

Adolf Kraus und Helmut Simon

Umwandlung von Zuckerphenylhydrazonen und Osazonen über Benzolazoalkene sowie sterische Zuordnung der Produkte *)

Aus dem Chemischen Institut der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau, Weihenstephan, der Technischen Universität München

(Eingegangen am 21. Oktober 1971)

Die Bildung von 3-*O*-Alkyl-pentosazonen (**4a,d**, **5a,d**), 3,6-Anhydroosazonen (**4c**, **5c**), Dehydroallosazon (**11a**), 3-*O*-Methyl-dehydroallosazon (**11b**) und die gegenseitige Umwandlung von **4a** und **5a** sowie von **4c** und **5c** in alkoholischen verdünnten Mineralsäuren wird durch einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus über ein Benzolazo-en-Zwischenprodukt (**3**) erklärt. Die Umwandlung von [3-T]Glucosazon in **4c** und **5c** und die in **11a** erfolgt ohne Tritium-Verlust. Ebenso bildet [3-T]Dehydroallosazon ohne Tritium-Verlust 3-*O*-Methyl-[3-T]dehydroallosazon. Die Konfiguration von **4a** und **5a** wurde durch chemische Umwandlungen und Vergleich der CD-Spektren ermittelt. Das Vorzeichen des Cotton-Effektes von Phenylhydrazonen, Phenylsazonen und Phenylsotriazolen wird durch die Konfiguration des dem Chromophor benachbarten C-Atoms der Zuckerkette bestimmt.

Conversion of Sugar Phenylhydrazones and Osazones via Benzeneazoalkenes and Steric Elucidation of the Products *)

The formation of 3-*O*-alkylpentosazones (**4a,d**, **5a,d**), 3,6-anhydroosazones (**4c**, **5c**), dehydroallosazone (**11a**), 3-*O*-methyldehydroallosazone (**11b**), and the mutual interconversion of **4a** and **5a** as well as that of **4c** and **5c** in alcoholic solution of diluted mineral acids is explained by an elimination addition mechanism with a benzeneazoene intermediate (**3**). The conversion of [3-T]glucosazone into **4c** and **5c** and that into **11a** proceeds without loss of tritium. [3-T]-dehydroallosazone forms 3-*O*-methyl-[3-T]dehydroallosazone also without loss of tritium. — The configuration of **4a** and **5a** was elucidated by a chemical procedure and by comparison of CD spectra. It was found that the signs of Cotton effects of phenylhydrazones, phenylsazonones, and phenylsotriazoles are determined by the configuration of the carbon atom of the sugar chain adjacent to the chromophore.

Bei der Bildung von Phenylsazonen bzw. bei der Umwandlung von Phenylhydrazonen und Osazonen in der Zuckerreihe¹⁻³) sowie bei speziellen Modellverbindungen^{4,5}) wurde das intermediäre Auftreten von Benzolazoalkenen **3** postuliert. Dabei erkannten wir u. a. die von

*) Auszug aus der Dissertation A. Kraus, Techn. Univ. München 1972.

1) H. Simon, G. Heubach und H. Wacker, Chem. Ber. **100**, 3106 (1967).

2) H. Simon und W. Moldenhauer, Chem. Ber. **100**, 3121 (1967).

3) H. Simon, W. Moldenhauer und A. Kraus, Chem. Ber. **102**, 2777 (1969).

4) H. Simon und W. Moldenhauer, Chem. Ber. **101**, 2124 (1968); **102**, 1191 (1969).

5) L. Caglioti, G. Rosini und F. Rossi, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3865 (1966).

Diels und Mitarbb.⁶⁾ als kristallalkohol-haltige Anhydroosazone der Pentosereihe beschriebenen Verbindungen als 3-Alkoxy-pentosazone **4a**, **5a** sowie **4d** und **5d**³⁾. Für ihre Bildung aus Osazonen in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung schlugen wir den Weg von **1** bzw. **2** über **3** vor. Eine entsprechende, allerdings intramolekulare Addition könnte die Bildung der cyclischen Anhydroosazone **4c** und **5c** erklären³⁾. Bei Richtigkeit der angenommenen Mechanismen war zu erwarten, daß **4a** und **5a** bzw. **4c** und **5c** unter Bildungsbedingungen reversibel ineinander übergehen, da die Schritte **4** → **3** bzw. **5** → **3** unter Alkoholabspaltung ähnlich rasch verlaufen sollten wie der Übergang von **1** bzw. **2** in **3** unter Wasser-Eliminierung.

In diesem Zusammenhang bestimmten wir auch die sterische Zuordnung der beiden 3-Methoxy-pentosazone **4a** und **5a** sowie die Gleichgewichtslage **4** ⇌ **5** und untersuchten, ob das Bildungsverhältnis kinetisch oder thermodynamisch determiniert ist.

Aus [3-T]Phenylglucosazon wurden sowohl **4c** und **5c** in saurem Medium als auch Dehydroallosazon **11a**⁷⁾ in alkalischem Medium hergestellt. Damit sollte geklärt werden, ob reversible Enolisierungen den Reaktionen vorgelagert sind oder ob Enolformen **12**, statt Benzolazo-en-Derivate, Zwischenprodukte sind. Dabei müßte das an C-3 gebundene Wasserstoffatom verlorengehen. Enolisierungen wurden von *El Khadem*⁸⁾ angenommen.

Schließlich prüften wir, ob auch das cyclische Dehydroallosazon **11a** in schwach mineral-saurem Methanol in ein oder zwei 3-Methoxy-Produkte übergeht. Diese Frage erhob sich, da aus Glucosazon (**2c**) nur die Alloose-Form **11a**, nicht dagegen die Glucose-Form entsteht⁷⁾. Auch diese Reaktion wurde mit [3-T]Dehydroallosazon durchgeführt.

Die Zuordnung von **4a** und **5a** erfolgte durch Vergleich von CD-Kurven und auf chemischem Wege durch die Übergänge **4a** → **6** → **7** und Vergleich von **7** mit den aus **8** bzw. **9** erhaltenen Trimethoxy-phenylosotriazolen **7** und **10**.

Während **3a** bisher noch nicht isoliert werden konnte, ist **3b** durch *Wolfrom* et al.^{9,10)} bekannt. Wir addierten an **3b** Methanol und 2,4-Dinitro-thiophenol. Die Addition von Methanol zu **4b** und **5b** sollte insbesondere klären, ob auch hier zwei Produkte in ähnlichem Verhältnis entstehen wie **4a** und **5a** aus **1** bzw. **2**. Außerdem schienen uns Additionen von Interesse, da sich an das Benzolazo-alken-System neben den erwähnten Nucleophilen auch CH-acide Verbindungen, z. B. Malonsäure und Derivate, oder Natriumhydrogensulfid und Essigsäure¹¹⁾ addieren und aus den in 2-Stellung substituierten Zuckerhydrazonen die freien Zucker wieder gewonnen werden können. Von *Overend* und Mitarbb.¹²⁾ wurden in jüngster Zeit Additionen an Methyl-2- oder -3-benzolazo-glycopyrano-2-enoside unter präparativen Aspekten beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Die sowohl aus Arabinose- wie Xyloseosazon **1a** und **2a** erhaltenen zwei Methoxy-produkte **4a** und **5a** geben übereinstimmende Elementaranalysen und nahezu identische NMR- und UV-Spektren. **4a** wurde in das Osotriazol **6** übergeführt; dessen *O*-Methylierungsprodukt erweist sich als identisch in Drehung, Circular dichroismus (Abbild. 4) und IR-Spektrum mit dem aus **1a** über das Osotriazol **8** erhältlichen

⁶⁾ *O. Diels, R. Meyer und O. Onnen*, Liebigs Ann. Chem. **525**, 94 (1936).

⁷⁾ *L. Mester und E. Moczar*, J. org. Chemistry **29**, 247 (1964).

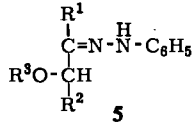
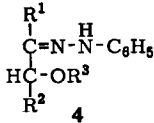
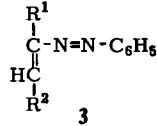
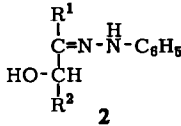
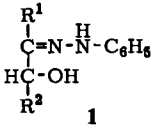
⁸⁾ *H. El Khadem*, Abstract, Vth International Symposium on Carbohydrate Chemistry, Paris, August 1970.

⁹⁾ *M. L. Wolfrom, A. Thompson und D. R. Lineback*, J. org. Chemistry **27**, 2563 (1962).

¹⁰⁾ *M. L. Wolfrom, G. Fraenkel, D. R. Lineback und F. Komitzky jr.*, J. org. Chemistry **29**, 457 (1964).

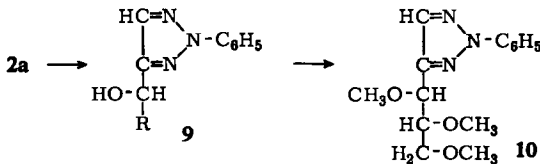
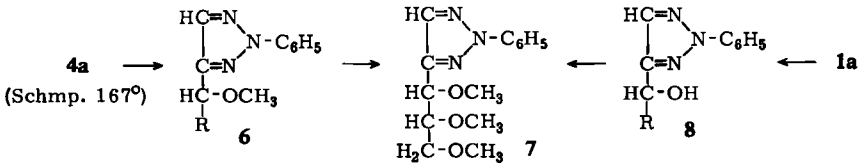
¹¹⁾ *S. Brodka und H. Simon*, Liebigs Ann. Chem. **745**, 193 (1971).

¹²⁾ *P. M. Collins, D. Gardiner S. Kumar und W. G. Overend*, Chem. Commun. **1970**, 1433.



	R ¹	R ²	R ³	Ausgangszucker ^{a)}
1a	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH		D-Arabinose
b	H	-[CHOCOCH ₃] ₃ -CH ₂ OCOCH ₃		D-Glucose
2a	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH		D-Xylose
b	H	-[CHOCOCH ₃] ₃ -CH ₂ OCOCH ₃		D-Mannose
c	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-[CHOH] ₂ -CH ₂ OH		D-Glucose
3a	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH		D-Arabinose
b	H	-[CHOCOCH ₃] ₃ -CH ₂ OCOCH ₃		D-Mannose
4a	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH	CH ₃	D-Arabinose
b	H	-[CHOCOCH ₃] ₃ -CH ₂ OCOCH ₃	CH ₃	D-Glucose
c	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CHOH-CH ₂ -		D-Allose
d	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH	C ₂ H ₅	D-Arabinose
e	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH	CH(CH ₃) ₂	D-Arabinose
5a	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH	CH ₃	D-Xylose
b	H	-[CHOCOCH ₃] ₃ -CH ₂ OCOCH ₃	CH ₃	D-Mannose
c	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CHOH-CH ₂ -		D-Glucose
d	HC=N-NH-C ₆ H ₅	-CHOH-CH ₂ OH	C ₂ H ₅	D-Xylose

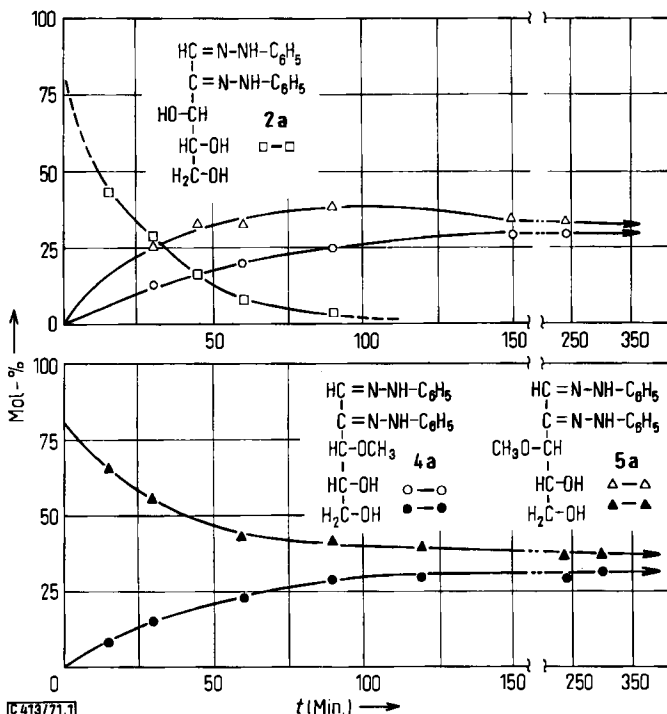
a) Es wird immer nur ein möglicher epimerer Ausgangszucker angegeben.



R = -CHOH-CH₂OH

O-Methylierungsprodukt 7. Wird **2a** in das Osotriazol **9** übergeführt und sodann methyliert, so entsteht das von **7** verschiedene **10** (Abbild. 4). Der zweiten aus **1a** und **2a** erhaltenen Methoxyverbindung muß somit per exclusionem die Formel **5a** zukommen.

Abbild. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Bildung von **4a** und **5a** aus **2a**^{12a)}. **5a** bildet sich etwas rascher als **4a**, die Gleichgewichtslage ist nach ca. 3 Stdn. erreicht. Das Produktverhältnis ist auch bereits zu Beginn der Reaktion im wesentlichen thermodynamisch determiniert. Geht man unter den gleichen Bedingungen von reinem **5a** aus, so wird dieselbe Gleichgewichtslage etwa nach 2.5 Stdn. erreicht. Für **4a** (nicht gezeichnet) gilt das entsprechende. Experimente mit Arabinoseosazon (**1a**) zeigen die gleichen Ergebnisse.

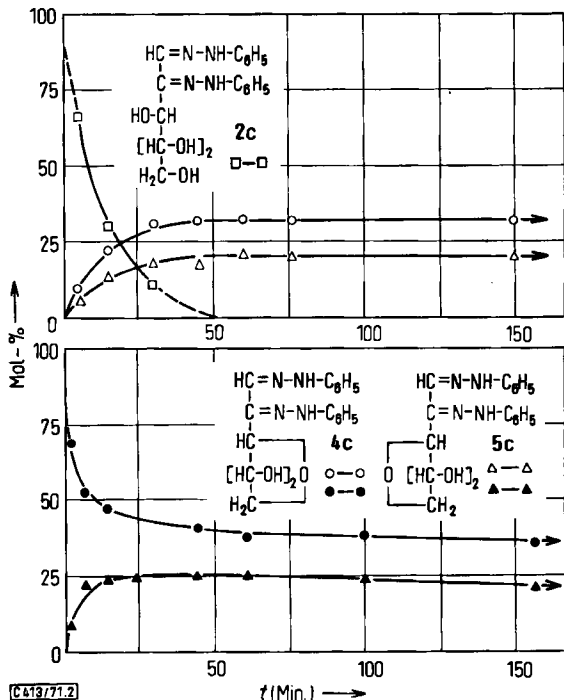


Abbild. 1. Obere Hälfte: Bildung von 3-O-Methyl-D-arabinose- (**4a**) ○○○ und 3-O-Methyl-D-xylosephenylosazon (**5a**) △△△ aus D-Xylosephenylosazon (**2a**) □□□. Untere Hälfte: Umwandlung von **5a** ▲▲▲ in **4a** ●●● (Bedingungen siehe Tab. 2, zur Materialbilanz siehe Text)

Der zeitliche Verlauf der Bildung der Anhydroosazone **4c** und **5c** aus Glucosazon (**2c**) ist in Abbild. 2^{12a)} dargestellt. Die beiden Produkte entstehen im Verhältnis

^{12a)} Bei der Extraktion des auf Kieselgel zur dünnschichtchromatographischen Analyse aufgebrauchten Materials geht jeweils ein konstanter Prozentsatz verloren (vgl. Beschreibung der Versuche). Die Prozentangaben in den Abbildungen sind auf die aufgebrauchte Menge bezogen. Es finden keine wesentlichen Nebenreaktionen statt, da die Mengen nach Gleichgewichtseinstellung auch nach langen Zeiten konstant bleiben.

4c: **5c** \approx 3 : 2. Dieses Verhältnis wird auch ausgehend von **4c** (Abbild. 2) und (nicht gezeichnet) von **5c** erreicht. Damit erweist sich die Aussage, daß bei der Bildung von Anhydroosazonen der Substituent an C-3 immer die Konfiguration des nächst höheren C-Atoms, das nicht an der Ringbildung beteiligt ist, einzunehmen versucht¹³⁾, als nicht allgemein gültig.



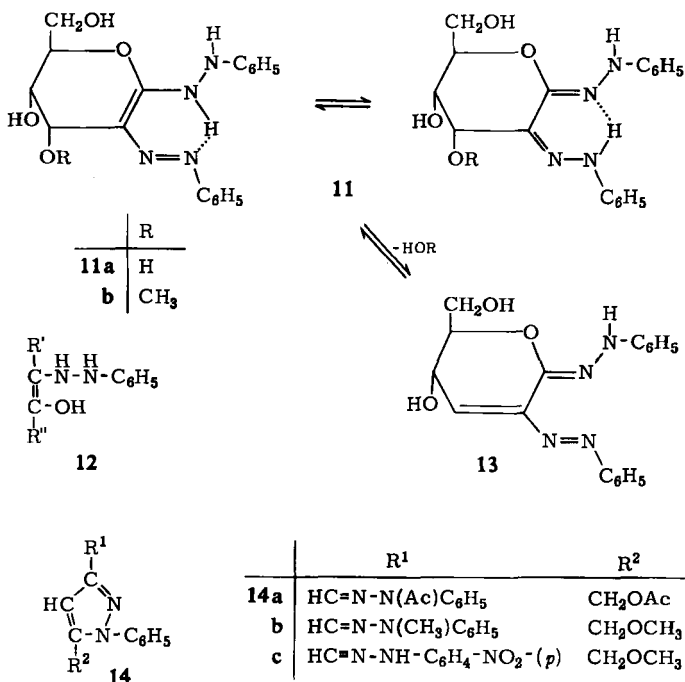
Abbild. 2. Obere Hälfte: Bildung von 3,6-Anhydro-D-allose- (**4c**) $\circ\circ\circ$ und -glucosephenylosazon (**5c**) $\triangle\triangle\triangle$ aus D-Glucosephenylosazon (**2c**) $\square\square\square$. Untere Hälfte: Umwandlung von **4c** $\bullet\bullet\bullet$ in **5c** $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ (Bedingungen siehe Tab. 2, zur Materialbilanz siehe Text)

Ursprünglich formulierten *Mester et al.*⁷⁾ das cyclische Dehydroallosazon **11a** nur in der Phenylhydrazino-en-azobenzol-Form. Die tautomere Osazonstruktur dürfte jedoch ebenso wahrscheinlich sein^{13a)}. Dafür sprechen die NH-Signale des NMR-Spektrums, die glatte Osotriazolbildung und die O-Methylierung an C-3 der ursprünglichen Zuckerkette in schwach saurer methanolischer Lösung zu **11b**. **11b** entsteht offenbar (nach dünnschichtchromatographischer Analyse in 7 verschiedenen Lösungsmittelsystemen) als einziges Produkt. Für die Konfiguration von **11b** sollten die gleichen Überlegungen gültig sein wie die, die in l. c.⁷⁾ für **11a** dargelegt werden. Auch nach unseren Befunden entsteht bei der Dehydrierung von Glucosazon (**2c**) nur ein Produkt, das nach l. c.⁷⁾ Dehydroallosazon **11a** ist. Weder bei der Bildung von **11a** aus [3-T]-Glucosazon noch bei der von **11b** aus [3-T]Dehydroallosazon ist ein Tritiumverlust feststellbar.

¹³⁾ L. Mester, H. El Khadem und G. Vass, Tetrahedron Letters [London] 1969, 4135.

^{13a)} L. Mester, Angew. Chem. 77, 586 (1965).

Die Bildung von **4a** und **5a** sowie die der Anhydroosazone **4c** und **5c** ohne Tritium-Verlust an C-3, die gegenseitige Umwandelbarkeit von **4a** und **5a** bzw. **4c** und **5c**, die für die Bildung von **11a** notwendige Inversion sowie die Methylierung von **11a** zu **11b** ohne Tritium-Verlust an C-3 lassen sich zwanglos durch einen Eliminierungs-Additionsmechanismus mit einem Benzolazo-en-Zwischenprodukt **3** erklären. Dadurch wird auch der Befund von *Diels et al.*⁶⁾, wonach Glucose-[*N*-alkyl-phenyl-osazon] auch nach langer Zeit kein 3.6-Anhydroosazon bildet, ohne weiteres erklärbar. Die Darstellung des En-azo-Systems aus α -Hydroxy- oder anderen α -substituierten Phenylhydrazonen und die Addition von Nucleophilen wurde von uns^{4,11,14)} und anderen^{5,15,16)} an zahlreichen Modellreaktionen unter ähnlichen Bedingungen gezeigt.



Eine direkte Substitution der an C-3 fixierten OH-Gruppe kommt nicht in Betracht, da hierfür die Bedingungen zu milde sind. Die Addition an ein Enol **12**, das von *El Khadem et al.*⁸⁾ für das Entstehen von **5c**¹⁷⁾ neben **4c** verantwortlich gemacht wird, scheidet aufgrund unserer Befunde mit den tritium-markierten Verbindungen ebenfalls aus.

Die Addition von Methanol an **3b** (Abbild. 3^{12a)}) verläuft mit 1/1000 der Säurekonzentration und bei einer um 20° tieferen Temperatur vergleichbar schnell wie die

¹⁴⁾ S. Brodka und H. Simon, Chem. Ber. **102**, 3647 (1969).

¹⁵⁾ L. Caglioti und G. Rosini, Chem. and Ind. **1969**, 1093.

¹⁶⁾ L. Caglioti, A. Dondoni und G. Rosini, Chim. et Ind. **50**, 122 (1968).

¹⁷⁾ H. El Khadem, E. Schreier, G. Stöhr und E. Hardegger, Helv. chim. Acta **35**, 993 (1952).

¹⁸⁾ H. El Khadem, J. org. Chemistry **29**, 3072 (1964).

Übergänge **1a** bzw. **2a** in **4a** und **5a** sowie **2c** in **4c** bzw. **5c**. Daraus ist zu schließen, daß bei den zuletzt genannten Umwandlungen die Eliminierung geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Bildung von Dianhydroosazonen¹⁸⁾ läßt sich ebenfalls unter der Annahme von En-azo-Formen als Zwischenprodukte zwanglos erklären. Wie die Anhydroosazonbildung von **4c** und **5c**⁶⁾ erfolgt auch die Bildung des Dianhydroosazons **14a**¹⁸⁾ in saurem Medium und, wie hier gefunden, im alkalischen Medium. Wird nämlich Tri-*O*-acetyl-pentosazon in Pyridin/Äthanol erhitzt, so entsteht ebenfalls **14a**. Dabei muß eine *O*→*N*-Acyllwanderung erfolgen. Beim Versuch, die Osazone **1a** und **2a** in Dimethylformamid mit Methyljodid und Bariumoxid zu methylieren, wurde ein farbloses Produkt isoliert. Hinweise auf die Struktur **14b** waren durch die Addition von einem Moläquiv. Brom, der Umhydrazonisierung mit nur einem Moläquiv. *p*-Nitro-phenylhydrazin zu **14c** und dem NMR-Spektrum gegeben. Schließlich erwies sich die unbekannte Substanz nach IR- und NMR-Spektrum als identisch mit dem aus **14a** durch *O*-Methylierung erhältlichen **14b**. Die Entstehung der einfachen Anhydroosazone **4c** und **5c** im alkalischen Medium wurde von uns bereits früher beobachtet²⁾.

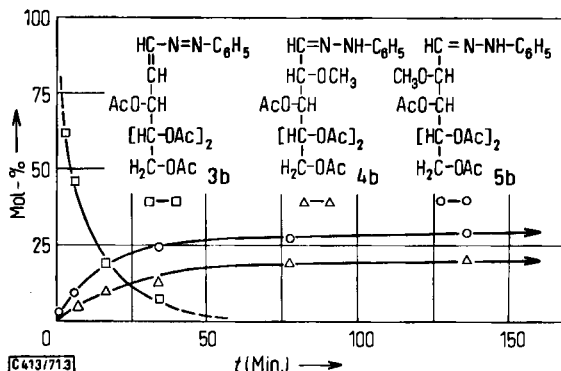


Abbildung 3. Bildung von 2-*O*-Methyl-3.4.5.6-tetra-*O*-acetyl-D-glucose- (**4b**) $\Delta\Delta\Delta$ bzw. -D-mannose-phenylhydrazon (**5b**) $\circ\circ\circ$ aus D-arabino-1-Benzolazo-3.4.5.6-tetraacetoxy-hexen-(1) (**3b**) (Bedingungen siehe Tab. 2, zur Materialbildung siehe Text)

CD-Spektren

Abgesehen von der Bildung des Dehydroallosazons **11a** entstanden bei den untersuchten Reaktionen immer zwei Produkte, die sich *nur* durch die sterische Anordnung des sich an das chromophore System anschließenden C-Atoms unterscheiden. Wir haben ihre CD-Spektren gemessen.

Die meisten der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen zeigen einen multiplen Cotton-Effekt. Ein wesentlicher Bereich ist der von ca. 230 bis gegen 300 bzw. 340 nm. Der Gipfel von $\Delta\epsilon$ liegt stets bei oder in der Nähe von 260 nm. Nicht nur in diesem, sondern auch in anderen Bereichen hängt bei Verbindungen mit multiplern Cotton-Effekt das Vorzeichen eindeutig von der sterischen Anordnung des der chromophoren Gruppe benachbarten C-Atoms ab. Der Cotton-Effekt ist zwischen 230 und 300 bzw. 340 nm bei Osotriazolen (**7–10**) und, in Übereinstimmung mit Mester et al.¹³⁾, bei Phenyl-osazonen bzw. Derivaten (**4a**, **5a**, **4c** und **5c**) positiv, falls die OH- oder OR-Gruppe

Tab. 1. Vorzeichen, Gipfel und $\Delta\epsilon$ des Cotton-Effekts verschiedener Phenylhydrazone, Phenylsazone und Derivate

Verbindung ^{a)}	Vorzeichen des Cottoneffekts	Vorzeichen des Cottoneffekts
1a	- bis 230b)	+ von 230 bis 338 [266 (2.2) 305 (1.2)] ^{e)}
2a	+ bis 230	- von 230 bis 338 [260 (2.6) 300 (1.1)]
2c		- von 230 bis 337 [260 (-) 310 (-)]
4a	+ bis 220	+ von 234 bis 338 [256 (4.1) 304 (1.6)]
5a	- bis 222	- von 234 bis 338 [256 (4.2) 300 (1.3)] ^{d)}
4c	- bis 230	+ von 230 bis 336 [254 (2.5) 302 (1.9)]
5c		- von 230 bis 343 [256 (7.2) 312 (2.4)]
8	- von 220 bis 230 [223 (0.35)]	+ von 230 bis 300 [265 (0.95)]
9	+ von 220 bis 231 [223 (0.60)]	- von 231 bis 295 [259 (1.20)]
7	- von 220 bis 228	+ von 228 bis 300 [260 (1.25)]
10	+ von 220 bis 234	- von 234 bis 292 [255 (0.90)]
1b	+ von 220 bis 234 [216 (1.6)]	- von 234 bis 292 [277 (1.3)]
2b ^{e)}	- von 220 bis 246	+ von 246 bis 330 [277 (1.6)]
4d	+ bis 221	+ von 236 bis 328 [257 (4.0) 296 (1.8)]
5d	- bis 228 (Kurve tangiert Nulllinie)	- von 228 bis 326 [256 (3.9) 298 (1.3)]
4e	+ bis 224	+ von 236 bis 327 [255 (3.9) 297 (1.9)]
5b	- bis 240	+ von 240 bis 286 [275 (0.8)]
4b	+ bis 241	- von 241 bis 290 [276 (0.7)]
		+ von 238 bis 430 [382 (2.1)]
		+ von 326 bis 426 [374 (1.7)]
		- von 327 bis 430 [382 (2.4)]
		- von 286 bis 337 [306 (1.1)]
		+ von 290 bis 320 [304 (0.6)]
		- von 338 bis 418 [370 (0.4)]
		+ von 337 bis 396 [362 (-)]
		- von 338 bis 430 [390 (1.6)]
		+ von 338 bis 425 [385 (1.3)]
		- von 336 bis 446 [385 (2.1)]
		+ von 343 bis 416 [370 (0.9)]
		- von 416 bis 437 [427 (0.10)]
		- von 418 bis 450 [435 (0.15)]
		- von 396 bis 450 [421 (-)]

a) Konzentration ca. $5 \cdot 10^{-4}$ molar in Methanol.

b) Wellenlänge in nm.

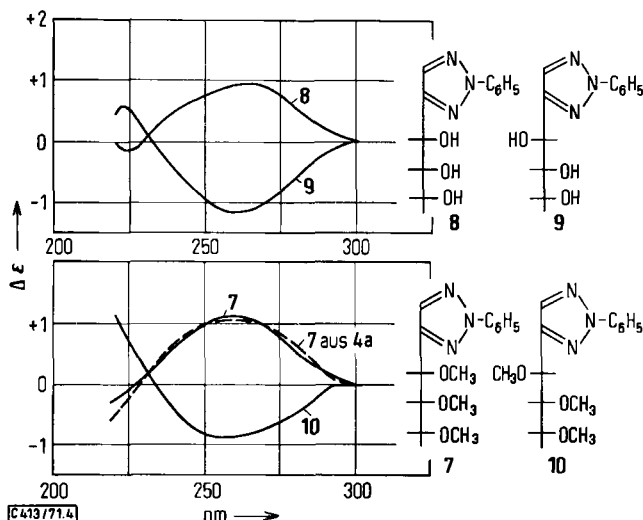
c) In eckigen Klammern λ_{max} und dazu in runden Klammern $\Delta\epsilon$ der Maxima.

d) Schulter.

e) Lösungsmittel: Methanol//Dimethylsulfoxid (92:8).

bzw. ein Ätherring in der Fischer-Projektion nach rechts schaut. Für Phenylhydrazone jedoch gilt das Umgekehrte. Aufgrund dieser Befunde scheint es möglich, die beiden durch Addition von Methanol an *D-arabino*-1-Benzolazo-3.4.5.6-tetraacetoxy-hexen-(1) (**3b**) entstehenden Produkte **4b** und **5b** zuzuordnen. Auch eine Zuordnung der beiden 3-*O*-Äthyl-pentosazone und des einen isolierten 3-*O*-Isopropyl-pentosazons ist dadurch möglich. Die Formazane stellen jedoch eine Ausnahme dar. Nach *Mester et al.*¹⁹⁾ soll bei den nicht *O*-acetylierten Formazanen die sterische Anordnung an C-3 ausschlaggebend sein.

Osazone und Derivate haben im Bereich von 230–340 nm zwei Gipfel, wobei der längstwellige stets den geringeren $\Delta\epsilon$ -Wert aufweist.



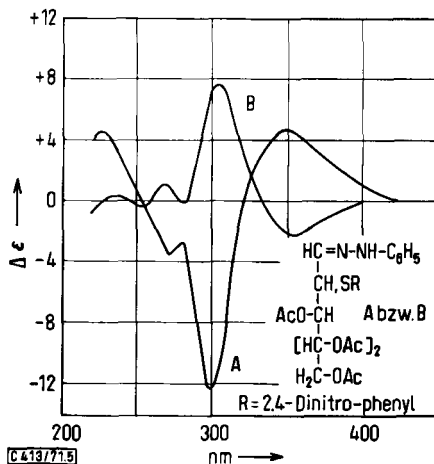
Abbild. 4. CD-Spektren der Phenylisotriazole **8** und **9** aus *D*-Arabinose- (**1a**) und *D*-Xylosephenylosazon (**2a**), der per-*O*-methylierten Derivate **7** und **10** sowie des per-*O*-methylierten Phenylisotriazols (**7**) aus dem 3-*O*-Methyl-pentosazon **4a** in Methanol

Arabinose- und Xyloseosotriazol **8** und **9**, die Tri-*O*-methyl-Derivate **7** und **10** (Abbild. 4) sowie 3-*O*-Methyl-arabinose- und 3-*O*-Methyl-xylosephenylosazon **4a** und **5a** zeigen jeweils nahezu völlig spiegelbildliche Spektren. Die 3-*O*-Alkyl-pentosazon-Spektren stimmen bis 340 nm nahezu mit den von *Mester et al.*^{13,20)} publizierten Spektren von Hexosephenylosazon überein. Bei 420 bzw. 400 nm zeigen nichtacetyliertes Xylose- und Glucosephenylosazon einen zusätzlichen Nulldurchgang.

Abbild. 5 zeigt die CD-Spektren der beiden durch Addition von 2,4-Dinitro-thiophenol an *D-arabino*-1-Benzolazo-3.4.5.6-tetraacetoxy-hexen-(1) erhaltenen Produkte. Eine Zuordnung aufgrund der oben angegebenen Regel ist nicht ohne weiteres möglich, da auf das chromophore System an C-1 ein weiteres an dem asymmetrischen C-2 folgt, das seinerseits wieder durch das asymmetrische C-3 beeinflusst werden kann.

¹⁹⁾ L. Mester, G. Vass und M. Mester, Z. Chem. **10**, 395 (1970).

²⁰⁾ L. Mester, Chimia [Zürich] **23**, 133 (1969).



Abbild. 5. CD-Spektren der beiden bei der Addition von 2,4-Dinitrothiophenol an *D*-arabino-1-Benzolazo-3,4,5,6-tetraacetoxy-hexen-(1) (3b) entstehenden Produkte A und B in Methanol

Wir danken der Firma *Jouan-Quetin*, Paris, für die zweiwöchige Überlassung eines Dichrographen II, Herrn *A. Richter* für zahlreiche Elementaranalysen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein NMR-Gerät, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Chemikalien und besonders Herrn *F. Wendling* für fleißige und eigenständige Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert; die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-T-60-Spektrometer, soweit nicht anders angegeben, in Dimethylsulfoxid- d_6 gegen TMS als inneren Standard gemessen, UV-Spektren (in Methanol) mit dem 137 UV-Gerät, IR-Spektren mit dem 137 IR-Gerät der Fa. Perkin-Elmer. Die CD-Messungen erfolgten am Dichrograph II der Fa. Jouan-Quetin.

Alle Lösungsmittel, soweit nicht p. a. bezogen, wurden über 1,5-m-Kolonnen destilliert. Das zur Neutralisation und Vorreinigung verwendete basische Aluminiumoxid der Fa. Woelm wurde in der Aktivitätsstufe I (nach *Brockmann*) eingesetzt. Alle Operationen wurden soweit als möglich unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt.

Die Reaktionen ließen sich dünnschichtchromatographisch gut verfolgen. Für die präparative Trennung wurden 0,5-mm-Schichten von Kieselgel GF₂₅₄ auf 100 × 20-cm-Platten verwendet, im übrigen 0,25-mm-Schichten auf Al-Folie (Merck) bzw. auf Glas (für Kinetikmessungen). Die Produkte waren durch ihre Farbe, andernfalls unter UV-Licht bei 254 nm sichtbar; R_F -Werte wurden nicht standardisiert und sind daher meist nicht angegeben. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleichsubstanzen. Folgende Laufmittel wurden verwendet:

- A) Äthylacetat/Butylacetat (1:1)
- B) Benzol/Butylacetat (1:1)
- C) Äthylacetat/Chloroform (1:2)
- D) Äthylacetat/Chloroform (1:6)
- E) Benzol/Äthanol/Petroläther (40–60°) (4:1:1)
- F) Chloroform/Petroläther (40–60°)/Methanol (5:5:2).

D-Arabinosephenylosazon (**1a**), D-Xylosephenylosazon (**2a**) und D-Glucosephenylosazon (**2c**) wurden nach I. c.²¹⁾, D-Glucosephenylhydrazon (**1b**) und D-Mannosephenylhydrazon (**2b**) nach I. c.²⁾ dargestellt und gereinigt, D-*arabino*-1-Benzolazo-3.4.5.6-tetraacetoxy-hexen-(1) (**3b**) nach I. c.¹⁰⁾.

Als Ausgangssubstanz für die tritium-markierten Verbindungen diene [3-T]-D-Glucose von Amersham R. C. C., England. Die Produkte wurden zur Analyse verbrannt²²⁾ und in einem Szintillationspektrometer SL 40 der Fa. Intertechnique vermessen.

1. 3-O-Methyl-D-arabinosephenylosazon (**4a**), 3-O-Methyl-D-xylosephenylosazon (**5a**), 3-O-Äthyl-D-arabinosephenylosazon (**4d**), 3-O-Äthyl-D-xylosephenylosazon (**5d**) und 3-O-Isopropyl-D-arabinosephenylosazon (**4e**): 6.0 g (26 mMol) D-Arabinosephenylosazon (**1a**), Schmp. 173°, oder D-Xylosephenylosazon (**2a**), Schmp. 165°, wurden in 250 ccm Methanol, Äthanol oder Isopropylalkohol gelöst und nach Zugabe von 1 ccm 7*n* H₂SO₄ unter Rückfluß gekocht, bis dünnschichtchromatographisch (Laufmittel A) kein Ausgangsprodukt mehr feststellbar war (ca. 45 Min.). Nach Abkühlen im Eisbad wurden 20 g Aluminiumoxid zugesetzt, 10 Min. gerührt, anschließend das Gemisch über eine kurze Al₂O₃-Säule (3 × 5 cm) filtriert und mit dem jeweiligen Alkohol nachgewaschen. Zur Entfernung des Lösungsmittels wurde im Rotationsverdampfer bei 40° bis zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Epimerengemisch (ca. 80% Rohausb.) wurde in Portionen von ca. 300 mg auf präparativen Schichtplatten getrennt und die mit Methanol eluierten Produkte nach Eindampfen umkristallisiert. *R_F* **4a** > **5a**.

4a: Schmp. 167° (Acetonitril) (Lit.²³⁾: 163°, $[\alpha]_D^{20}$: +10° (CH₃OH, *c* = 0.9).

5a: Schmp. 177° (Isopropylalkohol) (Lit.^{23a)}: 172°, $[\alpha]_D^{20}$: -36° (CH₃OH, *c* = 1.0).

C₁₈H₂₂N₄O₃ (342.4) Ber. C 63.14 H 6.48 N 16.36

4a/5a (ungetrennt) Gef. C 63.15 H 6.71 N 16.59

5a Gef. C 62.97 H 6.50 N 16.31

UV: **4a** sowie **5a**: λ_{\max} 256 nm (ϵ 18 500), 312–315 (9500), 396 (18 500).

NMR: **4a** sowie **5a**: 1-H^{23b)} δ 7.80; 3-H, 4-H, 5-H *m* 3.3–4.0; 3-OCH₃ *s* 3.30; 4-OH, 5-OH breites Signal 4.7; 1- α -NH *s* 10.70; 2- α -NH *s* 12.38; Phenyl (10 H) *m* 7.2.

4d: Schmp. 183–184° (Acetonitril) (Lit.⁶⁾: 180–181°.

5d: Schmp. 149° (Acetonitril). *R_F* **4d** > **5d**.

C₁₉H₂₄N₄O₃ (356.4) Ber. C 64.03 H 6.79 N 15.72

4d Gef. C 64.13 H 7.13 N 16.06

5d Gef. C 63.84 H 6.90 N 15.70

UV: Wie **4a** und **5a**.

4e: Schmp. 191–193° (Chloroform).

C₂₀H₂₆N₄O₃ (370.5) Ber. C 64.84 H 7.07 N 15.12 Gef. C 64.75 H 7.11 N 14.79

NMR: Isopropyl-CH₃ δ 1.05 und 1.10 (*J* = 6 Hz), ansonsten übereinstimmend mit **4a** und **5a**.

2. 3,6-Anhydro-D-allosephenylosazon (**4c**) und 3,6-Anhydro-D-glucosephenylosazon (**5c**): 5.0 g D-Glucosephenylosazon (**2c**) wurden analog wie oben (200 ccm Methanol als Lösungsmittel,

²¹⁾ R. L. Whistler und M. L. Wolfrom (Herausgeber), N. K. Richtmyer, Methods in Carbohydrate Chemistry, Bd. II, S. 127, Acad. Press, New York and London 1963.

²²⁾ F. Kalberer und J. Rutschmann, Helv. chim. Acta **44**, 1956 (1961).

²³⁾ F. Smith, J. chem. Soc. [London] **1939**, 753.

^{23a)} E. G. V. Percival und I. C. Willox, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1608.

^{23b)} Die Zahlen geben die Stellungen an der ursprünglichen Kohlenstoffkette des Zuckers an.

0.5 ccm 7*n* H₂SO₄, 30 Min. Reaktionszeit) behandelt; Rohausb. 3.8 g (79%). Das braune Kristallgemenge wurde in heißem Äthylacetat gelöst und das zuerst ausfallende, noch stark verunreinigte Kristallinat verworfen; aus der so gereinigten Mutterlauge kristallisierte nach Zusatz von Petroläther (40–60°) gelbes **4c**, das nach Dünnschichtchromatographie noch etwas **5c** enthielt. Nach 3- bis 4maligem Umkristallisieren aus Äthylacetat wurde schließlich reines **4c** erhalten. Aus der an **4c** verarmten Mutterlauge wurde, wie unter 1. beschrieben, durch präparative Schichtchromatographie **5c** gewonnen. R_F **4c** < **5c**.

4c: Schmp. 189° (Äthylacetat) (Lit.¹⁷): 179–180°.

5c: Schmp. 191° (Acetonitril) (Lit.¹⁷): 184–185°.

UV: **4c** und **5c**: λ_{\max} 255 nm (ϵ 23000), 315 (12000), 398 (20000).

NMR: **4c** und **5c**: 1-H^{23b} s δ 7.70; 3-H d 4.50 ($J = 4$ Hz); 4-H, 5-H, 6-H m 3.6–4.4; 4-OH, 5-OH d 4.86 und 4.93 ($J = 8$ Hz); 1- α -NH s 10.54; 2- α -NH s 12.20; Phenyl-H m 7.1.

3. *3-O-Methyl-D-arabinosephenylosotriazol* (**6**), *D-Arabinosephenylosotriazol* (**8**) und *D-Xylosephenylosotriazol* (**9**) sowie *Triazol aus Dehydro-D-allosephenylosazon* (**11a**) (modifiziert nach l. c.²⁴): Zu 1.0 mMol des betreffenden Osazons wurden 585 mg CuSO₄·5H₂O p. a. in 50 ccm Wasser gegeben und die anfangs unlösliche Mischung unter Rühren im Ölbad bei 120–130° gekocht. Die Osazon-Abnahme wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Laufmittel B); nach Beendigung der Reaktion (ca. 1 Stde.) wurde rasch gekühlt, die dunkle Lösung über ein hartes Filter filtriert, mit 2 ccm Dowex 50 × 8 (200–400 mesh) 30 Min. gerührt und schließlich über eine kurze Säule desselben Austauscherharzes nachgereinigt; die Harze wurden gründlich mit Wasser und zuletzt mit Methanol triazol-frei gewaschen. Die vereinigten, nur noch schwach gelbgrünen Lösungen wurden mit 1*n* NaOH neutralisiert, im Rotationsverdampfer eingedampft und der ölige bis feste Rückstand mit Methanol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das entstandene Öl nur bei Xyloseosazon als Ausgangsprodukt zum Kristallisieren gebracht werden; alle anderen *Osootriazole* wurden als Öle direkt weiterverarbeitet. Rohausb. ca. 80%.

Osootriazol 9 aus D-Xylosephenylosazon (2a): Schmp. 88° (Benzol) (Lit.²⁵): 88–90°, $[\alpha]_D^{20}$: –33.40° (H₂O, $c = 0.8$) (Lit.²⁵): $[\alpha]_D^{20}$: –32.3°.

C₁₁H₁₃N₃O₃ (235.2) Ber. C 56.16 H 5.57 N 17.86 Gef. C 56.15 H 5.68 N 17.78

NMR: 1-H^{23b} s δ ca. 8; 3-H t 4.90; 4-H, 5-H m 3.3–3.9; OH d 5.33 ($J = 6$ Hz), m 4.6 (2 H); arom. H (5) m 7.4 und 8.0.

Osootriazol 8 aus D-Arabinosephenylosazon (1a): Öl (bei längerem Aufbewahren nichtkristallin erstarrend), $[\alpha]_D^{20}$: +22.5° (H₂O, $c = 0.8$) (Lit.²⁵): Schmp. 80–81°, $[\alpha]_D^{20}$: +23.1°.

Osootriazol 6: Öl, das direkt zu **7** weiterverarbeitet wurde.

Triazol aus 11a: Farblose Nadeln (Benzol), Schmp. 175°.

C₁₂H₁₃N₃O₄ (263.3) Ber. C 54.75 H 4.98 N 15.96 Gef. C 54.77 H 5.02 N 16.13

NMR: 3-H^{23b} d (nach D₂O-Zugabe, $J_{3,4} = 4$ Hz) δ 4.8; 4-H, 5-H, 6-H m 3.8–4.3; 3-OH, 4-OH d 5.60 ($J = 7$ Hz), 5.15, m 7.2–8.0; keine NH-Protonen mehr!

4. *O-Methylierung der Osootriazole zu Tri-O-methyl-D-arabinosephenylosotriazol (7) und Tri-O-methyl-D-xylosephenylosotriazol (10)* (analog l. c.²⁶): Pro Äquivalent zu methylierender OH-Gruppe wurden 1 ccm Dimethylformamid, 0.25 ccm Methyljodid und 0.3 g fein gepulvertes Bariumoxid zugesetzt. Um die Reaktion zu starten, mußte unter Rühren auf ca. 50° erwärmt werden; unter leichtem Schäumen stieg dann die Temp. kurz auf 90–95°, nach ca. 30 Min. war die Reaktion beendet. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit Wasser

²⁴) H. Simon und H. D. Dorrer, Z. Naturforsch. **18b**, 360 (1963).

²⁵) N. K. Richtmyer in l. c.²¹), S. 132.

versetzt, die Lösung vom Unlöslichen abgegossen und mit Äther extrahiert, der unlösliche Rückstand mit Methanol eluiert. Aus den vereinigten Extrakten blieb nach Entfernen der Lösungsmittel ein dunkelgefärbtes Öl zurück, welches durch Destillation im Kugelrohr (1 Torr, 120–140°) zu einem blaßgelben Öl gereinigt wurde.

10: Aus 1.75 g **9** Ausb. 1.42 g (68%), $[\alpha]_D^{20}$: -61.0° (CH₃OH, $c = 1.0$).

C₁₄H₁₉N₃O₃ (277.3) Ber. C 60.63 H 6.91 N 15.15 Gef. C 60.16 H 6.94 N 16.15

UV: λ_{\max} 267 nm (ϵ 17400). — IR (NaCl): 1613, 1508, 1103 ss, 1042 m, 973, 763/cm.

NMR (Chloroform): 1-H^{23b} s δ 7.76; 3-H d 4.66 ($J = 4$ Hz); 4-H, 5-H m 3.4–3.7; OCH₃ (9 H) s 3.3 und 3.4; Phenyl-H (5) m 7.3 und 8.0.

7: Aus 1.65 g **8** Ausb. 0.84 g (63%), $[\alpha]_D^{20}$: $+63.2^\circ$ (CH₃OH, $c = 1.2$).

UV und NMR wie **10**. — IR (NaCl): 1117 ss, 1033/cm m, sonst wie **10**.

7: Aus 0.27 g **6** Ausb. 0.17 g (55%), $[\alpha]_D^{20}$: $+64.8^\circ$ (CH₃OH, $c = 1.0$). UV, IR und NMR wie authent. **7**.

5. Dehydro-D-allosephenylosazon (11a): Nach I. c.²⁷⁾ mit der Pyridin/KOH-Methode und Luftsauerstoff hergestellt. Gelbe Nadeln, Schmp. 203° (Acetonitril) (Lit.⁷⁾: 203°, $[\alpha]_D^{20}$: $+346.8^\circ$ (Pyridin/Äthanol 1:1, $c = 0.44$) (Lit.⁷⁾: $[\alpha]_D^{25}$: $+346^\circ$.

NMR: 3-H, 4-H, 5-H, 6-H m δ 3.8–4.4; 3-OH, 4-OH d 5.50 ($J = 4$ Hz), 5.20 ($J = 7$ Hz); 6-OH t 5.00 ($J = 7$ Hz); 1- α -NH s 9.35; 2- α -NH s 12.42; Phenyl-H (10) m 6.6–7.5.

6. 3-O-Methyl-dehydro-D-allosephenylosazon (11b): Aus 0.50 g **11a** durch Kochen in schwefelsaurem Methanol (vgl. unter 1). Nachdem dünnstschichtchromatographisch (Laufmittel A bis F; Butylacetat/Methanol 8:1 eignet sich am besten zur Unterscheidung von **11a** und **11b**) nur noch wenig Ausgangsprodukt neben einem einzigen Hauptprodukt festgestellt worden war, wurde nach Neutralisation mit basischem Aluminiumoxid und Eindampfen mehrfach aus Acetonitril umkristallisiert. 0.15 g (ca. 30%), die Gesamtausb. liegt höher, auf vollständige Gewinnung wurde verzichtet. Schmp. 207–208° (Zers.).

C₁₉H₂₂N₄O₄ (370.4) Ber. C 61.61 H 5.99 N 15.13 Gef. C 61.65 H 6.16 N 15.72

NMR: 3-OCH₃^{23b}) s δ 3.38; 4-OH d 5.40 ($J = 6$ Hz); 6-OH t 5.00 ($J = 6$ Hz), sonst wie **11a**.

7. 5-Acetoxymethyl-1-phenyl-3-formyl-pyrazol-[phenyl-acetyl-hydrizon] (14a) wurde zu Vergleichszwecken nach El Khadem¹⁸⁾ hergestellt. Schmp. 199° (Äthanol) (Lit.¹⁸⁾: 196°.

Darstellung von 14a im alkalischen Medium: Tri-O-acetyl-pentosazon wurde 10–15 Stdn. in Äthanol/Wasser/Pyridin (8:1:1) unter Rückfluß gekocht. **14a** fällt aus der gekühlten Lösung aus (ca. 20% Ausb. gegenüber 80–90% nach I. c.¹⁸⁾). Bei Abwesenheit von Pyridin konnte nach 5 Stdn. dünnstschichtchromatographisch (Laufmittel C) kein **14a** nachgewiesen werden. Analyse, Schmp., IR und NMR stimmen mit authentischem **14a** überein.

5-Methoxymethyl-1-phenyl-3-formyl-pyrazol-[methyl-phenyl-hydrizon] (14b): Nach I. c.²⁶⁾ wurden **1a** und **2a** methyliert und das ölige Rohprodukt mit 2 n H₂SO₄ gewaschen; Lösen in Methanol und Wasserzugabe lieferten **14b** in Form farbloser Nadelchen. Nach Dünnstschichtchromatographie (Laufmittel C), Auskratzen und eluieren ergaben sich UV-spektroskopisch ca. 20% **14b**, Schmp. (Äthanol) 128–129°.

C₁₉H₂₀N₄O (320.4) Ber. C 71.23 H 6.29 N 17.49 Gef. C 71.13 H 6.29 N 17.56

Mol.-Gew. 300, 308 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

IR (KBr): 1605, 1511, 1383, 1370, 1122, 752, 693/cm.

²⁶⁾ E. L. Hirst und E. Percival in I. c.²¹⁾, S. 149.

²⁷⁾ O. Diels, E. Cluß, H. J. Stephan und R. König, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1189 (1938).

NMR (CCl_3): 1-H (^{23}b) δ 7.65; 3-H δ 6.88; 5-H δ 4.45; NCH_3 und OCH_3 δ 3.36; Phenyl-H (10) m 7.4.

Strukturbeweis für 14b: Addition von einem Äquivalent *Brom* in Methanol gibt eine kristalline leicht gelbliche Substanz, Schmp. (Methanol) 144–145°.

NMR (CDCl_3): Sehr ähnlich wie 14b. 3-H in den Aromatenbereich verschoben: δ ca. 7.2; OCH_3 und NCH_3 in zwei Singulets getrennt 3.35 und 3.40.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$ (440.2) Ber. C 47.52 H 4.20 Br 33.28 N 11.67
Gef. C 47.98 H 4.07 Br 33.40 N 11.87

Umhydrazonisierung von 14b mit *p*-Nitro-phenylhydrazin zu 5-Methoxymethyl-1-phenyl-3-formyl-pyrazol-*l*-[*p*-nitro-phenylhydrazon] (14c): 320 mg 14b wurden mit 300 mg *p*-Nitro-phenylhydrazin in 25 ccm Äthanol heiß gelöst, 4 ccm 2*n* H_2SO_4 zugesetzt und kurz erhitzt. Beim Abkühlen fiel 14c aus. Orangerote Nadeln aus Äthanol, Schmp. 191–192°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$ (351.4) Ber. C 61.53 H 4.88 N 19.93 Gef. C 62.52 H 4.86 N 19.95

NMR: 1-H (^{23}b) δ 8.05; 3-H δ 6.93; 5-H δ 4.50; OCH_3 δ 3.33; 1- α -NH δ 11.2; Phenyl-H (5) m 7.5; *p*-Nitro-phenyl-H (4) q 8.10 und 7.10 ($J = 8$ Hz).

Überführung von 14a in 14b: Nach Lit.²⁶⁾ wurde 14a mit dreifachem Überschuß an Bariumoxid und Methyljodid 3 Stdn. auf 40° erwärmt, über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen, dann noch 1 Stde. bei 40° erwärmt. Dünnschichtchromatographisch war zu sehen, daß alles 14a in 14b umgewandelt war. Durch Extraktion mit Äther wurde aus der mit Wasser versetzten Reaktionsmischung 14b abgetrennt. Sämtliche Daten und Spektren stimmen mit dem aus Osazon erhaltenen 14b überein.

8. **Thiophenol-Addition an 3b zu 2-Phenylmercapto-Verbindungen:** Äquimolare Mengen von 3b und 2,4-Dinitro-thiophenol (California Corporation for Biochemical Research) wurden in Tetrahydrofuran (15 ccm pro Mol 3b) gelöst. Nach 6–7 Stdn. bei Raumtemp. war dünn-schichtchromatographisch (Laufmittel D) kein 3b mehr feststellbar; es entstanden zwei Produkte A (R_F 0.45) und B (R_F 0.35) in ungefähr gleicher Menge. Weder das Reaktionsgemisch noch die durch präparative Schichtchromatographie getrennten Produkte A und B ließen sich kristallin gewinnen. Die unter Vakuum schaumig erstarrenden Verbindungen wurden zu einem gelben amorphen Pulver verrieben. In Lösung (Tetrahydrofuran oder Dioxan) wandeln sich die getrennten Verbindungen langsam ineinander um.

2,4-Dinitro-thiophenol-Addukt A: $[\alpha]_D^{20}$: +42.8° (Methanol, $c = 0.7$).

UV: λ_{max} 280–283 nm (ϵ 21000), 308 (18500).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}$ (620.6) Ber. C 50.32 H 4.55 N 9.03 Gef. C 50.33 H 4.71 N 8.93

2,4-Dinitro-thiophenol-Addukt B: $[\alpha]_D^{20}$: +30.5° (Methanol, $c = 0.6$).

UV: λ_{max} 281–283 nm (ϵ 17600), 314 (17000).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}$ (620.6) Ber. C 50.32 H 4.55 N 9.03 Gef. C 50.27 H 4.58 N 9.08

9. **2-O-Methyl-3,4,5,6-O-tetra-O-acetyl-D-glucosephenylhydrazon (4b) bzw. -D-mannosephenylhydrazon (5b):** 500 mg 3b wurden bei Raumtemp. in 50 ccm Methanol gelöst und mit 2–3 Tropfen 2*n* HCl versetzt. Nach kurzem Schütteln ist die anfangs orangegelbe Lösung farblos geworden. Nach Versetzen mit festem Natriumhydrogencarbonat und anschließendem Filtrieren wurde im Rotationsverdampfer bei 30° zur Trockne eingedampft; das zurückbleibende gelbliche Öl erstarrte bei ca. 1 Torr schaumig. Im Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel D) sind zwei Produkte feststellbar. Das Produktgemisch zeigt selbst bei –18° und unter Stickstoff nach einigen Tagen Zersetzung.

Das NMR-Spektrum wurde vom nicht aufgetrennten Rohprodukt vermessen. Zur Aufnahme der CD-Spektren wurde ausgehend von **3b** in einem kleineren Ansatz durch Säurezugabe **4b** und **5b** hergestellt und ein Aliquot der Reaktionslösung dünn-schichtchromatographisch getrennt. Die mit Methanol eluierten Produkte wurden nach Verdünnen sofort zur Messung gebracht. R_F **4b** < R_F **5b** (Laufmittel D).

UV (**4b** wie **5b**): λ_{\max} 280 nm (ϵ 17800), 305 (Schulter, 11400).

NMR (DCCl₃): Gemisch **4b/5b**: 2-H bis 6-H^{23b}) m bei δ 4.9–5.6 und 3.3–4.3; Phenyl-H und 1-H m um 6.9; 1- α -NH s 8.3; O-Acetyl (12 H) s 2.0; 2-OCH₃ s 3.2.

10. [3-T]Dehydro-D-allosephenylosazon ([3-T]-**11a**): Ausgehend von [3-T]-D-Glucose wurde nach l. c.²¹⁾ [3-T]Glucosazon **2c** hergestellt (Radioaktivität $3.68 \cdot 10^5$ dpm/mMol). Das daraus nach l. c.²⁷⁾ hergestellte [3-T]-**1a** zeigte eine Radioaktivität von $3.75 \cdot 10^5$ dpm/mMol. Es wurde aus Methanol/Wasser mehrfach umkristallisiert, um evtl. austauschbares Tritium auszuwaschen; außerdem wurde es 12 bzw. 24 Std. unter Reaktionsbedingung gehalten und wieder isoliert. In beiden Fällen war kein Tritiumverlust feststellbar.

11. 3-O-Methyl-[3-T]dehydro-D-allosephenylosazon ([3-T]-**11b**): Nach 6. wurde [3-T]-**11a** ($3.21 \cdot 10^5$ dpm/mMol) umgesetzt, das entstandene Produkt schichtchromatographisch gereinigt und isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wäbr. Acetonitril wurde eine Radioaktivität von $3.15 \cdot 10^5$ dpm/mMol gefunden.

12. 3,6-Anhydro-[3-T]-D-allosephenylosazon (**4c**): Nach 2. wurde [3-T]Glucosephenylosazon [3-T]-**2c** mit einer Radioaktivität von $10.77 \cdot 10^5$ dpm/mMol umgesetzt, [3-T]-**4c** schichtchromatographisch abgetrennt und isoliert; die Aktivität des aus wäbr. Acetonitril zweimal umkristallisierten Produkts betrug $10.83 \cdot 10^5$ dpm/mMol.

13. Kinetische Messungen

Zur kinetischen Verfolgung der Additions- bzw. Umwandlungsreaktion wurden die Substanzen in einem Zweihalskölbchen mit Rückflußkühler, Quecksilberrückschlagventil und einem Zwischenstück zum Einleiten von Stickstoff in Methanol gelöst (Konzentration und weitere Bedingungen siehe Tab. 2) und im Wasserbad unter leichtem Stickstoffstrom auf die

Tab. 2. Bedingungen bei der kinetischen Verfolgung der Umwandlung von Osazonen und Derivaten und En-azo-Verbindung **3b**

Ausgangsverbindung	Konzentration	Säurekonz. der Reaktionslösung	Temp.	Laufmittel
Pentoseosazone und 3-O-Methyl-derivate (1a , 2a , 4a , 5a)	0.024 <i>m</i>	$1.0 \cdot 10^{-2}$ <i>m</i>	50°	A
Glucosazon und 3,6-Anhydro-derivate (2c , 4c , 5c)	0.014 <i>m</i>	$1.0 \cdot 10^{-2}$ <i>m</i>	50°	A
En-azo-Verbindung 3b	0.024 <i>m</i>	$1.0 \cdot 10^{-5}$ <i>m</i>	30°	D

angegebene Temp. gebracht. Nach Zugabe von 7n H₂SO₄ (Zeit = 0) wurden 50- μ l-Proben entnommen, sofort auf eine 10 \times 20-cm-Kieselgel GF₂₅₆-Glasplatte in schmaler Front aufgetragen und mit dem entsprechenden Laufmittel chromatographiert. Die abgeschabten Zonen wurden in Meßkölbchen (5, 10 und 25 ccm je nach Substanzmenge) mit Methanol eluiert und von dort direkt in UV-Küvetten ($d = 1$ cm) filtriert. Diese Methode ist nach Testversuchen mit einem konstanten Substanzverlust für die gleiche Charge von Dünnschichtplatten behaftet. Die Reaktionskurven wurden auf die eingewogene Ausgangsmenge = 100% bezogen.