

Hans Paulsen und Dieter Stoye

Hydrazin-Reaktionen, IV¹⁾

Nachbargruppenreaktion der Hydrazinogruppe. Darstellung und Reaktionen von *N*-Amino-aziridino-zuckern

Aus dem Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Eingegangen am 19. August 1968)

5.6-Di-*O*-mesyl-hexofuranose-Derivate der *D*-Glucose **1** und **2**, der *D*-Allose **15** und der *D*-Gulose **24** reagieren mit Hydrazin primär zu 6-Hydrazino-5-*O*-mesyl-6-desoxy-*D*-hexofuranosen, die spontan in einer Nachbargruppenreaktion zu 5.6-*N*-Amino-aziridino-zuckern der *L*-Idose **9** und **10**, der *L*-Talose **21** und der *L*-Mannose **26** weiterreagieren. Als Konkurrenzreaktion tritt in geringerem Ausmaß eine Fragmentierung der 6-Hydrazino-5-*O*-mesyl-6-desoxy-hexofuranosen zu 5.6-Didesoxy-*D*-hex-5-enofuranosen **5**, **6** oder **18** ein. 5.6-*N*-Amino-aziridino-zucker reagieren mit Carbonylverbindungen zu Hydrazonen. Die Hydrierung liefert unter stereospezifischer Ringöffnung 5-Amino-5.6-didesoxy-hexofuranose-Derivate der *L*-Idose **11** und **12**, der *L*-Talose **22** und der *L*-Mannose **27**. Beim Erwärmen der 5.6-*N*-Amino-aziridine **9** und **21** in Pyridin/Acetanhydrid erfolgt *N*-Amino-aziridin-Umlagerung zu den 6-Desoxy-5-ulose-acethydraxonen **13** und **23**.

Über Nachbargruppenreaktionen²⁾ der Aminogruppe mit vicinalen nucleofugen Gruppen zu Epimino-zuckern ist in den vergangenen Jahren von zahlreichen Verfassern berichtet worden³⁾; über Nachbargruppenreaktionen der Hydrazinogruppe ist dagegen relativ wenig bekannt. Jary⁴⁾ fand, daß Methyl-6-hydrazino-3.4-*O*-isopropyliden-2-*O*-tosyl-6-desoxy-*D*-galaktopyranosid sich durch Angriff des α -*N*-Atoms der Hydrazinogruppe auf C-2 unter Abspaltung der 2-*O*-Tosylgruppe in ein *N*-Aminopiperidin-Derivat des *D*-Talopyranosids umwandelt. In der vorliegenden Arbeit wird über Nachbargruppenreaktionen der Hydrazinogruppe mit exocyclischen vicinalen Mesyloxygruppen berichtet, die einen Weg zu der neuen Substanzklasse der *N*-Amino-aziridine weisen.

¹⁾ III. Mittel.: H. Paulsen und D. Stoye, Angew. Chem. **80**, 120 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 134 (1968).

²⁾ L. Goodman, Advances Carbohydrate Chem. **22**, 109 (1967).

³⁾ R. D. Guthrie und D. Murphy, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5288; D. H. Buss, L. Hough und A. C. Richardson, ebenda **1963**, 5295; B. R. Baker und T. L. Hullar, J. org. Chemistry **30**, 4049 (1965); A. D. Barford und A. C. Richardson, Carbohydrate Res. **4**, 408 (1967).

⁴⁾ A. Zobáčová und J. Jary, Collect. czechoslov. chem. Commun. **29**, 2042 (1964).

Untersuchungen in der *gluco*-Reihe

Darstellung von *N*-Amino-aziridino-zuckern

3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-di-*O*-mesyl- α -D-glucofuranose (**1**) reagiert mit wasserfreiem Hydrazin bei 70° in 3 Stdn. in 80proz. Ausbeute zu einem empfindlichen sirupösen Produkt, das im IR-Spektrum keine Mesylbanden, dafür NH-Banden bei 3400 und 1630/cm aufweist. Die Elementaranalyse stimmt mit der Struktur einer 5.6-[*N*-Amino-epimino]-3-*O*-benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -L-idofuranose (**9**) überein. Im NMR-Spektrum sind zwei durch Deuterium austauschbare Protonen nachweisbar, die der freien Aminogruppe zukommen können. Die Protonensignale für H¹, H², H³ und H⁴ entsprechen denen der Verbindung **1** (s. Tab.), so daß man hier eine gleiche Struktur annehmen kann. H⁵, H⁶ und H^{6'} zeigen dagegen nicht auflösbare Multiplettsysteme, deren chemische Verschiebungen (τ 7.9–8.5) jedoch in einem Bereich liegen, der mit einer Aziridin-Struktur vereinbar ist⁵).

Mit Benzaldehyd in schwach essigsaurer Dioxanlösung reagiert das Produkt, wie es Struktur **9** erfordert, zu einem kristallinen Hydrazon **7**. Im NMR-Spektrum von **7** fehlen die zwei durch Deuterium austauschbaren Protonen. Das Spektrum (Abbild.) ist mit Hilfe von Doppelresonanzversuchen nach der ersten Ordnung voll analysierbar und gibt einen schlüssigen Beweis für die Dreiringstruktur in **7**. Die Protonensignale H¹, H², H³, H⁴ und die der Isopropylidengruppe sowie der 3-*O*-Benzylgruppe entsprechen denen von **1** (Tab.). Einstrahlung auf H⁴ (τ 6.20) überführt das Oktett von H⁵ (τ 7.50) in ein Quartett, dem die Kopplungskonstanten $J_{5,6} = 7.5$ Hz und $J_{5,6'} = 5.0$ Hz entnommen werden können. H⁶ (τ 7.89) und H^{6'} (τ 8.00) bilden je ein Quartett, da neben der Geminalkopplung beide Protonen mit H⁵ koppeln. Beide Quartetts fallen bei Einstrahlung auf H⁵ zu Dubletts mit der kleinen Kopplung $J_{6,6'} = 1.0$ Hz zusammen. Die Größen der Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ und $J_{5,6'}$ entsprechen den Werten, wie sie für Vicinalkopplungen an Aziridinringen gefunden wurden⁶). Bemerkenswert ist die kleine Geminalkopplung $J_{6,6'}$. Ein derart extremer Abfall der Geminalkopplung ist charakteristisch für kleine Ringe⁷) und wird bei Epoxiden, Episulfiden und Aziridinen beobachtet⁸).

1.2-*O*-Isopropyliden-3.5.6-tri-*O*-mesyl- α -D-glucofuranose (**2**) reagiert beim Erwärmen mit wasserfreiem Hydrazin in gleicher Weise wie **1** und bildet das *N*-Aminoaziridin **10**. Die 3-*O*-Mesylgruppe reagiert unter den Bedingungen noch nicht mit Hydrazin. Sie steht in dem *cis*-verknüpften [3.3.0]-Ringsystem in *exo*-Stellung und damit in einer Position, von der bekannt ist, daß sie sehr schwer nucleophil angreifbar ist⁹). Mit Aceton entsteht leicht aus **10** schon beim Auflösen der Substanz ein kristallisiertes Acetonhydrazon **8**. An **8** wurde überprüft, ob der Aziridinring mit nucleophilen Reagenzien geöffnet werden kann. Beim Erhitzen von **8** mit Natrium-

⁵) N. F. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson und E. A. Pier, Varian Spectra Catalog, Vol. 2, Spektrum Nr. 372.

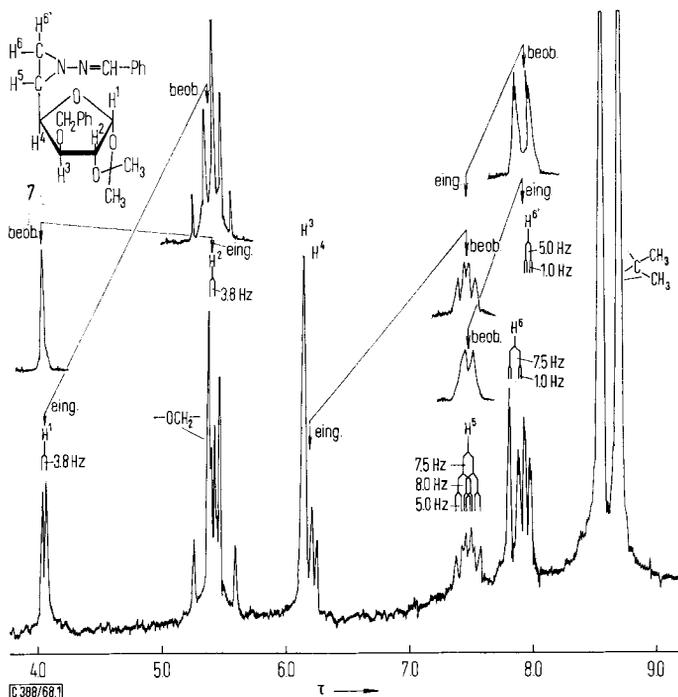
⁶) S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. **90**, 506 (1968).

⁷) R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel und J. Hudec, Tetrahedron [London] **1966**, 355; H. M. Hutton und T. Schaefer, Canad. J. Chem. **41**, 684 (1963).

⁸) S. L. Manatt, D. D. Elleman und S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2220 (1965); S. J. Brois und G. P. Beardsley, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5113.

⁹) M. L. Wolfrom, J. Bernsman und D. Horton, J. org. Chemistry **27**, 4505 (1962).

azid in Dimethylformamid (24 Stdn., 140°) erhält man einen dunklen Sirup, in dem chromatographisch ein Hauptprodukt und eine Reihe von Nebenprodukten nachzuweisen sind. Das IR-Spektrum zeigt außer den Banden der Mesylgruppe an C-3



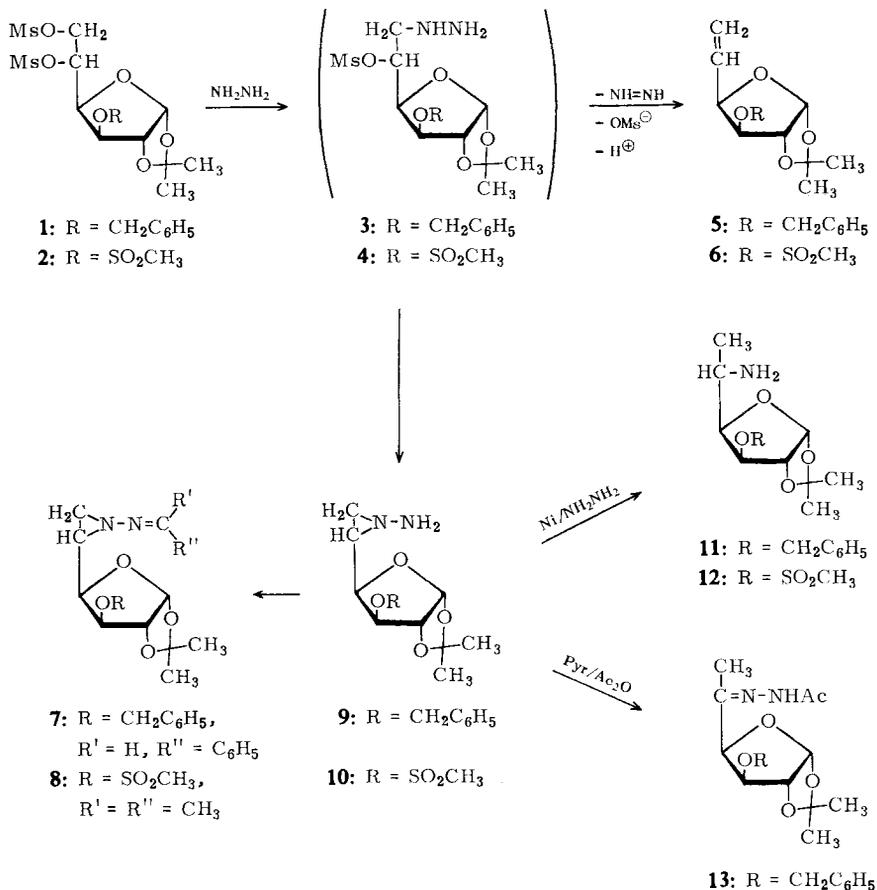
100-MHz-NMR-Spektrum der 5,6-[N-Benzylidenamino-epimino]-3-O-benzyl-1,2-O-isopropyliden-5,6-dideoxy- β -L-idofuranose (7) in CDCl_3 , TMS als innerer Standard

(1170 und 1370/cm) eine starke Azidbande bei 2120/cm. Der Nachweis eines Azidozuckers als Ringöffnungsprodukt steht ebenfalls mit der Dreiringstruktur in **8** in guter Übereinstimmung. Die Reindarstellung des empfindlichen Azidozuckers ist nicht gelungen.

Die bei den Hydrazonen **7** und **8** im UV auftretende Bande der C=N-Bindung bei 290 bzw. 242 $m\mu$ erwies sich als optisch aktiv. Beide Verbindungen zeigten bei Messung des Circular dichroismus starke negative Cotton-Effekte: **7** $[\theta]_{290} -20\ 600^\circ$ und **8** $[\theta]_{242} -18\ 130^\circ$. Durch Untersuchung des Circular dichroismus läßt sich daher die Bildung der Hydrazone leicht verfolgen.

Für die Gesamtreaktion mit Hydrazin **1** \rightarrow **9** bzw. **2** \rightarrow **10** kann nunmehr der folgende Mechanismus angegeben werden. Im Primärschritt wird Hydrazin in den Di-O-mesyl-hexofuranosen **1** und **2** die wesentlich reaktionsfähigere primäre O-Mesylgruppe an C-6 nucleophil substituieren unter Bildung der Hydrazino-mesylate **3** und **4**. Diese wandeln sich mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit in einer Nachbargruppenreaktion unter Angriff des α -N-Atoms der 6-Hydrazinogruppe und Austritt des Mesylat-Anions vom C-5 in die N-Amino-aziridine **9** und **10** um. Die Sekundär-

reaktion läuft als echte Nachbargruppenreaktion sicher mit anchimerer Beschleunigung ab, da die Substitution unter so milden Bedingungen stattfindet, unter denen Substitutionen sekundärer *O*-Mesitylgruppen normalerweise nicht eintreten. Die



Zwischenprodukte **3** und **4** sind daher nicht nachweisbar. Der Mechanismus erfordert eine Umkehr an C-5 und damit den Übergang von der *D*-Reihe in die *L*-Reihe, was mit dem Formelschema **1** bis **10** in Übereinstimmung steht. Bei den Untersuchungen in der *allo*-Reihe gelang es, den *N*-Amino-aziridino-zucker mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt der *L*-Reihe zu verknüpfen, so daß die konfigurativen Verhältnisse an C-5 sichergestellt sind.

Fragmentierung von 6-Hydrazino-5-*O*-mesyl-6-desoxy-*D*-hexofuranosen

Als Nebenprodukte bei der Darstellung der *N*-Amino-aziridine **9** bzw. **10** (80%) treten die beiden Zuckerolefine **5** bzw. **6** (16%) auf, die bereits auf anderem Wege von *English*¹⁰⁾ und *Jones*¹¹⁾ synthetisiert wurden und somit leicht identifiziert werden

¹⁰⁾ *J. English* und *M. F. Levy*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2846 (1956).

¹¹⁾ *J. K. N. Jones* und *J. L. Thompson*, *Canad. J. Chem.* **35**, 955 (1957).

konnten. Da die Zuckerolefine sofort am Beginn der Reaktion nachweisbar sind und nicht durch Erwärmen oder nach längerem Stehenlassen der *N*-Amino-aziridin-zucker **9** oder **10** in Hydrazin gebildet werden, können sie keine Sekundärprodukte der *N*-Amino-aziridine sein. Die Zuckerolefine entstehen vielmehr aus den als Zwischenprodukte nicht nachweisbaren 6-Hydrazino-5-*O*-mesyl-6-desoxy-hexofuranosen **3** bzw. **4** in einer Grobschen Fragmentierungsreaktion^{12, 13)}, bei der Diimin das elektrofuge, das Mesylat-Anion das nucleofuge und der Olefinzucker das olefinische Fragment bilden. Ob dabei ein zweistufiger Carbenium-Mechanismus oder ein einstufiger Synchronmechanismus abläuft, kann nicht sicher entschieden werden.

Bemerkenswert ist, daß bei α -Mesyl-carbonsäurehydraziden der Anordnung $\text{MsOCHR}-\text{CONHNH}_2$ die Fragmentierungsreaktion zur Hauptreaktion wird¹⁴⁾. Das durch Ablösung eines Protons vom β -N-Atom der Hydrazidgruppe gebildete Hydrazid-Anion fragmentiert einheitlich nach einem schnellen Synchronmechanismus. Die Deprotonierung einer Carbonsäurehydrazid-Gruppe ist infolge ihrer schwächeren Basizität mit Hydrazin gut möglich. Die stark basische Hydrazingruppe in **3** und **4** ist dagegen schwieriger deprotonierbar, dafür aber am α -N-Atom der Hydrazino-Gruppe gegenüber einer Carbonsäurehydrazidgruppe stärker nucleophil, was die Reaktion zum *N*-Amino-aziridin **9** und **10** sehr fördern müßte. Damit ist verständlich, daß hier die Nachbargruppenreaktion überwiegt.

Hydrierung zu 5-Amino-5.6-didesoxy-L-hexofuranosen

Die *N*-Amino-aziridin-zucker **9** und **10** lassen sich leicht durch Erhitzen mit Raney-Nickel/Hydrazin in Äthanol in die 5-Amino-5.6-didesoxy- β -L-idofuranosen **11** und **12** überführen, die nach Abtrennung an Kieselgel rein erhalten wurden. Das Mesylat **12** liefert ein kristallines Hydrochlorid. Die Struktur belegen außer den Analysen die NMR-Spektren. Es wird für die 6- CH_3 -Gruppe ein Dublett mit der Intensität von drei Protonen bei τ 8.7–9.0 mit $J_{5,6} = 6.8$ Hz gefunden, wie es für 6-Desoxy-zucker charakteristisch ist^{15, 16)} (Tab.). Die Verbindungen besitzen zwei durch Deuterium austauschbare Protonen.

Die durch hydrogenolytische Öffnung des Aziridinringes an C-5 gleichfalls zu erwartenden 6-Amino-5.6-didesoxy-zucker sind im Reaktionsgemisch nicht nachzuweisen. Die Ringöffnung erfolgt somit stereospezifisch nur unter Spaltung der C–N-Bindung an C-6, die durch den Zuckerrest sterisch weniger stark abgeschirmt ist und damit leichter reagieren kann. Dieses Ergebnis stimmt überein mit Befunden an der 5.6-Epithio-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy-L-idofuranose, die mit Lithiumalanat zur 5-Mercapto-5.6-didesoxy-Verbindung geöffnet wird¹⁷⁾. Die *N*-Amino-aziridin-zucker **9** und **10** sind somit wertvolle Zwischenstufen, um auf einfachem Wege in guten Ausbeuten zu 5-Amino-5.6-didesoxy-zuckern zu gelangen.

¹²⁾ C. A. Grob, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1360.

¹³⁾ C. A. Grob und W. Schwarz, Helv. chim. Acta **47**, 1870 (1964).

¹⁴⁾ H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **99**, 908 (1966).

¹⁵⁾ J. S. Brimacombe und J. G. H. Bryan, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 1724.

¹⁶⁾ J. Jarý, P. Novak, Z. Ksandr und Z. Samek, Chem. and Ind. **1967**, 1490.

¹⁷⁾ A. M. Creighton und L. N. Owen, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1024.

N-Amino-aziridin-Umlagerung

Beim Erwärmen des *N*-Amino-aziridin-zuckers **9** mit Acetanhydrid/Pyridin auf 100° tritt innerhalb von 48 Stdn. eine neuartige Umlagerung zum 3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-6-desoxy- α -D-xylo-hexofuranos-5-ulose-acethydrazon (**13**) ein, dessen Struktur aus den Spektren folgt. Im IR-Spektrum tritt die C=N-Doppelbindung der Hydrazongruppierung bei 1630/cm auf. Ferner findet man die Amid I-Bande bei 1690, Amid II-Bande bei 1530 und die NH-Valenzschwingung bei 3230/cm. Im UV-Spektrum ergibt die C=N-Bindung eine Absorption bei 232 m μ . Diese Absorption ist optisch aktiv und liefert einen negativen Cotton-Effekt, dessen Minimum infolge starker Absorption durch die 3-*O*-Benzylgruppe aus apparativen Gründen nicht ganz erreicht werden kann.

Im NMR-Spektrum von **13** erscheint das Signal der 6-CH₃-Gruppe als Singulett bei τ 8.12. Das Fehlen jeder Kopplung und die im Vergleich zur 6-Desoxyverbindung **11** gefundene Verschiebung zu niedrigerem Feld¹⁸⁾ zeigen, daß die 6-CH₃-Gruppe und die Hydrazongruppe benachbart sind. Das Signal von H⁴ ist durch die entschirmende Wirkung der Hydrazongruppe in den Bereich der H²,H³-Signale zu niedrigerem Feld verschoben (Tab.). Das *N*-Acetyl-Signal erscheint bei τ 8.02.

Die Umlagerung der *N*-Amino-aziridine erfolgt wiederum unter stereospezifischer Ringöffnung an C-6 nur zum 6-Desoxy-5-ulose-acethydrazon. Das bei einer Ringöffnung an C-5 zu erwartende 5-Desoxy-6-aldo-acethydrazon ließ sich nicht nachweisen. Eine einheitliche Hydrierung von **13** zu **11** ist nicht gelungen. Mit Ni/H₂ bei 110 at und mit LiAlH₄ werden Gemische erhalten, in denen **11** chromatographisch nachweisbar ist.

Wie bei der Umlagerung der Wasserstoff von C-5 nach C-6 wandert, kann noch nicht angegeben werden. Vermutlich wird die Reaktion, die nur in Acetanhydrid/Pyridin stattfindet, durch die Acylierung der Aminogruppe ausgelöst. Beim Versuch, die Umlagerung in Dioxan oder Tetrahydrofuran mit Zusatz von Essigsäure oder Acetanhydrid durchzuführen, wurden nur komplexe Gemische nicht analysierbarer Substanzen erhalten.

Untersuchungen in der *allo*- und in der *gulo*-Reihe

Die in der *gluco*-Reihe geschilderten Reaktionen zur Darstellung von *N*-Amino-aziridino-zuckern und deren weitere Umsetzungen lassen sich auf andere Zucker übertragen, sofern die entsprechenden Furanose-Derivate zugänglich sind. Die aus 1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-allofuranose¹⁹⁾ leicht zugängliche 3,5,6-Trimesylverbindung **14** reagiert bei 70° in 4 Stdn. vollständig mit Hydrazin. In dem entstandenen Reaktionsgemisch ist jedoch der *N*-Amino-aziridino-zucker **20** nur in kleiner Menge nachweisbar. Bei der *allo*-Verbindung **14** ist die 3-*O*-Mesygruppe im *cis*-verknüpften [3.3.0]-System *endo*-ständig und damit in einer für eine nucleophile Reaktion günstigen Stellung. Es sind daher als Nebenreaktionen eine nucleophile Substitution an

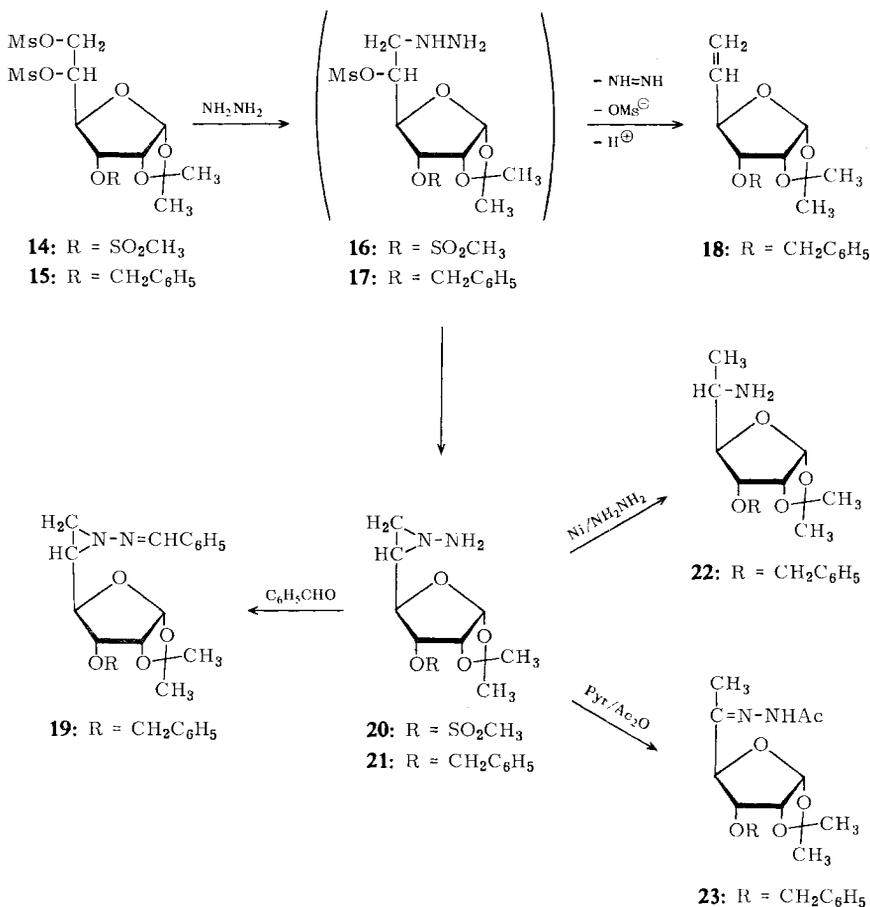
¹⁸⁾ Th. Wagner-Jauregg, L. Zirngibl und H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3213.

¹⁹⁾ P. M. Collins, Tetrahedron [London] **1965**, 1809.

C-3 durch Hydrazin und eine konkurrierende 6 → 3-Nachbargruppenreaktion am Zwischenprodukt **16** unter Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes zwischen C-6 und C-3 zu erwarten.

Nahezu einheitlich reagiert dagegen 3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-di-*O*-mesyl- α -*D*-allofuranose (**15**) mit Hydrazin und gibt in 80proz. Ausbeute die *L*-*tal*-Verbindung **21**. Die *N*-Amino-aziridin-Gruppe in **21** reagiert mit Benzaldehyd zum Hydrazon **19**. Als konkurrierende Nebenreaktion tritt wie bei **3** auch hier die Fragmentierung des Zwischenproduktes **17** zum Olefinzucker **18** auf. Die bisher noch nicht bekannte 3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- α -*D*-*ribo*-hex-5-enofuranose (**18**) ließ sich in 17proz. Ausbeute nach Säulentrennung isolieren. Das NMR-Spektrum (Tab.) ist mit der Struktur im Einklang.

Die Hydrierung von **21** mit Raney-Nickel/Hydrazin lieferte den 5-Amino-5.6-didesoxy-zucker **22**, der mit Pd/H₂ hydrogenolytisch zur 5-Amino-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -*L*-talofuranose gespalten werden konnte. Nach Überführung in das kristalline *N*-Acetylderivat ergab die saure Hydrolyse freie 5-Acetamino-5.6-didesoxy-

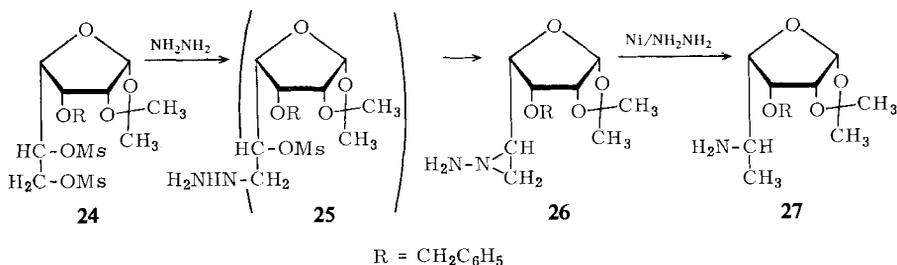


Chemische Verschiebungen in τ -Werten und Kopplungskonstanten in Hz. TMS als innerer Standard, CDCl_3 als Lösungsmittel

Verbin- dung	H ¹	J _{1,2}	H ²	J _{2,3}	H ³	J _{3,4}	H ⁴	J _{4,5}	H ⁵	J _{5,6}	J _{5,6'}	H ⁶	J _{6,6'}	H ^{6'}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	OCH ₂	C ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃	N- Acetyl
1	4.08	3.7	5.40	<0.5	5.85	3.1	5.68		4.72			5.3-5.7	5.3-5.7	8.58	8.58	5.32	2.62	6.92 7.00	—
7	4.08	3.8	5.42	<0.5	6.15	3.5	6.20	8.0	7.50	7.5	5.0	7.89	1.0	8.00	8.58	5.42	2.80	—	—
8	3.96	3.5	5.22	<0.5	5.01	3.0	6.08	7.0	7.6-8.1			7.6-8.1		7.6-8.1	8.00 8.58	—	—	6.90	—
9	4.03	3.5	5.42	<0.5	6.20	3.0	6.40	7.3	7.9-8.5	8.0	4.5	7.9-8.5		7.9-8.5	8.58	5.42	2.80	—	—
10	3.88	3.6	5.03	<0.5	4.83	3.0	6.12	6.8	7.8-8.2			7.8-8.2		7.8-8.2	8.58	—	—	6.71	—
19	4.37	3.8	5.41	4.0	6.1-6.2	<0.5	6.1-6.2	4.0	7.5-7.9			7.5-7.9		7.5-7.9	8.55	5.30	2.80	—	—
21	4.25	3.8	5.44	4.0	6.18	<0.5	6.22	4.0	8.0-8.5			8.0-8.5		8.0-8.5	8.58	5.30	2.70	—	—
11	4.03	3.8	5.35	<0.5	5.72	4.8	6.18	7.5	6.68	6.8	—	9.02	—	—	8.57	5.43	2.62	—	—
12	3.92	3.8	5.02	<0.5	4.77	2.8	5.67	9.0	6.41	6.8	—	8.69	—	—	8.61	—	—	6.71	—
22	4.23	3.6	5.41	3.0	6.18		6.2-6.6		6.2-6.6	6.8	—	8.78	—	—	8.55	5.32	2.62	—	—
27	4.32	4.5	5.32	5.4	5.88	6.1	6.2-6.6		6.2-6.6	6.5	—	8.85	—	—	8.52	5.32	2.62	—	—
18	4.20		5.2-5.7		5.2-5.7		6.5		4.2-4.9			4.2-4.9		—	8.52	5.42	2.81	—	—
13	4.05	3.8	5.35		4.7-5.8		4.7-5.8		—			8.12		—	8.57	5.42	2.61	—	8.02
23	4.19	3.3	5.38		4.9-5.8		4.9-5.8		—			8.15		—	8.54	5.35	2.61	—	8.08

L-talofuranose, die in der optischen Drehung mit der kürzlich von *Hanessian*²⁰⁾ und *Brimacombe*¹⁵⁾ auf anderem Wege erhaltenen entsprechenden Verbindung übereinstimmt. Damit ist gezeigt, daß **21** die *L-talo*-Konfiguration besitzt. Die Nachbargruppenreaktion zu den *N*-Amino-aziridino-zuckern verläuft also, wie es der Mechanismus erfordert, unter Inversion an C-5.

Das *N*-Amino-aziridin **21** ließ sich, wie in der *gluco*-Reihe, mit Acetanhydrid/Pyridin zum kristallinen 3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-6-desoxy- α -*D*-ribo-hexofuranos-5-ulose-acetylhydrazon (**23**) umlagern. Im UV-Spektrum zeigt **23** eine Absorptionsbande bei 236 m μ . Diese Bande ist optisch aktiv, denn im Circulardichroismus findet man einen negativen Cotton-Effekt, der stärker ist als bei **13**.



1.2;5.6-Di-*O*-isopropyliden- α -*D*-gulofuranose, die nach *Meyer zu Reckendorf*²¹⁾ jetzt zugänglich geworden ist, wurde in den 3-*O*-Benzyläther übergeführt. Die partielle Hydrolyse der 3-*O*-Benzyl-diisopropyliden-Verbindung bereitet erhebliche Schwierigkeiten, da die Hydrolysegeschwindigkeiten für beide Isopropylidengruppen nicht sehr unterschiedlich sind. Es wurde daher ein Rohprodukt zum Dimesylat **24** umgesetzt. Mit Hydrazin reagiert **24** leicht entsprechend über **25** zum *N*-Amino-aziridinozucker **26**, der die *L-manno*-Konfiguration besitzt. Durch hydrierende Ringöffnung wurde **26** sofort in 5-Amino-3-*O*-benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -*L*-mannofuranose (**27**) übergeführt, die ein kristallines *N*-Acetylderivat bildet.

Beschreibung der Versuche

3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-bis-*O*-methansulfonyl- α -*D*-glucofuranose (1): 10.0 g 3-*O*-Benzyl-1.2;5.6-di-*O*-isopropyliden- α -*D*-glucose²²⁾ werden in einer Schale mit 60 ccm *Eisessig*, 80 ccm Methanol und 20 ccm Wasser versetzt. Nach Verdunsten der Lösungsmittel innerhalb 4 Tagen hinterbleibt eine sirupöse Verbindung (8.80 g), die in 20 ccm Pyridin gelöst und bei 5° mit 7 ccm *Methansulfochlorid* versetzt wird. Nach 24 Stdn. wird die Mischung in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit 2 *n* H₂SO₄, konz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 124–125°, $[\alpha]_D^{20}$: -18.1° ($c = 1.2$, in CHCl₃), Ausb. 8.5 g (63%).

C₁₈H₂₆O₁₀S₂ (466.3) Ber. C 46.32 H 5.62 S 13.75 Gef. C 46.40 H 5.80 S 13.77

²⁰⁾ S. *Hanessian*, Chem. Commun. **21**, 796 (1966).

²¹⁾ W. *Meyer zu Reckendorf*, Angew. Chem. **79**, 151 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 177 (1967).

²²⁾ A. S. *Meyer* und T. *Reichstein*, Helv. chim. Acta **29**, 152 (1946).

5.6-[*N*-Amino-epimino]-3-*O*-benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -*L*-idofuranose (**9**): 2.0 g **1** werden mit 30 ccm wasserfreiem Hydrazin 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Die erkaltete Lösung schüttelt man zur Entfernung der als Nebenprodukt entstandenen 3-*O*-Benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- α -*D*-xylo-hex-5-enofuranose (**5**) mit Äther aus. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen der Chloroformphase mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat engt man zu einem farblosen Sirup ein. $[\alpha]_D^{20}$: -78.3° ($c = 1.4$, in CHCl_3). Ausb. 1.1 g (83%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (306.2) Ber. C 62.70 H 7.25 N 9.15 Gef. C 62.23 H 7.22 N 8.86

5.6-[*N*-Benzylidenamino-epimino]-3-*O*-benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -*L*-idofuranose (**7**): 1.1 g **9** werden in 40 ccm Dioxan mit 0.55 ccm Benzaldehyd und 0.15 ccm Eisessig versetzt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemp. wird die Lösung in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung nacheinander mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingeeengt. Durch 5maliges Abdampfen mit Wasser i. Vak. wird der Sirup von Benzaldehydresten befreit. Der Rückstand kristallisiert im Exsikkator innerhalb von 5 Tagen. Ausb. 0.85 g (60%), Schmp. 70–73°, $[\alpha]_D^{20}$: -103.7° ($c = 1.0$, in CHCl_3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (394.2) Ber. C 70.01 H 6.65 N 7.10 Gef. C 70.07 H 6.91 N 6.42

5.6-[*N*-Amino-epimino]-1.2-*O*-isopropyliden-3-*O*-methansulfonyl-5.6-didesoxy- β -*L*-idofuranose (**10**): 5.0 g 1.2-*O*-Isopropyliden-3.5.6-tris-*O*-methansulfonyl- α -*D*-glucofuranose (**2**)^{10, 23} werden mit 30 ccm wasserfreiem Hydrazin 4 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten und Ausschütteln der als Nebenprodukt entstehenden 1.2-*O*-Isopropyliden-3-*O*-methansulfonyl-5.6-didesoxy- α -*D*-xylo-hex-5-enofuranose (**6**)¹⁰ mit Äther engt man die Hydrazinlösung i. Vak. ein. Der zurückbleibende Sirup wird in wenig Äthanol aufgenommen und die Lösung nach 1 Stde. vom Hydraziniumsalz der Methansulfonsäure abfiltriert. Das äthanolische Filtrat wird i. Vak. zum Sirup eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Chloroformlösung zweimal mit je 5 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Natriumsulfat und Eindampfen der Lösung i. Vak. bis zum trockenen Sirup erhält man **10** in chromatographisch nahezu reiner Form. Ausb. 2.8 g (86%), $[\alpha]_D^{20}$: -50.8° ($c = 1.3$, in CHCl_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (294.3) Ber. C 40.79 H 6.19 N 9.55 S 10.89
Gef. C 41.01 H 6.24 N 8.85 S 10.21

5.6-[*N*-Isopropylidenamino-epimino]-1.2-*O*-isopropyliden-3-*O*-methansulfonyl-5.6-didesoxy- β -*L*-idofuranose (**8**): 2.7 g **10** in 5 ccm Äthanol werden unter Eiskühlung mit 5 ccm Aceton versetzt. Nach 2 Stdn. bei 0° werden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit wenig Äthanol bei 0°. Die Kristalle werden abfiltriert und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (56%), $[\alpha]_D^{20}$: -57.7° ($c = 0.8$, in CHCl_3), Schmp. 148–150°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (334.3) Ber. C 46.67 H 6.64 N 8.38 S 9.60
Gef. C 46.64 H 6.71 N 8.77 S 9.92
Mol.-Gew. 304 (osmometr. in Chloroform)

In Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid reagiert **8** mit NaN_3 bei 140° innerhalb von 24 Stdn. zu einer nicht ganz reinen, sirupösen Substanz, die im IR-Spektrum bei 2120/cm eine Azidbande aufweist.

5-Amino-3-*O*-benzyl-1.2-*O*-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -*L*-idofuranose (**11**): 1.1 g **9** werden in 15 ccm Äthanol mit 1 g Raney-Nickel und 5 ccm Hydrazin 5 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach

²³ W. P. Shyluk, J. Honeyman und T. E. Timell, Canad. J. Chem. **33**, 1202 (1955).

Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung zum Sirup eingedampft. Nach Reinigung über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (9 : 1) als Laufmittel erhält man 0.68 g (64%) als Sirup, $[\alpha]_D^{20}$: -38.9° ($c = 1.5$, in CHCl_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (293.2) Ber. C 65.58 H 7.91 N 4.77 Gef. C 65.49 H 7.85 N 3.90

Durch Hydrierung von **7** mit *Hydrazin/Raney-Nickel* entsteht ebenfalls **11** als Hauptprodukt innerhalb von 10 Stdn.; **13** wird innerhalb von 80 Stdn. nur teilweise zu **11** hydriert.

5-Amino-1.2-O-isopropyliden-3-O-methansulfonyl-5.6-dideoxy- β -L-idofuranose (**12**): 2.8 g **10** werden in 30 ccm Äthanol mit 2 g *Raney-Nickel* und 5 ccm *Hydrazin* unter Rückfluß auf 50° erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird erneut 1 ccm *Hydrazin* zugesetzt. Nach 10 Stdn. Reaktionszeit filtriert man den Katalysator ab und engt die Lösung zum Sirup ein. Das Produkt wird über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (8 : 2) als Laufmittel gereinigt. Die äthanolische Lösung der Substanz wird mit $n/100$ *HCl* auf pH 4.7–5.0 gebracht. Nach Abdestillieren des Äthanol kristallisiert das *Hydrochlorid*, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.56 g (52%), Schmp. $218.5-219.5^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: -21.6° ($c = 1.3$, in Wasser).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{S}]\text{Cl}$ (317.8) Ber. C 37.77 H 6.36 N 4.41 S 10.10
Gef. C 37.62 H 6.35 N 4.39 S 10.08

3-O-Benzyl-1.2-O-isopropyliden-6-desoxy- α -D-xylo-hexofuranos-5-ulose-acetylhydrazon (**13**): 1.0 g **9** wird in 50 ccm *Pyridin* unter Zusatz von 1.0 ccm *Acetanhydrid* auf dem siedenden Wasserbad 48 Stdn. erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein dunkler Sirup zurück. Nach säulenchromatographischer Reinigung über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (9 : 1) als Laufmittel kristallisiert der helle Sirup beim Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther ($60/70^\circ$). Die Substanz kann aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 0.7 g (61%), Schmp. $114-118^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: -72.5° ($c = 1.1$, in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ (348.2) Ber. C 62.03 H 6.95 N 8.04 Gef. C 61.98 H 6.87 N 7.32

1.2-O-Isopropyliden-3.5.6-tris-O-methansulfonyl- α -D-allofuranose (**14**): 5.0 g *1.2-O-Isopropyliden- α -D-allofuranose*, erhalten durch partielle Hydrolyse²⁴⁾ von *1.2;5.6-Di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose*²⁵⁾, werden in 100 ccm wasserfreiem *Pyridin* unter Eiskühlung tropfenweise mit 9.0 g *Methansulfochlorid* versetzt. Nach 2 Tagen bei 5° gießt man die Reaktionsmischung in Eiswasser und extrahiert mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird mit 2 n H_2SO_4 , anschließend mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung bis zur Neutralreaktion und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 8.2 g (72%) sirupöses, chromatographisch reines Produkt. $[\alpha]_D^{20}$: $+69.5^\circ$ ($c = 1.6$, in CHCl_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{S}_3$ (454.4) Ber. C 31.69 H 4.89 S 21.17 Gef. C 31.96 H 4.99 S 20.31

Die Verbindung reagiert mit *Hydrazin* bei 70° innerhalb von 4 Stdn. zu einem Produktgemisch, in dem **20** als ein Reaktionsprodukt nachgewiesen wird.

3-O-Benzyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose: 45.0 g *1.2;5.6-Di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose* werden in 1.8 l absol. Äther mit 15.0 g *Natriumdraht* versetzt. Nach 16 Stdn. bei Raumtemp. werden die Natriumreste entfernt, in die Lösung 22 ccm *Benzylbromid* gegeben und der Äther langsam innerhalb von 5 Stdn. abdestilliert. Der feste Rückstand wird in 1 l heißem Petroläther ($60/70^\circ$) aufgenommen, heiß filtriert und das Filtrat zu einer kristallinen Masse eingeeengt, die aus Petroläther umkristallisiert wird. Ausb. 52.0 g (86%), Schmp. 64 bis 65° , $[\alpha]_D^{20}$: $+106.3^\circ$ ($c = 1.0$, in CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (350.2) Ber. C 65.10 H 7.48 Gef. C 65.17 H 7.80

²⁴⁾ R. L. Whistler, J. org. Chemistry **28**, 3230 (1963).

²⁵⁾ W. Sowa und G. H. S. Thomas, Canad. J. Chem. **44**, 836 (1966).

3-O-Benzyl-1.2-O-isopropyliden-5.6-bis-O-methansulfonyl- α -D-allofuranose (15): 43.0 g *3-O-Benzyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden- α -D-allofuranose* läßt man in 180 ccm *Eisessig*, 150 ccm Methanol und 60 ccm Wasser 6 Tage bei Raumtemp. stehen. Nach Verdunsten der Lösungsmittel in einer offenen Schale unter dem Abzug wird der zurückbleibende Sirup in wasserfreiem Pyridin mit 26 ccm *Methansulfchlorid* unter Eiskühlung versetzt. Nach 24 Stdn. bei 5° wird die Lösung in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase nacheinander mit 2 *n* H₂SO₄, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die Chloroformlösung filtriert und zu einem Sirup eingengt, der beim Anreiben mit Äthanol kristallisiert. Das Produkt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 41.0 g (72%). Schmp. 111–112°, $[\alpha]_D^{20}$: +75.1° (*c* = 1.4, in CHCl₃).

C₁₈H₂₆O₁₀S₂ (466.3) Ber. C 46.32 H 5.62 S 13.75 Gef. C 46.06 H 5.66 S 13.78

5.6-[N-Amino-epimino]-3-O-benzyl-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -L-talofuranose (21): 2.0 g **15** werden mit 30 ccm wasserfreiem *Hydrazin* 5 Stdn. auf 70° erwärmt. Die erkaltete Lösung wird in Eiswasser gegossen, mit Äther und anschließend mit Chloroform extrahiert. Die ätherische Phase wird verworfen. Nach dem Trocknen der Chloroformphase über Natriumsulfat wird die Lösung zum farblosen Sirup eingedampft. Ausb. 1.1 g (83%), $[\alpha]_D^{20}$: +80.6° (*c* = 1.2, in CHCl₃).

C₁₆H₂₂N₂O₄ (306.2) Ber. C 62.70 H 7.25 N 9.15 Gef. C 62.39 H 7.09 N 8.48

5.6-[N-Benzylidenamino-epimino]-3-O-benzyl-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -L-talofuranose (19): 1.1 g **21** werden in 40 ccm Dioxan mit 0.55 ccm *Benzaldehyd* und 0.15 ccm *Eisessig* versetzt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemp. wird die Lösung in Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen der Chloroformlösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Benzaldehydüberschuß durch 5maliges Abdampfen des Rückstandes mit Wasser entfernt. Es hinterbleibt ein Sirup, der über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äther (9:1) als Laufmittel gereinigt wird. Ausb. 0.87 g (62%). $[\alpha]_D^{20}$: –44.5° (*c* = 1.1, in CHCl₃).

C₂₃H₂₆N₂O₄ (394.2) Ber. C 70.01 H 6.65 N 7.10 Gef. C 69.91 H 6.97 N 6.59

3-O-Benzyl-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy- α -D-ribo-hex-5-enofuranose (18): 2.0 g **15** werden mit 30 ccm wasserfreiem *Hydrazin* 5 Stdn. auf 70° erwärmt. Das *Hydrazin* wird bei 12 Torr, danach im Ölpumpen-Vak. von 0.03 Torr abdestilliert. Der sirupöse Rückstand wird in wenig Äthanol aufgenommen, das auskristallisierende Hydraziniumsalz der Methansulfonsäure abfiltriert und das Filtrat zum Sirup eingedampft. Der Sirup wird an einer Kieselgelsäule mit dem Laufmittel Benzol/Äther (9:1) aufgetrennt. Die als erste eluierbare Verbindung wird aufgefangen und als Sirup isoliert. Ausb. 0.2 g (17%). $[\alpha]_D^{20}$: +62.8° (*c* = 0.9, in CHCl₃).

C₁₆H₂₀O₄ (276.2) Ber. C 69.51 H 7.32 Gef. C 69.42 H 7.77

5-Amino-3-O-benzyl-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy- β -L-talofuranose (22): 1.1 g **21** werden in 15 ccm Äthanol mit 1 g *Raney-Nickel* und 5 ccm *Hydrazin* 8 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung zum Sirup eingengt, der über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (8.5:1.5) als Laufmittel gereinigt wird. Ausb. 0.55 g (54%). $[\alpha]_D^{20}$: +108.3° (*c* = 1.2, in CHCl₃).

C₁₆H₂₃NO₄ (293.2) Ber. C 65.58 H 7.91 N 4.77 Gef. C 65.61 H 8.16 N 4.25

22 bildet bei Raumtemp. in Pyridin mit *Acetanhydrid* innerhalb von 30 Min. die *N-Acetyl-Verbindung* (78% Ausb.), die aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert wird. Schmp. 106 bis 107°, $[\alpha]_D^{20}$: +80.3° (*c* = 0.9, in CHCl₃).

C₁₈H₂₅NO₅ (335.2) Ber. C 64.39 H 7.52 N 4.18 Gef. C 64.47 H 7.57 N 4.23

5-Amino-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy-β-L-talofuranose: 0.70 g **22** werden in 100 ccm Äthanol mit 300 mg Pd-Mohr bei Raumtemp. unter 3.5 at Wasserstoffdruck 70 Stdn. hydriert, die Lösung wird filtriert und i. Vak. zu einem kristallinen Rückstand eingengt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.44 g (90%), Schmp. 137–141.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +44.3° ($c = 1.1$, in CHCl_3).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (203.2) Ber. C 53.15 H 8.46 N 6.89 Gef. C 53.17 H 8.32 N 6.94

N-Acetyl-Verbindung: 0.44 g werden in 10 ccm Pyridin mit 0.5 ccm Acetanhydrid bei Raumtemp. acetyliert. Der nach dem Aufarbeiten zurückbleibende Sirup kristallisiert beim Lösen in heißem Äther nach Versetzen mit Petroläther (60/70°). Ausb. an *N-Acetyl-Verbindung*: 0.38 g (71%), Schmp. 130–131.5°, $[\alpha]_D^{20}$: –1.8° ($c = 1.2$, in CHCl_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (245.2) Ber. C 53.84 H 7.83 N 5.71 Gef. C 54.00 H 7.81 N 5.55

5-Acetamino-5.6-didesoxy-L-talofuranose: 0.10 g *5-Acetamino-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy-β-L-talofuranose* werden 1½ Stdn. mit 60proz. Essigsäure auf dem 80°-Wasserbad hydrolysiert. Die Essigsäure wird i. Vak. abdestilliert, der Sirup in Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt, filtriert und zur Trockne abdestilliert. Der farblose Sirup ist chromatographisch einheitlich (0.06 g, 72%). $[\alpha]_D^{20}$: –19.2° ($c = 0.6$, in Wasser). — Diese Verbindung wurde bereits nach Lit.¹⁵⁾ dargestellt. Die dort angegebene Drehung $[\alpha]_D^{20}$: –26° ($c = 0.9$, in Wasser) soll nach l. c.¹⁵⁾ etwas zu negativ sein, da das Produkt zu 7% stärker negativ drehendes Methyl-5-acetamino-5.6-didesoxy-α-L-talofuranosid enthält.

3-O-Benzyl-1.2-O-isopropyliden-6-desoxy-α-D-ribo-hexofuranos-5-ulose-acethydraton (23): 1.2 g **21** werden in 50 ccm Pyridin unter Zusatz von 1.2 ccm Acetanhydrid auf dem siedenden Wasserbad 24 Stdn. erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in Eiswasser gegossen und 4mal mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird nacheinander mit 2 n H_2SO_4 , Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Klärung mit Aktivkohle und Trocknen über Natriumsulfat wird die Lösung zum dunklen Sirup eingedampft. Der Sirup erstarrt beim Behandeln mit Äther und Äthanol zu einem kristallinen Produkt, das aus Äthanol umkristallisiert werden kann. Ausb. 0.8 g (59%). Durch säulenchromatographische Auftrennung der Mutterlaugen an Kieselgel mit Benzol/Äthanol (9:1) als Laufmittel können weitere 0.08 g gewonnen werden. Schmp. 138–140°, $[\alpha]_D^{20}$: –10.8° ($c = 1.5$, in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ (348.2) Ber. C 62.03 H 6.95 N 8.04 Gef. C 62.00 H 6.70 N 7.57

3-O-Benzyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden-α-D-gulofuranose: 6.0 g nicht ganz reine *1.2;5.6-Di-O-isopropyliden-α-D-gulofuranose*²¹⁾ werden in 100 ccm Toluol gelöst, dem 3 ccm Benzylbromid und 20 g pulverisiertes NaOH zugesetzt werden. Nach 10stdg. Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad verdünnt man die Mischung mit Benzol auf 300 ccm und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdestillieren i. Vak. zurückbleibende Rückstand wird aus heißem Methanol 2mal umkristallisiert. Ausb. 1.6 g, Schmp. 132–133°, $[\alpha]_D^{20}$: +39.1° ($c = 1.4$, in CHCl_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (350.2) Ber. C 65.10 H 7.48 Gef. C 64.83 H 7.53

5-Amino-3-O-benzyl-1.2-O-isopropyliden-5.6-didesoxy-β-L-mannofuranose (27): 1.6 g *3-O-Benzyl-1.2;5.6-di-O-isopropyliden-α-D-gulofuranose* werden in 9 ccm Eisessig, 8 ccm Methanol und 4 ccm Wasser 5 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt und darauf die Lösungsmittel unter dem Abzug zum Verdunsten gebracht. Es hinterbleibt ein halbkristalliner Sirup, der in Chloroform aufgenommen und filtriert wird. Die Lösung enthält ein Gemisch von Mono- und Diisopropyliden-Verbindung zusammen mit freier Gulose. Das Gemisch wird in Pyridin mit 1.0 ccm Methansulfochlorid in der Kälte umgesetzt. Nach 24 Stdn. wird die Lösung in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformschicht mit 2 n H_2SO_4 ausgeschüttelt,

mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt ein unreiner Sirup, der 3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-5,6-bis-*O*-methansulfonyl- α -*D*-gulofuranose (**24**) als Hauptkomponente enthält.

24 wird mit 10 ccm Hydrazin 4 Stdn. auf 70° erwärmt. Die entstehende Verbindung besitzt dünn-schichtchromatographisch den gleichen R_F -Wert wie **9** und **21**. Als Hauptkomponente enthält das Reaktionsprodukt 5,6-[*N*-Amino-epimino]-3-*O*-benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-5,6-didesoxy- β -*L*-mannofuranose (**26**). Die Lösung wird, wie bei **9** und **21** beschrieben, aufgearbeitet. **26** kann nicht rein isoliert werden; es wird in Äthanol (5 ccm) mit 1 g Raney-Nickel und 3 ccm Hydrazin 6 Stdn. bei 50° umgesetzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen des Filtrats wird ein Sirup erhalten, der nach Reinigung über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äthanol (9:1) als Laufmittel 0.1 g reines Produkt **27** ergibt. $[\alpha]_D^{20}$: +57.9° ($c = 1.0$, in CHCl_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (293.2) Ber. C 65.58 H 7.91 N 4.77 Gef. C 65.21 H 7.47 N 4.39

27 läßt sich in Pyridin mit Acetanhydrid bei Raumtemp. in die kristalline *N*-Acetyl-Verbindung überführen. Schmp. 77–81°, $[\alpha]_D^{20}$: +42.2° ($c = 0.6$, in CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ (335.2) Ber. C 64.39 H 7.52 N 4.18 Gef. C 64.33 H 7.45 N 4.55

Chromatographie: Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel G nach Stahl). Laufmittel: Benzol/Äthanol (3:1) und 3.2% Wasser; Benzol/Äthanol (7:3), (8:2), (9:1) und Benzol/Äther (7:3), (8:2), (9:1). Sprühmittel: Anilin/Diphenylamin (je 4proz.) in äthanol. Phosphorsäure; $\text{NaJO}_4/\text{KMnO}_4$ -Lösung.

Spektren: NMR-Spektren wurden am Spektrometer Varian HA 100 und Varian A 60 gemessen; 50 mg in 0.3–0.5 ccm CDCl_3 oder D_2O , TMS als innerer Standard. Doppelresonanzversuche wurden nach der „frequency sweep“-Methode ausgeführt. Circular-dichrogramme: Dichrograph Roussel-Jouan.

[388/68]