

Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring, XXXIII<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Kohlenhydrat-Nitronen

Hans Paulsen\* und Mara Budzis

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 1. Februar 1974

Das Glycerinaldehyd-*N*-methylnitron **1** reagiert mit Phenylacetylen nach einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition zum 4-Oxazolin-Derivat **2**. Addition von Blausäure an das Xylopentodialdo-*N*-methylnitron **3** liefert quantitativ 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-5-(*N*-methylhydroxylamino)-*D*-glucuronitril (**4**) und -*L*-iduronitril (**7**) im Verhältnis 1:4. Reduktion der Hydroxylaminosucker **4** und **7** ergibt die Aminonitrile **5** und **8**, die leicht in 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-5-methylamino-*D*-glucuronamid (**6**) und -*L*-iduronamid (**9**) überführbar sind, wodurch ein Derivat der 5-Amino-*D*-glucuronsäure erstmals zugänglich wird. Die photochemische Umwandlung des Arabinose-*N*-methylnitrons **10** liefert über **11** ein symmetrisches Dimeres der 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-arabinose **12** mit 12gliedrigem Ring.

Monosaccharides Containing Nitrogen in the Ring, XXXIII<sup>1)</sup>

### Reactions of Carbohydrate Nitrones

1,3-Dipolar cycloaddition of phenylacetylene to glyceraldehyde-*N*-methylnitron **1** leads to the 4-oxazoline derivative **2**. Addition of hydrogen cyanide to xylopentodialdo-*N*-methylnitron **3** yields 5-deoxy-1,2-*O*-isopropylidene-5-(*N*-methylhydroxylamino)-*D*-glucurononitrile (**4**) and -*L*-idurononitrile (**7**) quantitatively in the ratio 1:4. Reduction of the hydroxylamino-sugars **4** and **7** leads to the aminonitriles **5** and **8** which are easily transformed into 5-deoxy-1,2-*O*-isopropylidene-5-methylamino-*D*-glucuronamide (**6**) and -*L*-iduronamide (**9**); thus, a derivative of 5-amino-*D*-glucuronic acid has been obtained for the first time. Photochemical transformation of arabinose-*N*-methylnitron **10** via **11** leads to a symmetrical dimer of 2,3-*O*-isopropylidene-*D*-arabinose **12** containing a 12-membered ring.

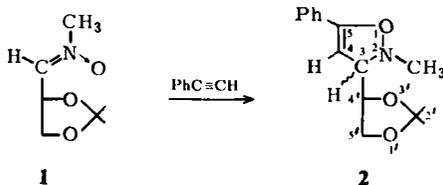
In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die Darstellung von Kohlenhydrat-Nitronen vom verschiedensten Typ berichtet. Diese Verbindungen sind sehr reaktionsfähig und können, wie jetzt gezeigt wird, für weitere Umsetzungen und Synthesen eingesetzt werden.

Als starke Dipole sind Nitrone gute Ausgangssubstanzen für 1,3-Dipolare Cycloadditionen<sup>2)</sup>, die zu verschiedenen Heterocyclen führen. Das 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-glyceraldehyd-*N*-methylnitron (**1**) reagiert mit Phenylacetylen bei Raumtemp. zum 4-Oxazolin-Derivat **2**. Die Addition erfolgt in der Weise, daß die Phenylgruppe an C-5 in Nachbarschaft zum Nitronsauerstoff zu stehen kommt. An C-3 wird jedoch

<sup>1)</sup> XXXII. Mitteil.: H. Paulsen und M. Budzis, Chem. Ber. 107, 1998 (1974), vorstehend.

<sup>2)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 321 (1968).

bei der Addition ein neues chirales Zentrum gebildet, so daß zwei an C-3 isomere Verbindungen entstehen. Das Isomerenverhältnis läßt sich aus dem NMR-Spektrum von **2** aus der Intensität der beiden Dubletts von 4-H ( $\delta$  5.10 ppm,  $J_{3,4}$  1.2 Hz und  $\delta$  5.33 ppm,  $J_{3,4}$  1.2 Hz) sowie aus beiden *N*-Methylsignalen ( $\delta$  2.90 und 2.86 ppm) entnehmen. Es beträgt 72:28. Die Richtung der Cycloaddition wird somit deutlich durch den chiralen Zuckerrest beeinflußt. Wenn man annimmt, daß das Isomere, bei dem der Angriff des Phenylacetyls von der dem Zuckerteil abgewandten Seite



erfolgt, in größerer Konzentration gebildet wird, so sollte dieses Hauptprodukt, wie Betrachtungen am Molekülmodell zeigen, an C-3 *S*-Konfiguration besitzen. Weitere Beweise lassen sich aber z. Zt. hierfür nicht aufführen. *Tronchet*<sup>3)</sup> hat mit dem 3-*O*-Methylderivat von **3** eine Cycloaddition durchgeführt. Er erhielt gleichfalls ein Isomerengemisch von zwei Verbindungen mit unterschiedlicher Stereochemie am C-3 des Oxazolinrings. Die Phenylgruppe wird wie bei **2** an C-5 gefunden.

Nitronen reagieren in ähnlicher Weise wie Carbonylverbindungen und können entsprechende Additionsreaktionen eingehen<sup>4,5)</sup>. Am interessantesten ist die Addition von Blausäure, die allerdings in alkalischer Lösung in der Regel unter Wasserabspaltung zu einem Iminonitril führt<sup>3,4)</sup>. Setzt man dagegen das Xylose-Nitron **3** in abs. Äthanol mit Blausäure bei  $-20^\circ\text{C}$  um, so erhält man in quantitat. Ausbeute ein Isomerengemisch von 5-Desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-5-(*N*-methylhydroxylamino)-*D*-glucuronitril (**4**) und -*L*-iduronitril (**7**). Das Isomerenverhältnis von *gluco*- zu *ido*-Verbindung beträgt, wie die flüssigchromatographische Analyse zeigt, etwa 1:4. Wie bei der Addition von Blausäure an 1,2-*O*-Isopropyliden-5-*aldo*- $\alpha$ -*D*-xylo-pentodialdofuranose zu 5-Aminohexurononitrilen<sup>6,7)</sup>, wird also auch hier die *ido*-Konfiguration bevorzugt gebildet. Wenn auch die erhaltenen Hydroxylaminosucker **4** und **7** recht labil sind, so ist doch eine schichtchromatographische Auftrennung in die beiden reinen Komponenten möglich, wobei die *ido*-Verbindung **7** kristallisiert erhalten wird. Eine Zuordnung der beiden Isomeren kann über die optische Drehung erfolgen. An zahlreichen Beispielen ist gezeigt worden<sup>8,9)</sup>, daß bei entsprechenden Isomerenpaaren die Verbindung mit *L*-*ido*-Konfiguration stets eine negativere

3) J. M. J. Tronchet und E. Mihaly, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1266 (1972).

4) R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, J. O. Sutherland und A. Todd, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2094.

5) J. Thesing und H. Mayer, *Chem. Ber.* **89**, 2159 (1956).

6) H. Paulsen, K. Todt und K. Heyns, *Liebigs Ann. Chem.* **679**, 168 (1964).

7) H. Paulsen und E. Mäckel, *Chem. Ber.* **106**, 1525 (1973).

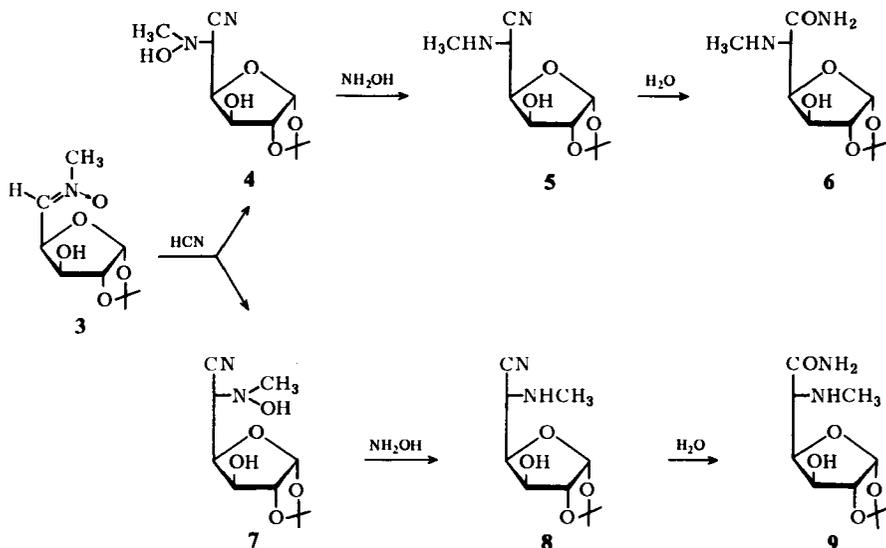
8) H. Paulsen, *Liebigs Ann. Chem.* **665**, 166 (1963).

9) J. M. Großheintz und H. O. L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1476 (1948).

optische Drehung als die *D*-*gluco*-Konfiguration aufweist. Die Drehung des kristallinen Hauptproduktes beträgt  $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$ , die des sirupösen zweiten Produktes  $[\alpha]_D^{20} = -11^\circ$ , woraus sich die *ido*-Konfiguration **7** für das Hauptprodukt ergibt.

*Tronchet*<sup>3)</sup> hatte versucht, die an der 3-OH-Gruppe von **3** methylierte Verbindung in alkalischer Lösung mit Blausäure umzusetzen. Die Reaktion verläuft unübersichtlich und gibt keine isolierbaren Hydroxylaminozucker. Die Bildung eines Imino-hexuronitrils und eines Penturonamids wurde nachgewiesen.

Die Hydroxylaminonitrile **4** und **7** oder ihre Mischung können mit Hydroxylamin<sup>10)</sup> in Äthanol zu den Aminonitrilen **5** und **8** reduziert werden. Setzt man die Mischung **4** + **7** zur Reduktion ein, so ist auch eine chromatographische Trennung der Aminonitrile **5** und **8** möglich. Allerdings ist nur die *ido*-Verbindung **8** für eine Reindarstellung stabil genug. Die *gluco*-Verbindung **5** hydrolysiert äußerst leicht zum Amid **6**, und es wird daher als Gemisch **5** + **6** erhalten.



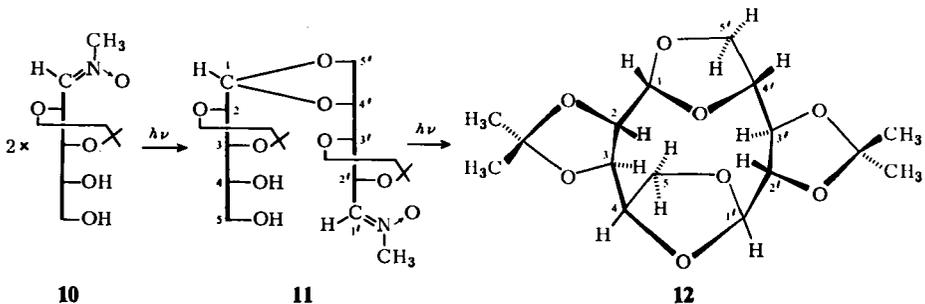
Die Hydrolyse der Aminonitrile **5** und **8** zu den Hexuronamiden **6** und **9** gelingt unter milden Bedingungen quantitativ, wenn man die wässrigen Lösungen von **5** und **8** 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Es ist zweckmäßig, zur Gewinnung der Amide **6** und **9** das Gemisch der Hydroxylaminonitrile **4** + **7**, wie es bei der Additionsreaktion entsteht, einzusetzen, dieses direkt mit Hydroxylamin zu den Aminonitrilen **5** + **8** zu reduzieren und diese durch Hydrolyse mit Wasser in die Amide **6** + **9** zu überführen. Die Hexuronamide **6** + **9** sind dann sehr stabile Verbindungen, die sich gut chromatographisch in die Isomeren auftrennen lassen.

Das geschilderte Verfahren stellt einen neuen Syntheseweg zu 5-Aminohexuron-säuren dar, bei der jede Zwischenstufe mit hoher Ausbeute erhalten werden kann.

<sup>10)</sup> *T. Posner*, Ber. Deut. Chem. Ges. **36**, 4305 (1903); **63**, 3078 (1930); Liebigs Ann. Chem. **389**, 1 (1912).

Insbesondere läuft der wichtige Additionsschritt von Blausäure an das Nitron **3** praktisch quantitativ ab. Dadurch kann erreicht werden, daß auch die *gluco*-Verbindung **4** mit erfaßt wird und dann als stabiles Hexuronamid **6** isoliert werden kann. Ein 5-Amino-5-desoxy-D-glucuronsäure-Derivat ließ sich bisher nach keinem anderen Verfahren synthetisieren. 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure-Derivate sind auch nach einer modifizierten Strecker-Synthese zugänglich<sup>7)</sup>. Synthesen von 5-Aminohexuronsäuren sind von erheblichem biochemischem Interesse. Der zentrale Baustein der hochwirksamen Fungizide der Polyoxin-Gruppe<sup>11)</sup> ist die 5-Amino-5-desoxy-D-allofuranuronsäure.

Nitrone können, wie an einfachen acyclischen Nitrone gezeigt wurde, durch Bestrahlung mit UV-Licht in die isomeren Oxazirane umgelagert werden<sup>12,13)</sup>. Diese photochemische Umwandlung wurde auch an Kohlenhydrat-Nitrone untersucht. Es wurde beobachtet, daß das relativ instabile 2,3:4,5-Di-*O*-isopropyliden-D-arabinose-*N*-methylnitron bei Bestrahlung mit UV-Licht in Methanol/Wasser lediglich unter Nitronspaltung die 2,3:4,5-Di-*O*-isopropyliden-D-arabinose zurückbildet. Die Bildung eines Oxazirans ließ sich nicht nachweisen. Bestrahlt man dagegen das sehr viel stabilere 2,3-*O*-Isopropyliden-D-arabinose-*N*-methylnitron (**10**) unter gleichen Bedingungen, so tritt bereits nach 20 h eine neue unpolare Verbindung auf. Nach 7 Tagen hat sich das Nitron **10** voll umgesetzt, und es ist eine zweite Substanz entstanden, die offenbar aus der ersteren gebildet wird. Nach 30 Tagen ist der Anteil beider Produkte etwa gleich, und beide Produkte können durch Chromatographie rein abgetrennt werden.



Das zweite Produkt besitzt die äußerst ungewöhnliche Struktur einer dimeren 2,3-*O*-Isopropyliden-D-arabinose der Formel **12**. Die Bildung eines derartigen dimeren Bisacetals ist zwar schwierig zu verstehen, da in der Lösung Wasser und Methanol gleichermaßen als Reaktionspartner zur Verfügung ständen. Die Ausbeute an **11** und **12** ist aber beschränkt und beträgt maximal zusammen 30–50%. Daneben treten eine Reihe weiterer im DC langsam laufender Produkte auf. Die gesamten analytischen Daten für **12** sind aber nur mit der angegebenen dimeren Struktur vereinbar.

11) K. Isono, K. Asahi und S. Suzuki, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 7490 (1969).

12) M. J. Kamlet und L. A. Kaplan, J. Org. Chem. **22**, 576 (1957).

13) J. S. Splitter und M. Calvin, J. Org. Chem. **23**, 651 (1958); **30**, 3427 (1965).

Analyse, IR- und UV-Spektren zeigen, daß kein Stickstoff und keine Nitrongruppierung mehr im Molekül vorhanden sind. Die Molekülmasse wird osmometrisch zu 339 gefunden, woraus sich ergibt, daß ein dimeres Produkt der Zusammensetzung  $C_{16}H_{24}O_8$  vorliegen muß. Das NMR-Spektrum ist sehr übersichtlich und gut zu deuten. Es geht daraus hervor, daß das Verhältnis von Protonen der Saccharidkette zu den Isopropylidenprotonen 1:1 beträgt und keine freien Hydroxylprotonen vorhanden sind, wie es für **12** gefordert wird. Von den Saccharidprotonen sind wie bei einem Monomeren je ein Proton 1-H, 2-H, 3-H, 4-H und zwei Protonen 5-H, 5'-H zuzuordnen. Offenbar liegt einschließlich der Isopropylidenprotonen ein identischer Satz von zwei mal 12 Protonen vor. Dieser Befund besagt, daß bei dem Dimeren eine voll symmetrische Verknüpfungsart zwischen beiden Monomerteilen vorliegen muß. Hierfür spricht auch, daß die Isopropyliden-Signale scharf und nicht verdoppelt sind. Die chemische Verschiebung von 1-H von 5.14 ppm weist auf eine Acetalgruppierung an C-1 hin. 1-H ist ebenfalls ein scharfes Singulett. Das Molekülmodell von **12** zeigt, daß bei einer besonders günstigen Anordnung in **12** der Interplanarwinkel 1-H/2-H etwa  $90^\circ$  beträgt, so daß ein kleiner Wert für  $J_{1,2}$  zu erwarten ist. 2-H stellt dementsprechend ein scharfes Dublett mit  $J_{2,3}$  6.0 Hz dar. 3-H koppelt mit 2-H und 4-H mit  $J_{3,4}$  1.0 Hz. 4-H ist ein Multiplett durch Kopplung mit 3-H, 5-H, 5'-H. Aus dem Signal 5-H, 5'-H ist deutlich zu erkennen, daß die Kopplungen  $J_{4,5}$  und  $J_{4,5'}$  unterschiedlich sind. Auch dies entspricht der Forderung aus dem Modell von **12**. Durch saure Hydrolyse mit  $N$  HCl bei Raumtemperatur werden das Dimere **12** und die Isopropylidengruppen gespalten. Durch optische Drehung und Chromatographie läßt sich dann Arabinose nachweisen.

Das Massenspektrum von **12** weist zwar keinen Molekülpeak auf, da der makrocyclische Ring, wie zu erwarten, leicht aufgespalten wird, aber die Bildung der gefundenen Fragmente mit höchster Masse aus **12** läßt sich gut verstehen. Durch Herausspalten eines 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-Bruchstückes aus **12** entsteht das Fragment *m/e* 244 (2%) und durch Herausspalten des 1,3-Dioxolans erhält man das Fragment *m/e* 257 (3%). Diese beiden Fragmente zerfallen dann in normaler Weise weiter, wie man es von Isopropylidenverbindungen in der Kohlenhydratchemie kennt<sup>14)</sup>.

Das andere photochemische Primärprodukt stellt nach der Molekülmassebestimmung ebenfalls ein Dimeres dar. Es enthält nur ein Stickstoffatom und weist im UV- und IR-Spektrum Banden für eine Nitrongruppe auf. Da aus diesem Produkt das Dimere **12** gebildet wird, sollte ihm die Strukturformel **11** zugeordnet werden. Das NMR-Spektrum von **11** ist äußerst komplex und nicht zu deuten, was bei der unsymmetrischen Struktur auch zu erwarten ist. Damit ergibt sich der Verlauf der photochemischen Umwandlung von **10** wie folgt: Bei der Spaltung der Nitrongruppe bildet sich mit den Hydroxylgruppen eines zweiten Moleküls von **10** zunächst das dimere Acetal **11**, das bei Spaltung der weiteren Nitrongruppe in das makrocyclische Bisacetal **12** übergeht.

<sup>14)</sup> D. C. de Jongh und K. Biemann, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 67 (1964).

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel GF<sub>254</sub> (Merck) verfolgt. Laufmittel: Benzol/Äthanol 3:1 + 3% Wasser. Anfärbung mit Anilin/Diphenylamin in äthanolischer Phosphorsäure, alkalischer Permanganatlösung oder Joddämpfen. Säulenchromatographie an Kieselgel, nach *Herrmann* standardisiert (0.15–0.30 mesh), präparative Schichtchromatographie an PF<sub>254</sub> (Merck) bei 2 mm Schichtdicke. Optische Drehung: Perkin-Elmer-Polarimeter 141, Schichtdicke 10 cm. IR: Perkin-Elmer 257 als KBr-Preßling oder Film. <sup>1</sup>H-NMR: Varian T 60 und HA 100, Spinentkopplung nach der „Frequency-sweep“-Methode und INDOR-Technik, Massenspektren: Varian MAT CH-4 und SM-1B bei 70 eV.

*3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-2-methyl-5-phenyl-4-oxazolin (2)*: 400 mg **1**<sup>1)</sup> werden 60 h bei Raumtemp. in 40 ml Phenylacetylen aufbewahrt, das Lösungsmittel i. Hochvak. bei 35°C abgedampft und der Sirup über eine Platte gereinigt (Laufmittel: Benzol/Äthanol 3:1 + 3% Wasser), Ausb. 440 mg (68%),  $[\alpha]_D^{20} = +21.3^\circ$  ( $c = 0.8$  in Chlf.).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (261.3) Ber. C 68.94 H 7.33 N 5.36 Gef. C 68.53 H 7.34 N 5.06

*5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-(N-methylhydroxylamino)-β-L-idofuranurononitril (7) und -α-D-glucofuranurononitril (4)*: Zu einer Lösung von 400 mg **3**<sup>1)</sup> in 25 ml absol. Äthanol wird 1 ml wasserfreie Blausäure gegeben und der Ansatz 24 h bei –20°C aufbewahrt. Nach Abziehen der überschüssigen Blausäure und des Lösungsmittels werden 440 mg Isomerengemisch **7** und **4** gewonnen. Die Substanz ist nur bei –20°C längere Zeit haltbar. Trennung erfolgt auf der Platte (Laufmittel Benzol/Äthanol 7:1).

Ausb. an **7** 308 mg (70%). Schmp. 96°C (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$  ( $c = 0.6$  in Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (244.3) Ber. C 49.18 H 6.60 N 11.47

Gef. C 49.09 H 6.52 N 11.86 Mol.-Masse 244 (massenspektrometr.)

Ausb. an **4** 89 mg Sirup (20%).  $[\alpha]_D^{20} = -11^\circ$  ( $c = 1.2$  in Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (244.3) Ber. C 49.18 H 6.60 N 11.47

Gef. C 48.94 H 6.62 N 11.63 Mol.-Masse 244 (massenspektrometr.)

Die flüssigkeitschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches **7** + **4** zeigt ein Verhältnis **7**:**4** wie 4:1 an. Flüssigkeitschromatograph Waters, 60-cm-Corasid-Säule (37 bis 50 μ), innerer Durchmesser 0.2 cm, Strömungsgeschwindigkeit 0.6 ml/min bei 500 Kp/cm<sup>2</sup>, mobile Phase Chloroform mit 2% Äthanol.

*5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-methylamino-β-L-idofuranurononitril (8) und -α-D-glucofuranurononitril (5)*: 500 mg Isomerengemisch **7** und **4**, wie bei der Blausäureaddition erhalten, werden in absol. Äthanol mit 500 mg Hydroxylamin 5 h unter Rückfluß erhitzt und nach 3 h werden weitere 500 mg Hydroxylamin hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft. Eine Plattentrennung (Laufmittel Benzol/Aceton 1:3) liefert die reine *ido*-Verbindung **8** neben den *gluco*-Verbindungen **5** und **6**. Ausb. an *ido*-Verbindung **8** 275 mg Sirup (61%),  $[\alpha]_D^{20} = -20.4^\circ$  ( $c = 0.8$  in Methanol).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.46 H 7.35 N 12.68

*5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-methylamino-β-L-idofuranuronamid (9) und -α-D-glucofuranuronamid (6)*: 500 mg Isomerengemisch **7** und **4** werden wie oben reduziert, das Lösungsmittel abgezogen und das erhaltene Isomerengemisch **8** und **5** in Wasser gelöst und bei Raumtemp. 24 h stehengelassen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels ist eine Trennung

der beiden Isomeren auf der Platte möglich (Laufmittel Methanol/Chlf. 1:3). Ausb. an *ido*-Derivat **9** 217 mg Sirup (43%, bez. auf **7** + **4**).  $[\alpha]_D^{20} = +5.5^\circ$  ( $c = 2$  in Methanol).

$C_{10}H_{18}N_2O_5$  (246.3) Ber. C 48.77 H 7.37 N 11.38 Gef. C 48.60 H 7.31 N 11.41

Ausb. an *gluco*-Derivat **6** 48 mg Sirup (9.1%, bez. auf **7** + **4**).  $[\alpha]_D^{20} = +6.8^\circ$  ( $c = 2.2$  in Methanol).

$C_{10}H_{18}N_2O_5$  (246.3) Ber. C 48.77 H 7.37 N 11.38 Gef. C 48.81 H 7.29 N 11.63

*Dimere 2,3-O-Isopropyliden-D-arabinose 12 und gemischtes Dimeres 11*: 1.0 g **10** wird in 100 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst und bei  $-35^\circ\text{C}$  mit einer Quecksilbertauchlampe (Typ H. Mangels) 30 d bestrahlt. Die Lösung wird eingedampft. **12** wird schichtchromatographisch isoliert (Laufmittel Benzol/Essigester 6:4, zweimal entwickelt). Es werden 100 mg Sirup gewonnen, der extrem instabil ist (mit Chloroform erfolgte Zersetzung). Ausb. 10.3%,  $[\alpha]_D^{20} = -17.5^\circ$  ( $c = 1$  in Essigester).

NMR ( $[D_6]$ DMSO): 1-H  $\delta$  5.14 s, 2-H 4.41 d, 3-H 4.67 d,d, 4-H 3.99 m, 5-H und 5'-H 3.42 (ABX-System);  $J_{1,2} < 0.5$ ,  $J_{2,3}$  6.0,  $J_{3,4}$  1.0 Hz. — MS:  $m/e$  257 (3%), 244 (2%), 215 (4%), 201 (19%), 172 (56%), 157 (14%), 143 (21%), 114 (25%), 129 (24%).

$C_{16}H_{24}O_8$  (344.4) Ber. C 55.81 H 7.03

Gef. C 55.69 H 6.95 Mol.-Masse 339 (osmometr. in Benzol)

24 mg **11** werden in 1.8 ml N HCl bei Raumtemp. aufbewahrt und die optische Drehung verfolgt. Anfangswert  $[\alpha]_D^{20} = -17.5^\circ$  ( $c = 1.3$ ), nach 48 h  $[\alpha]_D^{20} = -80.5^\circ$ , nach 60 h  $[\alpha]_D^{20} = -84.1^\circ$  ( $c = 1.2$ ). D-Arabinose  $[\alpha]_D^{20} = -105^\circ$  ( $H_2O$ , Gleichgewicht). Keine andere Pentose zeigt eine so hohe Drehung. Im Chromatogramm ist das Hauptprodukt mit Arabinose identisch.

**11** wird aus dem gleichen Ansatz schichtchromatographisch in 42% als Sirup isoliert.  $[\alpha]_D^{20} = -73.6^\circ$  ( $c = 1$  in Essigester). UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 250$  nm (3521).

$C_{17}H_{29}NO_9$  (386.4) Ber. C 52.81 H 6.22 N 3.72

Gef. C 52.13 H 5.99 N 3.51 Mol.-Masse 372 (osmometr. in Benzol)

[36/74]