

Wolfgang Meyer zu Reckendorf und Niobe Wassiliadou-Micheli

Diaminozucker, VIII<sup>1)</sup>

## Über die 6-Amino-6-desoxy-L-idose

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

(Eingegangen am 4. Januar 1968)

Versuche zur Darstellung des 6-Amino-6-desoxy-L-idopyranose-hydrochlorids (**11**) aus **5** zeigten, daß dieser Zucker auch in kristallinem Zustand instabil ist und nicht rein isoliert werden kann. Die freie Base cyclisiert sofort unter Bildung der 1.6-Iminoverbindung **8**. Ein neuer Syntheserversuch konnte nicht über das Oxazolin **20** hinausgeführt werden.

Wie vor einiger Zeit beschrieben<sup>2)</sup>, scheint die 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-L-idose in Lösung nicht stabil zu sein, sondern eine Reihe von Umwandlungen zu erfahren. Am auffälligsten war das Verhalten bei der Umsetzung mit 2.4-dinitro-fluorbenzol, die über die freie Base des Aminozuckers verläuft. Es waren ungefähr acht sich im Dünnschichtchromatogramm deutlich unterscheidende *N,N'*-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-Derivate zu erkennen, von denen drei isoliert werden konnten und sich als isomer erwiesen. Wir folgerten aus diesen Ergebnissen, daß die aus dem (beständigen) Dihydrochlorid in Freiheit gesetzte Base des Aminozuckers sich noch vor der Reaktion mit Dinitrofluorbenzol zumindest zum Teil isomerisiert, bedingt durch die instabile Konformation des L-Idose-Moleküls<sup>3,4)</sup>. Da die 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-L-idose nicht leicht zugänglich ist, lag es nahe, die gleiche Umsetzung an der 6-Amino-6-desoxy-L-idose zu untersuchen.

Erstaunlicherweise ist die Darstellung des freien Aminozuckers in der Literatur nie erwähnt worden, obwohl zwei Arbeiten<sup>5,6)</sup> die Synthese von Vorstufen beschreiben. Wir haben den von *Ohle* und *Lichtenstein*<sup>5)</sup> angegebenen Weg nachgearbeitet und außerdem einen neuen Zugang zur 6-Amino-6-desoxy-L-idose untersucht.

Bereits die erste Stufe dieser Synthese, die selektive Benzoylierung<sup>7,8)</sup> der 1.2-*O*-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (**1**) zum 6-*O*-Benzoylderivat **2** hat späteren Bearbeitern<sup>9)</sup> Schwierigkeiten bereitet. Wir fanden, daß Ausbeuten von über 80 % bei Verwendung eines Überschusses

1) VII. Mittell.: *W. Meyer zu Reckendorf* und *J. Feldkamp*, Chem. Ber. **101**, 2289 (1968), vorstehend.

2) *W. Meyer zu Reckendorf*, Tetrahedron [London] **19**, 2033 (1963).

3) *L. Vargha*, Chem. Ber. **87**, 1351 (1954).

4) *R. Bentley*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2811 (1960).

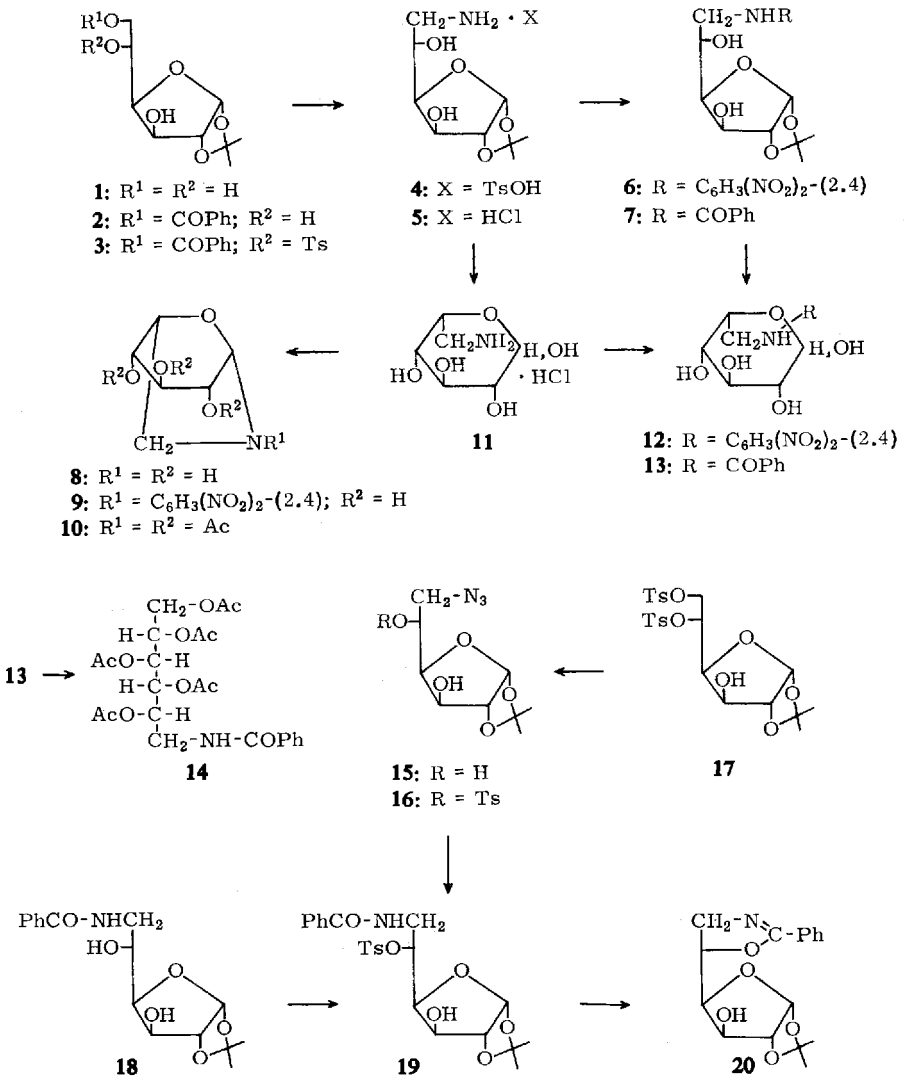
5) *H. Ohle* und *R. Lichtenstein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2905 (1930).

6) *J. M. Grossheintz* und *H. O. L. Fischer*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1476 (1948).

7) *H. Ohle*, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 403 (1924).

8) *H. Ohle* und *E. Dickhäuser*, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2593 (1925).

9) *A. S. Meyer* und *T. Reichstein*, Helv. chim. Acta **29**, 152 (1946).



an Benzoylchlorid erzielt werden können. Die selektive Tosylierung<sup>9)</sup> am C-5 zu **3** war ebenfalls in neuerer Zeit<sup>10)</sup> nur mit 20proz. Ausbeute möglich. Wir haben die Ausbeute durch Verwendung höherer Temperaturen bei der Tosylierung und durch dünn-schichtchromatographische Verfolgung der Reaktion auf über 40% steigern können.

Die Umsetzung von **3** mit Ammoniak in Methanol wurde nach *Ohle*<sup>5)</sup> durchgeführt, jedoch dünn-schichtchromatographisch untersucht. Nach sechs Tagen bei Raumtemperatur war kein Ausgangsmaterial mehr festzustellen, und wir erhielten das *p*-toluolsulfonsaure Salz **4** der geschützten 6-Amino-6-desoxy-L-idose zu 85%<sup>11)</sup>. Die von *Ohle*<sup>5)</sup> beschriebenen Neben-

<sup>10)</sup> L. D. Hall, L. Hough und R. A. Pritchard, J. chem. Soc. [London] 1961, 1537.

<sup>11)</sup> Ausbeute nach l. c. <sup>5)</sup> 42%.

produkte waren nach dem Dünnschichtchromatogramm stets Gemische von 2–3 Komponenten und wurden nicht weiter untersucht. **4** wurde mit Hilfe eines Ionenaustauschers über die freie Base in das bisher noch nicht beschriebene Hydrochlorid **5**, das *N*-[2.4-Dinitro-phenyl]- und das *N*-Benzoyl-Derivat (**6** bzw. **7**) übergeführt.

Die Hydrolyse von **5** zum 6-Amino-6-desoxy-L-idopyranose-hydrochlorid (**11**), die mit **4** schon vergeblich versucht wurde<sup>5)</sup>, bereitete erhebliche Schwierigkeiten. 0.1 *n* HCl bei Raumtemperatur erwies sich als zu schwach, während stärkere Säure (bis 1 *n*) bereits vor der vollständigen Umsetzung mehrere Produkte ergab (Dünnschichtchromatogramm). Erwärmen der Lösung rief sofort die Bildung von Nebenprodukten hervor. Wir haben deshalb die Säure durch einen stark sauren Kationenaustauscher<sup>12)</sup> ersetzt und erhielten nach zweitägiger Hydrolyse bei Raumtemperatur eine Lösung von **11**, die im Dünnschichtchromatogramm nur einen Fleck zeigte. Es ist möglich, daß dieses Ergebnis durch Adsorption entstandener Nebenprodukte am Austauscher bedingt ist, da ein Teil der Substanz aus der Lösung verschwunden und nur mit verd. Säure in verunreinigter Form vom Austauscher ablösbar war. Nach Eindampfen der Lösung und Behandlung des Rückstandes mit Äthanol trat in einigen Fällen Kristallisation ein, jedoch gelang es nicht, das Produkt in trockenem Zustand rein zu erhalten. Nach kurzem Aufbewahren zeigten sich im Dünnschichtchromatogramm mehrere Umwandlungsprodukte.

Um **11** einwandfrei zu charakterisieren, gingen wir deshalb von dem Benzoylderivat **7** aus. Entfernung der Isopropylidengruppe ergab das nicht kristallisierende, aber einheitliche Produkt **13**, das mit NaBH<sub>4</sub> reduziert und zu **14** acetyliert wurde. **14** enthielt mehrere Nebenprodukte, kristallisierte jedoch nach chromatographischer Reinigung gut und kann zur Charakterisierung des Aminozuckers dienen.

Wir untersuchten nun die Reaktion des 6-Amino-6-desoxy-L-idose-hydrochlorids (**11**) mit 2.4-Dinitro-fluorbenzol. Lösungen von **11** in Äthanol/Wasser, die im Dünnschichtchromatogramm nur eine Komponente zeigten, wurden mit einem Überschuß an Natriumhydrogencarbonat und 2.4-Dinitro-fluorbenzol umgesetzt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte dann die Bildung von ungefähr sechs gelben Produkten, von denen jedoch nur zwei in größerer Menge vorlagen. Bereits bei schonendster Aufarbeitung erschienen zusätzliche, polarere Komponenten, die nicht näher untersucht wurden. Durch mehrfache präparative Schichtchromatographie gelang es, die beiden Hauptkomponenten U und O (untere und obere Zone) in chromatographisch reiner Form zu erhalten. Beide konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden und gaben keine korrekten Analysen.

Die Komponente U erwies sich als identisch mit dem Hydrolyseprodukt des 2.4-Dinitro-phenylderivates **6**. Beide Substanzen zeigten im Bereich von 200–600  $\mu$  keine optische Drehung und stimmten im Dünnschichtchromatogramm und den IR- und UV-Spektren gut miteinander überein. Es handelt sich bei dieser Verbindung wahrscheinlich um die zu erwartende 6-Desoxy-6-[2.4-dinitro-anilino]-L-idose (**12**).

Die Komponente O mußte demnach aus einem Umwandlungsprodukt von **11** entstanden sein. Es lag nahe, dabei an die vor kurzem von *Paulsen*<sup>13)</sup> beschriebene

<sup>12)</sup> Amberlite IR 120 H<sup>®</sup> (Rohm & Haas Co, Philadelphia, USA) oder Lewatit S 100 H<sup>®</sup> (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen).

<sup>13)</sup> *H. Paulsen* und *K. Todt*, Chem. Ber. **99**, 3450 (1966).

Cyclisierung von 6-Amino-6-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure zu denken, die zur 1.6-Imino-1.6-didesoxy-L-idopyranose (**8**) führt. Wie wir fanden, tritt diese Cyclisierung bereits beim Behandeln von **11** mit stark basischem Anionenaustauscher ein. Dinitrophenylierung des Rohproduktes ergab nach chromatographischer Reinigung das cyclische DNP-Derivat **9**, das mit der Komponente O in allen untersuchten Eigenschaften (Dünnschichtchromatographie, IR-, UV- und ORD-Spektren) übereinstimmte. Zur Sicherheit haben wir das schwierig zur Kristallisation zu bringende **8** zu **10** acetyliert und erhielten ein Produkt, dessen Eigenschaften mit den Literaturwerten<sup>13)</sup> übereinstimmten. Damit ist die Konstitution der Hauptprodukte der Dinitrophenylierung der 6-Amino-6-desoxy-L-idose aufgeklärt. Bemerkenswert ist, daß eine Umlagerung in die L-Sorbose, wie sie von *Vargha* beschrieben wurde<sup>3)</sup>, hier offenbar nicht in größerem Maße eintritt.

Wir untersuchten noch einen neuen Weg zur Synthese von **11**. Wie bei der 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-L-idose<sup>2)</sup> sollte es möglich sein, in einem entsprechend substituierten Derivat der 6-Amino-6-desoxy-D-glucose durch Nachbargruppenreaktion die Konfiguration an C-5 umzukehren. Wir wählten für diese Versuche die Verbindung **19**. Das entsprechende 5-Mesylderivat wurde bereits ohne Erfolg auf die Bildung einer 5.6-Imino-5.6-didesoxy-L-idose hin untersucht<sup>14)</sup>.

**19** ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Selektive Tosylierung des Azids **15**<sup>15)</sup> zu **16**, anschließende Reduktion und *N*-Benzoylierung ergaben **19** in geringer Ausbeute, hauptsächlich bedingt durch Nebenreaktionen bei der katalyt. Hydrierung des Azids. Umsetzung der 5.6-Di-*O*-tosyl-1.2-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (**17**)<sup>8)</sup> mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid ergab das gleiche 5-Tosyl-6-azid **16**, das nach Reduktion zu **19** benzoyliert wurde. Als bester Weg erwies sich die selektive Tosylierung des leicht erhältlichen Benzamids **18**<sup>14)</sup>, die **19** mit 44proz. Ausbeute lieferte.

Wurde **19** unter den früher erprobten Bedingungen<sup>2)</sup> mit Natriumacetat in Äthanol erhitzt (16 Stdn. Rückfluß), so trat Ringschluß zum Oxazolin **20** ein, erkenntlich durch die C=N-Bande im IR bei 6.08  $\mu$ . Das entsprechende ringoffene Produkt **7**, das bei der 2.6-Diamino-2.6-didesoxy-L-idose<sup>2)</sup> hauptsächlich entstanden war, konnte hier nur in Spuren im Dünnschichtchromatogramm festgestellt werden.

Alle Versuche, das Oxazolin **20** zum freien Zucker **11** zu hydrolysieren, scheiterten. Im Dünnschichtchromatogramm war jeweils eine ganze Reihe von Produkten sichtbar. Die außerordentliche Empfindlichkeit von **11** macht dieses Verhalten verständlich.

Herrn Prof. Dr. *K. E. Schulte* danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. N. Wassiliadou-Micheli dankt der NATO für ein Forschungsstipendium.

<sup>14)</sup> *D. H. Buss, L. D. Hall und L. Hough*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1616.

<sup>15)</sup> *F. Cramer, H. Otterbach und H. Springmann*, Chem. Ber. **92**, 384 (1959).

### Beschreibung der Versuche<sup>16)</sup>

*6-O-Benzoyl-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose* (2): Zu 12.7 g (0.06 Mol) *1.2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose* (1) in 100 ccm absol. Pyridin wird unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 9.6 g (0.07 Mol) *Benzoylchlorid* in 16 ccm absol. Chloroform getropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt, dann i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Wasser eingerührt. Das kristalline Produkt wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. bis zu 87%; Schmp. 194–197° (Lit.<sup>8)</sup>: 190°).

*6-O-Benzoyl-1.2-O-isopropyliden-5-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose* (3): 180 g 2 in 1.8 l absol. Pyridin wird unter Eiskühlung eine Lösung von 153 g *p-Toluolsulfochlorid* in 840 ccm absol. Chloroform zugetropft. Man erwärmt 3 Tage auf 30–35°, zieht dann die Lösungsmittel ab und verteilt den Rückstand zwischen Wasser und Benzol. Die Benzolphase wird über Nacht stengelassen, auskristallisiertes Ausgangsmaterial abgesaugt, die Mutterlauge eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 124 g (47.4%) fast reines Produkt, vollständig rein nach einer weiteren Umkristallisation. Schmp. 142–143° (Lit.<sup>8)</sup>: 142°); im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Chloroform) rein.

*p-Toluolsulfonsaures Salz der 6-Amino-6-desoxy-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose* (4): Ausgeführt nach der Literatur<sup>5)</sup>; nach dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Chloroform) war die Umsetzung nach 6 Tagen beendet. Ausb. 85%; Schmp. 165–170° (Zers.).

*6-Amino-6-desoxy-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose-hydrochlorid* (5): 2.0 g 4 werden in 25 ccm Methanol über eine Säule von 40 ccm *Amberlite IRA 400 OH<sup>⊖17)</sup>* gegeben. Es wird mit 250 ccm Methanol nachgewaschen, die vereinigten Lösungen werden i. Vak. konzentriert und mit 0.4 *n* methanolischer *Salzsäure* gegen Methylrot titriert. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Äthanol/Äther zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.9 g (70%); Schmp. 178–180°. Ein kleiner Anteil schmilzt bereits bei 145° und könnte eine hydratisierte Form sein. Das Produkt ist im Dünnschichtchromatogramm (Cellulose MN 400<sup>18)</sup>, Fischer-Nebel-Gemisch<sup>19)</sup>, Ninhydrin) einheitlich;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-35^\circ$  ( $c = 1.0$ ; Methanol).

$C_9H_{18}NO_5]Cl$  (255.7) Ber. C 42.27 H 7.10 N 5.48 Gef. C 42.23 H 7.34 N 5.23

*6-Desoxy-6-[2.4-dinitro-anilino]-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose* (6): 5.11 g (0.02 Mol) 5 werden in 150 ccm 80proz. Äthanol mit 2.52 g (0.03 Mol) *NaHCO<sub>3</sub>* und 4.1 g (0.022 Mol) *2.4-Dinitro-fluorbenzol* über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt und aus absol. Äthanol/Aceton (1:1) umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (76%); Schmp. 230–233°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-10^\circ$  ( $c = 0.1$ ; Methanol).

$C_{15}H_{19}N_3O_9$  (385.3) Ber. C 46.75 H 4.97 N 10.91 Gef. C 46.52 H 5.13 N 10.93

*6-Benzamino-6-desoxy-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose* (7): Die freie Base aus 5.0 g 4 wird in methanolischer Lösung mit 3.18 g *Benzoessäureanhydrid* versetzt. Nach kurzem Stehenlassen bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen und das Produkt durch Zusatz von Äther und Petroläther zur Kristallisation gebracht. Ausb. 3.0 g (73%); Schmp. 139–140° nach Umkristallisation aus Äthanol/Äther/Petroläther;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-16^\circ$  ( $c = 1$ ; Methanol).

$C_{16}H_{21}NO_6$  (323.3) Ber. C 59.43 H 6.54 N 4.34 Gef. C 59.40 H 6.60 N 4.28

<sup>16)</sup> Allgemeines s. l. c. 1).

<sup>17)</sup> Rohm & Haas Co, Philadelphia, Vertretung: Serva, Heidelberg.

<sup>18)</sup> Macherey und Nagel, Düren.

<sup>19)</sup> F. G. Fischer und H. J. Nebel, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 302, 10 (1955).

**6-Amino-6-desoxy-L-idose-hydrochlorid (11):** Eine Lösung von 2.0 g **5** in 50 ccm Wasser wird mit 5 ccm *Kationenaustauscher*<sup>12)</sup> 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, anschließend werden 2.5 ccm *Austauscher* zugegeben und noch weitere 16 Stdn. gerührt. Nach dem Dünnschichtchromatogramm (Cellulose MN 400, Fischer-Nebel-Gemisch bzw. tert.-Butylalkohol/Essigsäure/Wasser 2 : 2 : 1, Ninhydrin) ist das Produkt einheitlich. Die filtrierte Lösung wird bei 30° i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrfach mit Äthanol nachgedampft. Der Rückstand ist mikrokristallin und noch einheitlich. Nach kurzem Trocknen bei Raumtemp. sind bereits Nebenkomponenten im Dünnschichtchromatogramm sichtbar; gleichzeitig tritt Verfärbung ein. Versuche, dieses Produkt durch Schichtchromatographie auf Cellulose zu reinigen, schlugen fehl. Auch die wäßrige Lösung ist im Eisschrank nur kurze Zeit haltbar.

**6-Benzamino-6-desoxy-1.2.3.4.5-penta-O-acetyl-L-idit (14):** 0.7 g **7** werden in 50 ccm Aceton/Wasser (1 : 4) mit 20 ccm *Kationenaustauscher*<sup>12)</sup> 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung gibt 0.6 g sirupöses **13**. Es wird in 15 ccm Methanol mit 0.3 g  $NaBH_4$  bei 0° reduziert, die Lösung mit *Kationenaustauscher*<sup>12)</sup> neutralisiert, i. Vak. eingedampft, mehrfach mit Methanol zur Entfernung der Borsäure nachgedampft, der Rückstand in wenig Äthylacetat aufgenommen und die Lösung mit Äther und Petroläther versetzt. Die hygroskopische Fällung enthält nach dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Chloroform/5% Methanol) mehrere Komponenten. Sie wird mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* acetyliert und das Rohprodukt schichtchromatographisch (Kieselgel PF<sub>254</sub>, Chloroform/5% Methanol) gereinigt. Die Hauptkomponente wird aus Methanol/Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.08 g glänzende, sternförmige Kristalle. Schmp. 114–116°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-16^\circ$  ( $c = 1$ ; Methanol).

$C_{23}H_{29}NO_{11}$  (495.5) Ber. C 55.75 H 5.90 N 2.83 Gef. C 55.64 H 5.73 N 2.41

**1.6-Acetimino-1.6-didesoxy-2.3.4-tri-O-acetyl-β-L-idopyranose (10):** 0.2 g **11** werden in 20 ccm Wasser mit 5 ccm *Amberlite IRA 400 OH*<sup>⊖17)</sup> 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Dünnschichtchromatogramm (Cellulose MN 400, Fischer-Nebel-Gemisch<sup>19)</sup>, Ninhydrin) zeigte die quantitative Umwandlung in das Cyclisierungsprodukt. Nach Aufarbeitung wird der feste Rückstand (**8**; 0.15 g) mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* acetyliert. Das nun nicht mehr ganz einheitliche Produkt (Kieselgel G, Chloroform/3% Methanol) wird schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel PF<sub>254</sub>) und kristallin erhalten. Schmp. 158–161° (Lit.<sup>13)</sup>: 158–159.5°).

$C_{14}H_{19}NO_8$  (329.3) Ber. C 51.06 H 5.82 N 4.25 Gef. C 50.99 H 5.84 N 4.25

**1.6-Didesoxy-1.6-[2.4-dinitro-phenylimino]-β-L-idopyranose (9):** 0.5 g (3.1 mMol) rohes **8** (s. o.) werden in 25 ccm 80proz. Äthanol mit 0.42 g (5 mMol)  $NaHCO_3$  und 0.61 g (3.3 mMol) *2.4-Dinitro-fluorbenzol* über Nacht im Dunkeln gerührt. Nach Filtration wird die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand durch Schichtchromatographie (Kieselgel PF<sub>254</sub>, Chloroform/10% Methanol) gereinigt. Das Produkt ist nach zweimaliger Chromatographie rein, fällt jedoch nur als Schaum an, der nicht analysiert werden kann.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-790^\circ$  ( $c = 1.5$ ; Methanol);  $[\alpha]_{290}$ :  $+11000^\circ$  (Spitze); das zwischen 300 und 400 mμ liegende Tal ist infolge der starken Eigenabsorption nicht meßbar.

UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  356, 221, 203 mμ (log ε 4.21, 4.04, 4.12).

**6-Desoxy-6-[2.4-dinitro-anilino]-L-idose (12):** Das Derivat **6** kann mit 0.1 *n* (15 Stdn. 50–70°) oder 1 *n* *HCl* (15 Stdn. Raumtemp.) hydrolysiert werden. In beiden Fällen entstehen etliche Nebenprodukte (direkt sichtbar im Dünnschichtchromatogramm, Kieselgel G, Chloroform/10% Methanol). Die Lösung wird mit  $NaHCO_3$  neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Der Auszug wird zweimal der präparativen Schichtchromatographie (Kieselgel PF<sub>254</sub> im gleichen System) unterworfen und jeweils die Hauptzone

isoliert. Das so erhaltene, chromatographisch reine Produkt fällt als hygroskopischer Schaum an und zeigt keine Drehung im Bereich von 200–600 m $\mu$ .

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  348, 260, 212 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.19, 3.97, 4.05).

Umsetzung von **11** mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol zu **9** und **12**: Eine Lösung von ca. 1 g frisch hergestelltem **11** in 40 ccm 75proz. Äthanol wird mit 0.84 g NaHCO<sub>3</sub> und 1.0 g 2,4-Dinitro-fluorbenzol über Nacht bei Raumtemp. im Dunkeln gerührt. Ein Teil des Produktes hat sich ausgeschieden und wird durch Zusatz von wenig Aceton in Lösung gebracht. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Chloroform/10% Methanol) zeigt die Anwesenheit von 2 Hauptkomponenten (O und U) und mehreren, schneller laufenden Verbindungen. Nach schonendem Eindampfen i. Vak. bei 30° tritt bereits eine polare Komponente auf, die im Chromatogramm am Start bleibt. Durch zweimalige präparative Schichtchromatographie werden die Komponenten O und U isoliert und fallen beide als hygroskopischer Schaum an. Eigenschaften nach längerem Trocknen bei Raumtemp. unter Lichtausschluß:

Verbindung O (identisch mit **9**):  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-769^\circ$  ( $c = 1.0$ ; Methanol);  $[\alpha]_{290}$ :  $+11000^\circ$  (Spitze). Gleicher  $R_F$ -Wert und gleiches IR-Spektrum wie **9**.

UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  356, 220, 203 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.25, 4.12, 4.18).

Verbindung U (identisch mit **12**):  $[\alpha]_{200-600}$ :  $\pm 0^\circ$ . Gleicher  $R_F$ -Wert und gleiches IR-Spektrum wie **12**. UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  348, 256, 210 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.17, 3.85, 4.04).

#### 6-Azido-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose (**16**)

a) 5.0 g Azid **15**<sup>15)</sup> werden in 50 ccm Pyridin mit 5 g *p*-Toluolsulfochlorid in 50 ccm Chloroform unter Rühren und Eiskühlung versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wird noch 1 g Tosylchlorid zugefügt und 24 Stdn. später aufgearbeitet. Das Produkt kristallisiert aus Benzol/Petroläther. Ausb. 2.0 g (25%).

b) 15 g **17**<sup>8)</sup> werden mit 9 g Natriumazid in 150 ccm Dimethylsulfoxid 45 Min. auf 90° erhitzt. Nach Wasserzugabe kristallisiert das Produkt langsam aus, wird getrocknet und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 6.3 g (56%); Schmp. 79–80°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-17.5^\circ$  ( $c = 1.0$ ; Aceton).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S (399.4) Ber. C 48.20 H 5.29 N 10.51 S 8.03

Gef. C 48.60 H 5.42 N 10.38 S 8.14

#### 6-Benzamino-6-desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose (**19**)

a) 1.5 g **16** werden mit 0.6 g Raney-Nickel in 50 ccm Methanol bei Raumtemp. und 2–3 at hydriert. Die Umsetzung ist erst nach erneuter Zugabe von 0.4 g Katalysator (nach 4 Stdn.) und weiterer Hydrierung (6 Stdn.) vollständig. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel GF<sub>254</sub>, Chloroform/10% Methanol) zeigt eine Fülle von Nebenprodukten. Nach Einengen der filtrierten Lösung und Zugabe von 1.5 g Benzoesäureanhydrid kristallisieren 250 mg Rohprodukt aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Die Hydrierung ist mit Palladium/Kohle nicht möglich.

b) 3.2 g (0.01 Mol) **18**<sup>14)</sup> werden in 60 ccm Pyridin fast gelöst und 3.7 g (0.02 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 15 ccm Chloroform unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz wird 4 Tage bei 35° aufbewahrt, dann eingedampft, zweimal mit Äthanol nachgedampft und der Rückstand mit Wasser und Benzol aufgenommen. Das Produkt scheidet sich kristallin ab und wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (44%); Schmp. 162–163°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+18.0^\circ$  ( $c = 1.0$ ; DMSO).

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>8</sub>S (477.5) Ber. C 57.85 H 5.70 N 2.94 S 6.71

Gef. C 57.87 H 5.74 N 2.73 S 6.83

*$\Delta^2$ -Oxazolin 20 mit  $\beta$ -L-Idofuranose-Konfiguration:* 0.5 g **19** werden mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in 25 ccm 96proz. Äthanol 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird eingedampft, zum Rückstand Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Das Produkt kristallisiert aus dem Chloroformrückstand nach Auflösen in Aceton und Zugabe von Äther und Petroläther. Ausb. 0.08 g (50%); Schmp. 169–170°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-44.4^\circ$  ( $c = 1.1$ ; Methanol).

$C_{16}H_{19}NO_5$  (305.3) Ber. C 62.94 H 6.27 N 4.59 Gef. C 62.90 H 6.30 N 4.25

[2/68]