

Hans Paulsen und Dieter Stoye

Hydrazin-Reaktionen, VI¹⁾

Konkurrenz der Wolff-Kishner-Reduktion und -Fragmentierung von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-hydrazonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 4. Juni 1969)

Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**1**) reagiert beim Erhitzen mit Hydrazin zu etwa gleichen Teilen zum Didesoxyzucker **2** und Olefinzucker **7**, dessen Bildung durch die zur Fragmentierung günstige Konfiguration im Diimid-Anion **6** erklärt wird. Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- β -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**11**) ergibt bei Hydrazineinwirkung, wie der Mechanismus es fordert, nur das Reduktionsprodukt **17**. Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- β -D-galaktopyranosid (**18**) liefert mit Hydrazin Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- β -D-threo-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**24**).

Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -D-glucopyranosid reagiert beim Erwärmen mit Hydrazin bevorzugt zum Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**1**), das nach Acetylieren als Acethydrazon erhalten wird^{1,2)}. Daneben bildet sich in geringerer Menge das entsprechende 2-Desoxy-3-ulose-hydrazon. Zur Überprüfung des Einflusses benachbarter Substituenten auf die Reaktion vicinaler endocyclischer Dimesyloxyverbindungen mit Hydrazin wurden jetzt die 2.3-Dimesyl-Derivate des Methyl-4.6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosids sowie des Methyl-4.6-*O*-benzyliden- α - und - β -D-galaktopyranosids mit Hydrazin umgesetzt. Ferner wurde die bei längerem Erhitzen der Ulose-hydrazone einsetzende Wolff-Kishner-Reaktion untersucht.

Wolff-Kishner-Reduktion und -Fragmentierung (D-*gluco*-Reihe)

Setzt man Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**1**)¹⁾ oder dessen *N*-Acetylverbindung 53 Std. mit wasserfreiem Hydrazin bei 140° um, so werden neben polaren Zersetzungsprodukten im wesentlichen zwei unpolare, stickstoff-freie Reaktionsprodukte gebildet, die leicht säulenchromatographisch trennbar sind. Die zuerst eluierbare, in 38% Ausb. erhältliche, kristalline Verbindung weist im IR-Spektrum eine Absorption für C=C-Doppelbindungen

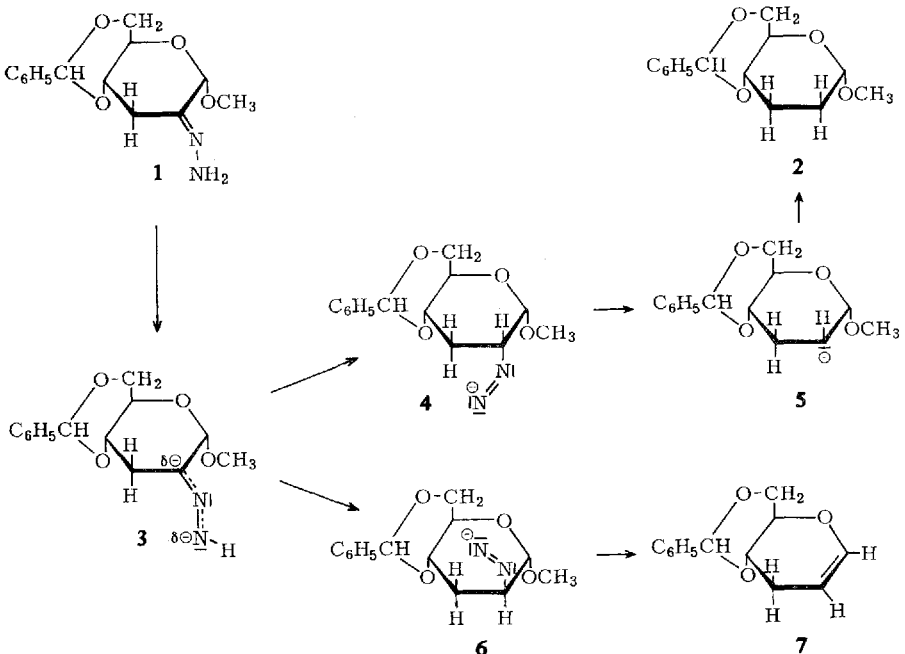
¹⁾ V. Mittel.: H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. 102, 834 (1969).

²⁾ H. Paulsen und D. Stoye, Angew. Chem. 80, 120 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 134 (1968).

bei 1640/cm auf. Die Elementaranalyse stimmt mit der Struktur einer 4.6-*O*-Benzyliden-1.2.3-tridesoxy-*D*-erythro-hex-1-eno-pyranose (**7**) überein. Im NMR-Spektrum fehlt das Signal der Methoxygruppe. Ein Multiplett bei τ 2.71 für den Phenylring und ein Singulett bei τ 4.45 für die CH-Gruppe weisen auf die Anwesenheit der Benzylidengruppe hin. Ein Multiplett mit einer Intensität von zwei Protonen bei τ 7.70 liegt im Bereich der chemischen Verschiebung von Methylenprotonen, wie es für eine 3-Desoxy-Verbindung **7** erwartet wird. Im olefinischen Bereich finden sich zwei Signale, die den Protonen 1-H und 2-H von **7** zugeordnet werden können. 1-H bildet ein Sextett bei τ 3.82 mit folgenden Kopplungskonstanten: $J_{1,2}=6.0$ und $J_{1,3e}=J_{1,3a}=2.0$ Hz. Das Multiplettsignal für 2-H ist wenig aufgelöst. Spinentkopplungsversuche zeigen jedoch, daß 2-H sowohl mit 1-H als auch mit den Methylenprotonen an C-3 bei τ 7.70 koppelt. Damit steht das NMR-Spektrum mit der Struktur **7** in voller Übereinstimmung.

Das zweite bei der Reaktion von **1** mit Hydrazin mit 41 % Ausb. isolierbare Produkt ist auf Grund des Schmelzpunktes, der optischen Drehung und der Elementaranalyse als Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-didesoxy- α -*D*-erythro-hexopyranosid (**2**)³⁾ anzusprechen. Das NMR-Spektrum zeigt außer den Signalen für die Benzyliden- und Methoxygruppe ein Multiplett bei τ 8.12 mit einer Intensität von vier Protonen, das den beiden Methylengruppen zugeordnet werden kann. Für 1-H findet man infolge Kopplung mit den Methylenprotonen an C-2 ein Triplet bei τ 5.36.

Der Olefinzucker **7** und Didesoxyzucker **2** entstehen auch bei der Darstellung von **1** durch direktes Erhitzen von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -*D*-glucopyr-



³⁾ H. R. Bollinger und D. A. Prins, *Helv. chim. Acta* **29**, 1061 (1946).

ranosid mit Hydrazin. Bei dieser Reaktion sind **7** und **2** Sekundärprodukte von **1**, die die Ausbeute an **1** vermindern, wenn die Reaktion nicht rechtzeitig, auch noch bei Anwesenheit erheblicher Mengen des Ausgangsproduktes, abgebrochen wird.

Die Bildung etwa gleicher Mengen von **7** und **2** aus **1** bei einer Wolff-Kishner-Reaktion⁴⁾ ist bemerkenswert. Eine Eliminierung zum Olefin wird neben der Reduktion in der Regel nur dann beobachtet, wenn in Nachbarschaft zur Hydrazongruppierung eine hinreichend nucleofuge Gruppe vorhanden ist⁵⁾. Das Ausmaß der Eliminierung wird außer durch die Stärke des nucleofugen Charakters dieser Gruppe in hohem Maße durch ihre sterische Anordnung bestimmt^{5,6,7)}. In **1** sollte deshalb die sterische Anordnung der Methoxylgruppe am C-1 den Ablauf der Reaktion beeinflussen.

Der schnelle Primärschritt der Reaktion ist eine basenkatalysierte Abspaltung eines Protons zum Hydrazon-Anion **3**, wobei das überschüssige Hydrazin als Base fungiert⁴⁾. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird vom carbanionischen Ende der Hydrazongruppierung (C-2 in **3**) ein Proton eingefangen und vermutlich gleichzeitig das zweite Proton vom Stickstoffende gelöst, so daß ein Diimid-Anion gebildet wird. Die Existenz derartiger Diimid-Anion-Zwischenstufen wurde von verschiedenen Seiten nachgewiesen⁸⁾. Der Protoneneinfang von **3** kann jedoch auf zwei Wegen erfolgen, je nachdem, ob das Proton von oberhalb oder unterhalb des Ringes eintritt. Es würden sich demnach die Diimid-Anionen **4** und **6** bilden. Im normalen Verlauf der Wolff-Kishner-Reduktion zerfällt das Diimid-Anion in Stickstoff und das Carbanion **5**, welches ein Proton zur Methylengruppe in **2** anlagert. Ob die Stickstoffabspaltung und Protonenaddition auch weitgehend synchron ablaufen, ist bisher noch ungeklärt.

In **4** ist die Diimidgruppe äquatorial, in **6** dagegen axial angeordnet. Die Methoxylgruppe am C-1 steht in **4** und **6** axial. Die nucleofuge Methoxylgruppe und elektrofuge Diimidgruppe sind also in **6** *trans*-diaxial angeordnet und erfüllen damit die für eine synchrone Fragmentierung geforderten stereoelektronischen Bedingungen der Antiparallelität der zu lösenden Elektronenpaare⁹⁾. Das Diimid-Anion **6** sollte daher leicht in Stickstoff, ein Methoxyl-Anion und das Olefin **7** fragmentieren. Im Diimid-Anion **4** sind, da die Diimidgruppe äquatorial steht, keine Fragmentierungsbedingungen gegeben. **4** sollte daher Stickstoff abspalten und über **5** das normale Reduktionsprodukt **2** der Wolff-Kishner-Reaktion liefern. Das Auftreten der beiden Produkte **2** und **7** läßt sich somit gut erklären. Das gefundene etwa gleiche Mengenverhältnis von **2** zu **7** deutet darauf hin, daß der Protoneneinfang des Anions **3** nicht stereospezifisch abläuft, sondern daß die beiden Diimid-Anionen **4** und **6** etwa zu gleichen Teilen ge-

⁴⁾ H. H. Szmant, *Angew. Chem.* **80**, 141 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 120 (1968).

⁵⁾ R. B. Turner, R. Anliker, R. Helbling, J. Meier und H. Heusser, *Helv. chim. Acta* **38**, 411 (1958).

⁶⁾ N. J. Leonard und S. Gelfand, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3272 (1955).

⁷⁾ D. E. Ames und R. E. Bowman, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 2752.

⁸⁾ E. M. Kosower und Pih-Kuei C. Huang, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4645 (1965); **89**, 3910, 3911 (1967); S. Hünig und G. Büttner, *Angew. Chem.* **81**, 465 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 451 (1969).

⁹⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1 (1967).

bildet werden. Die hier gegebene Deutung der Befunde steht mit Beobachtungen der Wolff-Kishner-Reaktion von α -Hydroxy-hydrazonen in der Steroidreihe in guter Übereinstimmung^{5,10,11}).

Eine Änderung des Mengenverhältnisses von Reduktions- zu Fragmentierungsprodukt ist nach diesen Überlegungen dann zu erwarten, wenn die sterische Anordnung an C-1 von **1** verändert wird, d. h. wenn man die Reaktion mit dem entsprechenden β -Glykosid durchführt. Wir haben daher versucht, das β -Glykosid durch Reaktion von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- β -D-glucopyranosid (**8**) mit Hydrazin darzustellen. Nach achtsündigem Erhitzen auf 120° läßt sich aus dem komplexen Reaktionsgemisch mit 41% Ausb. ein Hauptprodukt gewinnen, das in seinen analytischen Daten mit der Struktur eines Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- β -D-*erythro*-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**11**) übereinstimmt. Im IR-Spektrum treten NH-Banden bei 3250 und 1630/cm auf, im UV-Spektrum findet sich bei 228 nm eine C=N-Bande, die nach der CD-Messung einen positiven Cotton-Effekt aufweist, dessen Maximum infolge starker Absorption durch die Benzylidengruppe aus apparativen Gründen nicht mehr erfaßt werden kann.

Aus dem NMR-Spektrum von **11** folgt, daß die Hydrazono-Gruppe sich am C-2 befinden muß. Für 1-H wird nur ein scharfes Singulett bei τ 5.06 gefunden. Quartett-Signale liefern die Protonen 3-H_e bei τ 7.25 und 3-H_a bei τ 7.75, da beide Protonen die Geminalkopplung und eine Vicinalkopplung mit 4-H enthalten: $J_{3e,3a} = 16.5$; $J_{3e,4} = 6.5$; $J_{3a,4} = 10.5$ Hz. Die Protonen der Hydrazon-Aminogruppe geben bei τ 4.75 Resonanz und sind durch D₂O austauschbar. Für die Bildung von **11** aus **8** läßt sich ein analoger Mechanismus formulieren, wie wir ihn für die Reaktion der α -Form angegeben haben¹. Im Primärschritt erfolgt eine nucleophile Substitution der äquatorialen *O*-Mesylgruppe am C-2 von **8** zum Hydrazino-mesylat **9**. In **9** ist aus sterischen Gründen eine Eliminierung der zweiten *O*-Mesylgruppe unter dem Einfluß des Hydrazins zum En-hydrazin **10** möglich, das anschließend zum Hydrazon **11** umlagert. Prinzipiell kann im Primärschritt auch die *O*-Mesylgruppe am C-3 von **8** substituiert werden, wobei dann ein 2-Desoxy-3-ulose-hydrazon-Derivat als Reaktionsprodukt zu erwarten wäre. Dieses ist im Reaktionsgemisch chromatographisch nur in geringerer Menge nachweisbar. Der nucleophile Angriff des Hydrazins findet somit bevorzugt am C-2 von **8** statt.

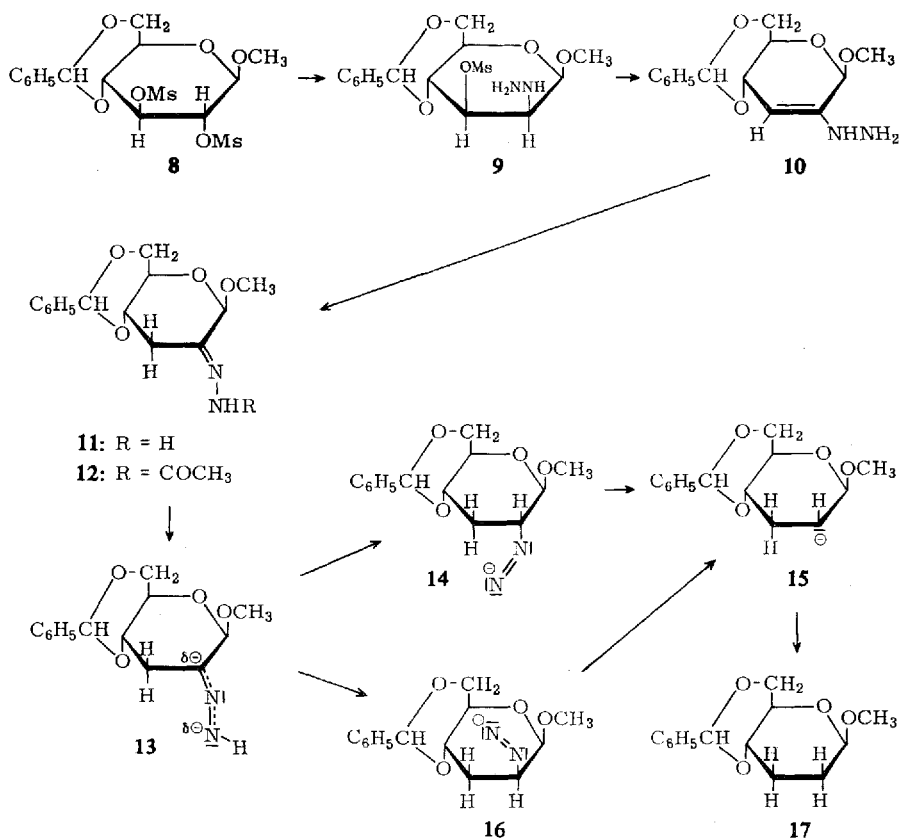
Mit Acetanhydrid/Pyridin ist aus **11** leicht das stabilere Acetylhydrazon **12** erhältlich. Der C=N-Chromophor in **12** absorbiert im UV bei 233 nm und liefert im CD bei gleicher Wellenlänge einen positiven Cotton-Effekt.

Erhitzt man das Hydrazon **11** oder **12** unter Wolff-Kishner-Bedingungen längere Zeit mit Hydrazin, so läßt sich jetzt nur *ein* unpolares Hauptprodukt isolieren, das die Struktur eines Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-didesoxy- β -D-*erythro*-hexopyranosids (**17**)¹² besitzt. **17** stellt das Produkt einer normalen Wolff-Kishner-Reduktion dar. Das Fragmentierungsprodukt, der Olefinzucker **7**, ist in diesem Reaktionsansatz

¹⁰ L. Ruzicka und H. F. Meldahl, Helv. chim. Acta **23**, 513 (1940).

¹¹ L. F. Fieser und H. Heymann, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5252 (1951).

¹² E. J. Hedgley, W. G. Overend und R. A. C. Rennie, J. chem. Soc. [London] **1936**, 4701.
244*



nicht nachweisbar. Im NMR-Spektrum von **17** liegt das 1-H-Signal bei τ 5.51, die beiden Methylengruppen liefern ein Multiplett bei τ 7.8–8.4, die Methoxygruppe absorbiert bei τ 6.50.

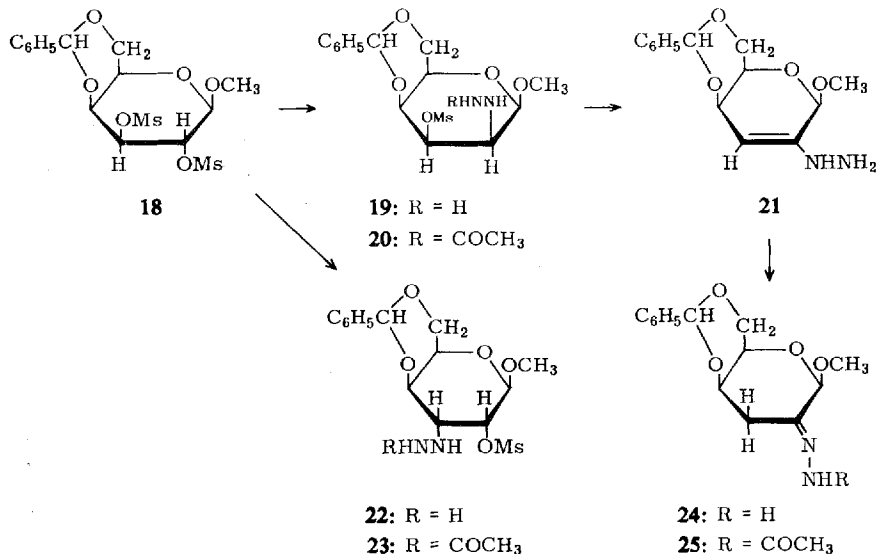
Das Ausbleiben eines Fragmentierungsproduktes läßt sich gut mit dem obigen Mechanismus erklären. Der Protoneneinfall des primär aus **11** gebildeten Hydranon-Anions **13** am C-2 führt hier zu den beiden Diimid-Anionen **14** mit äquatorialer und **16** mit axialer Diimidgruppe. Da die Methoxygruppe in **14** und **16** äquatorial angeordnet ist, sind für beide Formen die stereoelektronischen Bedingungen für eine Fragmentierung nicht erfüllt. Beide Anionen zerfallen daher in das Anion **15**, das ein Proton unter Bildung von **17** anlagert.

Ein dem Carbanion **5** entsprechendes Anion wird bei der Reaktion von Methyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-2-jod- α -D-altropyranosid mit Methylolithium zur 4,6-O-Benzyliden-1,2-didesoxy-D-ribo-hex-1-eno-pyranose als Zwischenstufe formuliert¹³. Auch hier wird jedoch ein synchroner Mechanismus, in dem durch das angreifende Methylolithium das Jod und die benachbarte axiale Methoxygruppe gleichzeitig gelöst werden, in Betracht gezogen, so daß dann diese Reaktion der Fragmentierung des Diimid-Anions **6** zum Olefinzucker vergleichbar ist.

¹³ M. Sharma und R. K. Brown, *Canad. J. Chem.* **44**, 2825 (1966).

Untersuchungen in der *D*-galakto-Reihe

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-di-*O*-mesyl- β -*D*-galaktopyranosid (**18**) reagiert beim Erwärmen in Hydrazin auf 120° innerhalb von 12 Stdn. zu einem komplexen Reaktionsgemisch, welches neben dem Ausgangsmaterial eine Reihe von Umsetzungsprodukten enthält. Nach Acetylierung ließ sich hieraus säulenchromatographisch kristallines Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-desoxy- β -*D*-*threo*-hexopyranosid-2-ulose-acet-hydrazon (**25**) abtrennen. Elementaranalyse und IR-Spektrum stimmen mit der Struktur **25** überein. Das UV-Spektrum zeigt eine C=N-Absorption bei 237 nm. Diese Bande ist optisch aktiv und weist einen negativen Cotton-Effekt im gleichen Absorptionsbereich auf. Das NMR-Spektrum gibt den Beweis, daß ein 3-Desoxy-2-ulose-hydrazon und kein ebenfalls mögliches 2-Desoxy-3-ulose-hydrazon vorliegt. 3- H_c bei τ 7.15 bildet infolge Kopplung mit 3- H_a und 4-H ein Quartett mit der Geminalkopplung $J_{3a,3e} = 14.5$ Hz und der *e,e*-Vicinalkopplung $J_{3e,4} = 2.5$ Hz. 3- H_a bei τ 7.59 zeigt ebenfalls ein Quartett mit großer Geminalkopplung $J_{3a,3e}$ und kleiner *a,e*-Vicinalkopplung $J_{3a,4} = 5.0$ Hz, die nur mit einer 3-Desoxy-, nicht jedoch mit einer 2-Desoxy-Verbindung, bei der eine größere Diaxialkopplung erwartet wird, vereinbar ist. Spinentkopplungsversuche zeigen, daß 3- H_a und 3- H_c mit dem Multiplett für 4-H bei τ 5.55 koppeln. 1-H, für das ein Singulett erwartet wird, fällt mit einem weiteren Proton bei τ 5.65 zusammen. Die Signale für die Benzyliden-gruppe treten bei τ 2.72 und 4.39, für die Methoxygruppe bei τ 6.47, das NH-Proton bei τ 0.83 und die *N*-Acetyl-Methylgruppe bei τ 7.72 auf.



Analog zu den Reaktionen in der *gluco*-Reihe nehmen wir einen Mechanismus an, bei dem im Primärschritt eine *O*-Mesylgruppe an C-2 oder C-3 nucleophil substituiert wird, wobei die Hydrazino-mesylate **19** oder **22** gebildet werden. Die Weiterreaktion von **19** unter Eliminierung liefert das En-hydrazin **21**, das zu **24** umlagert. Aus dem Hydrazino-mesylat **22** sollte entsprechend ein 2-Desoxy-3-ulose-hydrazon entstehen.

Bei der Reaktion von **18** mit Hydrazin ist es gelungen, den Beweis zu erbringen, daß **19** und **22** als primäre Zwischenprodukte bei der Reaktion auftreten. Aus dem Reaktionsansatz von **18** wurde nach Acetylieren und säulenchromatographischer Abtrennung von **25** ein kristallines Produkt isoliert, dessen Elementaranalyse und IR-Spektrum mit der Struktur eines Methyl-2(3)-acethydrazino-4.6-*O*-benzyliden-2(3)-desoxy-3(2)-*O*-mesyl- β -*D*-hexopyranosids übereinstimmt. Nach dem NMR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch der zwei Hydrazino-mesylate **20** und **23**. Die Mesylgruppen-Protonen des einen Isomeren absorbieren bei τ 6.64, das Acetyl-Signal liegt bei τ 7.87. Die Signale des anderen Isomeren liegen für die Mesylgruppe bei τ 6.88 und für die *N*-Acetylgruppe bei τ 8.17. Das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Signale ist 1.4:1.0. Alle Versuche, durch Umkristallisieren aus Wasser oder Äthanol/Wasser-Gemischen oder durch chromatographische Verfahren die Isomeren zu trennen, waren auf Grund der großen Ähnlichkeit beider Verbindungen ohne Erfolg. Die Isolierung des Gemisches von **20** und **23** zeigt jedoch, daß **19** und **22** als Zwischenprodukte der Bildung der Ulose-hydrazone tatsächlich auftreten. Das etwa gleiche Mengenverhältnis von **20** und **23** gibt an, daß die nucleophile Substitution an **18** mit Hydrazin am C-2 und am C-3 mit etwa gleicher Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt. Von den Folgeprodukten ließ sich nur **24** isolieren. Dessen geringe Ausbeute und das Nichtauffinden des 2-Desoxy-3-ulose-hydrazons sprechen dafür, daß die Hydrazone sehr reaktiv sind und mit Hydrazin schnell in unübersichtlicher Weise zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten weiterreagieren.

Diese Reaktivität zeigt sich auch, wenn **25** in Hydrazin 15 Stdn. auf 120° erhitzt wird, wobei ein komplexes Reaktionsgemisch entsteht, aus dem ein einheitliches Wolff-Kishner-Reduktions- oder Fragmentierungsprodukt nicht isoliert werden konnte. Ähnliche Schwierigkeiten treten bei der Reaktion von Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-di-*O*-mesyl- α -*D*-galaktopyranosid mit Hydrazin ein, bei der nach 15stdg. Erhitzen auf 120° zwar das **24** entsprechende Desoxy-ulose-hydrazone chromatographisch nachgewiesen, jedoch nach Acetylierung und säulenchromatographischer Auftrennung nicht rein erhalten werden kann.

Beschreibung der Versuche

4.6-*O*-Benzyliden-1.2.3-tridesoxy-*D*-erythro-hex-1-eno-pyranose (**7**): 1.0 g Methyl-4.6-*O*-benzyliden-3-desoxy- α -*D*-erythro-hexopyranosid-2-ulose-acethydrazon (*N*-Acetylverbindung von **1**) oder **1^D** werden in 5 ccm wasserfreiem Hydrazin 53 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Eiswasser gegossen, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup (0.7 g) eingeeengt, der nach 2 Stdn. kristallisiert. Der Rückstand besteht dünnschichtchromatographisch aus zwei Hauptprodukten, die säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Äther (9:1) getrennt werden. Die als erste eluierte Verbindung wird aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 260 mg (38%); Schmp. 110–112°; $[\alpha]_D^{20}$: +65.5° ($c = 1.4$ in Chloroform).

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.1) Ber. C 71.51 H 6.46 Gef. C 71.67 H 6.61

Methyl-4.6-*O*-benzyliden-2.3-didesoxy- α -*D*-erythro-hexopyranosid (**2**): 1.0 g der *N*-Acetylverbindung von **1** oder **1** werden, wie bei **7** beschrieben, mit Hydrazin umgesetzt und aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Abtrennung von **7** wird eine zweite Substanz

eluiert, die aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert wird. Ausb. 320 mg (41%); Schmp. 83–85° (Lit.³⁾; $[\alpha]_D^{20}$: -116.5° ($c = 1.8$ in Chloroform) (Lit.³⁾; $[\alpha]_D^{20}$: $+121^\circ$.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.1) Ber. C 67.16 H 7.24 Gef. C 67.21 H 7.36

7 und **2** entstehen auch nach 60stdg. Erhitzen von *Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-di-O-mesyl- α -D-glucopyranosid*¹⁾ oder *Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-di-O-mesyl- α -D-altropyranosid*¹⁾ in Ausbeuten von 8 bzw. 16% an **7** und 8.5 bzw. 11% an **2**.

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- β -D-glucopyranosid (**8**): 25.4 g *Methyl-4.6-O-benzyliden- β -D-glucopyranosid*¹⁴⁾ in 250 ccm wasserfreiem Pyridin werden mit 19 ccm *Methansulfochlorid* tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Nach 2 Tagen bei 0° wird die Mischung in 1.5 l Eiswasser gegossen und das Reaktionsprodukt mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird nach Ausschütteln mit 2n H₂SO₄, Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet und zum Sirup eingeengt, der nach Versetzen mit Äther kristallisiert. Aus Chloroform/Petroläther Ausb. 34.9 g (89%); Schmp. 149°; $[\alpha]_D^{20}$: -57° ($c = 1.2$ in Chloroform).

$C_{16}H_{22}O_{10}S_2$ (438.3) Ber. C 43.80 H 5.06 S 14.62 Gef. C 43.47 H 4.93 S 14.51

Methyl-4.6-O-benzyliden-3-desoxy- β -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-hydrazon (**11**): 5.0 g **8** werden in 25 ccm n-Butanol und 35 ccm wasserfreiem Hydrazin 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Die Mischung wird i. Vak. zum halbkristallinen Brei eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung viermal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Chloroformphase über Natriumsulfat wird zum farblosen Sirup eingeengt, der beim Versetzen mit Benzol kristallisiert. Aus Äthanol 1.3 g (41%); Schmp. 235° nach beginnender Zersetzung bei 150–155°; $[\alpha]_D^{20}$: $+18.5^\circ$ ($c = 1.0$ in Chloroform).

$C_{14}H_{18}N_2O_4$ (278.2) Ber. C 60.40 H 6.54 N 10.07 Gef. C 60.51 H 6.54 N 9.79

Methyl-4.6-O-benzyliden-3-desoxy- β -D-erythro-hexopyranosid-2-ulose-acethydrazon (**12**): 320 mg **11** in 8 ccm wasserfreiem Pyridin werden mit 0.3 ccm *Acetanhydrid* bei 0° versetzt. Nach 1 Stde. bei 0° und 2 Stdn. bei Raumtemp. wird in Eiswasser gegossen, viermal mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformphase nacheinander mit eiskalter 2n H₂SO₄, Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird i. Vak. zu einem kristallinen Rückstand eingedampft. Aus Äthanol 260 mg **12** (71%); Schmp. 189–191°; $[\alpha]_D^{20}$: $+26.5^\circ$ ($c = 1.5$ in Chloroform).

$C_{16}H_{20}N_2O_5$ (320.2) Ber. C 59.96 H 6.31 N 8.75 Gef. C 60.32 H 6.28 N 8.55

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-didesoxy- β -D-erythro-hexopyranosid (**17**): 1.0 g **11** werden in 5 ccm wasserfreiem Hydrazin 50 Stdn. auf 140° erhitzt. **17** kristallisiert innerhalb 12 Stdn. bei 0° aus. Die Kristalle werden abgesaugt und aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 460 mg (51%); Schmp. 106–107° (Lit.¹²⁾; 106–107°; $[\alpha]_D^{20}$: -57.2° ($c = 0.8$ in Chloroform) (Lit.¹²⁾; $[\alpha]_D^{20}$: -58.8° .

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.1) Ber. C 67.16 H 7.24 Gef. C 67.24 H 7.16

17 entsteht auch nach 100stdg. Erhitzen von **8** in Hydrazin (Ausb. 26%) oder nach 50stdg. Erhitzen von **12** (Ausb. 50%).

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- β -D-galaktopyranosid (**18**): 8.0 g *Methyl-4.6-O-benzyliden- β -D-galaktopyranosid*¹⁵⁾ werden in 100 ccm wasserfreiem Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise mit 6 ccm *Methansulfochlorid* versetzt. Nach 24 Stdn. bei 0° wird in Eiswasser gegossen, das Produkt mit Chloroform extrahiert und die Chloroformphase

¹⁴⁾ K. Freudenberg, H. Toepffer und C. C. Andersen, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1750 (1928).

¹⁵⁾ E. Sorkin und T. Reichstein, Helv. chim. Acta **28**, 1 (1945).

nacheinander mit eiskalter $2n$ H_2SO_4 , Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die zurückbleibenden Kristalle werden aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 5.7 g (46%); Schmp. 200° ; $[\alpha]_D^{20}$: $+38.3^\circ$ ($c = 1.3$ in Chloroform).

$C_{16}H_{22}O_{10}S_2$ (438.3) Ber. C 43.80 H 5.06 S 14.62 Gef. C 43.14 H 4.97 S 14.57

Methyl-4.6-O-benzyliden-3-desoxy- β -D-threo-hexopyranosid-2-ulose-acetylhydrazon (**25**): 10 g **18** werden in 40 ccm *Hydrazin* 12 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Abdestillieren des Hydrazins i. Vak. wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit wenig Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, zum Sirup eingedampft, der Sirup in wasserfreiem *Pyridin* (20 ccm) gelöst und mit 2 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand von Pyridin und Acetanhydrid durch fünfmaliges Abdestillieren mit Wasser befreit und der zurückbleibende Sirup an einer Kieselsäule mit Benzol/Äthanol (9:1) als Laufmittel aufgetrennt. Ausb. 220 mg (3%); Schmp. $193-195^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$: $+55^\circ$ ($c = 0.4$ in Chloroform). Daneben entstehen zahlreiche weitere Zersetzungsprodukte. **25** zersetzt sich beim Erhitzen mit Hydrazin auf 120° zu nicht identifizierbaren Produkten.

$C_{16}H_{20}N_2O_5$ (320.2) Ber. C 59.96 H 6.31 N 8.75 Gef. C 59.86 H 6.45 N 8.49

Methyl-2(3)-[2-acetyl-hydrazino]-4.6-O-benzyliden-2(3)-desoxy-3(2)-O-methansulfonyl- β -D-hexopyranosid (**20** + **23**): Bei der Darstellung von **25** wird nach säulenchromatographischer Auftrennung ein polares, kristallines Gemenge zweier α -Mesyloxy-acetylhydrazino-Verbindungen **20** + **23** erhalten, die durch Umkristallisieren aus Wasser oder Äthanol nicht zu trennen waren. Ausb. 1.0 g (11%). Schmp. $126-129^\circ$.

$C_{17}H_{24}N_2O_8S$ (416.2) Ber. C 49.13 H 5.79 N 6.74 S 7.69

Gef. C 48.96 H 5.66 N 6.67 S 7.61

Methyl-4.6-O-benzyliden-2.3-bis-O-methansulfonyl- α -D-galaktopyranosid: 25 g *Methyl-4.6-O-benzyliden- α -D-galaktopyranosid*¹⁵⁾ werden in 180 ccm wasserfreiem *Pyridin* unter Eiskühlung tropfenweise mit 18.6 ccm *Methansulfochlorid* versetzt. Nach 2 Tagen bei 0° wird in 1 l Eiswasser gegossen, die Lösung viermal mit Chloroform extrahiert und die Chloroformphase nacheinander mit $2n$ H_2SO_4 , Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es hinterbleibt ein schwach gelber Sirup, der beim Versetzen mit Äther kristallisiert. Aus Äthanol Ausb. 32 g (82%); Schmp. $177-178^\circ$; $[\alpha]_D^{20}$: $+148^\circ$ ($c = 1.3$ in Chloroform). Das Produkt zersetzt sich beim Erhitzen mit Hydrazin auf 120° zu nicht identifizierbaren Produkten.

$C_{16}H_{22}O_{10}S_2$ (438.3) Ber. C 43.80 H 5.06 S 14.62 Gef. C 44.06 H 5.07 S 14.65

[211/69]