

Hans Paulsen und Dieter Stoye

Hydrazin-Reaktionen, V¹⁾

Reaktion endocyclischer vicinaler Bis-mesyloxy-Verbindungen mit Hydrazin. Darstellung von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2(3)-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-3(2)-ulose-hydrazonen

Aus dem Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Eingegangen am 19. August 1968)

Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-mannopyranosid (**1**) reagiert mit Hydrazin zu Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose-*syn*-hydrazon (**6**). Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-allopyranosid (**9**) ergibt mit Hydrazin Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-2-ulose-*syn*-hydrazon (**14**). Beide Reaktionen verlaufen unter primärer Eliminierung über die Enolmesylate **2** und **10**. Aus **6** und **14** sind Acet-hydrzone **7** und **15** erhältlich, von denen die *syn*-Form **7** in die *anti*-Form **8** umgelagert werden kann. Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-altropyranosid (**16**) und - α -D-glucopyranosid (**19**) liefern mit Hydrazin ein Gemisch von **6** und **14**. Diese Reaktionen verlaufen unter primärer Substitution und sekundärer Eliminierung über die Enhydrazine **5** und **13**. Die Zuordnung von *syn*- und *anti*-Hydrazonen wird diskutiert.

Hexofuranose-Derivate mit exocyclischen vicinalen Bis-mesyloxy-Gruppen reagieren, wie in der vorstehenden Arbeit¹⁾ gezeigt, mit Hydrazin primär an C-6 zu α -Mesyloxy-hydrazino-Verbindungen, die unter intramolekularer Substitution der α -Mesyloxygruppe in *N*-Amino-aziridine übergehen. In der vorliegenden Arbeit wird die Umsetzung von endocyclischen vicinalen Bis-mesyloxy-Gruppen mit Hydrazin untersucht, die analog zu bicyclischen *N*-Amino-aziridinen führen sollte. Die Versuche haben aber ergeben, daß in diesem Fall andere Reaktionswege beschritten werden.

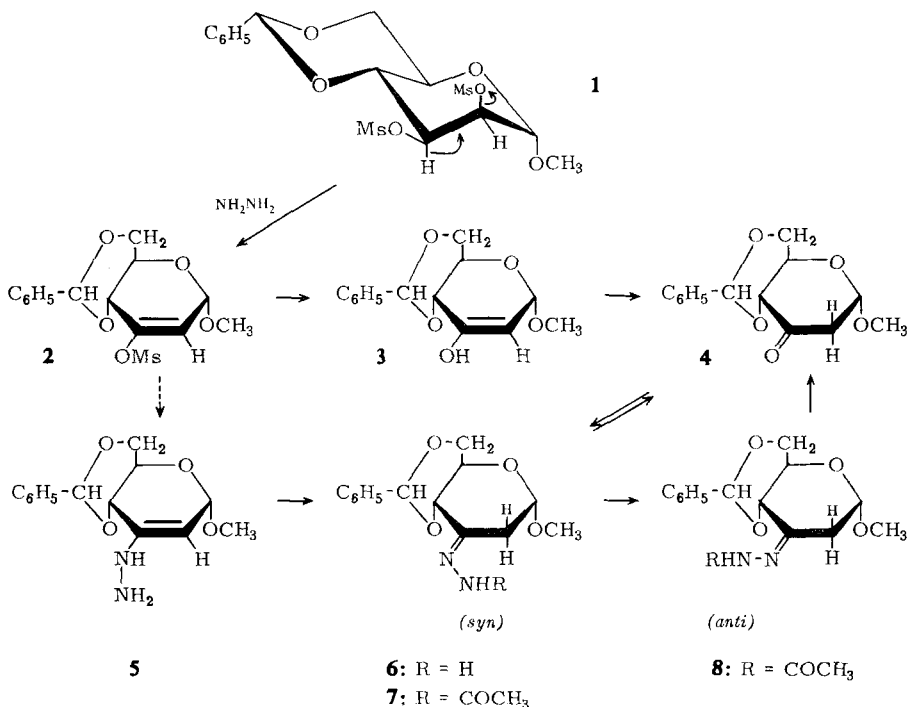
Als Ausgangsprodukte eignen sich die Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl-hexopyranoside, von denen alle sterisch möglichen Kombinationen verfügbar sind. In der *D*-*gluco*-Konfiguration stehen beide Mesyloxygruppen diäquatorial, in der *D*-*altro*-Konfiguration beide diaxial. In der *D*-*manno*-Konfiguration ist die Gruppe an C-2 axial, die an C-3 äquatorial angeordnet, während bei der *D*-*allo*-Konfiguration die Gruppen an C-2 und an C-3 umgekehrt stehen. Ferner ist bei den genannten Verbindungen der Benzylidenrest mit dem Zuckerrest *trans*-verknüpft. Sie enthalten somit das konformativ starre *trans*-Decalinsystem, so daß die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Stereochemie der Mesyloxygruppen bei der Umsetzung mit Hydrazin besonders gut überprüft werden kann. Wir fanden, daß sich jeweils die *cis*-ständigen und die *trans*-ständigen Mesyloxygruppen in ihren Reaktionen ähnlich verhalten.

¹⁾ IV. Mittel.: H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. 102, 820 (1969), vorstehend.

Reaktion von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-*cis*-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-hexopyranosiden mit Hydrazin (*D*-manno- und *D*-allo-Konfiguration)

Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-mannopyranosid (**1**) reagiert mit wasserfreiem Hydrazin bei 70° innerhalb von 4 Stdn. einheitlich zu einem in 85proz. Ausbeute isolierbaren, bei Raumtemperatur zersetzlichen kristallinen Produkt. Es enthält keine Mesylgruppen mehr, dafür zwei Stickstoffatome. Im IR-Spektrum treten NH-Banden bei 3250 und 1630/cm auf; das UV-Spektrum weist bei 232 m μ eine Absorption auf, die dem C=N-Chromophor zukommt und die optisch aktiv ist; denn bei Messung des Circular dichroismus wird bei gleicher Wellenlänge ein negativer Cotton-Effekt gefunden. Das Produkt besitzt die Struktur eines Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose-*syn*-hydrazons (**6**).

Beweisend für die Struktur **6** ist das NMR-Spektrum (Abbild. S. 843). Zwei Protonen von **6** sind durch Deuterium austauschbar. Das anomere Proton H¹ (τ 5.15) zeigt ein Quartett ($J_{1,2e}$ 1.1 Hz und $J_{1,2a}$ 4.0 Hz), das durch Kopplung mit einer vicinal angeordneten Methylengruppe an C-2 zustande kommt. Die beiden Protonen an C-2 geben weit getrennte Signale für H_c² bei τ 7.02 und für H_a² bei τ 7.82. Beide Signale sind durch Kopplung mit H¹ und durch die große Geminalkopplung von $J_{2e,2a}$ 14 Hz zu Quartetts aufgespalten. Diese Zuordnung wurde durch Doppelresonanzexperimente gesichert. Hieraus folgt, daß, wie in Formel **6** angegeben, C-2 eine CH₂-Gruppe enthält und daß an C-3 kein Proton vorhanden ist. Das Kopplungsmuster ist nicht mit der Struktur eines bicyclischen *N*-Amino-aziridin-Systems vereinbar. Die Zuordnung zur *syn*-Form des Hydrazons kann erst weiter unten (S.



842 ff.) diskutiert werden. Für die Bezeichnung *syn*- und *anti*-Form wählen wir als Bezugspunkt die benachbarte CH₂-Gruppe, deren Protonensignale in den NMR-Spektren für beide Formen charakteristische chemische Verschiebungen aufweisen. In der *syn*-Form (**6**) steht die Hydrazongruppierung zur CH₂-Gruppe hingewendet, in der *anti*-Form (**8**) dagegen abgewendet.

Acetylierung von **6** in der Kälte liefert das stabilere Acetylhydrazon **7**. Das NMR-Spektrum von **7** stimmt, abgesehen von dem zusätzlichen Acetylsignal bei τ 7.82, mit dem Spektrum von **6** überein. Insbesondere wird die chemische Verschiebung der Protonen an C-2 durch die Anwesenheit der Acetylhydrazongruppierung praktisch nicht verändert. Beim Erhitzen von **7** über den Schmelzpunkt (132–135°) tritt Umwandlung in eine höher schmelzende (184–186°) Substanz ein. Offenbar wird die *syn*-Form **7** in die *anti*-Form **8** umgelagert.

Die gleiche Substanz entsteht, wenn die Acetylierung von **6** und Aufarbeitung zur Gewinnung von **7** ohne Kühlung bei Raumtemperatur vorgenommen wird. Man erhält dann ein Gemisch der Acetylhydrazone der *syn*-Form **7** und *anti*-Form **8**, aus dem beide Isomeren nach chromatographischer Trennung rein isolierbar sind. Die IR-Spektren von **7** und **8** unterscheiden sich in einigen Banden: ν_{NH} **7**: 3190, **8**: 3340; $\nu_{\text{C=N}}$ **7**: 1630, **8**: 1650/cm. Die UV-Spektren und die Cotton-Effekte stimmen überein. Grundlegende Unterschiede zeigen jedoch die NMR-Spektren. Im Spektrum von **8** (Abbild.) weisen die Signale der beiden Protonen an C-2 praktisch die gleiche chemische Verschiebung auf, da offenbar die magnetische Anisotropie der Hydrazongruppierung auf die Methylengruppe in der *anti*-Form **8** sich anders auswirkt als in der *syn*-Form **7**. Durch Erhitzen mit Benzaldehyd oder Salicylaldehyd in essigsaurer Dioxanlösung läßt sich von **7** und **8** die Hydrazongruppe abspalten. Aus beiden Verbindungen wurde dabei die gleiche Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-3-ulose (**4**)²⁾ erhalten.

Die Hydrierung von **6** mit Hydrazin und Raney-Nickel in Äthanol führt zu einem Gemisch der beiden zu erwartenden Aminozucker, deren Acetaminoderivate chromatographisch getrennt und als bereits bekanntes Methyl-3-acetamino-4.6-*O*-benzyliden-2.3-didesoxy- α -D-*arabino*-hexopyranosid³⁾ und Methyl-3-acetamino-4.6-*O*-benzyliden-2.3-didesoxy- α -D-*ribo*-hexopyranosid^{4,5)} identifiziert werden.

Ein Mechanismus für die ungewöhnliche und einheitlich unter milden Bedingungen ablaufende Bildung des Hydrazons **6** aus **1** läßt sich aus folgenden Überlegungen ableiten: Eine primäre nucleophile Substitution einer *O*-Mesitylgruppe durch Hydrazin ist bei 70° nicht zu erwarten, da sekundäre *O*-Mesitylgruppen am Sechsring in der Regel erst bei 140° und nach längeren Reaktionszeiten von Hydrazin substituiert werden können⁶⁻⁹⁾. Gegen eine Substitution als Primärschritt, die nach Jarý^{8,10)}

²⁾ B. Flaherty, W. G. Overend und N. R. Williams, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 398.

³⁾ A. C. Richardson, Carbohydrate Res. **4**, 422 (1967).

⁴⁾ D. H. Buss, L. Hough und A. C. Richardson, J. chem. Soc. [London] C **1965**, 2736.

⁵⁾ R. D. Guthrie und D. Murphy, J. chem. Soc. [London] C **1965**, 6956.

⁶⁾ R. Kuhn und G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. **628**, 193 (1959).

⁷⁾ M. L. Wolfrom, F. Shafizadeh und R. K. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3716 (1959).

⁸⁾ J. Jarý, R. Novák, Z. Ksandr und Z. Samek, Chem. and Ind. **1967**, 1490.

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

¹⁰⁾ J. Kovář, V. Dienstbierová und J. Jarý, Collect. czechoslov. chem. Commun. **32**, 2498 (1967).

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

	H^1	$J_{1,2e}$	$J_{1,2a}$	H_e^2	$J_{2e,2a}$	H_a^2	H_e^3	$J_{3e,3a}$	H_a^3	$J_{3e,4}$	$J_{3a,4}$	$\text{H}^4 \text{H}^5$ $\text{H}^6 \text{H}^{6'}$	CHC_6H_5	C_6H_5	OCH_3	NHCOCH_3
6	5.15			7.02		7.82	—	—	—	—	—	5.6—6.4	4.49	2.68	6.72	—
		1.1	4.0		14.0		—	—	—	—	—					
7	5.15			7.02		7.82	—	—	—	—	—	5.5—6.5	4.51	2.68	6.65	7.82
		1.1	4.0		14.0		—	—	—	—	—					
8	5.15			7.5		7.5	—	—	—	—	—	5.4—6.3	4.50	2.66	6.63	7.86
		3.5	3.5		—		—	—	—	—	—					
15	5.15			—		—	7.02		7.60			5.5—6.6	4.58	2.68	6.62	7.85
		—	—		—		—	14.0		5.0	12.0					
4	4.97			7.35		7.35	—	—	—	—	—	5.6—6.4	4.50	2.68	6.69	—
		1.6	4.0		—		—	—	—	—	—					
12	5.44			—		—	7.15		7.15			5.5—6.5	4.51	2.66	6.58	—
		—	—		—		—	—	—	—	—					

sowohl an axialer (C-2) wie an äquatorialer (C-3) *O*-Mesylylgruppe erfolgen kann, spricht auch der einheitliche Verlauf der Reaktion, die nur zum 3-Ulucose-Derivat **6** führt. Sehr viel leichter als eine Substitution sollte eine hydrazinkatalysierte Eliminierung dann erfolgen, wenn die abzuspaltenden Substituenten *trans*-diaxial angeordnet sind¹⁰⁾. Diese Voraussetzungen sind in **1** für die axiale *O*-Mesylylgruppe an C-2 und das Wasserstoffatom an C-3 gegeben, dessen Ablösungsbereitschaft¹¹⁾ als Proton durch die elektronenanziehende *O*-Mesylylgruppe an C-3 noch verstärkt wird. Als Primärschritt nehmen wir daher eine weitgehend synchron ablaufende Eliminierung¹²⁾ der axialen *O*-Mesylylgruppe an C-2 zum 3-Enolmesylat **2** an.

In den Folgeschritten kann das 3-Enolmesylat **2** durch Hydrazinolyse zum 3-Enol **3** gespalten werden, das sich sofort zum 3-Ketozucker **4** umlagert, der mit überschüssigem Hydrazin zum Hydrazon **6** reagiert. Ein anderer Reaktionsweg könnte unter Substitution der *O*-Mesylylgruppe an **2** zum Enhydrazin **5** führen, welches sich zu **6** umlagert. Dieser Weg erscheint jedoch weniger wahrscheinlich, da Substitutionen an Enolestern wie **2** nur schwierig stattfinden. Für den ersteren Reaktionsverlauf spricht auch der Befund, daß bei kürzerer Einwirkung von weniger Hydrazin auf **1** der 3-Ketozucker **4** als Zwischenprodukt im Reaktionsansatz chromatographisch nachgewiesen werden konnte. Bei direkter Reaktion von **4** mit Hydrazin wird ebenfalls das Hydrazon **6** gebildet.

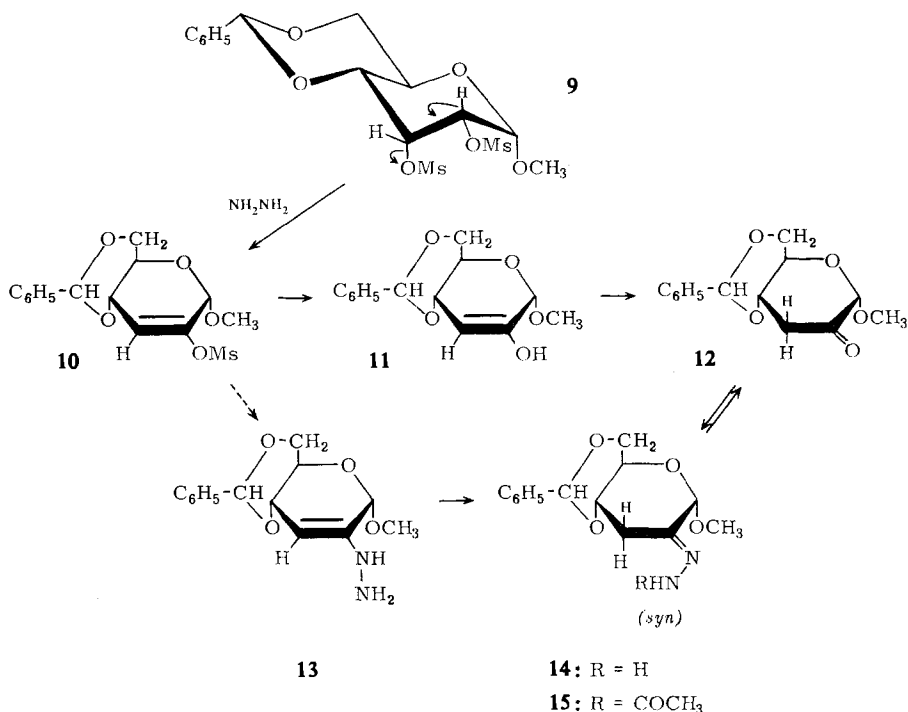
Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-allopyranosid (**9**), erhältlich durch Nachmesylierung von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2-*O*-mesyl- α -D-allopyranosid¹³⁾, reagiert ebenfalls wie **1** unter milden Bedingungen (70° in 4 Stdn.) einheitlich zum 2-Ulucosehydrazon **14**. Das freie Hydrazon **14** ist äußerst empfindlich und wurde daher sofort acetyliert und als stabiles Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-2-ulose-*syn*-acethydrazon (**15**) in 55proz. Ausbeute isoliert. Das IR-Spektrum von **15** zeigt eine *N*-Acetylcarbonylbande; die NH-Valenzschwingung tritt bei 3190/cm auf. Die im UV-Spektrum zu beobachtende C=N-Bande bei 233 m μ liefert einen negativen Cotton-Effekt.

Aus dem NMR-Spektrum von **15** folgt, daß sich die Hydrazongruppierung an C-2, die Methylengruppierung an C-3 befinden muß. Das anomere Proton H¹ zeigt keinerlei Kopplung und liefert ein Singulett bei τ 5.15. Für H_c³ (τ 7.02) und H_a³ (τ 7.60) werden zwei Quartettsignale gefunden, die die erwarteten Aufspaltungen bei Kopplung der Methylengruppe mit H⁴ aufweisen. Es wurden äquatorial-axial- ($J_{3e,4}$ 5.0 Hz) und diaxial-Kopplung ($J_{3a,4}$ 12 Hz), sowie eine Geminalkopplung von $J_{3e,3a}$ 14 Hz gefunden. Der große Unterschied in der chemischen Verschiebung für H_c³ und H_a³ spricht, wie später ausgeführt, für die *syn*-Form. Es ist nicht gelungen, die *syn*-Form **15** durch Erhitzen in die *anti*-Form umzulagern; auch in der Reaktionslösung von **15** ließ sich keine *anti*-Form auffinden. Das Acethydrazon **15** ist mit Benzaldehyd in essigsaurer Dioxanlösung in kristalline freie Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-*erythro*-hexopyranosid-2-ulose (**12**) spaltbar.

¹¹⁾ K. Kratzl, E. Wittmann und E. Risnyovszky, Angew. Chem. **75**, 103 (1963).

¹²⁾ J. F. Bunnett, Angew. Chem. **74**, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 225 (1962).

¹³⁾ B. R. Baker und D. H. Buss, J. org. Chemistry **30**, 2304 (1965).



Da die Umsetzung von **9** zu **14** ebenfalls unter so milden Bedingungen erfolgt, unter denen normalerweise ⁶⁻⁹⁾ sekundäre *O*-Mesitylgruppen nicht nucleophil substituiert werden können, dürfte ein ähnlicher Mechanismus wie bei der Reaktion von **1** zu **6** ablaufen, der mit einer Eliminierung als Primärschritt beginnt. In **9** stehen die *O*-Mesitylgruppe an C-3 und das Proton an C-2 diaxial. Der Eliminierungsschritt wird daher unter Abspaltung der *O*-Mesitylgruppe an C-3 und Bildung des 2-Enolmesylats **10** erfolgen. Dieses wird zum 2-Enol **11** gespalten, das sich zum Keton **12** umlagert, welches sekundär mit Hydrazin zu **14** reagiert. Der geschilderte Mechanismus erklärt sehr gut, warum aus **1** ein 3-Ulose-hydrazon **6**, aus **9** aber ein 2-Ulose-hydrazon **14** erhalten wird und warum in beiden Fällen die Reaktion einheitlich nur zu diesen Produkten führt.

In Einklang mit der Oktantenregel¹⁴⁾ weist der 3-Ketozucker **4** wie die 3-Ulose-hydrazone **7** und **8** einen negativen Cotton-Effekt auf. Für den 2-Ketozucker **12** sagt die Oktantenregel jedoch ein positives Vorzeichen des Cotton-Effektes voraus, während für **12**, wie bei **15**, ein negativer Effekt gefunden wurde. Auch bei der Methyl-3,4-*O*-isopropyliden-6-desoxy- α -D-lyxopyranosid-2-ulosyl¹⁵⁾ und Methyl-3,4-*O*-isopropyliden- β -L-erythro-pentopyranosid-2-ulosyl¹⁵⁾ stimmt der jeweils gefundene negative Cotton-Effekt nicht mit den Voraussagen der Oktantenregel überein, woraus die Problematik der Anwendung dieser Regel bei Kohlenhydratderivaten sichtbar wird.

¹⁴⁾ C. Djerassi, Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill, New York 1960.

¹⁵⁾ W. G. Overend und P. M. Collins, persönl. Mitteil.

Reaktion von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-*trans*-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-hexopyranosiden mit Hydrazin (*D-altro*- und *D-gluco*-Konfiguration)

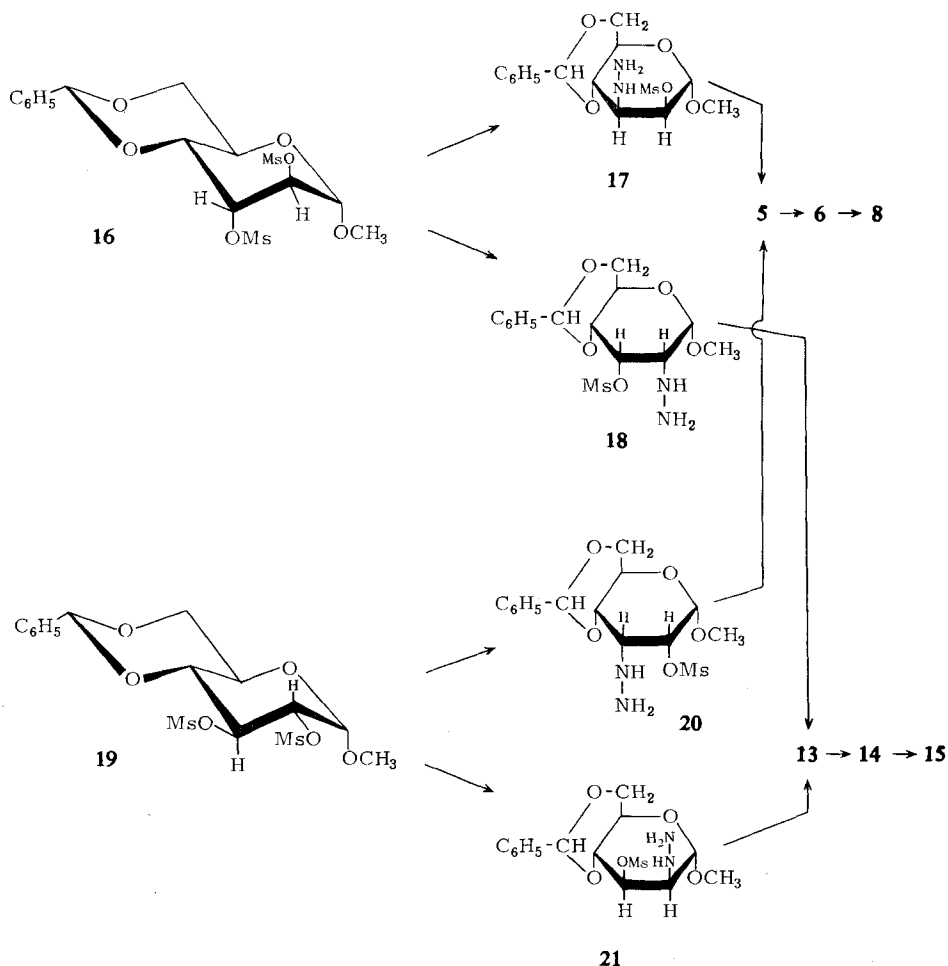
Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-altropyranosid (**16**) reagiert mit wasserfreiem Hydrazin erst bei erheblich höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten als die Verbindungen **1** und **9**. Vollständige Umsetzung ist bei 140° nach 48 Stdn. zu beobachten, jedoch tritt während dieser Zeit bereits weitgehende Zersetzung der Primärprodukte zu einer Vielzahl von Sekundärprodukten ein. Es erwies sich daher am günstigsten, die Reaktion nach 4 Stdn. abubrechen. Die beiden so erhaltenen Hauptreaktionsprodukte erwiesen sich als chromatographisch identisch mit **6** und **14**, die bereits aus **1** bzw. **9** dargestellt wurden. Das Mengenverhältnis von **14** zu **6** betrug etwa 6 : 4. Nach dem Acetylieren des Gemisches ließ sich das Hauptprodukt **14** als Acethydrazon **15** durch Umkristallisieren rein isolieren. Das in geringerer Menge gebildete Produkt verblieb als Acethydrazon **8** in der Mutterlauge.

Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-glucopyranosid (**19**)¹⁶⁾ verhält sich bei der Reaktion mit Hydrazin ähnlich wie die *altro*-Verbindung **16** und reagiert nur um ein Geringes schwieriger. Es erwies sich hier am günstigsten, die Reaktion bei 140° durchzuführen und nach 5–6 Stdn. abubrechen, wobei 61 % des Ausgangsmaterials **19** zurückerhalten wurden. Als Hauptreaktionsprodukte wurden ebenfalls **14** und **6** gefunden, jetzt im Mengenverhältnis von etwa 7 : 3. Das Gemisch wurde acetyliert und lieferte nach mehrfachem Umkristallisieren reines Acethydrazon **15**, während das Acethydrazon **8** in der Mutterlauge zurückblieb.

Die bei der Umsetzung von Hydrazin mit **16** und **19** gegenüber der Umsetzung mit **1** und **9** völlig veränderten Reaktionsbedingungen zeigen deutlich, daß hier ein anderer Reaktionsmechanismus vorherrschen muß. Wie aus den Formeln **16** und **19** zu ersehen, besitzt keine der beiden Verbindungen eine *trans*-diaxiale Anordnung einer *O*-Mesylgruppe mit einem Wasserstoffatom an den benachbarten Atomen C-2 und C-3. Eine Synchroneliminierung¹²⁾ wie bei **1** und **9** ist bei **16** und **19** sehr erschwert. Deshalb erfolgt die nucleophile Substitution einer sekundären *O*-Mesylgruppe durch Hydrazin, was jedoch erheblich kräftigere Reaktionsbedingungen erfordert^{6–10)}.

Eine primäre nucleophile Substitution der *O*-Mesylgruppe ist z. B. bei **16** sowohl an C-2 wie an C-3 möglich. Die Reaktion an C-3 führt zum 3-Hydrazino-2-mesylat **17**, die Reaktion an C-2 zum 2-Hydrazino-3-mesylat **18**. In **17** und **18** stehen nun wiederum eine *O*-Mesylgruppe und ein vicinales Wasserstoffatom *trans*-diaxial, so daß jetzt eine Eliminierungsreaktion möglich ist, die unter den im Vergleich zur Reaktion von **1** und **9** mit Hydrazin erhöhten Temperaturen sehr schnell erfolgen sollte. Eine Eliminierung von Mesylat aus **17** führt zum 3-Enhydrazin **5**, das sich sofort in das 3-Hydrazon **6** umlagert. Entsprechend ergibt die Eliminierung von Mesylat aus **18** ein 2-Enhydrazin **13**, welches leicht in das 2-Hydrazon **14** umgelagert wird. Der geschilderte Reaktionsmechanismus erklärt sehr gut die notwendigen kräftigeren Reaktionsbedingungen und den Befund, daß aus **16**, im Gegensatz zur Reaktion von **1** und **9**, beide Hydrazone **6** und **14** gebildet werden. Der größere Anteil an **14** zeigt, daß der nucleophile Angriff

¹⁶⁾ J. Honeyman und J. W. W. Morgan, J. chem. Soc. [London] 1955, 3660.



des Hydrazins an der *O*-Mesylgruppe an C-2 von **16** bevorzugt erfolgt gegenüber der *O*-Mesylgruppe an C-3. Es wird somit im wesentlichen der Weg **16** \rightarrow **18** \rightarrow **13** \rightarrow **14** beschritten.

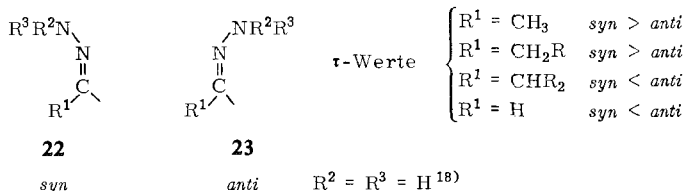
Da nach *Jary*¹⁰ äquatoriale *O*-Mesylgruppen nicht wesentlich schwieriger nucleophil durch Hydrazin substituiert werden können als axiale *O*-Mesylgruppen, ist für die Reaktion der *gluco*-Verbindung **19** mit Hydrazin ein entsprechender Mechanismus anzunehmen. Primär erfolgt eine nucleophile Substitution, die bei Reaktion der *O*-Mesylgruppe an C-3 zum 3-Hydrazino-2-mesylat **20** und bei Reaktion an C-2 zum 2-Hydrazino-3-mesylat **21** führt. In **20** und **21** sind eine *O*-Mesylgruppe und ein vicinales Wasserstoffatom *trans*-ständig, allerdings diäquatorial, angeordnet. Eine Eliminierung ist, wenn auch nicht so leicht wie bei **17** und **18**, grundsätzlich ebenfalls möglich. Sie führt bei **20** zum Enhydrazin **5**, das sich zum Hydrazon **6** umlagert, und bei **21** zum Enhydrazin **13**, das zu **14** umgelagert wird. Der noch größere Anteil von **14** gegenüber **6** am Reaktionsprodukt zeigt, daß der primäre nucleophile Angriff an der

O-Mesylgruppe an C-2 gegenüber der an C-3 von **19** noch stärker bevorzugt ist als bei **16**. Der Hauptreaktionsweg verläuft daher über die Reaktionsfolge **19** → **21** → **13** → **14**.

Zuordnung der *syn*- und *anti*-Hydrazone. Magnetische Anisotropie der Hydrazongruppierung

Eine Zuordnung der Hydrazone **7** und **8** zur *syn*- oder *anti*-Form ist aus ihren NMR-Spektren (Abbild.) in einfacher Weise nicht möglich. Hierfür können die Resultate von Karabatsos¹⁷⁾ herangezogen werden, die an einer Serie von verschiedenen substituierten acyclischen Hydrazonen gewonnen wurden. Die *N*-Acetyl-Gruppe in **7** übt keine wesentliche zusätzliche magnetische Wirkung auf die Ringprotonen des Zuckerrestes aus. Es kann daher das Spektrum von **6** oder **7** mit dem von **8** verglichen werden. Alle Unterschiede zwischen den Spektren von **7** und **8** rühren im wesentlichen von den andersartigen magnetischen Wirkungen der *syn*- oder *anti*-Hydrazon-Anordnung auf die Zuckerringprotonen her. In der Abbild. wird das Spektrum von **6** gezeigt, da bei dem von **7** die *N*-Acetylbande das Signal von H_a^2 teilweise verdeckt.

Der charakteristische Unterschied in den Spektren von **6** und **8** tritt in der Lage der Signale der zur Hydrazongruppe benachbarten Methylenprotonen auf. Bei **6** sind die Signale um etwa 0,8 ppm getrennt, wobei das äquatoriale Proton bei niedrigerem ($\tau \sim 7,0$), das axiale Proton bei höherem Feld ($\tau \sim 7,8$) absorbiert. Im Spektrum von **8** fallen die Signale beider Protonen nahezu zusammen ($\tau \sim 7,5$). Nimmt man in den Verbindungen **6** und **8** eine weitgehend unveränderte Sesselform an, so liegt das Proton H_e^2 nahezu in der Ebene, das Proton H_a^2 erheblich außerhalb der Ebene der Hydrazongruppe. In einer der beiden Formen, *syn*- oder *anti*-Form, sollte demnach ein in der Ebene stehendes äquatoriales Proton eine Entschirmung, ein axiales Proton eine Abschirmung durch die Hydrazongruppierung erfahren.



$$R^2 = R^3 = H^{18)}$$

$$R^2 = H; R^3 = C_6H_5^{19)}$$

$$R^2 = H; R^3 = C_6H_4-X-(p); X = CH_3, Cl, NO_2^{20,21)}$$

$$R^2 = H; R^3 = CONH_2^{20,21)}$$

Nach Karabatsos¹⁷⁻²¹⁾ wurden für die beiden Modellformen **22** und **23** folgende Beziehungen gefunden: Ist R^1 eine frei rotierende CH_3 -Gruppe oder eine CH_2R -Gruppe, so liegt das entsprechende Signal in der *syn*-Form **22** bei höherem Feld als in der *anti*-Form **23**. Ist R^1 ein H-Atom oder ein Isopropylmethinproton, so findet man das entsprechende Signal in der *syn*-Form **22** bei niedrigerem Feld als in der *anti*-Form **23**. Der letztere Befund an der Isopropylgruppe ist von besonderer Bedeutung. Er wird dahin gedeutet¹⁷⁾, daß bei der Isopropylgruppe

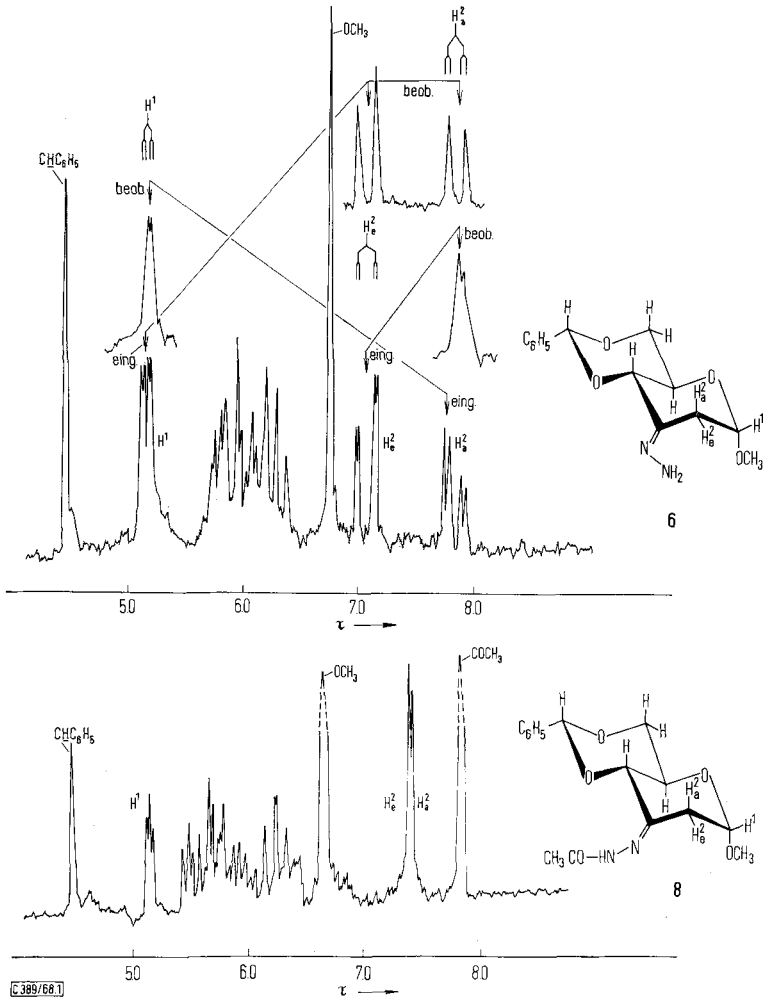
¹⁷⁾ G. J. Karabatsos und R. A. Taller, Tetrahedron [London] **24**, 3923 (1968).

¹⁸⁾ G. J. Karabatsos und C. E. Osborne, Tetrahedron [London] **24**, 3361 (1968).

¹⁹⁾ G. J. Karabatsos und R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3624 (1963).

²⁰⁾ G. J. Karabatsos, F. M. Vane, R. A. Taller und N. Hsi, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3351 (1964).

²¹⁾ G. J. Karabatsos, I. D. Graham und F. M. Vane, J. Amer. chem. Soc. **84**, 753 (1962).



100-MHz-NMR-Spektren in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard.

Oben: Methyl-4.6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose-syn-hydrazon (6).

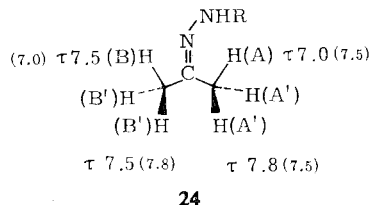
Unten: Methyl-4.6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose-anti-acethydrazon (8)

Konformationen überwiegen, bei denen das Isopropylmethinproton in der Ebene der Hydrazongruppierung steht und sich damit bevorzugt in einem Bereich aufhält, in dem offenbar eine entschirmende Wirkung der syn-ständigen Hydrazongruppe vorhanden ist. Diese Annahme ist durchaus berechtigt, denn bei N-Isopropyl-amiden haben wir ähnliche Effekte beobachtet^{22, 23}, z. B. befindet sich beim N-Methyl-N-isopropyl-trifluoacetamid das zur Amidcarbonylgruppe cis-ständige Isopropylmethinproton in einem Entschirmungsbereich, da offenbar ebenfalls Konformationen vorherrschen, bei denen sich das Proton bevorzugt in der Ebene der Amidgruppe aufhält²²). Die Reste R^3 in 22 und 23 konnten weitgehend variiert

²² H. Paulsen und K. Todt, Chem. Ber. 100, 3385 (1967).

²³ H. Paulsen und K. Todt, Angew. Chem. 78, 943 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 899 (1966).

werden, ohne daß eine Änderung der *syn-anti*-Zuordnung auftrat, z. B. ist bei Hydrazonen und Phenylhydrazonen die Zuordnung die gleiche. Dies zeigt wiederum, daß die Anisotropiewirkung der Hydrazongruppe durch Substituenten wenig beeinflußt wird. Abweichungen wurden nur bei $R^2 = R^3 = CH_3$ gefunden¹⁷⁾.



Aus den Befunden an **22** und **23** hat Karabatsos¹⁷⁾ zusammenfassend folgende Beziehungen abgeleitet, die im Modell **24** wiedergegeben sind: Das Proton an der Position A ist stärker entschirmt als das Proton B. Das Proton A' ist stärker abgeschirmt als das Proton A. Das Proton A' ist ferner stärker abgeschirmt als das Proton B'. Das Proton B soll stärker als das Proton B' abgeschirmt sein. Die Positionen A und B entsprechen etwa äquatorialen, die Positionen A' und B' etwa axialen Protonen in Sechsringhydrazonen in der Sesselform.

Es ist nun möglich, die chemischen Verschiebungen der beiden Protonen H_a^2 und H_c^2 aus den Spektren von **6** und **8** mit dem Modell **24** in Beziehung zu setzen und zu überprüfen, welche der beiden möglichen Zuordnungen zur *syn*- und *anti*-Form am besten mit den Forderungen von Karabatsos¹⁷⁾ übereinstimmt. Man erkennt, daß diese am besten erfüllt sind, wenn man die chemischen Verschiebungen der Substanz mit großer Signalaufspaltung zwischen axialen (τ 7.8) und äquatorialen (τ 7.0) Protonen der rechten Hälfte des Modells **24** zuschreibt. Dann ist A' stärker abgeschirmt als A und B' und B stärker als A. Die vergleichsweise geringen Differenzen von 0.8 ppm zwischen Proton A und A', sowie von 0.5 ppm zwischen Proton A und B könnten auf kleine Konformationsänderungen gegenüber dem exakten Modell **24** zurückgeführt werden.

Nach diesen Befunden sollte der Substanz mit großer Signalaufspaltung von axialem und äquatorialem Proton die *syn*-Form **6** zukommen. Das Isomere stellt somit die *anti*-Form **8** dar. Die umgekehrte Zuordnung mit vertauschten chemischen Verschiebungen ist in dem Modell **24** in Klammern angegeben und läßt sich nur schwierig mit den Forderungen von Karabatsos¹⁷⁾ vereinbaren und führt noch zu weiteren Widersprüchen.

Das Hydrazon **15** zeigt ein NMR-Spektrum (Tab.), in dem ebenfalls die Methylenprotonen an C-3 aufgespalten sind: H_c^3 τ 7.02 und H_a^3 τ 7.60. Da die Verhältnisse denen im Spektrum von **6** entsprechen, sollte **15** eine *syn*-Form sein.

Von Guthrie²⁴⁾ wurde die *syn*- und *anti*-Form des Methyl-4.6-O-benzyliden- α -D-ribo-hexopyranosid-3-ulose-phenylhydrazons dargestellt. Die Zuordnung erfolgte hier auf Grund der chemischen Verschiebung des Protons an C-2, für das eine Beeinflussung durch den Phenylring der Hydrazongruppe angenommen wurde. Nach Karabatsos¹⁹⁾ soll jedoch eine derartige Beeinflussung gering sein und im wesentlichen durch die magnetische Anisotropiewirkung der Hydrazongruppe bestimmt werden.

Wir vermuteten zunächst eine Fixierung der *syn*- bzw. *anti*-Formen der Hydrazone durch intramolekulare Wasserstoffbrücken. IR-Messungen von **7**, **8** und **15** in Tetrachlorkohlenstoff

²⁴⁾ G. J. F. Chittenden und R. D. Guthrie, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 695, 1508.

in höchster Verdünnung zeigten jedoch, daß nur z. T. schwer lösliche intermolekulare Wasserstoffbindungen vorhanden waren. Diese Befunde stimmen mit Ergebnissen von *Collins*²⁵⁾ überein, der für die *syn*- und *anti*-Form des Methyl-2.3-*O*-isopropyliden- β -*L*-erythro-pentopyranosid-ulose-oxims ebenfalls schwierig lösliche intermolekulare Wasserstoffbindungen gefunden hat.

Beschreibung der Versuche

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- α -D-mannopyranosid (**1**): 17 g *Methyl-4.6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid*²⁶⁾ werden in 250 ccm Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise mit 16 g *Methansulfochlorid* versetzt. Nach 24 Stdn. bei 0° wird das Reaktionsgemisch in 1.5 l Eiswasser gegossen, die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen, im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet und aus heißem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 21.4 g (81 %). Schmp. 202–204°, $[\alpha]_D^{20}$: -1.76° ($c = 1.1$, in CHCl_3).

NMR: $\text{H}^1 \tau$ 4.90; CHC_6H_5 4.41; OCH_3 6.62; OMs 6.86 und 7.03.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (438.3) · Ber. C 43.80 H 5.06 S 14.62 Gef. C 42.76 H 5.18 S 13.91

*Methyl-4.6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose-*syn*-hydrazon* (**6**): 2.0 g **1** werden mit 30 ccm wasserfreiem Hydrazin 4 Stdn. auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt. Aus der Lösung kristallisiert **6** innerhalb von 48 Stdn. bei 0° aus (0.5 g, 39 %). Eine größere Menge an **6** wird erhalten, wenn man die erkaltete Reaktionslösung in 100 ccm Eiswasser gießt, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser wäscht, über Natriumsulfat trocknet und zum sofort kristallisierenden Rückstand einengt. Der Rückstand wird mit Benzol versetzt, die Kristalle werden abfiltriert. Die Substanz zersetzt sich beim Umkristallisieren. Ausb. 1.1 g (87 %). Schmp. 143–144°, $[\alpha]_D^{20}$: $+211^\circ$ ($c = 0.4$, in CHCl_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (278.2) Ber. C 60.40 H 6.54 N 10.07 Gef. C 60.69 H 6.52 N 10.26

*Methyl-4.6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose-*syn*-acetylhydrazon* (**7**): 1.1 g **6** werden in 30 ccm Pyridin mit 0.8 ccm *Acetanhydrid* bei 0° acetyliert. Nach 12 Stdn. bei 0° wird die Reaktionslösung in 100 ccm Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit eiskalter 2 *n* H_2SO_4 , danach mit kalter gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Eiswasser gewaschen, über Natriumsulfat bei 0° getrocknet und das Chloroform im nicht beheizten Wasserbad i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert nach Versetzen mit kaltem Benzol. Die Kristalle werden abfiltriert. Beim Umkristallisieren aus Äthanol tritt Zersetzung ein. Ausb. 0.9 g (71 %). Schmp. 132–135°, $[\alpha]_D^{20}$: $+135^\circ$ ($c = 0.7$, in CHCl_3).

Nach dem Schmelzen von **7** bei 132–135° erstarrt die Schmelze zwischen 140 und 150° zu Nadeln, die erneut bei 184–186° schmelzen: es ist Umwandlung von **7** in **8** eingetreten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (320.2) Ber. C 59.96 H 6.31 N 8.75

7: Gef. C 60.18 H 6.40 N 8.49

8: Gef. C 60.27 H 6.15 N 8.31

*Methyl-4.6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose-*anti*-acetylhydrazon* (**8**): Beim Acetylieren von **6** wie oben beschrieben, jedoch ohne ständige Kühlung und Aufarbeiten ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen, entstehen zwei Produkte nebeneinander, die durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit 2 mm Schichtdicke mit Benzol/Äthanol als Laufmittel (9:1) durch Mehrfach-Entwicklung (viermal) voneinander getrennt werden. Während dieser Trennung wandelt sich teilweise die langsam laufende Verbindung **7** in die schneller laufende Verbindung **8** um. Die rein isolierte Verbindung **8** schmilzt bei 184 bis 186°, $[\alpha]_D^{20}$: $+49.6^\circ$ ($c = 1.1$, in CHCl_3). Ausb. aus 1.1 g **6**: 480 mg (38 %).

²⁵⁾ P. M. Collins, Chem. Commun. **1966**, 164.

²⁶⁾ J. G. Buchanan und J. C. P. Schwarz, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4774.

Methyl-4.6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-3-ulose (4): 0.6 g **6** werden in 30 ccm Dioxan mit 0.6 ccm *Benzaldehyd* und 0.2 ccm Essigsäure 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der kristalline Rückstand dreimal mit Wasser i. Vak. abgedampft und über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äther (9 : 1) als Laufmittel gereinigt. Ausb. 0.43 g (76%), Schmp. 172–173° (Lit.²⁾: 177–178°; 171–172°), $[\alpha]_D^{20}$: +129° ($c = 1.2$, in CHCl_3); Lit.²⁾: $[\alpha]_D^{20}$: +159° ($c = 0.2$, in Essigester).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (264.1) Ber. C 63.60 H 6.10 Gef. C 63.95 H 6.05

In analoger Weise ist aus **7** und **8** die Ketose **4** zu erhalten.

Methyl-3-acetamino-4.6-O-benzyliden-2.3-didesoxy- α -D-arabino-hexopyranosid und - α -D-ribo-hexopyranosid: 0.6 g **6** werden in 30 ccm Äthanol mit 5 ccm *Hydrazin* und 1 g *Raney-Nickel* 24 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung zum Sirup eingengt und in Pyridin mit *Acetanhydrid* bei Raumtemperatur *N*-acetyliert. Das Gemisch der Acetylderivate läßt sich säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Äthanol (8 : 2) als Laufmittel in zwei Acetamino-Verbindungen auftrennen: 150 mg *arabino*- und 250 mg *ribo*-Verbindung. Ausbeuten: 22.7% bzw. 37.7%. Die *arabino*-Verbindung ist kristallin, Schmp. 274–277°, $[\alpha]_D^{20}$: +64.4° ($c = 0.3$, in CHCl_3). Lit.: 240–244°, $[\alpha]_D^{25}$: +52°^{4, 5)} (inkorrekte Werte); 272–274°, $[\alpha]_D^{20}$: +65°³⁾ (korrekte Werte). Die *ribo*-Verbindung ist sirupös. $[\alpha]_D^{20}$: +49.8° ($c = 0.5$, in CHCl_3). Lit.⁴⁾: $[\alpha]_D^{20}$: +56°.

Elementaranalyse der *arabino*-Verbindung:

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (307.2) Ber. C 62.50 H 6.90 N 4.56 Gef. C 63.05 H 7.10 N 4.73

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- α -D-allopyranosid (9): 2.0 g *Methyl-4.6-O-benzyliden-2-O-methansulfonyl- α -D-allopyranosid*¹³⁾ werden in 20 ccm Pyridin bei 0° mit 0.5 ccm *Methansulfochlorid* versetzt, die Lösung nach 12 Stdn. in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit 2 *n* HCl, anschließend mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingengt. Der Sirup war chromatographisch rein, konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden. $[\alpha]_D^{20}$: +53° ($c = 2.8$, in CHCl_3). Ausb. 1.8 g (75%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (438.3) Ber. C 43.80 H 5.06 S 14.62 Gef. C 40.71 H 4.72 S 13.73

Aufgrund der sirupösen Konsistenz des Produktes waren die Analysenwerte zu niedrig.

Methyl-4.6-O-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-syn-acetylhydrazon (15): 0.3 g **9** werden mit 1 ccm wasserfreiem *Hydrazin* 4 Stdn. auf 70° erwärmt. Die Reaktionslösung wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen und mit 50 ccm Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zu einem kristallinen Rückstand eingengt. Die Kristalle (**14**) zersetzen sich beim Umkristallisieren aus Äthanol. Der Rückstand wird in 5 ccm Pyridin mit 1 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach 2.5 Stdn. bei Raumtemperatur wird die Mischung auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingengt. Der Sirup kristallisiert beim Behandeln mit Äthanol. Die Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (55%). Schmp. 212–214°, $[\alpha]_D^{20}$: –23.8° ($c = 1.0$, in CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (320.2) Ber. C 59.96 H 6.31 N 8.75 Gef. C 60.11 H 6.39 N 8.64

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- α -D-altropyranosid (16): 34 g *Methyl-4.6-O-benzyliden- α -D-altropyranosid*^{27, 28)} werden in 150 ccm Pyridin unter Kühlung und Rühren tropfenweise mit 23 ccm *Methansulfochlorid* versetzt. Nach 4 Tagen bei 0° wird die Lösung in 1 l Eiswasser gegossen, die auskristallisierende Verbindung abfiltriert, mit kaltem Wasser

²⁷⁾ F. H. Newth, W. G. Overend und L. F. Wiggins, J. chem. Soc. [London] **1947**, 10.

²⁸⁾ N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1727 (1941).

gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet und aus heißem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 44.5 g (84%). Schmp. 174–176°, $[\alpha]_D^{20}$: +43.8° ($c = 1.2$, in CHCl_3).

NMR: $\text{H}^1 \tau$ 5.02; CHC_6H_5 4.43; OCH_3 2.71; OMs 6.95 und 7.08.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (438.3) Ber. C 43.80 H 5.06 S 14.62 Gef. C 43.82 H 4.94 S 14.53

Umsetzung von 16 mit Hydrazin: 10 g **16** werden mit 50 ccm wasserfreiem Hydrazin 4 Stdn. unter Rückfluß auf 140° erhitzt. Nach 12 Stdn. bei 0° ist eine kleine Menge Ausgangsprodukt auskristallisiert (2.2 g), das abfiltriert wird. Das Filtrat, außer zahlreichen Nebenprodukten **6** und **14** im chromatographisch ermittelten Mengenverhältnis 4:6 enthaltend, wird in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingeengt (5.4 g). Der Sirup wird in 50 ccm Pyridin mit 5 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 2.5 Stdn. wird auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase nacheinander mit Wasser, 2 *n* H_2SO_4 , Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingeengt. Der Rückstand kristallisiert beim Behandeln mit Äthanol (2.9 g unreines Gemisch von **8** und **15**). Aus dem Kristallgemisch wird **15** nach 5maligem Umkristallisieren aus Äthanol rein erhalten. **8** verblieb mit Nebenprodukten in den Mutterlaugen und war nicht rein isolierbar. Die physikalischen Daten der isolierten Substanz sind mit den Werten von **15** identisch. Ausb. 0.46 g (8.1%, berechnet auf umgesetztes **16**).

Umsetzung von Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (19) mit Hydrazin: 10 g **19**¹⁶ werden mit 50 ccm wasserfreiem Hydrazin unter Rückfluß 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach 12 Stdn. bei 0° ist das unumgesetzte Ausgangsprodukt zum größten Teil auskristallisiert und wird schnell abfiltriert (6.1 g). Das Filtrat, außer zahlreichen Nebenprodukten chromatographisch nachweisbar **6** und **14** im Mengenverhältnis 3:7 enthaltend, wird in Eiswasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingeengt (2.9 g). Der Sirup wird in 30 ccm Pyridin mit 3 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 2 Stdn. wird auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase nacheinander mit Wasser, 2 *n* H_2SO_4 , Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingeengt. Der Rückstand kristallisiert beim Behandeln mit Äthanol (1.6 g Gemisch von **8** und **15**). Aus dem Kristallgemisch wird **15** durch 3maliges Umkristallisieren aus Äthanol rein erhalten. **8** verblieb mit Nebenprodukten in den Mutterlaugen und ließ sich nicht rein isolieren. Die physikalischen Daten und Elementaranalyse stimmen mit den Werten von **15** überein. Ausb. 0.52 g (18%).

Methyl-4.6-O-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose (12): 1.0 g **15** in 40 ccm Dioxan wird mit 1 ccm Benzaldehyd und 0.15 ccm Eisessig versetzt und 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand dreimal mit Wasser i. Vak. abgedampft und der sirupöse Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Äther (9:1) als Laufmittel gereinigt, kristalline Substanz, Schmp. 112–113°, $[\alpha]_D^{20}$: +93.8° ($c = 1.2$, in CHCl_3), Ausb. 0.44 g (53%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (264.1) Ber. C 63.60 H 6.10 Gef. C 63.31 H 6.09

Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern Varian HA 100 oder Varian A 60 gemessen, 10–50 mg in 0.3–0.5 ccm CDCl_3 , TMS als innerer Standard. Die Doppelresonanzversuche wurden nach der „frequency sweep“-Methode durchgeführt.

Circulardichrogramme: Dichrograph Roussel-Jouan, Paris. Bei Messung in Dioxan (0.3 mg/ccm, Temp. 20°, Schichtdicke 10 mm) ergeben: **4**: $[\Theta] = -4520^\circ$; **12**: $[\Theta] = -3870^\circ$. Bei **7**, **8** und **15** kann das Maximum infolge starker Absorption nicht erreicht werden, es kann nur das Vorzeichen des Cotton-Effektes bestimmt werden. [389/68]