

Hans Paulsen und Ulrich Grage

Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring, XXV¹⁾

Darstellung *N*-substituierter Derivate der 5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy- β -L-idopyranose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 4. Juni 1969)

5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy-2.3.4-tris-*O*-trimethylsilyl- β -L-idopyranose (**2**) reagiert mit Natriumhypochlorit zur *N,N'*-Dichlorverbindung **3**. Die Monochlorverbindungen **4** und **5** treten in geringer Menge auf. Die Massenspektren von **3**, **4** und **5** werden diskutiert. Nitrosierung der 5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy- β -L-idopyranosen **1** und **2** liefert die Dinitrosoverbindungen **6** und **7**. Der Vergleich mit den Mononitrosoverbindungen **8** und **9** gibt Aufschluß über die Verteilung der *syn-anti*-Isomeren von **6**. Für **6** und **9** wurde ein ΔG^\ddagger -Wert der *syn-anti*-Nitroso-Umwandlung von nur 15.1 bzw. 15.2 kcal/Mol gefunden.

5.6-Diamino-5.6-didesoxy- β -L-idopyranose, die durch Hydrierung von 5-Benzylamino-5-desoxy-1.2-*O*-isopropyliden- β -L-idofuranuronsäurenitril und anschließende Hydrolyse mit schwefliger Säure relativ leicht zugänglich ist, geht spontan unter Wasserabspaltung quantitativ in die 1.6-Anhydro-Verbindung **1** über, die als Monohydrochlorid oder freie Base isolierbar ist²⁾. Der Piperidin-Zucker³⁾ **1** besitzt zwei reaktive Ringstickstoffatome, die zu weiteren Reaktionen befähigt sind. In der vorliegenden Untersuchung werden *N*-Chlor- und *N*-Nitroso-Verbindungen von **1** studiert.

N-Chlorverbindungen

Das Idose-Derivat **1** enthält eine geminale Anordnung zweier Aminogruppen, die nach Schmitz^{4,5)} mit Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung primär zur mono-*N*-Chlorverbindung reagieren kann, die intramolekular unter Knüpfung einer N–N-Bindung den Ring zum Diaziridin schließt. Z.B. reagiert 4-Methyl-hexahydropyrimidin leicht zum 2-Methyl-1.5-diaza-bicyclo[3.1.0]hexan⁶⁾. Eine entsprechende Reaktion wäre, wie das Modell zeigt, auch an **1** möglich. Bei Einwirkung von Natriumhypochlorit auf **1** tritt jedoch oxydativer Abbau ein, so daß kein einheitliches Produkt erhalten werden kann. Eine Blockierung der Hydroxylgruppen in **1** ist somit unumgänglich.

¹⁾ XXIV. Mittel.: H. Paulsen und E. Mückel, Chem. Ber. 102, 3844 (1969), vorstehend.

²⁾ H. Paulsen und K. Todt, Chem. Ber. 99, 3450 (1966).

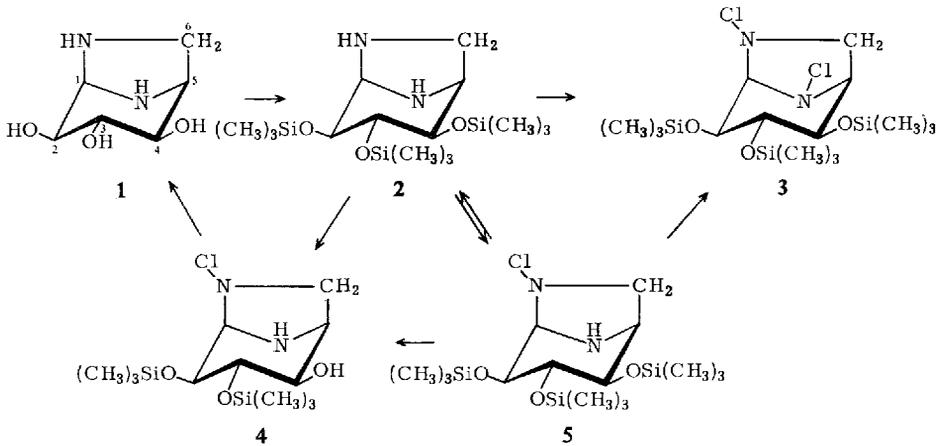
³⁾ Übersicht: H. Paulsen und K. Todt, Advances Carbohydrate Chem. 23, 155 (1968).

⁴⁾ E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, Springer-Verlag, Berlin 1967.

⁵⁾ E. Schmitz, Angew. Chem. 76, 197 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 333 (1964).

⁶⁾ R. Ohme, E. Schmitz und P. Dolge, Chem. Ber. 99, 2104 (1966).

Bei der Umsetzung von **1** mit Hexamethyldisilazan bei Gegenwart von wenig Trimethylchlorsilan in Pyridin⁷⁾ reagieren selektiv nur die Hydroxylgruppen, nicht dagegen die sekundären Aminogruppen. In der kristallisiert erhaltenen Verbindung **2** weisen die Trimethylsilylätherreste eine bemerkenswerte Hydrolysebeständigkeit auf; so läßt sich **2** in Methanol/Wasser unzersetzt umkristallisieren. Erst nach mehrtägigem Erhitzen in wäßrigem Methanol wird Hydrolyse unter Rückbildung von **1** beobachtet. Beim Methyl-2.3.4.6-tetra-*O*-trimethylsilyl- α -D-glucopyranosid hydrolysieren die sekundären Trimethylsilylgruppen an C-2, C-3 und C-4 25mal langsamer als die primäre Gruppe am C-6⁸⁾.



Im Zweiphasensystem läßt sich **2** in Chloroform mit wäßriger Natriumhypochloritlösung zu einer kristallisierten stark oxydierenden Substanz umsetzen, die nach den analytischen Daten und dem Massenspektrum zwei Atome Chlor und zwei Atome Stickstoff enthält. Da das NMR-Spektrum weitgehend mit dem von **2** übereinstimmt, muß das Zuckerringgerüst unverändert geblieben sein. Die Substanz wird somit als *N,N'*-Dichlorverbindung **3** formuliert.

Neben der Dichlorverbindung **3** entstehen in geringer Menge zwei weitere stark oxydierende Substanzen. Beide Verbindungen wurden von der Dünnschichtplatte cluiert und konnten mit Hilfe einer noch zu diskutierenden massenspektroskopischen Strukturaufklärung als die Monochlorverbindungen **4** und **5** identifiziert werden. Es ist von besonderem Interesse, daß sich **5** als äußerst instabil erweist und offenbar durch intermolekulare Chlorübertragung zur stabileren Dichlorverbindung **3** und zum chlorfreien Ausgangsmaterial **2** disproportioniert. Auch wenn man **2** mit nur einem Mol Hypochlorit umsetzt, findet keine Anreicherung von **5** statt; man beobachtet wiederum nur wenig **5** und entsprechende Mengen von **2** und **3**. Diese Versuche zeigen eindeutig, daß ein intramolekularer Ringschluß unter N–N-Knüpfung zum Diaziridinsystem nach *Schmitz*⁴⁾, offenbar infolge der Starrheit des Systems, nicht statt-

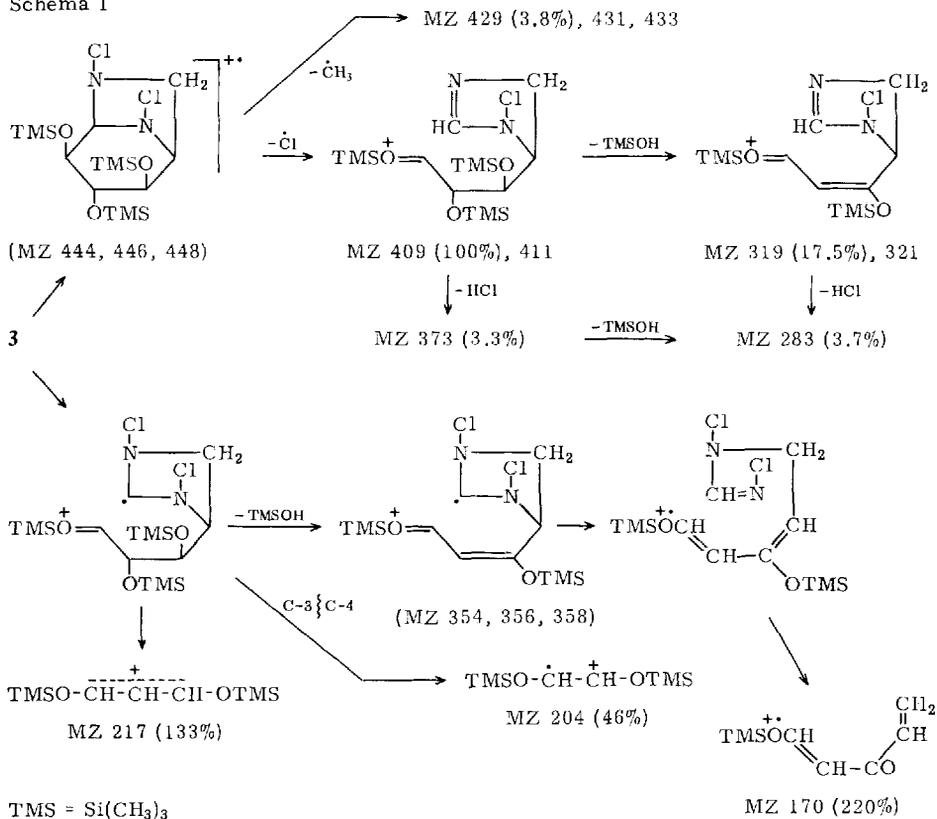
⁷⁾ S. H. Langer, S. Connell und J. Wender, J. org. Chemistry **23**, 50 (1958).

⁸⁾ A. G. McLInnes, Canad. J. Chem. **43**, 1998, 2004 (1965).

findet. Auch die in geringer Menge auftretende Monochlorverbindung **4** ist sehr labil und zersetzt sich vermutlich in ähnlicher Weise. In **4** wurde durch Einwirkung des in der Hypochloritlösung vorhandenen Alkalis eine Trimethylsilylgruppe abgespalten. Diese Hydrolyse erfolgt offenbar selektiv primär am C-4.

Zur Strukturaufklärung von **4** und **5** war eine genauere Analyse des Massenspektrums von **3** erforderlich. Der Fragmentierungsverlauf ist in Schema 1 wiedergegeben. Ein Molekül-Ion wird nicht beobachtet, sondern ein Ion, das durch Abspaltung eines Methylradikals entsteht,

Schema 1



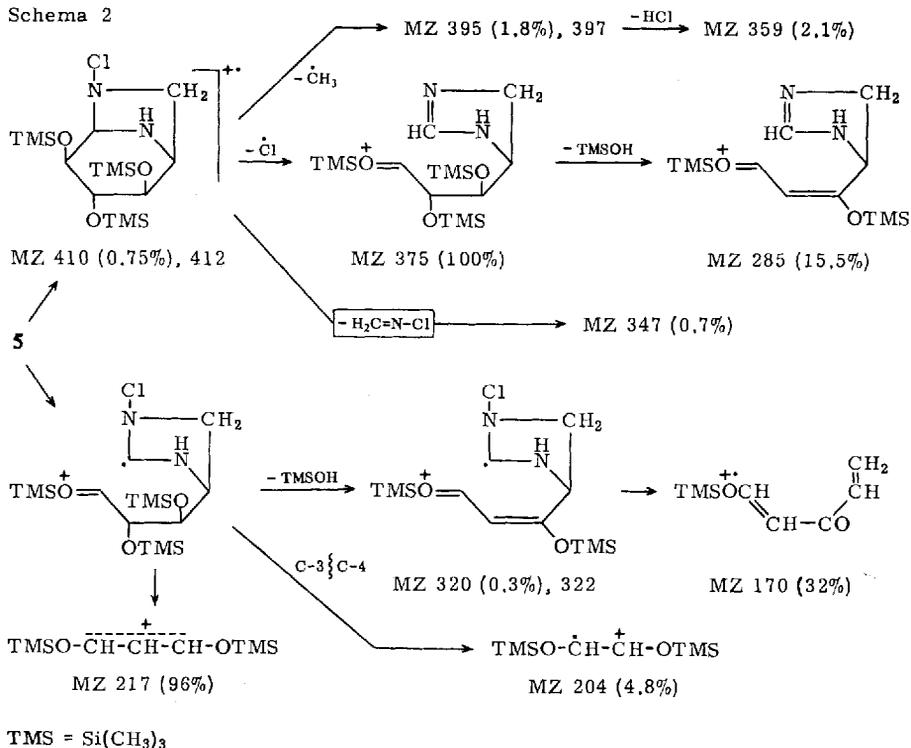
was für Trimethylsilyläther charakteristisch ist⁹). Die auf diesem Wege gebildeten Ionen MZ 429, 431 und 433 weisen angenähert ein Intensitätsverhältnis auf, wie es bei zwei Chloratomen durch Kombination der zwei Chlorisotope ³⁵Cl (75%) und ³⁷Cl (25%) erwartet werden muß. Der Hauptweg führt unter Abspaltung eines Chloratoms zum intensiven Ion MZ 409 bzw. 411, das unter weiterer Abspaltung von Trimethylsilanol das Ion MZ 319 bzw. 321 bildet. Beide Ionen enthalten ein Chloratom und das Intensitätsverhältnis der beiden Doppelpicks entspricht angenähert der Verteilung der beiden Chlorisotope (3:1). Die primäre Abspaltung des Chloratoms erfolgt bevorzugt an der N-Chlorgruppierung der Anhydrofünfringbrücke. Dies ergibt sich aus dem Befund, daß vom Ion MZ 409 keine

⁹ A. G. Sharkey, jr., R. A. Friedel und S. H. Langer, *Analytic. Chem.* **29**, 770 (1957), C. A. **51**, 11053 (1957).

Abspaltung eines Fragmentes $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{Cl}$ beobachtet wird. Dicses hätte man finden sollen, wenn im Ion MZ 409 das Chlor an der 6-Aminogruppe gebunden wäre. Aus dem Ion MZ 409 entsteht durch HCl-Abspaltung möglicherweise MZ 373, das durch Abspaltung von Trimethylsilanol in das Ion MZ 283 übergeht, welches auch durch HCl-Abspaltung aus MZ 319 gebildet werden kann.

Der in dem Schema 1 angegebene untere Fragmentierungsweg soll die Bildung der sehr intensiven Fragmente MZ 217, 204 und 170 im mittleren Massenbereich erklären. Im niedrigen Massenbereich finden sich die für alle Trimethylsilylverbindungen charakteristischen Fragmente: die Ionen $\dot{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ MZ 73 (460%), $\text{H}_2\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ MZ 103 (92%) und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ MZ 147 (115%). Ferner findet sich ein Ion MZ 69 (38%), das ein Imidazolium-Ion darstellen könnte, dessen Bildungsweg allerdings nicht geklärt ist. Im Massenspektrum des Pentaacetates von **1** ist das Imidazolium-Ion eines der intensivsten Ionen¹⁰⁾.

Schema 2

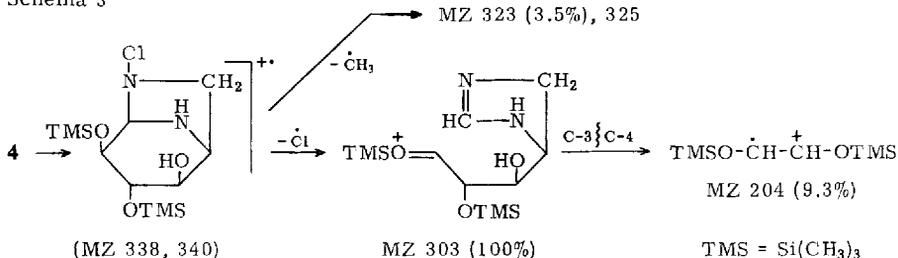


Im Massenspektrum der Monochlorverbindung **5** (siehe Schema 2) wird, wenn auch mit kleiner Intensität, ein Molekül-Ion MZ 410, 412 beobachtet. Die Abspaltung eines Methylradikals ergibt das Ion MZ 395, 397. Der Hauptspaltungsweg ist wie bei **3** die Abspaltung eines Chloratoms zu MZ 375 mit anschließender Abspaltung von Trimethylsilanol zu MZ 285. Dieser analoge Spaltungsweg wie bei **3** deutet bereits darauf hin, daß das Chlor in **5** am Stickstoff der 1.6-Anhydrobrücke und nicht am Stickstoff des Piperidinringes gebunden ist. Der wichtigste Befund zum Beweis dieser Annahme ist das Auftreten des Ions MZ 347, dessen

10) K. Heyns und H. Scharmann, Chem. Ber. **99**, 3461 (1966).

Bildung sich durch Abspaltung von $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{Cl}$ aus dem Molekül-Ion MZ 410, 412 erklären läßt. Dieser Abspaltungsschritt ist zu erwarten, wenn das Chloratom an der 6-Aminogruppe des Anhydroringes gebunden ist. Der im Schema 2 unten angegebene Spaltungsweg erklärt wie bei **3** die Bildung der Fragmente MZ 217, 204 und 170 im mittleren Massenbereich.

Schema 3



Im Massenspektrum der Monochlorverbindung **4** (siehe Schema 3) wird kein Molekül-Ion gefunden, dafür das durch Methylradikal-Abspaltung gebildete Ion MZ 323, 325 und durch Chloratom-Abspaltung gebildete Ion MZ 303. Damit wird gezeigt, daß **4** nur zwei Trimethylsilylgruppen enthält. Das Fragment MZ 217 (9.5%) besitzt im Vergleich zu **3** (MZ 217 133%) und **5** (MZ 217 96%) eine erheblich geringere Intensität. Dies weist darauf hin, daß die Hydroxylgruppe an C-2 oder C-4 unsubstituiert ist, denn MZ 217 wird aus C-2, C-3 und C-4 mit den TMSO-Resten von C-2 und C-4 gebildet (siehe Schema von **3** und **5**). Das Ion MZ 204 (9.3%) tritt im Spektrum von **4** mit vergleichbarer Intensität wie im Spektrum von **5** (MZ 204, 4.8%) auf. Dieses Ion wird aus C-2 und C-3 mit den TMSO-Gruppen an C-2 und C-3 gebildet. Die Anordnung an C-2 und C-3 dürfte somit in **4** und **5** entsprechend sein, woraus folgt, daß die Hydroxylgruppe an C-4 in **4** unsubstituiert ist.

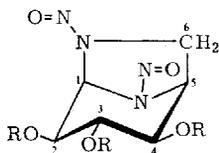
N-Nitrosoverbindungen

Als weitere Reaktion wurde die Nitrosierung der bicyclischen Verbindungen vom Typ **1** untersucht. Der freie Anhydrozucker **1** und die Trimethylsilylverbindung **2** ließen sich mit Silbernitrit/Salzsäure in die Dinitrosoverbindungen **6** und **7** überführen, von denen **6** in gelben Kristallen erhältlich ist. Da von jeder der beiden Nitrosogruppen eine *syn*- oder *anti*-Anordnung möglich ist, können für **6** und **7** vier Isomere erwartet werden. Die NMR-Signale der Protonen 1-H und 5-H geben Auskunft über die Isomerenverhältnisse, da diese Protonen direkt der magnetischen Wirkung der Nitrosogruppen ausgesetzt sind.

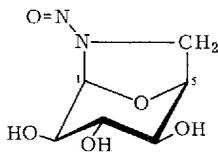
Im NMR-Spektrum von **6** findet man bei 35° je ein breites Singulett für 1-H bei τ 2.75 und für 5-H bei τ 4.4. Beim Abkühlen auf -10° spaltet das 1-H-Signal in zwei Signale gleicher Intensität bei τ 2.59 und 2.90 auf. Parallel hierzu beobachtet man eine deutliche Verbreiterung des 5-H-Signals. Bei weiterer Abkühlung bis -70° bleibt das Spektrum unverändert. Diese Befunde zeigen, daß zumindest eine Nitrosogruppe bei 35° eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Umwandlung zwischen *syn*- und *anti*-Form aufweist. Die Frequenzaufspaltung der Absorption von 1-H bei tiefer Temperatur von 0.3 ppm entspricht genau dem Maximalwert, den man nach dem von uns angegebenen Modell für die magnetische Anisotropiewirkung der Nitrosogruppe¹¹⁾ für eine *syn*- und *anti*-Form erwarten sollte, wenn das Proton 1-H

¹¹⁾ H. Paulsen, K. Todt und H. Ripperger, Chem. Ber. **101**, 3365 (1968).

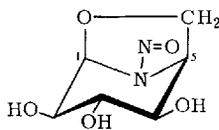
exakt in der Ebene der Nitrosogruppe, also äquatorial angeordnet ist. Diese Anordnung ist am ehesten zwischen 1-H und der Nitrosogruppe am Sechsring-N gegeben. Auch die Parallelität der Umwandlungen an 1-H und 5-H deuten darauf hin, daß von der Sechsring-N-Nitrosogruppe *syn*- und *anti*-Form vorliegen, denn eine Fünfring-N-Nitrosogruppe dürfte am 5-H kaum noch eine magnetische Wirkung zeigen.



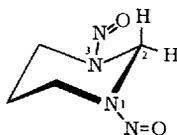
6: R = H

7: R = Si(CH₃)₃

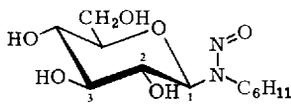
8



9



10



11

Zum Beweis dieser Annahme wurden aus 6-Amino-1.6-anhydro-6-desoxy- β -L-idopyranose²⁾ die Nitrosoverbindung **8** und aus 5-Amino-1.6-anhydro-5-desoxy- β -L-idopyranose²⁾ die Nitrosoverbindung **9** synthetisiert. Das NMR-Spektrum von **9** weist ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten wie das von **6** auf. Es zeigt bei 35° je ein breites Singulett für 1-H bei τ 3.90 und 5-H bei τ 4.88. Bei -10° spaltet das Signal von 1-H in zwei Singulett bei τ 3.79 und 4.11, diesmal mit einem Intensitätsverhältnis 2:1. 5-H ist nicht beobachtbar, da es beim Abkühlen durch die Wasserbande verdeckt wird. Im NMR-Spektrum von **8** wird für 1-H ein scharfes Dublett ($J_{1,2} = 2.9$ Hz) bei τ 3.80 gefunden, welches sich bei Temperaturen von -20 bis 140° nicht verändert und auch bei Benzolverdünnung keine Aufspaltung aufweist. Hieraus ergibt sich, daß offenbar bei **8** eines der beiden möglichen Isomeren in weit bevorzugten Anteilen vorliegt. Es kann aus der chemischen Verschiebung nicht entschieden werden, welche Struktur das bevorzugte Isomere besitzt. Die zweite Möglichkeit, daß das 1-H-Signal beider Isomere unter allen Bedingungen genau die gleiche chemische Verschiebung besitzt, läßt sich zwar nicht sicher ausschließen, sie scheint jedoch wenig wahrscheinlich.

Aus den Befunden an **8** und **9** läßt sich für **6** folgende Isomerenverteilung angeben: Von der Fünfring-N-Nitrosogruppe dürfte im wesentlichen nur eine isomere Form weit bevorzugt vorliegen, deren Struktur nicht angegeben werden kann. Von der Sechsring-N-Nitrosogruppe sind *syn*- und *anti*-Form im Verhältnis 1:1 vorhanden. Aus der Coaleszenztemperatur (23°) und Frequenzaufspaltung ($\Delta\nu$ 19 Hz; 60 MHz) ergibt sich eine freie Aktivierungsenthalpie¹²⁾ der *syn-anti*-Umwandlung dieser Gruppe von $\Delta G^{\ddagger}_{296}$ 15.1 kcal/Mol. Die entsprechenden Werte für **7** sind $\Delta G^{\ddagger}_{296}$

¹²⁾ H. Paulsen und K. Todt, Chem. Ber. **100**, 3397 (1967).

15.5 kcal/Mol (T_c 296° K; $\Delta\nu$ 12.5 Hz; 60 MHz) und **9** $\Delta G^\ddagger_{296.6}$ 15.2 kcal/Mol (T_c 296.6° K; $\Delta\nu$ 17 Hz; 60 MHz). Diese Werte liegen überraschend niedrig, wenn man sie mit den bei anderen Nitrosaminen der alicyclischen und cyclischen Reihe beobachteten freien Aktivierungsenthalpien der *syn-anti*-Umwandlung vergleicht (z. B. Dimethylnitrosamin ΔG^\ddagger 23.0 kcal/Mol)¹³). Ein sehr starker Abfall der Energiebarriere wurde beim Bis-trifluormethyl-nitrosamin beobachtet, für das ein Wert von $\Delta G^\ddagger_{173} \approx 5$ kcal/Mol angegeben wird¹⁴). Der Abfall wird auf die elektronenanziehende Wirkung der Fluoratome zurückgeführt, wodurch der partielle Doppelbindungscharakter der N=N-Bindung der Nitrosogruppe geschwächt wird. Ähnliche Gründe lassen sich für die A-minalstrukturen **9**, **6** und **7** diskutieren.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die kürzlich von Evans¹⁵) synthetisierte Dinitrosoverbindung **10**. Von dieser Verbindung sind, da das Molekül eine Symmetrieebene besitzt, drei *syn-anti*-Isomere möglich. Im NMR-Spektrum findet man entsprechend für die Methylenprotonen an C-2 drei Signale τ 4.68, 4.07 und 3.5 mit einem Intensitätsverhältnis von 6 : 16 : 21. In *o*-Dibrombenzol zeigt das Spektrum zwischen 80 bis 160° eine Veränderung der Signale. Das Signal bei höchstem Feld (τ 4.68) wird dem *syn-syn*-Isomeren (beide Nitrosogruppen zur CH₂-Gruppe gerichtet) zugeordnet. Das Signal τ 3.5 käme dann der *anti-anti*-Form zu. Diese Zuordnung scheint dem Modell der magnetischen Anisotropie der Nitrosogruppe¹¹) zu widersprechen, da hiernach entsprechende *cis*-ständige Protonen stärker entschirmt werden sollten. Während jedoch Hexahydropyrimidine gewisse Ringkonformationen bevorzugen (Kaninchenohr-Effekt von Eliel¹⁶), liegt bei **10** sicher eine schnelle Ringinversion zwischen zwei gleichwertigen Konformationen vor, da das freie Elektronenpaar des Ringstickstoffs in die Nitroso-Mesomerie einbezogen wird. Für die Methylenprotonen am C-2 sollte somit ein Mittelwert der chemischen Verschiebung zwischen äquatorialen und axialen Protonen gefunden werden. Berechnet man unter dieser Voraussetzung die chemische Verschiebung der CH₂-Gruppe aus dem Anisotropiemodell der Nitrosogruppe¹¹), so ergeben sich für die entsprechenden drei Isomeren die Werte τ 4.47, 4.17, 3.87. Diese stimmen qualitativ und quantitativ recht gut mit den gefundenen überein.

Zum Vergleich haben wir ferner das *N*-Cyclohexyl-*N*-nitroso- β -D-glucosylamin (**11**) synthetisiert. Dieses zeigt bei τ 4.79 ein Dublett für 1-H ($J_{1,2}$ 9 Hz). Bei Temperaturversuchen zwischen -40 bis 173° wird keine Veränderung des 1-H-Signals beobachtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel G nach Stahl verfolgt. Als Laufmittelgemische wurden verwendet: (A) Benzol/Pyridin (7 : 3), (B) Chloroform, (C) Benzol/Äthanol (4 : 1), (D) Benzol/Äthanol + H₂O (3 : 1 + 3%).

Die Chromatogramme wurden angefärbt mit Anilin/Diphenylamin in äthanolischer Phosphorsäure und mit 0.2*n* KJ sowie 2*n* H₂SO₄.

Optische Drehungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Polarimeter-141 in 10-cm-Küvetten bestimmt, für NMR-Spektren standen das A60- und HA100-Gerät von Varian zur Verfügung. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Atlas MAT SM1 aufgenommen.

¹³) C. E. Looney, W. D. Phillips und E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6136 (1957).

¹⁴) S. Andreades, J. org. Chemistry **27**, 4163 (1962).

¹⁵) R. F. Evans, Austral. J. Chem. **20**, 1643 (1967).

¹⁶) R. O. Hutchins, L. D. Kopp und E. L. Eliel, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7174 (1968).

5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy-2.3.4-tris-O-trimethylsilyl- β -L-idopyranose (**2**): 1.8 g 5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy- β -L-idopyranose-hydrochlorid ($1 \cdot \text{HCl}$)²⁾ wurden in 30 ccm trockenem Pyridin mit 5.4 g Hexamethyldisilazan und 3 g Trimethylchlorsilan 15 Stdn. bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Die Lösung wurde zum dünnen Sirup eingeeengt, dieser mehrmals mit Toluol abgedampft und in Benzol aufgenommen. Nach Zentrifugieren wurde zum Sirup eingeeengt und die Lösung des Rückstands in Methanol mit Wasser bis zur Trübung versetzt. **2** kristallisierte in 3 Stdn. Ausb. 2.5 g (73%); Schmp. 62°; $[\alpha]_D^{25}$: +20.9° ($c = 1$ in Methanol). **2** läßt sich unzersetzt bei 118°/0.03 Torr destillieren.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_3$ (376.7) Ber. C 47.81 H 9.62 N 7.44 Gef. C 47.50 H 10.00 N 7.85

5.6-Diamino-1.6-anhydro-N.N'-dichlor-5.6-didesoxy-2.3.4-tris-O-trimethylsilyl- β -L-idopyranose (**3**): 500 mg **2** wurden in 20 ccm Chloroform unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 5 ccm einer alkalischen 1.12 m Natriumhypochlorit-Lösung versetzt. Nach 5 Stdn. wurde die Chloroformphase abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen zur Trockne wurden 500 mg eines hellgelben Sirups erhalten, der durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄, Laufmittel B) gereinigt wurde. Einengen zur Trockne ergab 100 mg (17%) **3** als farbloses Pulver. Schmp. 63–66°; $[\alpha]_D^{25}$: –3.31° ($c = 1$ in Chloroform).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_3$ (445.6) Ber. C 40.49 H 7.69 Cl 15.92 N 6.29
Gef. C 40.52 H 7.70 Cl 16.21 N 6.27

Aus dem gleichen Reaktionsansatz wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie **4** und **5** isoliert. Im Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel B) war **3** die schnellste, **5** die mittlere, **4** die langsamste Zone, **2** verblieb am Start. Die Zonen **5** und **4** wurden abgetrennt, mit Chloroform eluiert und bei Raumtemp. i. Vak. schnell zum hellgelben Sirup eingeeengt (\sim je 10 mg). Von den Sirupen wurden unmittelbar Massenspektren angefertigt. Nach 12 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. besteht der Sirup von **5** nach dem Chromatogramm aus **2** und **3** neben wenig **5**. **4** verhält sich entsprechend.

5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy-N.N'-dinitroso- β -L-idopyranose (**6**): 495 mg Hydrochlorid $1 \cdot \text{HCl}$ in 10 ccm Wasser wurden mit 1.029 g Silbernitrit und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 3.34 ccm 1 n HCl versetzt. Nach 5 Stdn. wurde das Silberchlorid abfiltriert, die Lösung bei 0°/0.1 Torr im Rotationsverdampfer fast zur Trockne eingeeengt, der erhaltene Kristallbrei mit wenig Äthanol verrieben und filtriert. Ausb. 391 mg (71%) gelbe Kristalle vom Schmp. 175–180° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: –13.1° ($c = 2$ in H₂O).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$ (218.2) Ber. C 33.04 H 4.62 N 25.65 Gef. C 32.49 H 4.78 N 25.01

5.6-Diamino-1.6-anhydro-5.6-didesoxy-N.N'-dinitroso-2.3.4-tris-O-trimethylsilyl- β -L-idopyranose (**7**): 485 mg **2** wurden in 10 ccm Chloroform mit 1.031 g Natriumnitrit und unter Rühren und Eiskühlung langsam tropfenweise mit 14.95 ccm 1 n HCl versetzt. Nach 5 Stdn. wurde die Chloroformphase abgetrennt und die wäßr. Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und bei –10°/0.01 Torr bis zur Trockne eingeeengt. Ausb. 510 mg (91%) hellgelber Sirup, der nach mehreren Wochen kristallisierte. Schmp. 59°; $[\alpha]_D^{25}$: +11.1° ($c \approx 2$ in Chloroform).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_5\text{Si}_3$ (434.7) Ber. C 41.40 H 7.88 N 12.90 Gef. C 40.91 H 7.93 N 12.55

6-Amino-1.6-anhydro-6-desoxy-N-nitroso- β -L-idopyranose (**8**): 200 mg 6-Amino-1.6-anhydro-6-desoxy- β -L-idopyranose²⁾ wurden in 20 ccm Wasser mit 576 mg Silbernitrit versetzt. Unter Rühren läßt man bei 0° langsam 36.8 ccm n/10 HCl hinzutropfen, filtriert das gebildete Silberchlorid ab und engt zum Sirup ein. Nach 24 Stdn. Aufbewahren im Kühlschrank

kristallisiert **8**. Aus Äthanol Ausb. 180 mg (76%); Schmp. 152–154°; $[\alpha]_D^{20}$: +134.3° ($c = 0.74$ in H₂O).

C₆H₁₀N₂O₅ (190.2) Ber. C 37.89 H 5.30 N 14.73 Gef. C 37.93 H 5.28 N 14.72

5-Amino-1.6-anhydro-5-desoxy-N-nitroso-β-L-idopyranose (9): 500 mg *5-Amino-5-desoxy-L-idose-Schwefligsäure-Addukt*²⁾ wurden mit 10 ccm einer gesättigten Ba(OH)₂-Lösung verrührt. Nach Zentrifugieren wurde mit CO₂ neutralisiert, die Lösung zum Sirup eingeeengt, dieser in 30 ccm Wasser gelöst, mit 864 mg Silbernitrit versetzt, und unter Rühren wurden bei 0° langsam 55 ccm *n*/10 HCl zugetropft. Das gebildete Silberchlorid wurde abfiltriert, die Lösung zum Sirup eingeeengt und der Sirup säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel nach Hermann, Elution mit Mischung D). Die Fraktionen von **9** wurden mehrmals bei Raumtemp. mit Äthanol abgedampft, die erhaltenen Kristalle in Benzol suspendiert, filtriert und mehrmals mit Äthanol/Benzol (1:1) gewaschen. Ausb. 125 mg (34.4%); Schmp. 145–148°; $[\alpha]_D^{20}$: –8.1° ($c = 0.21$ in H₂O).

C₆H₁₀N₂O₅ (190.2) Ber. C 37.89 H 5.30 N 14.73 Gef. C 38.57 H 5.43 N 14.28

N-Cyclohexyl-N-nitroso-β-D-glucosylamin (11): 500 mg *N-Cyclohexyl-β-D-glucosylamin* wurden in 50 ccm Wasser mit 590 mg Silbernitrit versetzt. Bei 0° wurden langsam unter Rühren 38.5 ccm *n*/10 HCl zugetropft. Das Silberchlorid wurde abfiltriert, die Lösung zum Sirup eingeeengt und dieser säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel nach Hermann, Elution mit Mischung D). Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierten 80 mg (14%) rein aus. Schmp. 156–163°; $[\alpha]_D^{20}$: –46.2° ($c = 0.26$ in CH₃OH).

C₁₂H₂₂N₂O₆ (290.3) Ber. C 49.68 H 7.59 N 9.64 Gef. C 49.93 H 7.96 N 9.84

[214/69]