

Hans Paulsen, Jürgen Brüning und Kurt Heyns

Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring, XXVII¹⁾

Pyrolytische Umlagerung von 4-Amino-4-desoxy-L-xylose in 4-Amino-4-desoxy-L-lyxose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 29. Dezember 1969)



Durch Pyrolyse des Perjodat-Spaltproduktes **2** erfolgt Umlagerung der *L*-xylo- in die *L*-lyxo-Konfiguration, und es wird 4-Amino-4-*N*,5-*O*-carbonyl-2,3-*O*-isopropyliden-4-desoxy- α -*L*-lyxofuranose (**5**) erhalten. Aus **5** ist über das Schwefligsäure-Addukt **13** freie 4-Amino-4-desoxy-*L*-lyxose darstellbar, die im Gleichgewicht der Pyrrolidin-Formen **14** \rightleftharpoons **15** \rightleftharpoons **18** vorliegt. Die Bis-Pyrrolidin-Form **18** überwiegt stark in der wasserfreien Substanz. Die dimere Struktur von **18** ergibt sich aus den Massenspektren des Pentaacetats **16** und des TMS-Äthers **17**.

Monosaccharides Containing Nitrogen in the Ring, XXVII¹⁾

Pyrolytic Rearrangement of 4-Amino-4-deoxy-*L*-xylose to 4-Amino-4-deoxy-*L*-lyxose

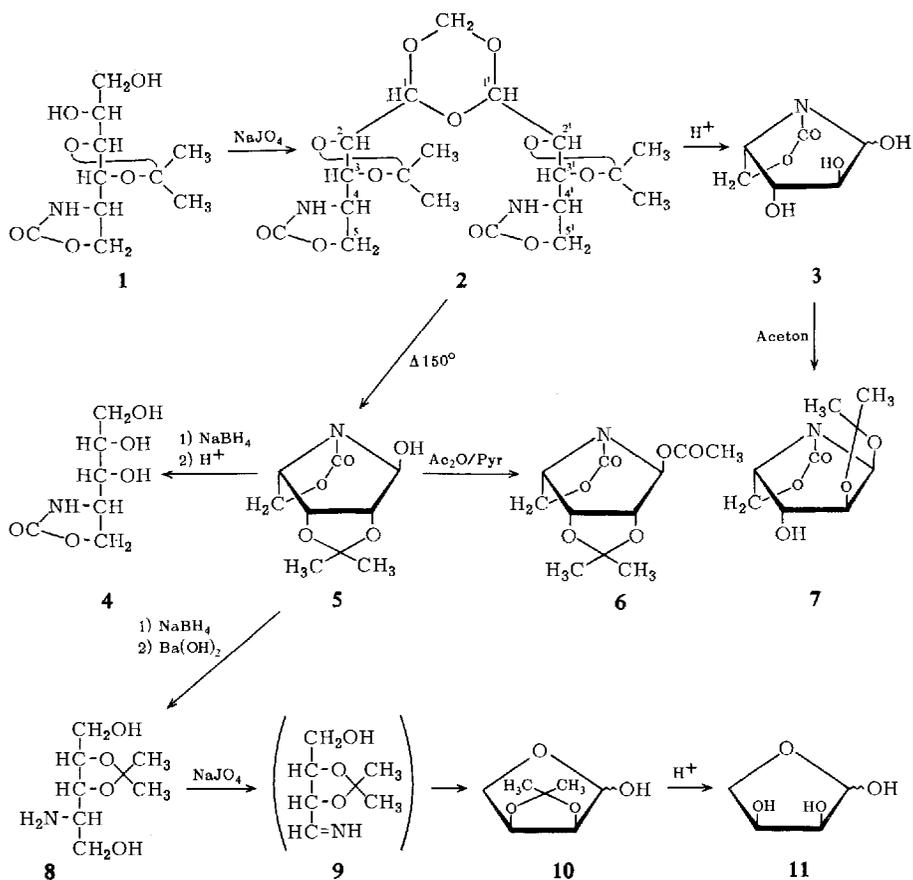
Pyrolysis of the periodate degradation product **2** results in the rearrangement of the *L*-xylo- to the *L*-lyxo-configuration and the formation of 4-amino-4-*N*,5-*O*-carbonyl-2,3-*O*-isopropyliden-4-deoxy- α -*L*-lyxofuranose (**5**). Free 4-amino-4-deoxy-*L*-lyxose is formed from **5** via the bisulfite adduct **13**, which exists as an equilibrium mixture of the pyrrolidine-forms **14** \rightleftharpoons **15** \rightleftharpoons **18**. The bis-pyrrolidine-form **18** predominates under anhydrous conditions. The dimeric structure of **18** is established by mass spectra of the pentaacetate **16** and the TMS-ether **17**.



Ein von uns angegebener Syntheseweg zur Darstellung von 4-Amino-4-desoxy-*L*-xylose geht vom 2-Amino-1-*O*,2-*N*-carbonyl-3,4-*O*-isopropyliden-2-desoxy-*D*-glucit (**1**) aus, der durch Perjodatspaltung in ein offenkettiges Derivat der 4-Amino-4-desoxy-*L*-xylose übergeführt wurde²⁾. Dieses Derivat liegt jedoch nicht in der freien Aldehydform vor, sondern bildet bevorzugt ein Dimeres **2**, bei dem ein Mol Formaldehyd aus der Perjodatspaltung mit einkondensiert wird²⁾. Neben **2** dürften in geringerer Menge weitere Kondensationsprodukte unbekannter Struktur in der Reaktionsmischung vorhanden sein. Das Perjodatspaltprodukt liefert aber nach der sauren Hydrolyse einheitlich den Pyrrolidin-Zucker **3**, der mit Aceton leicht in die Mono-isopropylidenverbindung der *L*-xylo-Konfiguration **7** überführbar ist²⁾.

¹⁾ XXVI. Mittel.: H. Paulsen, K. Steinert und K. Heyns, Chem. Ber. 103, 1599 (1970), vorstehend.

²⁾ H. Paulsen, J. Brüning und K. Heyns, Chem. Ber. 102, 459 (1969).



Bei dem Versuch, das Perjodatspaltprodukt **2** durch Hochvakuum-Sublimation bei 150° zu reinigen, wurde ein gut kristallisierendes Sublimat isoliert. Das Produkt stimmt in seiner Elementarzusammensetzung mit **7** überein und enthält nach IR- und NMR-Spektren einen Pyrrolidinring mit einer Isopropyliden- und Carbonat-Gruppierung. Das Produkt ist jedoch eindeutig von der Verbindung **7** verschieden. Es reduziert im Gegensatz zu **7** Fehlingsche Lösung. Im NMR-Spektrum in Dimethylsulfoxid- d_6 findet sich kein Aldehydproton. Bei niedrigstem Feld ($\tau = 3.55$ ppm) erscheint das Signal eines Hydroxylprotons einer glykosidischen Hydroxylgruppe, das durch Kopplung mit dem anomeren Proton ($\tau = 4.78$) zum Dublett ($J_{\text{H}_1, \text{OH}_1} = 4.8$ Hz) aufgespalten ist. Das Signal verschwindet beim Austausch mit D_2O , wobei das Dublett-Signal des anomeren Protons in ein Singulett übergeht ($J_{\text{H}_1, \text{H}_2} \approx 0$). Damit ist bewiesen, daß in der Verbindung die Pyrrolidin-Form vorliegt und die Hydroxylgruppe an C-1 unsubstituiert ist. Die Isopropylidengruppe muß somit an C-2 und C-3 gebunden sein.

Eine Betrachtung des Molekülmodells von **3** zeigt jedoch, daß in der *xylo*-Konfiguration eine Verknüpfung der beiden *trans*-ständigen Hydroxylgruppen an C-2

und C-3 mit einer Isopropylidengruppe kaum möglich ist. Nur mit *cis*-ständigen Hydroxylgruppen kann der entsprechende Dioxolanring geschlossen werden. Bei der pyrolytischen Behandlung von **2** muß demnach eine Umkehr der *xylo*-Konfiguration in die *lyxo*- oder *ribo*-Konfiguration stattgefunden haben, die beide *cis*-Anordnung der Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 besitzen. Daß keineswegs die *xylo*-Konfiguration mehr vorliegt, läßt sich ferner durch folgendes chromatographisch durchgeführte Experiment zeigen: Nach hydrolytischer Abspaltung der 2,3-*O*-Isopropyliden-Gruppe wird das erhaltene Produkt erneut mit Aceton umgesetzt. Hierbei bildet sich ein Gemisch zweier Isopropyliden-Verbindungen (etwa 1 : 1), von denen nur eine, die mit dem Ausgangsmaterial identisch ist, reduzierende Eigenschaften aufweist. Offenbar wird bei dieser Reaktion ein Gemisch von 1,2-*O*- und 2,3-*O*-Isopropyliden-Verbindung gebildet, was wiederum nur bei *lyxo*- oder *ribo*-Konfiguration möglich ist. Die *xylo*-Verbindung **3** ergibt stets einheitlich die 1,2-*O*-Isopropyliden-Verbindung **7**.

Die Entscheidung, ob im Umlagerungsprodukt die *L-lyxo*- oder *L-ribo*-Konfiguration vorliegt, läßt sich durch Abbau zur Erythrose klären. Eine *L-lyxo*-Verbindung sollte hierbei *L*-Erythrose, die *L-ribo*-Verbindung *D*-Erythrose liefern. Das Experiment ergibt als Abbauprodukt *L*-Erythrose; damit ist gesichert, daß das Pyrolyseprodukt die *L-lyxo*-Konfiguration und somit die Struktur **5** besitzt. Der Abbau wurde wie folgt durchgeführt: Durch NaBH_4 -Reduktion von **5** und anschließende Abspaltung der Carbonat-Gruppierung wird als Hauptprodukt der Amino-pentit **8** erhalten. Dessen Perjodatspaltung ergibt als Zwischenprodukt das Aldimin **9**, das unter Freisetzung der Aldehydgruppe sofort gespalten wird, worauf Ringschluß zum *L*-Erythrose-Derivat **10** erfolgt. Saure Hydrolyse von **10** liefert freie *L*-Erythrose³⁾ (**11**), die als kristallisiertes 2,5-Dichlor-phenylhydrazon⁴⁾ identifiziert werden konnte. Die NaBH_4 -Reduktion von **5** verläuft nicht einheitlich und liefert ein zweites Produkt, vermutlich ein Pyrrolidin-Derivat, bei dem Reduktion an C-1 unter Erhaltung des Pyrrolidin-Ringes erfolgt ist⁵⁾. Nach Abspaltung der Carbonat-Gruppierung ist dieses Produkt durch Perjodat nicht angreifbar. Es läßt sich daher aus der Perjodatspaltung infolge seines basischen Charakters leicht mit Ionenaustauscher entfernen und somit von **10** abtrennen.

Bei der Pyrolysereaktion von **2** ist somit eine Umkehr der Konfiguration am C-2 der *L-xylo*-Verbindung **2** erfolgt. Ein Mechanismus für diese Umlagerungsreaktion läßt sich nur schwierig angeben. Man könnte annehmen, daß bei der pyrolytischen Depolymerisation von **2** unter Aufhebung der Konfiguration an C-2 eine 1,2-Endiol-Form entsteht, die einen Ringschluß zum Pyrrolidinring nur in der *L-lyxo*-, nicht dagegen in der *L-xylo*-Konfiguration vollführen kann. Die hohe Bildungstendenz der Pyrrolidinringe in den 4,5-Carbamato-Zuckern²⁾ dürfte mitbestimmend sein für den Ablauf der Reaktion, was auf eine weitgehend synchrone Reaktionsfolge hindeutet.

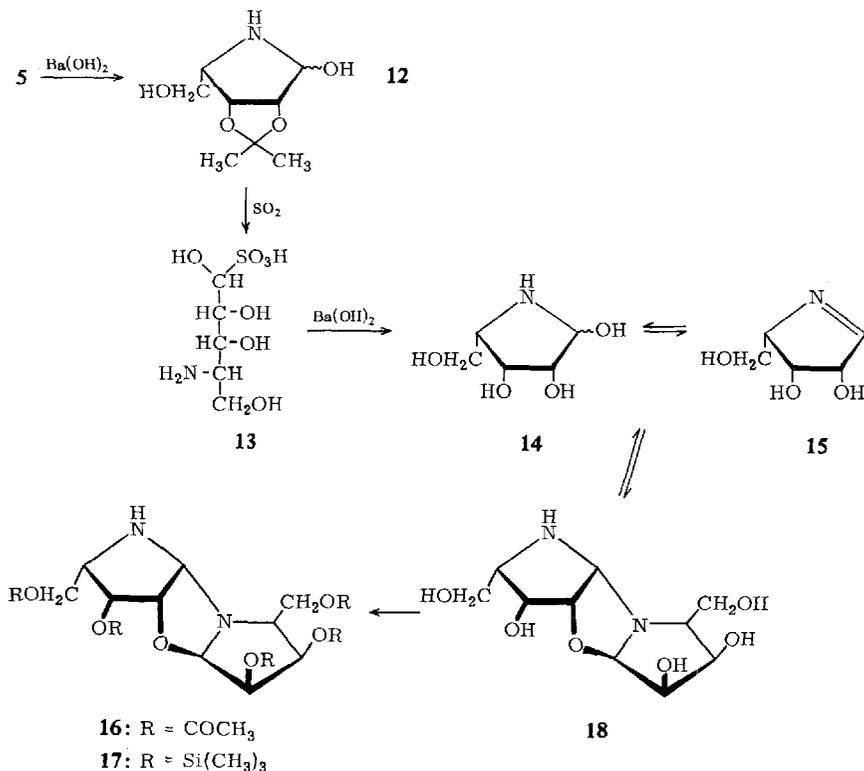
Durch NaBH_4 -Reduktion von **5** und anschließende saure Verseifung kann der Amino-pentit **4** dargestellt werden, in dem die Carbonat-Gruppierung erhalten bleibt. Acetylierung von **5** liefert das Monoacetat **6**, bei dem im NMR-Spektrum das Signal

³⁾ J. N. Baxter und A. S. Perlin, *Canad. J. Chem.* **38**, 2217 (1960).

⁴⁾ A. S. Perlin und C. Brice, *Canad. J. Chem.* **33**, 1216 (1955).

⁵⁾ H. Paulsen, K. Propp und J. Brüning, *Chem. Ber.* **102**, 469 (1969).

des anomeren Protons entsprechend der geringeren Abschirmung zu tieferem Feld verschoben wird ($\tau = 3.78$ ppm). Das Signal des anomeren Protons erscheint im NMR-Spektrum von **5** (DMSO nach D_2O -Austausch) und **6** ($CDCl_3$) als Singulett, das heißt, die Kopplung $J_{1,2}$ ist sehr klein (< 0.5 Hz). Hieraus ist zu schließen, daß 1-H und 2-H *trans*-ständig angeordnet sind⁶⁾ und somit in **5** und **6** die α -Form vorliegt. **5** weist keine Mutarotation auf, was die starke Bevorzugung der α -Form in dem vorliegenden Ringsystem noch unterstreicht. Diese Bevorzugung ist aus sterischen Gründen verständlich, denn in einer β -Form ist eine sterische Wechselwirkung des Substituenten mit der Carbonato-Gruppierung zu erwarten^{7,8)}. Die ORD-Spektren von **5** und **6** zeigen im Bereich zwischen 350 und 200 nm positive „plain“-Kurven, während nach den *Hudsons*chen Regeln in der L-Reihe negativ ansteigende Kurven für die α -Formen auftreten sollten. Es tritt also bei **5** und **6** eine Abweichung von den *Hudsons*chen Regeln auf, die eindeutig auf die Wirkung des längerwelligen Carbonato-Chromophors zurückzuführen ist. Auch bei den *L-xylo*-Verbindungen²⁾ vom Typ **7** und bei allen 5-Benzyloxycarbonylamino-5-desoxy-pentopyranosen⁹⁾ sind Abweichungen von den *Hudsons*chen Regeln beobachtet worden.



6) R. J. Abraham, L. D. Hall, L. Hough und K. A. McLauchlan, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3699.

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

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

9) H. Paulsen und F. Leupold, Chem. Ber. **102**, 2804 (1969).

Das Umlagerungsprodukt **5** ist ein geeignetes Derivat zur Darstellung freier 4-Amino-4-desoxy-L-lyxose. Alkalische Hydrolyse von **5** mit Bariumhydroxidlösung (40°) liefert unter Abspaltung der Carbonatgruppe **12**, das unmittelbar sauer mit schwefliger Säure unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure weiterhydrolysiert wird, wobei das Schwefligsäure-Addukt **13** kristallisiert isoliert werden kann. Das Addukt **13** liegt in offenkettiger Form vor. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten der entsprechenden *xylo*-, *gluco*- und *galakto*-Verbindungen, bei denen spontan Cyclisierung zum Addukt der Pyrrolidin-Form erfolgt^{1,5)}.

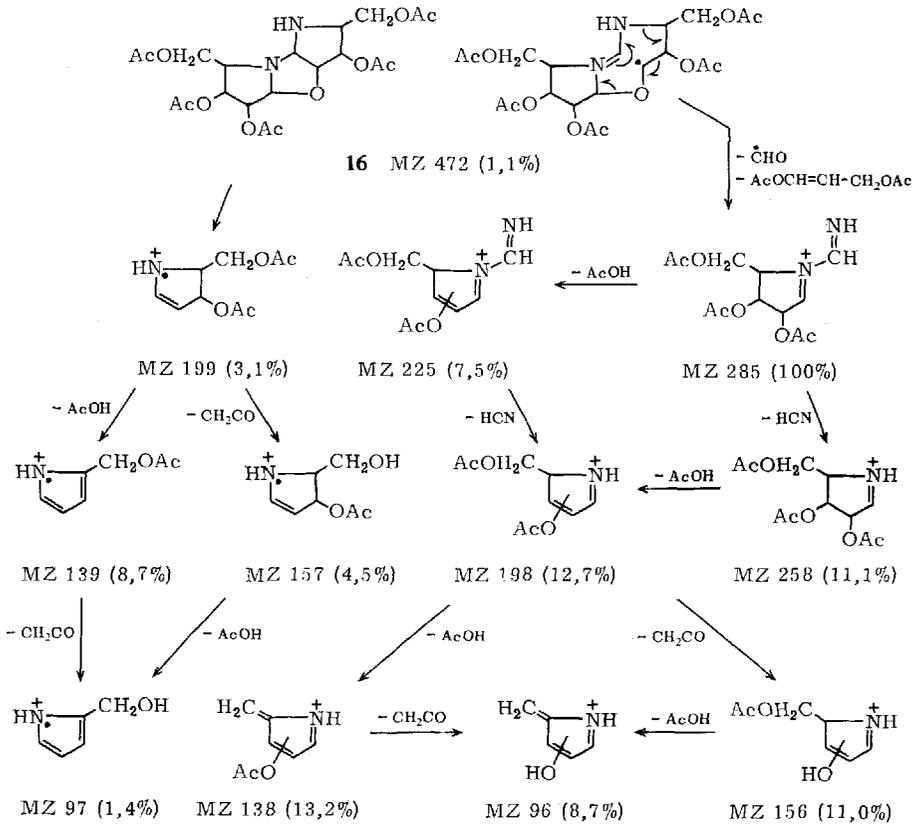
Spaltung von **13** mit Bariumhydroxid liefert unmittelbar den freien 4-Aminozucker, der sofort in die Pyrrolidin-Form **14** übergeht, denn Aldehydcarbonylgruppen sind in der erhaltenen Lösung des Aminozuckers nicht nachweisbar. Bei Messung des Circular dichroismus wird ein starker negativer Cotton-Effekt bei 240 nm ($\Delta D = -78 \cdot 10^{-4}$) beobachtet. Dies zeigt, daß ein Gleichgewicht $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15}$ mit einem merklichen Anteil an Pyrrolin-Form **15** besteht^{1,5)}. Mit *o*-Amino-benzaldehyd ergibt die Lösung bei Gegenwart von Essigsäure eine intensive Orangefärbung, eine Reaktion, die ebenfalls für Δ^1 -Pyrroline charakteristisch ist^{1,5)}. Wird die durch Spaltung von **13** dargestellte Lösung mit CO₂ neutralisiert und eingeengt, so wird ein farbloser Sirup erhalten, dessen analytische Daten hinreichend mit dem Dimerisierungsprodukt **18** übereinstimmen. Die Substanz ist chromatographisch nahezu einheitlich und weist einen sehr ähnlichen *R_F*-Wert wie die entsprechende dimere Verbindung der 4-Amino-4-desoxy-L-xylose auf⁵⁾.

Auch bei der 4-Amino-4-desoxy-L-lyxose besteht offensichtlich ein Gleichgewicht $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15} \rightleftharpoons \mathbf{18}$, in dem zumindest in konzentrierter Lösung die dimere Form **18** überwiegt. In der *lyxo*-Konfiguration ist das Dimere **18** jedoch erheblich leichter spaltbar, so daß in verdünnter Lösung der Anteil der monomeren Formen $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15}$ beträchtlich größer sein sollte als bei dem entsprechenden *xylo*-Dimeren, das auch in verdünnter Lösung nur wenig dissoziiert⁵⁾. Die erhöhte Labilität des Dimeren **18** läßt sich gut verstehen, wenn man die Stereochemie der Verbindung betrachtet. Wie aus Formel **18** ersichtlich, sind in der linken Molekülhälfte eine Hydroxylgruppe und die CH₂OH-Gruppe, in der rechten Hälfte zwei Hydroxylgruppen und die CH₂OH-Gruppe in *endo*-Stellung zum benachbarten mittleren Ring angeordnet, was ohne Zweifel zu einer Verringerung der Stabilität führen muß. Es läßt sich nunmehr eine Reihenfolge der Stabilitäten für die bisher bekannten Dimeren von freien 4-Aminozuckern angeben, die sich vollständig durch sterische Effekte erklären lassen. Am stabilsten sind dimere 4-Aminozucker der *xylo*- und *gluco*-Konfiguration mit einer *endo*-ständigen Hydroxylgruppe^{1,5)}. Erheblich instabiler ist die Verbindung der *galakto*-Konfiguration mit einer *endo*-ständigen Hydroxylgruppe und zwei *endo*-ständigen CH₂OH-CHOH-Gruppen¹⁾. Am instabilsten ist die *lyxo*-Verbindung **18**, die drei Hydroxylgruppen und zwei CH₂OH-Gruppen in *endo*-Stellung enthält.

Um das Ringsystem in **18** zu beweisen, wurde versucht, **18** in ein Acetat und in den Trimethylsilyläther zu überführen, da von diesen beiden Verbindungen Massenspektren zu erwarten waren, deren Fragmentierungsschemata für das tricyclische Ringsystem charakteristisch sind¹⁾. Die Acetylierung von **18** unter schonendsten Bedingungen (-3°) liefert ein komplexes Reaktionsgemisch. Eine Gruppe von im Chromato-

gramm langsam laufenden Substanzen zeigt im IR-Spektrum neben Ester- und Amid-Carbonylbanden auch Amid II-Banden. Bei diesen Substanzen handelt es sich offensichtlich um Spalt- und Sekundärprodukte der labilen Verbindung **18**. Von den im Chromatogramm schnell laufenden Substanzen wurde das Hauptprodukt von der Platte eluiert. Es erwies sich als das Pentaacetat **16**. Ein weiterer aber äußerst schwacher Fleck war chromatographisch mit dem Hexaacetat identisch, das einheitlich bei der Acetylierung der dimeren 4-Amino-4-desoxy-L-xylose entsteht.

Schema 1

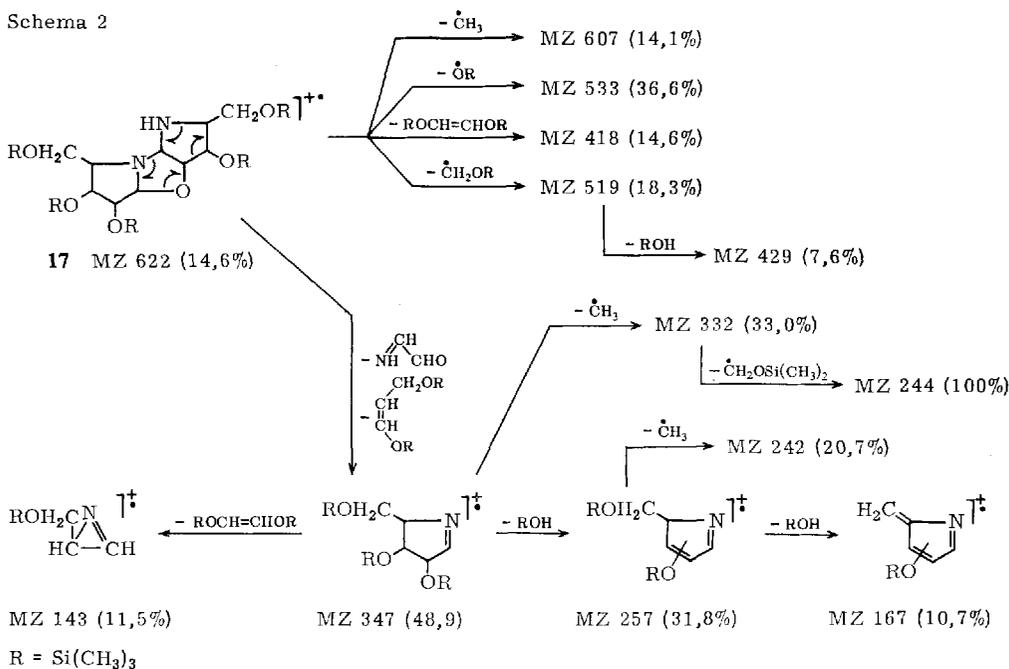


Das Pentaacetat **16** liefert ein Massenspektrum (s. Schema 1), dessen Molekülion (MZ 472) die tricyclische Struktur in **18** beweist. Die primäre Spaltung zwischen C-1/C-2 setzt in der Molekülhälfte ein, die das sekundäre Stickstoffatom enthält und führt unter Eliminierung eines Formylradikals und eines Propenderivates zum intensivsten Ion MZ 285, das die unveränderte linke Hälfte des Moleküls enthält und die *N,N*-Acetalstruktur erkennen läßt. Das gleiche Ion wurde im Massenspektrum des Hexaacetats der dimeren 4-Amino-4-desoxy-L-xylose gefunden⁵⁾. Weitere Eliminierung von Essigsäure und Blausäure führt über die Ionen MZ 225 oder MZ 258 zu MZ 198, aus dem durch Abspaltung von Keten und Essigsäure über die Fragmente MZ 156 oder MZ 138 das Pyrroliniumderivat MZ 96 entsteht. Ein zweiter Zerfallsweg führt über

das Radikalion MZ 199, das die rechte Hälfte des Dimeren darstellt, über MZ 157 oder MZ 139 zum Radikalion MZ 97. Das Ringsystem in **16** entspricht somit dem der anderen dimeren 4-Amino-zucker. Aus sterischen Gründen sollte auch hier, wie das Molekülmodell zeigt, eine *cis-anti-cis*-Verknüpfung der Ringe vorliegen.

Die Umsetzung von **18** mit Hexamethyldisilazan/Trimethylchlorasilan liefert zwei Substanzen. Auch die entsprechende Reaktion mit der dimeren 4-Amino-4-desoxy-L-xylose ergibt zwei Substanzen mit sehr ähnlichen R_F -Werten, von denen hier jedoch die schnell laufende Verbindung stark überwiegt. Aus dem Reaktionsprodukt von **18** wurde daher die schnell laufende Substanz chromatographisch abgetrennt. Sie erwies sich als Pentakis-trimethylsilyl-Verbindung **17**. Bei dem zweiten Produkt dürfte es sich vermutlich um eine partiell silylierte Verbindung handeln.

Schema 2



Im Massenspektrum von **17** (s. Schema 2) ist ein relativ intensives Molekülion MZ 622 zu beobachten. Der Hauptzerfallsweg verläuft über das Ion MZ 347. Die weiteren Fragmentierungsschritte sind in Schema 2 wiedergegeben. Das Zerfallsschema entspricht weitgehend dem der Trimethylsilyläther der dimeren 4-Amino-4-desoxy-D-glucose und -D-galaktose¹⁾, so daß auch dieses Massenspektrum mit der in **17** bzw. **18** angegebenen Struktur des Ringsystems in guter Übereinstimmung steht.

Fräulein K. Staack danken wir für ihre wertvolle Mitarbeit an den Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel G nach Stahl verfolgt. Als Laufmittelgemische wurden verwendet: (A) Essigester/Petroläther (4:1); (B) Essigester/Methanol (3:1); (C) Dioxan/Wasser (5:1). Angefärbt wurden die Chromatogramme mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, Anilin/Diphenylamin in äthanolischer H_3PO_4 und $NaJO_4$ -/ $KMnO_4$ -Lösung.

IR-Spektren wurden mit einem Infracord-Spektrometer (Perkin-Elmer) und optische Drehungen mit dem Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) in 1-ccm-Küvetten gemessen. Für NMR-Spektren standen das A 60- und HA 100-Gerät von Varian zur Verfügung. Entkopplungsversuche wurden nach der Frequency-Sweep-Methode ausgeführt. ORD- und CD-Messungen erfolgten mit dem Spektropolarimeter Cary 60 bzw. Roussel-Jouan-Dichrographen in Wasser. Massenspektren wurden mit dem Atlas-Gerät MAT SM 1 aufgenommen.

4-Amino-4-N.5-O-carbonyl-2.3-O-isopropyliden-4-desoxy- α -L-lyxofuranose (**5**): Zu einer Suspension von 10 g *2-Amino-1-O.2-N-carbonyl-3.4-O-isopropyliden-2-desoxy-D-glucit*²⁾ (**1**) in 100 ccm Wasser läßt man unter Rühren 100 ccm 10proz. Natriummetaperjodat-Lösung tropfen. Nach 3 Stdn. wird die Lösung i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mit Methanol extrahiert. Die Extrakte werden eingeeengt, der Rückstand mit Essigester ausgezogen und von den unlöslichen Salzen filtriert. Nach Einengen und Trocknen an der Ölpumpe werden 8.0 g (92%) Sirup von **2** erhalten.

3.4 g **2** werden in einer 250-ccm-Sublimationsapparatur zunächst i. Vak. sorgfältig entgast und dann bei 0.02 Torr innerhalb von 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Anschließend wird weitere 2 Stdn. bei 150° gehalten. Am Kühlfinger scheiden sich 140 mg farblose Kristalle ab, der dunkelbraune Rückstand wird 3mal heiß mit Essigester extrahiert, die Lösung mit Kohle geklärt und i. Vak. eingeeengt; der kristalline Rückstand wird zusammen mit den 140 mg Sublimat aus heißem Essigester/Petroläther umkristallisiert. 500 mg **5** (16.1%), Schmp. 154°, $[\alpha]_D^{20}$: -3.5° ($c = 1.34$, in Methanol).

$C_9H_{13}NO_5$ (215.1) Ber. C 50.25 H 6.09 N 6.52 Gef. C 50.25 H 6.16 N 6.63
Mol.-Gew. 225 (osmometr. in Dioxan)

20 mg **5** werden in 1 ccm Wasser mit *Lewatit S 100* (H^+ -Form) 20 Stdn. bei 55° behandelt. Nach Abfiltrieren wird eingeeengt und der erhaltene Sirup gut getrocknet. Er wird mit 1 ccm absol. Aceton und 20 mg wasserfreiem $ZnCl_2$ versetzt und 5 Stdn. geschüttelt. Nach dem Einengen wird chromatographiert (B). Es werden zwei nahe beieinander liegende Flecken gefunden, von denen der untere Fehlingsche Lösung reduziert und mit **5** identisch ist

4-Amino-4-N.5-O-carbonyl-4-desoxy-L-lyxit (**4**): 100 mg **5** werden in 10 ccm Wasser mit 50 mg $NaBH_4$ reduziert. Der Überschuß an $NaBH_4$ wird mit *Lewatit S 100* (H^+ -Form) zerstört. Anschließend wird die Isopropylidengruppe durch Erhitzen mit dem gleichen Austauscher auf dem Wasserbad (3–4 Stdn.) abgespalten. Nach Einengen der Lösung kristallisieren aus Äthanol 25 mg (30.3%) **4**, Schmp. 171–173°, $[\alpha]_D^{20}$: -31.5° ($c = 0.13$, in Methanol). Die Perjodattitration entspricht 2 Moläquiv. JO_4^- , entspr. 3 vicinalen OH-Gruppen.

$C_6H_{11}NO_5$ (177.1) Ber. C 40.69 H 6.26 N 7.91 Gef. C 40.35 H 6.99 N 7.59

1-O-Acetyl-4-amino-4-N.5-O-carbonyl-2.3-O-isopropyliden-4-desoxy- α -L-lyxofuranose (**6**): 215 mg **5** werden in 1 ccm absol. Pyridin bei -15° mit 0.3 ccm *Acetanhydrid* versetzt und 3 Tage bei 0° gehalten. Anschließend wird auf Eiswasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit 2 n HCl und $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet

und i. Vak. eingeengt. Aus Äthanol kristallisieren 100 mg **6** (39%). Schmp. 136–138°, $[\alpha]_D^{20}$: -4° ($c = 1.22$, in Chlf.).

$C_{11}H_{15}NO_6$ (257.2) Ber. C 51.36 H 5.88 N 5.45 Gef. C 51.67 H 5.86 N 5.56

Abbau von 5 zur l-Erythrose (11): 250 mg **5** werden in 12.5 ccm Wasser/Methanol (1:1) bei 0° mit 125 mg *NaBH*₄ reduziert und nach 12 Stdn. wird überschüssiges *NaBH*₄ mit Aceton zerstört. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand mit 15 ccm gesättigter *Ba(OH)*₂-Lösung aufgenommen und 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird mit CO₂ auf pH 7.0 gebracht und das BaCO₃ abzentrifugiert. Das Dünnschichtchromatogramm (C) zeigt beim Besprühen mit KMnO₄/NaJO₄ zwei Flecken (R_F 0.45; 0.65). Das Hauptprodukt (R_F 0.45) verschwindet nach 2 Stdn. Behandeln der Lösung mit 200 mg *NaJO*₄ und gibt einen neuen Fleck (R_F 0.75). Der Überschuß an NaJO₄ wird durch tropfenweise Zugabe von Glykol beseitigt (Tüpfeln mit KJ/Stärke in wäbr. NaHCO₃-gepufferter Lösung). Die Lösung wird anschließend nacheinander über 15-ccm-Säulen mit *Levatis S 100* (H⁺-Form) und *Amberlite IRA-400* (CO₃²⁻-Form) gegeben. Im Eluat ist dann nur noch eine Substanz (R_F 0.75) nachweisbar. Die Lösung wird i. Vak. auf 30 ccm eingeengt, mit 15 ccm 0.1 *n* H₂SO₄ versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Neutralisation mit Amberlite IR-45 (OH⁻-Form) wird zum Sirup eingeengt, 45 mg (32%), $[\alpha]_D^{20}$: $+13.2^\circ$ ($c = 0.53$, in Wasser).

Der Sirup wird in 10 ccm Methanol mit 100 mg *2,5-Dichlor-phenylhydrazin*⁴⁾ auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Benzol extrahiert. Die Benzol-extrakte werden zum dünnflüssigen Sirup eingeengt, der im Kühlschrank kristallisiert. Einmaliges Umkristallisieren aus Benzol ergibt 15 mg (15%) *2,5-Dichlor-phenylhydrazon der l-Erythrose (11)*, Schmp. 100–105°, $[\alpha]_D^{20}$: $+8.9^\circ$ ($c = 1.3$, in Methanol).

$C_{10}H_{12}Cl_2N_2O_3$ (279.1) Ber. C 43.03 H 4.34 N 10.04 Gef. C 42.73 H 4.08 N 9.52

4-Amino-4-desoxy-L-lyxose-Schwefligsäure-Addukt (13): 3.0 g **5** werden mit 100 ccm gesättigter *Bariumhydroxid*-Lösung 3 Stdn. auf dem Wasserbad bei 40° erwärmt, die Lösung wird durch Einleiten von CO₂ auf pH 7.0 gebracht, filtriert, mit Kohle geklärt und auf ca. 30 ccm eingeengt, 1.2 g *p*-Toluolsulfonsäure zugesetzt und 6 Tage lang SO₂ eingeleitet. Auf Zusatz von Methanol scheiden sich farblose Kristalle ab. Ausb. 1.15 g (36%). Zers. oberhalb 160°, $[\alpha]_D^{20}$: -37° ($c = 0.25$, in Wasser).

$C_5H_{13}NO_7S$ (231.2) Ber. C 25.98 H 5.67 N 6.06 S 13.87

Gef. C 25.75 H 5.32 N 5.61 S 13.17

Freie 4-Amino-4-desoxy-L-lyxose (14 \rightleftharpoons 15 \rightleftharpoons 18): 500 mg **13** werden mit 10 ccm gesättigter *Ba(OH)*₂-Lösung zersetzt, das BaSO₃ abfiltriert und die Lösung durch Einleiten von CO₂ auf pH 8 gebracht. BaCO₃ wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zu einem farblosen Sirup eingeengt, der i. Vak. bei 25° getrocknet wird. 300 mg gelbliches, in Methanol amorphes schwerlösliches Pulver (97%), $[\alpha]_D$: $+4.0^\circ$ ($c = 0.92$, in Wasser).

Die alkalische Lösung von **13** und der Sirup geben mit *o*-Amino-benzaldehyd in essigsaurer Lösung eine Orangefärbung. CD (H₂O): λ_{max} 240 nm, $\Delta D = -78 \cdot 10^{-4}$. (Chromatographie in Äthanol/Wasser 4:1.)

14: $C_5H_{11}NO_4$ (149.1) Ber. C 40.27 H 7.44 N 9.39

18: $C_{10}H_{13}N_2O_6$ (262.2) Ber. C 45.79 H 6.92 N 10.68

Gef. C 44.34 H 6.88 N 9.73

Pentaacetat der dimeren 4-Amino-4-desoxy-L-lyxose (D-erythro-3-Acetoxy-2-acetoxymethyl-L-lyxo-5,6-diacetoxy-7-acetoxymethyl-cis-anti-cis-perhydro-dipyrrolo[2.1-b:2'.3'-d]oxazol) (**16**): 250 mg **14** \rightleftharpoons **15** \rightleftharpoons **18** werden in 50 ccm absol. Pyridin bei -3° mit 2.5 ccm *Acetanhydrid* 24 Stdn. acetyliert, wobei das Ausgangsprodukt bis auf einen geringen Rückstand

(40 mg) in Lösung geht. Die Mischung wird auf Eis gegeben, mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung nacheinander mit verd. Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zu einem hellgelben Sirup eingengt. Ausb. 190 mg. IR (Film): 1730 (*O*-Acetyl), 1650 (*N*-Acetyl), 1500/cm (schwach, Amid-II).

Präparative DC (PF 254, Benzol/Methanol 96 : 4, zweimal entwickelt):

1) $R_F = 0.6$; sehr wenig. IR (Film): 1730 (*O*-Acetyl), 1650/cm (*N*-Acetyl), keine Amid-II-Bande.

2) $R_F = 0.4$; 42 mg **16** (9.3%), IR (Film): 1730/cm (*O*-Acetyl), $[\alpha]_D^{20}$: -37.3° ($c = 0.15$, in Chlf.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{11}$ (472.4) Ber. C 50.85 H 5.98 N 5.93 Gef. C 51.02 H 5.98 N 5.64

Pentakis-trimethylsilyläther der dimeren 4-Amino-4-desoxy-L-lyxose (D-erythro-3-Trimethylsiloxy-2-trimethylsilyloxymethyl-L-lyxo-5,6-bis-trimethylsiloxy-7-trimethylsilyloxymethyl-cis-anti-cis-perhydro-dipyrrolo[2.1-b:2'.3'-d]oxazol) (17): 250 mg **14** \rightleftharpoons **15** \rightleftharpoons **18** werden in 30 ccm absol. Pyridin mit 3 ccm *Hexamethyldisilazan* und 1.5 ccm *Trimethylchlorsilan* bei Raumtemperatur $1\frac{1}{2}$ Stdn. gerührt. Das Pyridin wird anschließend i. Vak. bei 30° abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, filtriert und das Filtrat zu einem blaßgelben Sirup eingengt. Im Chromatogramm (Benzol/Äthanol (3 : 1) + 3.2% Wasser) 2 Substanzen ($R_F = 0.8$ und 0.9). Bei der chromatographischen Auftrennung auf einer 50-ccm-Kieselgelsäule erfolgte teilweise Zersetzung, und es konnten nur 10 mg der Substanz mit $R_F = 0.9$ als farbl. Sirup isoliert werden. Diese Substanz entspricht auf Grund der Analyse und des Massenspektrums der Formel **17**.

$\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_5$ (623.2) Ber. C 48.18 H 9.38 N 4.49 Gef. C 47.49 H 9.46 N 4.31

[482/69]