

Hans Paulsen

## Circulardichroismus von Azido-Zuckern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 21. November 1967)

Die Anwendung der Azid-Oktanten-Regel auf Azido-Zucker wird diskutiert. Einer exakten Anwendung sind Grenzen gesetzt, da die genaue Konformation der Azido-Gruppe nicht ermittelbar ist. Durch Auswahl von Bestimmungskonformationen für äquatoriale und axiale Azido-Gruppen kann jedoch eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenen und nach der Regel vorhergesagten Vorzeichen der Cotton-Effekte beobachtet werden.

*Djerassi, Moscowitz, Ponsold und Steiner*<sup>1)</sup> haben eine Theorie entwickelt, nach der zwischen Größe und Vorzeichen des Cotton-Effektes eines Azid-Chromophors und Struktur und Stereochemie seiner molekularen Umgebung eine Relation bestehen soll. Dieser Zusammenhang wurde in eine Azid-Oktanten-Regel gefaßt, die der lange bekannten Oktanten-Regel für den Carbonyl-Chromophor entspricht. Die Carbonyl-Oktanten-Regel hat sich bei den verschiedensten Substanzklassen bestens bewährt<sup>2)</sup>. Sie wurde für spezielle Verbindungstypen modifiziert<sup>3,4)</sup> und läßt sich auch theoretisch deuten<sup>5)</sup>. Der Anwendung der Azid-Oktanten-Regel steht die Schwierigkeit entgegen, daß die Konformation der Azido-Gruppe im allgemeinen nicht bekannt ist. So lieferten die Untersuchungen von *Djerassi*<sup>1)</sup> an Azido-Steroiden wenig befriedigende Resultate, und es wird die Hoffnung ausgesprochen, daß Azido-Zucker bessere Modellsubstanzen zur Untersuchung der Azid-Oktanten-Regel darstellen. Wir möchten daher die Befunde und Möglichkeiten der Anwendung in der Kohlenhydratchemie diskutieren.

Alkylazide zeigen eine schwache langwellige Absorption bei 280–290 m $\mu$  ( $\epsilon \sim 30$ ). Dieser Übergang soll nach *Closson und Gray*<sup>6)</sup> auf die Anregung eines Elektrons von einem nicht-bindenden  $2p_y$ -Orbital, welches hauptsächlich am Stickstoff N<sup>1</sup> lokalisiert ist, zu einem anti-bindenden  $\pi_x^*$ -Orbital, das mit den  $2p_x$ -Atom-Orbitalen der restlichen beiden Stickstoffatome N<sup>2</sup> und N<sup>3</sup> assoziiert ist, zurückgeführt werden (Abbild. 1).

<sup>1)</sup> C. Djerassi, A. Moscowitz, K. Ponsold und G. Steiner, J. Amer. chem. Soc. **89**, 347 (1967).

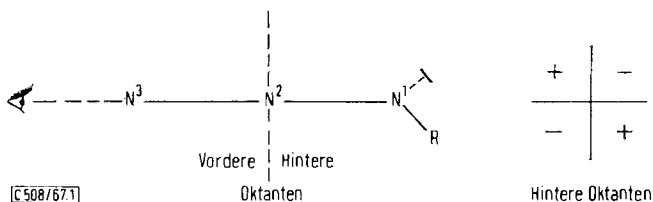
<sup>2)</sup> C. Djerassi, Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill, New York 1960; P. Crabbé, Optical Rotatory Dispersion und Circular Dichroism in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco 1965.

<sup>3)</sup> C. Djerassi, W. Klyne, T. Nori, G. Ohloff und E. Klein, Tetrahedron [London] **21**, 163 (1965).

<sup>4)</sup> G. Snatzke, Tetrahedron [London] **21**, 413, 421 (1965).

<sup>5)</sup> A. Moscowitz, Advances chem. Phys. **4**, 67 (1962).

<sup>6)</sup> W. D. Closson und H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. **85**, 290 (1963).



Abbild. 1. Anwendung der Azid-Oktanten-Regel bei Azido-Gruppen. Die Projektion rechts gibt die Vorzeichen der hinteren (rear) vier Oktanten wieder

Nach *Djerassi*<sup>1)</sup> lassen sich die Verhältnisse zu dem  $n-\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe in Analogie setzen. Der prinzipielle Unterschied liegt in der Tatsache, daß bei der Azid-Gruppe das  $n$ -Orbital und eines der  $2p_x$ -Atom-Orbitale an verschiedenen Atomen ( $N^1$  und  $N^2$ ) lokalisiert sind, während bei der Carbonylgruppe sich beide am Sauerstoffatom befinden. Dies hat zur Folge, daß das magnetische Übergangsmoment der Azide nur etwa ein fünfteil der Ketone beträgt und daher die Effekte nur sehr schwach sind.

Aus dem Vergleich der Verhältnisse beim Carbonyl- und Azid-Chromophor haben *Djerassi et al.*<sup>1)</sup> die Azid-Oktanten-Regel abgeleitet. Hierbei wird die Azid-Gruppe als inhärent symmetrischer Chromophor<sup>7)</sup> angesehen, das heißt, der Chromophor selbst ist genügend symmetrisch, eine optische Aktivität wird durch die Dissymmetrie der molekularen Umgebung hervorgerufen und hängt somit von der genauen Geometrie des Moleküls ab. Die Anwendung der Regel gestaltet sich in der auf Abbild. 1 gezeigten Weise: Der Betrachter blickt in Richtung der Achse der linearen Azido-Gruppe auf das äußere Stickstoffatom  $N^3$ . Der abgewinkelte Rest  $R$  an  $N^1$  soll nach unten, das freie Elektronenpaar an  $N^1$  nach oben (in der Papierebene) zeigen. Dann ergeben sich die Vorzeichen der hinteren (rear) Oktanten wie in der Projektion Abbild. 1 rechts angegeben. Die vorderen (front) Oktanten besitzen entsprechend umgekehrte Vorzeichen. Die Grenze zwischen den hinteren und vorderen Oktanten ist nicht genau definiert. Es wird angenommen, daß die Grenzfläche die Azid-Gruppe etwa beim Stickstoffatom  $N^2$  senkrecht schneidet.

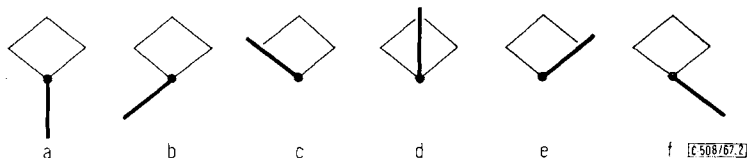
Will man diese Oktanten-Regel auf Azido-Zucker anwenden, so bestehen die gleichen Schwierigkeiten wie bei Azido-Steroiden und bei allen anderen Azido-Verbindungen. Die Stellung der Azido-Gruppe zum Ring bzw. seine Konformationen sind nicht bekannt. Da es bis jetzt kein Verfahren gibt, die genauen Konformationsverhältnisse der Azido-Gruppe einer Verbindung in Lösung zu ermitteln, sind einer exakten Anwendung der Azid-Oktanten-Regel prinzipiell Grenzen gesetzt. Es kann aber durchaus zur Auswertung des Versuchsmaterials der Weg einer empirischen Behandlung der Regel beschritten werden, bei der nach einem bestimmten Modus die Voraussage gewonnen und mit den experimentellen Daten verglichen wird.

### Äquatoriale Azido-Gruppen

Zur Diskussion der Konformation der Azido-Gruppe ist es zweckmäßig, die Verhältnisse bei äquatorialen und axialen Azido-Gruppen getrennt zu behandeln. In Abbild. 2 sind sechs mögliche Konformationen einer äquatorialen Azido-Gruppe am

<sup>7)</sup> *A. Moscovitz, K. Mislow, M. A. W. Glass und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1945 (1962).

Cyclohexanring dargestellt. In der Projektion blickt man in Richtung der N—C-Bindung. Die dick ausgezogene Linie stellt die Azido-Gruppe dar, die sich von a über f einmal um  $360^\circ$  dreht. Dem Molekülmodell ist zu entnehmen, daß keine der Konformationen a—f aus sterischen Gründen besonders bevorzugt ist. Die Energieunterschiede der einzelnen Rotameren dürften nicht sehr groß sein, so daß man mit einer weitgehend freien Rotation der Gruppe bei Raumtemperatur rechnen muß.



Abbild. 2. Konformationen einer äquatorialen Azido-Gruppe am Cyclohexanring

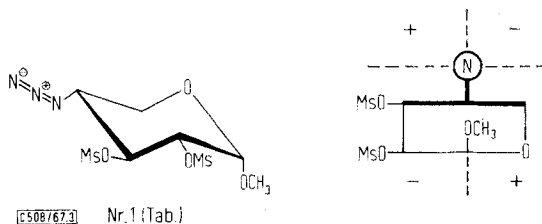
Monosaccharide mit äquatorialer Azido-Gruppe weisen jedoch, wie die Messung des Circulardichroismus zeigt, deutliche Cotton-Effekte auf. Dies kann darin begründet sein, daß einige Rotamere tatsächlich bevorzugt im Gleichgewicht vorliegen und zum meßbaren Effekt beitragen. Ebenso gut ist es möglich, daß alle Rotameren in etwa gleicher Menge vorliegen, ihre Cotton-Effekte sich quantitativ jedoch stark unterscheiden. Der gemessene mittlere Wert des Effektes würde im wesentlichen durch die Konformation bestimmt, die den größten Effekt aufweist. Für diese letztere Annahme spricht der Befund von *Djerassi*<sup>1)</sup>, daß bei einer Tieftemperaturmessung von 2 $\alpha$ -Azido-cholestan bei  $-192^\circ$  keine Änderung in der molekularen Elliptizität des Effektes beobachtet wird.

Rein empirisch erscheint es günstig, die Konformation a (Abbild. 2) als Bestimmungskonformation zur Anwendung der Oktanten-Regel zu wählen. Bei allen anderen Konformationen stehen die Substituenten des Ringes den vorderen Oktanten näher, wodurch mit einer Abnahme des Effektes gerechnet werden kann. Ferner sollten Konformationen wie b und f bzw. c und e sich in ihren Wirkungen in gewissem Maße kompensieren. Als Beispiel ist in Abbild. 3 eine Oktanten-Projektion der Konformation a (Abbild. 2) von Methyl-4-azido-2.3-di-*O*-mesyl-4-desoxy- $\alpha$ -D-xylopyranosid (Nr. 1, Tab.)<sup>8)</sup> durchgeführt. Hierbei wurde nach Abbild. 1 verfahren. Der Kreis in der Mitte mit dem N-Atom soll die auf der Papierebene senkrecht stehende Azid-Gruppe darstellen. Aus der Projektion ist zu entnehmen, daß sich die größere Anzahl der Substituenten im unteren linken negativen hinteren Oktanten befindet, so daß ein negativer Effekt erwartet werden kann. Dieser wurde, wie die Tab. zeigt, auch gefunden. In analoger Weise wurde bei den Verbindungen Nr. 1—11 (Tab.) aus einer entsprechenden Oktanten-Projektion der Konformation a (Abbild. 2) eine Voraussage des Vorzeichens des Cotton-Effektes gewonnen. Die Ergebnisse sind in der Tab. S. 1575 zusammengefaßt.

Aus der Tab. ist zu entnehmen, daß bei den Verbindungen Nr. 1—4, 7, 9 und 11 eine befriedigende Übereinstimmung der gemessenen Cotton-Effekte mit den Voraussagen

<sup>8)</sup> A. J. Dick und J. K. N. Jones, *Canad. J. Chem.* **44**, 79 (1966).

der Azid-Oktanten-Regel besteht. Bei sehr kleinen Cotton-Effekten ist eine Voraussage, wie zu erwarten, unsicher. Abweichungen treten nur bei Verbindung Nr. 8 auf, für die ein negativer Effekt erwartet, dagegen ein starker positiver gefunden wurde. Um festzustellen, ob Nr. 8 eine Abweichung von der Sesselkonformation aufweist, wurde eine Analyse seines NMR-Spektrums durchgeführt. Die erhaltenen Kopplungs-



Abbild. 3. Oktanten-Projektion beim Methyl-4-azido-2,3-di-O-mesyl-4-desoxy- $\alpha$ -D-xylopyranosid (Nr. 1, Tab.)

konstanten  $J_{H^1H^{2e}} = 1.0$  Hz,  $J_{H^1H^{2a}} = 3.6$  Hz,  $J_{H^{2e}H^3} = 5.0$  Hz und  $J_{H^{2a}H^3} = 11.1$  Hz, die nahezu vollständig mit den entsprechenden Werten von Nr. 11 übereinstimmen, zeigen, daß Nr. 8 eine normale Sesselform bevorzugt. Ein zwingender Grund für das abweichende Verhalten dieser Verbindung kann nicht angegeben werden. Möglicherweise sind asymmetrische Solvationen<sup>9)</sup> der freien Hydroxylgruppen vorhanden, da das Vorzeichen des Cotton-Effektes bei Acetylierung von Nr. 8 zu Nr. 9 sich umkehrt. Auch bei Nr. 5 und 4 in Dioxan könnte diese Komplikation vorliegen, wie die Beobachtung der Doppelmaxima zeigt.

Die Anwendung der Azid-Oktanten-Regel mit der Bestimmungskonformation a (Abbild. 2) führt demnach bei den hier gemessenen Verbindungen in der Mehrzahl der Fälle zur richtigen Vorhersage des Vorzeichens des Cotton-Effektes. Beim 2 $\alpha$ -Azido-cholestan fanden *Djerassi et al.*<sup>1)</sup> einen negativen Effekt, während nach a (Abbild. 2) ein positiver zu erwarten wäre. Diese Verbindung enthält eine Reihe ankondensierter Ringe, die bei der Rotation der Azido-Gruppe in die vorderen Oktanten geraten und so die Verhältnisse komplizieren.

### Axiale Azido-Gruppen

Bei axialen Azido-Gruppen am Cyclohexanring werden bei einer Rotation um 360° die in Abbild. 4 gezeigten Konformationen durchlaufen. In der Projektion blickt man wiederum in Richtung der N—C-Bindung; die Azido-Gruppe ist als dicker Strich gezeichnet. Die Betrachtung eines Molekülmodells läßt erkennen, daß bei axialer Anordnung der Azid-Gruppe die Konformationen c, d und e (Abbild. 4) sterisch benachteiligt sein dürften, da bei ihnen eine Wechselwirkung der Azido-Gruppe mit den beiden  $\beta$ -ständigen axialen Substituenten zu erwarten ist. Bei Verbindungen mit axialer Azido-Gruppe sollten somit Konformationen vom Typ a, b und f bevorzugt im Gleichgewicht vorliegen und das Vorzeichen des Cotton-Effektes weitgehend

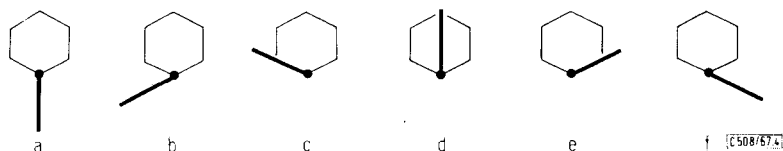
<sup>9)</sup> K. M. Wellman, P. H. A. Laur, W. S. Briggs, A. Moscowitz und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 87, 73 (1965).

Zusammenfassung der circulardichroitischen Messungen an Azido-Zuckern

Nr.	<i>Äquatoriale Azido-Gruppen</i>	Molekulare Elliptizität in Methanol	Vorzeichen des Cotton-Effektes Voraussage nach der Oktanten-Regel
1	Methyl-4-azido-2,3-di-O-mesy]-4-desoxy- $\alpha$ -D-xylopyranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>284</sub> -- 436	negativ
2	Methyl-4-azido-4-desoxy- $\beta$ -L-xylopyranosid <sup>10)</sup>	( $\theta$ ) <sub>275</sub> + 211	positiv
3	Methyl-4-azido-3-O-methyl-4-desoxy- $\beta$ -L-xylopyranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>280</sub> + 254	positiv
4	Methyl-4-azido-2-O-mesy]-3-O-methyl-4-desoxy- $\beta$ -L-xylopyranosid	( $\theta$ ) <sub>280</sub> + 165	positiv
5	Methyl-4-azido-4,6-dimesyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid <sup>11)</sup>	( $\theta$ ) <sub>276</sub> -- 23	—
6	Methyl-3-azido-3-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid <sup>12)</sup>	( $\theta$ ) <sub>310</sub> -- 40	unsicher
7	Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-3-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid <sup>13)</sup>	( $\theta$ ) <sub>276</sub> -- 185	unsicher
8	Methyl-3-azido-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid	( $\theta$ ) <sub>270</sub> -- 148	negativ
9	Methyl-3-azido-4,6-di-O-acetyl-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid	( $\theta$ ) <sub>307</sub> + 118	negativ
10	Methyl-3-azido-4,6-di-O-mesy]-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid	( $\theta$ ) <sub>283</sub> + 181	negativ
11	Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid <sup>14)</sup>	( $\theta$ ) <sub>293</sub> -- 419	negativ
	<i>Aximale Azido-Gruppen</i>	( $\theta$ ) <sub>279</sub> -- 125	negativ
12	Methyl-4-azido-2,3-di-O-mesy]-4-desoxy- $\alpha$ -L-arabinopyranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>260</sub> + 56	negativ
13	Methyl-4-azido-4-desoxy- $\beta$ -L-arabinopyranosid <sup>10)</sup>	( $\theta$ ) <sub>280</sub> -- 327	negativ
14	Methyl-4-azido-2,3-di-O-mesy]-4-desoxy- $\beta$ -L-arabinopyranosid <sup>10)</sup>	( $\theta$ ) <sub>281</sub> + 619	positiv
15	Methyl-3-azido-3-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid	( $\theta$ ) <sub>283</sub> + 465	positiv
16	Methyl-3-azido-1,6-O-benzyliden-3-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid <sup>13)</sup>	( $\theta$ ) <sub>281</sub> + 442	positiv
17	Methyl-2-azido-2-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid <sup>13)</sup>	( $\theta$ ) <sub>293</sub> -- 86	unsicher
18	Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid <sup>13)</sup>	( $\theta$ ) <sub>279</sub> -- 483	positiv
19	Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-ribohexopyranosid <sup>15)</sup>	( $\theta$ ) <sub>280</sub> -- 99	—
	<i>Azido-Zucker-Epoxide und Glykopyranosylazide</i>	( $\theta$ ) <sub>285</sub> + 30	—
20	Methyl-4-azido-2,3-anhydro-4-desoxy- $\alpha$ -D-ribofuranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>275</sub> + 251	positiv
21	Methyl-4-azido-2,3-anhydro-4-desoxy- $\alpha$ -L-ribofuranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>312</sub> -- 92	positiv
22	Methyl-4-azido-2,3-anhydro-4-desoxy- $\beta$ -L-ribofuranosid <sup>10)</sup>	( $\theta$ ) <sub>281</sub> + 619	positiv
23	Methyl-4-azido-2,3-anhydro-4-desoxy- $\alpha$ -D-lyxopyranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>283</sub> + 465	positiv
24	Methyl-4-azido-2,3-anhydro-4-desoxy- $\alpha$ -L-lyxopyranosid <sup>8)</sup>	( $\theta$ ) <sub>281</sub> -- 511	negativ
25	$\beta$ -D-Glucopyranosylazid <sup>16)</sup>	( $\theta$ ) <sub>281</sub> -- 775	negativ
26	2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylazid <sup>16)</sup>	( $\theta$ ) <sub>281</sub> + 768	positiv
27	$\alpha$ -D-Glucopyranosylazid	( $\theta$ ) <sub>271</sub> + 1138	positiv
28	2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosylazid <sup>17)</sup>	( $\theta$ ) <sub>267</sub> + 432	positiv
		( $\theta$ ) <sub>265</sub> -- 346	negativ
		( $\theta$ ) <sub>293</sub> + 66	negativ
		( $\theta$ ) <sub>266</sub> -- 1485	negativ

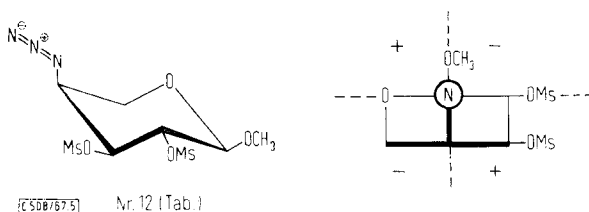
10) A. J. Dick und J. K. N. Jones, *Canad. J. Chem.* **43**, 977 (1965).  
 11) K. Čapek und J. Jarý, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **31**, 2538 (1966).  
 12) C. B. Barlow, R. D. Guthrie und D. Murphy, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 3870.  
 13) R. D. Guthrie und D. Murphy, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 5288.  
 14) R. D. Guthrie und D. Murphy, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 6956.  
 15) J. Kovář, V. Dienstbierová und J. Jarý, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **32**, 2498 (1967).  
 16) A. Bertho und H. Nüssel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 836 (1930).  
 17) A. Bertho und D. Aures, *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 54 (1955).

bestimmen. Für diese Annahme sprechen die Tieftemperaturmessungen von *Djerassi*<sup>1)</sup> am 2 $\beta$ -Azido-1 $\alpha$ -hydroxy-3 $\beta$ -acetoxy-cholestan und 3 $\alpha$ -Azido-cholestan, die beide bei  $-192^\circ$  eine starke Erhöhung der molekularen Elliptizität aufweisen. Das 2 $\beta$ -Azido-cholestan zeigt bei  $-192^\circ$  eine Aufspaltung in zwei Maxima.



Abbild. 4. Konformationen einer axialen Azido-Gruppe am Cyclohexanring

Bei axialen Azido-Gruppen erweist es sich am günstigsten, von den drei verbleibenden Konformationen a, b und f die Konformation a als Bestimmungskonformation zu wählen. Liegen b und f in etwa gleichen Anteilen vor, so ist mit einer Kompensation ihrer Wirkungen zu rechnen. Wendet man auf Konformation a (Abbild. 4) des Methyl-4-azido-2,3-di-*O*-mesyl-4-desoxy- $\alpha$ -L-arabinopyranosids (Nr. 12)<sup>8)</sup> die Azid-Oktanten-Regel an, so kommt man zu der in Abbild. 5 gezeigten Projektion. Das N im Mittelpunkt stellt wiederum die senkrecht stehende Azido-Gruppe dar. Es ist zu erkennen, daß die meisten Substituenten sich im rechten unteren positiven hinteren Oktanten befinden. Es sollte ein positiver Effekt auftreten, wie er, wie die Tab. zeigt, auch gefunden wurde.



Abbild. 5. Oktanten-Projektion beim Methyl-4-azido-2,3-di-*O*-mesyl-4-desoxy- $\alpha$ -L-arabinopyranosid (Nr. 12, Tab.)

Eine derartige Behandlung der Voraussage des Cotton-Effektes führt, wie aus der Tab. zu entnehmen ist, bei den Verbindungen Nr. 12, 13, 14, 16 und 19 zur richtigen Angabe des Vorzeichens. Bei den restlichen Verbindungen sind etwa gleiche Substituenten im negativen und positiven Oktanten zu finden, so daß die Effekte klein sind. Die Sesselkonformation der Altro-Verbindungen Nr. 15, 16, 17 und 18 wurde NMR-spektroskopisch sichergestellt. Bei der Mehrzahl der ausgemessenen Steroide<sup>1)</sup> mit axialer Azido-Gruppe erhält man bei Anwendung des geschilderten empirischen Verfahrens ebenfalls eine hinreichende Übereinstimmung der Voraussagen mit den gemessenen Werten.

Diese Aussagen müssen, wie das Atommodell zeigt, dann unsicher bleiben, wenn in  $\alpha$ -Stellung zur axialen Azido-Gruppe sich große Substituenten wie Methyl-Gruppen

befinden. Dies ist der Fall beim 3 $\alpha$ -Azido-2 $\alpha$ -methyl-cholestan, welches einen negativen und beim 3 $\alpha$ -Azido-4 $\alpha$ -methyl-cholestan, welches einen positiven Cotton-Effekt aufweist<sup>1</sup>). Nach der Konformation a (Abbild. 4) sollten beide Vorzeichen umgekehrt sein. Offenbar werden hier durch die Wirkung der Methyl-Gruppen abgedrehte Konformationen vom Typ b bzw. f bevorzugt, die dann das Vorzeichen des Cotton-Effektes überwiegend bestimmen.

In der Tab. sind ferner die gemessenen Cotton-Effekte von Azido-Zucker-Epoxiden enthalten. Bei diesen Verbindungen liegt der Sechsring infolge des ankondensierten Epoxidringes in einer Halbsesselkonformation vor, wodurch die Verhältnisse zusätzlich kompliziert werden.

Aus den Meßwerten der in der Tab. angeführten Glucopyranosylazide ist die eindeutige Beziehung zu entnehmen, daß jeweils die  $\alpha$ -Anomeren negative, die  $\beta$ -Anomeren dagegen positive Cotton-Effekte aufweisen. Von den Verbindungen Nr. 25, 26, 27 und 28 wurden ebenfalls die Kurven der optischen Rotationsdispersion (ORD) bestimmt. Die Cotton-Effekte des Azid-Chromophors sind hier nur schwach als angedeutete Schultern zu erkennen. Die ORD-Kurven der  $\alpha$ -Anomeren Nr. 27 und 28 weisen zu kürzeren Wellenlängen einen starken Anstieg zu positiven Drehungen, die ORD-Kurven der  $\beta$ -Anomeren Nr. 25 und 26 einen Anstieg zu negativen Drehungen auf. Diese Verhältnisse entsprechen denen der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Glucoside. Eine Abweichung von der Hudsonschen Regel tritt somit bei Glucopyranosylaziden nicht ein, da die Intensität des längerwelligen Azid-Chromophors viel zu gering ist.

Herrn Prof. Dr. A. Moscovitz, Minneapolis, und Herrn Dr. G. Snatzke, Bonn, danke ich für wertvolle Diskussionen. Herr Dr. J. Jary, Prag, hat uns freundlicherweise die Substanzen Nr. 5 und 19 (Tab.) zur Verfügung gestellt. Fräulein K. Staack bin ich für die gewissenhafte Durchführung der Versuche dankbar.

## Beschreibung der Versuche

*Circulardichroismus:* CD-Messungen wurden mit dem Dichrograph Roussel-Jouan durchgeführt. Konzentration 5–10 mg/ccm Methanol und Dioxan, Schichtdicke 1 cm, Temp. 22°.

*NMR-Spektren:* Varian HA 100, Doppelresonanzversuche mit Varian V-3521 A Integrator-Decoupler nach der „frequency sweep“-Methode.

*Methyl-4-azido-2-O-methansulfonyl-3-O-methyl-4-desoxy- $\beta$ -L-xylopyranosid* (Nr. 4 in der Tab.): 50 mg *Methyl-4-azido-3-O-methyl-4-desoxy- $\beta$ -L-xylopyranosid* (Nr. 3, Tab.) wurden in 3 ccm absol. Pyridin bei 0° mit 25 mg *Methansulfochlorid* versetzt. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformschicht mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, i. Vak. eingengt und mit Äthanol mehrmals abgedampft. 48 mg (70%) farbloser Sirup.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-3.6^\circ$  ( $c = 0.41$  in Chloroform).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S (281.3) Ber. C 34.15 H 5.37 N 14.94 Gef. C 34.90 H 5.43 N 14.51

*Methyl-3-azido-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid* (Nr. 8, Tab.): 800 mg *Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid* (Nr. 11, Tab.) wurden in 40 ccm 60proz. Essigsäure 1.5 Stdn. auf 70° erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, i. Vak. eingengt und mehrmals mit Wasser abgedampft. Abdampfen des Sirups mit Methanol und Aufbewahren im Kühlschrank ergab Kristalle. Aus Äther Ausb. 350 mg (66%), Schmp. 122–124°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+146.1^\circ$  ( $c = 0.84$  in Chloroform).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (203.2) Ber. C 41.37 H 6.45 N 20.68 Gef. C 41.76 H 6.53 N 20.70

*Methyl-3-azido-4.6-di-O-acetyl-2.3-didesoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid* (Nr. 9, Tab.): Zu 100 mg *Methyl-3-azido-2.3-didesoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid* (Nr. 8, Tab.) in 5 ccm absol. Pyridin wurden 0.5 ccm *Acetanhydrid* getropft. Nach 24 Stdn. wurde in Eiswasser gegeben und mit Chloroform extrahiert; die Extrakte wurden getrocknet, i. Vak. eingengt und mehrmals mit Äthanol abgedampft. 124 mg (88%) farbloser Sirup,  $[\alpha]_D^{25}$ : +131.5° ( $c = 0.47$  in Chloroform).

$C_{11}H_{17}N_3O_6$  (287.3) Ber. C 45.99 H 5.96 N 14.62 Gef. C 46.48 H 5.92 N 14.44

*Methyl-3-azido-4.6-di-O-methansulfonyl-2.3-didesoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid* (Nr. 10, Tab.): Zu 100 mg *Methyl-3-azido-2.3-didesoxy- $\alpha$ -D-arabinohexopyranosid* (Nr. 8, Tab.) in 5 ccm absol. Pyridin ließ man bei 0° 90 mg *Methansulfochlorid* tropfen. Nach 24 Stdn. wurde in 50 ccm Eiswasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, die Extrakte wurden mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, i. Vak. eingengt und mehrmals mit Äthanol abgedampft. Der Sirup wurde in 1 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit 3 ccm Äthanol versetzt, worauf 55 mg (31%) auskristallisierten. Schmp. 83–85°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +109.7° ( $c = 0.34$  in Chloroform).

$C_9H_{17}N_3O_8S_2$  (359.4) Ber. C 30.07 H 4.77 N 11.69 S 17.84  
Gef. C 29.95 H 4.73 N 11.77 S 17.84

*Methyl-3-azido-3-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid* (Nr. 15, Tab.): 400 mg *Methyl-3-azido-4.6-O-benzyliden-3-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid* (Nr. 16, Tab.) wurden in 10 ccm 30proz. *Essigsäure* 35 Min. auf 70° erhitzt. Es wurde i. Vak. eingengt und mehrmals mit Wasser abgedampft. Chromatographisch einheitlicher Sirup.  $[\alpha]_D^{25}$ : +141.6° ( $c = 0.84$  in Chloroform).

$C_7H_{13}N_3O_5$  (219.2) Ber. C 38.35 H 5.98 N 19.17 Gef. C 37.58 H 6.14 N 18.52

*$\alpha$ -D-Glucopyranosylazid* (Nr. 27, Tab.): 500 mg *2.3.4.6-Tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosylazid* (Nr. 28, Tab.) wurden in 20 ccm absol. *Methanol* mit einer katalytischen Menge *Natrium* versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde i. Vak. eingengt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch  $CO_2$ -Einleiten neutralisiert. Man engte i. Vak. ein, dampfte mehrmals mit Äthanol ab, wobei vom  $Na_2CO_3$  abfiltriert wurde. Nach Umkristallisation des kristallinen Rückstandes aus Äthanol 185 mg (67%), Schmp. 172–179°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +253.0° ( $c = 0.68$  in Wasser).

$C_6H_{11}N_3O_5$  (205.2) Ber. C 35.12 H 5.40 N 20.48 Gef. C 34.76 H 5.31 N 20.11

[508/67]