy-D-glucit (31): 0.2 g **26** wurden in 2 ccm Wasser gelöst, 0.2 g *Natriumhydrogencarbonat* zugegeben und unter Rühren 0.22 g (10% Überschuß) *Chlorameisensäure-benzylester* zugefügt (0°). Nach 2stdg. Rühren bei 0° wurde die trübe Lösung über Nacht bei 4° aufbewahrt und 5mal mit je 2 ccm Essigester ausgeschüttelt. Die Essigesterfraktionen wurden über Natriumsulfat getrocknet und zum farblosen Sirup eingeeengt. Chromatographisch zeigte sich ein Produkt, das schneller als das Ausgangsmaterial lief. $[\alpha]_D^{20}$: -11.1° ($c = 0.80$, in Äthanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ (297.3) Ber. C 56.60 H 6.45 N 4.72 Gef. C 55.90 H 6.58 N 4.82

1.5-Imino-2.3.4.6-tetra-O-acetyl-N-benzyloxycarbonyl-1.5-didesoxy-D-glucit (32): 0.2 g **31** wurden in 2 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und 1 ccm *Acetanhydrid* (Überschuß) unter Kühlung zugefügt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen und mit Aktivkohle entfärbt. Nach Einengen bei 45° i. Vak. wurde der Sirup auf eine Säule aus Kieselgel G (Merck) gegeben und mit Methyläthylketon/Toluol (1:1) eluiert. Man erhielt 0.28 g (90%) eines chromatographisch einheitlichen Sirups. $[\alpha]_D^{20}$: $+4.6^\circ$ ($c = 0.61$, in Äthanol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_{10}$ (465.5) Ber. C 56.77 H 5.85 N 3.01 Gef. C 57.37 H 6.00 N 2.87

1.5-Nitrosimino-1.5-didesoxy-D-glucit (33): 0.1 g **26** wurden in 6.14 ccm *n* HCl (1 Äquiv.) in einem Zentrifugenglas gelöst und 0.0945 g *Silbernitrit* zugefügt. Nach 30 Min. Rühren wurde das Silberchlorid abzentrifugiert und die farblose Lösung mit Amberlite IR 45 (OH⁻-Form) und Lewatit S-100 (H⁺-Form) behandelt, um restliche Silber- und Chlorid-Ionen zu entfernen. Nach mehrmaligem Abdampfen mit Äthanol bei 40° erhielt man einen dünnflüssigen Sirup, der bei 4° kristallisierte (0.1 g = 85%). Aus Wasser Schmp. (zwei Stufen) 87–89° und 99–100°. $[\alpha]_D^{20}$: -14.7° ($c = 0.17$, in Äthanol).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (210.2) Ber. C 34.29 H 6.71 N 13.30 Gef. C 34.31 H 6.71 N 13.17

1.5-Nitrosimino-1.5-didesoxy-L-udit (34): Die Verbindung wurde analog wie **33** aus **27**¹⁾ dargestellt. Stark hygroskopischer Sirup. $[\alpha]_D^{20}$: $+42^\circ$ ($c = 2$, in Methanol).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (192.2) Ber. C 37.49 H 6.30 N 14.58 Gef. C 36.87 H 6.60 N 14.18

1.6-Diazido-2.3-O-isopropyliden-1.6-didesoxy- α -L-sorbofuranose (9): 100 g **5** wurden in reinem DMF mit 35 g (Überschuß) *Natriumazid* 36 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach Abdestillieren von DMF i. Vak. wurde alles Natriumtosylat durch Ausfällen mit Aceton entfernt. Die Acetonlösung wurde zum Sirup eingeeengt, aus dem **9** durch Extraktion mit Petroläther bei Raumtemperatur gewonnen wurde. Beim Abkühlen der Petrolätherlösung auf -18° kristallisierte **9** in langen, farblosen Nadeln. Aus dem in Petroläther unlöslichen Sirup wurden 2.1 g *N,N*-Dimethyl-harnstoff und 4.2 g *6-Azido-Verbindung* **6** isoliert. Gesamtausb. von **9** nach mehrmaliger Extraktion 35.3 g (70%). Schmp. 37–38.5°, $[\alpha]_D^{20}$: -21° ($c = 1$, in Äthanol).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$ (270.3) Ber. C 40.00 H 5.22 N 31.10 Gef. C 40.43 H 5.20 N 30.64

1.6-Diamino-2.3-O-isopropyliden-1.6-didesoxy- α -L-sorbofuranose-dihydrochlorid ($10 \cdot 2\text{HCl}$): 2 g **9** wurden in 25 ccm Methanol 4 Stdn. mit 1 g Raney-Nickel im *Wasserstoff*-Strom hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, die Lösung mit Aktivkohle entfärbt und zu einem hellgelben Sirup eingeengt, der chromatographisch einheitlich war und im IR-Spektrum keine Azid-Bande bei 2100/cm mehr zeigte. Zur Überführung in das Dihydrochlorid wurde mit 0.1 *n HCl* bis zum pH-Wert 3 versetzt. Nach Abdampfen, wobei das Wasser weitgehend durch Abdestillieren mit Äthanol entfernt wurde, erhielt man einen Sirup, der auf Zusatz von einigen Tropfen Isopropylalkohol kristallisierte (0.87 g = 81%). Aus Isopropylalkohol Schmp. 154–157°. $[\alpha]_D^{20}$: +8.8° ($c = 0.61$, in Wasser).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (309.3) Ber. C 35.15 H 7.12 N 9.02 Gef. C 35.68 H 7.22 N 8.87

1.6-Diazido-1.6-didesoxy-L-sorbofuranose: 4.0 g **9** wurden in 15 ccm Äthanol gelöst und 15 ccm 2 *n HCl* zugefügt. Nach 30 Min. Kochen unter Rückfluß wurde über eine Säule aus Amberlite IR 45 (OH-Form) gegeben und mit Wasser nachgewaschen. Der größte Teil des Wassers wurde bei 40° i. Vak. abgedampft, die braune Lösung mit Aktivkohle entfärbt und zum Sirup eingeengt. Dieser wurde in kaltem Essigester aufgenommen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen zum dünnflüssigen Sirup kristallisierte das Produkt bei 4° (3.4 g = 76%). Dreimal aus Methylenchlorid umkristallisiert Schmp. 84–85°, $[\alpha]_D^{20}$: –31° ($c = 3.3$, in Wasser).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$ (230.2) Ber. C 31.30 H 4.35 N 36.52 Gef. C 31.57 H 4.24 N 36.32

6-Azido-2.3-O-isopropyliden-1-O-p-toluolsulfonyl-6-desoxy- β -D-fructofuranose (**46**)¹⁸: 50 g *2.3-O-Isopropyliden-1.6-di-O-p-toluolsulfonyl- β -D-fructofuranose* (**42**)¹⁷ wurden in 115 ccm reinem DMF mit 7.5 g Natriumazid (10% Überschuß) 15 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei sich ein Niederschlag von Natriumtosylat bildete. Nachdem fast alles DMF im Rotationsverdampfer bei 100° abgedampft worden war, wurden unter Schütteln 500 ccm Wasser zugefügt. Natriumtosylat und Natriumazid lösten sich auf, während **46** als Sirup ausfiel und nach 5 Min. Rühren fest wurde. Danach wurde abfiltriert, in 300 ccm Äther aufgenommen, die Lösung nach Trocknen über Natriumsulfat auf ca. 100 ccm eingeengt, wobei **46** im Kühlschrank kristallisierte (32.2 g = 84%). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Petroläther Schmp. 83.5–85°, $[\alpha]_D^{20}$: +25.9° ($c = 0.81$, in Äthanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$ (399.3) Ber. C 48.00 H 5.39 N 10.50 S 8.00
Gef. C 47.91 H 5.39 N 10.52 S 8.04

6-Amino-2.3-O-isopropyliden-1-O-p-toluolsulfonyl-6-desoxy- β -D-fructofuranose-hydrochlorid ($45 \cdot \text{HCl}$): 2 g **46** wurden in 20 ccm Äthanol in Gegenwart von 0.5 g Pt-Katalysator nach Adams 18 Stdn. im *Wasserstoff*-Strom hydriert. Die alkalische Lösung wurde mit 5 ccm *n HCl* (1 Äquiv.) versetzt und das Wasser durch mehrmaliges Abdampfen mit Äthanol entfernt. Auf Zusatz von Essigester kristallisierte $45 \cdot \text{HCl}$ bei 4° in farblosen Nadeln. Aus Methanol/Petroläther Schmp. 189.5–191.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +18.3° ($c = 0.06$, in Äthanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}_7\text{S} \cdot \text{Cl}$ (409.8) Ber. C 46.90 H 5.86 N 3.42 S 7.83
Gef. C 47.31 H 6.14 N 3.29 S 7.37

1.6-Diazido-2.3-O-isopropyliden-1.6-didesoxy- β -D-fructofuranose (**41**): 10 g *2.3-O-Isopropyliden-1.6-di-O-p-toluolsulfonyl- β -D-fructofuranose* (**42**)¹⁷ wurden in 20 ccm reinem DMF mit 3.5 g Natriumazid (Überschuß) 24 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach Abdampfen von DMF i. Vak. wurden Natriumtosylat und Natriumazid durch Zusatz von Aceton ausgefällt. Die Lösung wurde mit Aktivkohle entfärbt und zu einem farblosen Sirup eingeengt. $[\alpha]_D^{20}$: +20.7° ($c = 2.80$, in Äthanol).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_4$ (270.3) Ber. C 40.00 H 5.22 N 31.10 Gef. C 40.70 H 5.35 N 30.62

1.6-Diamino-2.3-O-isopropyliden-1.6-didesoxy-β-D-fructofuranose-dihydrochlorid (40·2HCl): 2.0 g **41** wurden in 25 ccm Äthanol gelöst und 4 Stdn. mit Raney-Nickel im Wasserstoff-Strom hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung zu einem hellgelben Sirup eingeengt, der chromatographisch einheitlich war und im IR-Spektrum keine Azidbande bei 2100/cm zeigte. Es wurde 0.1 n HCl bis pH 3 zugefügt. Nach Abdampfen bei 35°, wobei das Wasser weitgehend durch Abdestillieren mit Äthanol entfernt wurde, erhielt man einen hellgelben Sirup. $[\alpha]_D^{20}$: +26° ($c = 1.02$, in Wasser).

$C_9H_{20}N_2O_4]2Cl$ (291.2) Ber. C 37.15 H 6.88 N 9.63 Gef. C 37.76 H 7.22 N 8.87

3-Hydroxy-2-aminomethyl-pyridin-dihydrochlorid (39·2HCl): 1.0 g **10** oder **40** wurden in 10 ccm 2 n HCl 2 Stdn. auf 70° erhitzt. Das Chromatogramm zeigte **39** als einziges Produkt. Die braune Lösung wurde durch Aktivkohle filtriert, auf 1–2 ccm eingeengt, mit Äthanol bis zur bleibenden Trübung versetzt und bei 4° aufbewahrt. **39·2HCl** kristallisierte in farblosen Nadeln (0.55 g = 75%). Aus Äthanol/Wasser Schmp. 226–229°.

$C_6H_{10}N_2O]2Cl$ (197.1) Ber. C 36.77 H 5.10 Cl 35.75 N 14.30
Gef. C 36.62 H 5.25 Cl 35.65 N 13.93

3-Hydroxy-2-aminomethyl-N-salicyliden-pyridin: 25 mg **39** wurden in 1.5 ccm Wasser/Äthanol (2:1) gelöst, Amberlite IR 45 (OH⁻-Form) zugefügt, bis die Lösung pH 10 erreicht hatte, und dann 30 mg frisch dest. Salicylaldehyd zugegeben. Nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemperatur schieden sich gelbe Kristalle ab. Diese wurden abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 15 mg, Schmp. 162–163°.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ (228.3) Ber. C 68.42 H 5.30 N 12.28 Gef. C 67.96 H 5.01 N 12.03

3-Hydroxy-2-p-toluolsulfonyloxymethyl-pyridin-hydrochlorid (44·HCl): 1.0 g **7** oder **45** wurden in 10 ccm 2 n HCl 2 Stdn. auf 70° erhitzt. Das Chromatogramm zeigte **44** als einziges Produkt. Die braune Lösung wurde durch Aktivkohle filtriert, auf 1 ccm eingeengt, mit Äthanol bis zur bleibenden Trübung versetzt und bei 4° aufbewahrt. **44·HCl** kristallisierte in Nadeln, Ausb. 0.2 g, Schmp. 195–198°.

$C_{13}H_{14}NO_4S]Cl$ (315.6) Ber. C 49.72 H 4.46 N 4.46 Gef. C 50.43 H 4.70 N 4.67

Chromatographie

Alle Reaktionen wurden durch Dünnschichtchromatographie auf Mikroskopobjektträgern (Kieselgel G nach Stahl) verfolgt. Lösungsmittelsysteme: Methyläthylketon/Toluol (1:1), Methanol/Wasser (2:1) und Aceton/n-Butanol/Eisessig/Ammoniak 20%/Wasser (1.5:4.5:1:1:3). Anfärbung: Erhitzen mit 2 n H₂SO₄ oder mit einem Gemisch von 4 g Anilin, 4 g Diphenylamin in 300 ccm methanol. 10-proz. Phosphorsäure, welches unterschiedlich gefärbte Flecken lieferte.

Messung des Zirkulardichroismus

Das Furanose-hydrochlorid **17** wurde in Wasser über eine Säule Amberlite IR 45 (OH⁻-Form) gegeben und die alkalische Lösung (pH 8.5) nach 1 Stde. gemessen. Konzentration der Lösung: 3 mg/ccm. Gefunden $\Delta D = +9 \cdot 10^{-3}$. Für D-Xylo-piperidinose wurde in einer Konzentration von 3.2 mg/ccm bei pH 7.6 $\Delta D = -11.7 \cdot 10^{-3}$ gefunden.

Untersuchung der Nitroso-Verbindungen: Konzentration von **33** 3.0 mg/ccm in Wasser, gefunden $\Delta \epsilon = +0.28$ bei 350 m μ ; Konzentration von **34** 1.9 mg/ccm in Wasser, gefunden $\Delta \epsilon = +0.76$ bei 348 m μ . Die Messungen wurden mit dem Dichrographen Roussel-Jouan durchgeführt.