

Verzweigte Zucker, VII¹⁾

Synthese von verzweigten Cyan-zuckern durch Addition von Blausäure an Nitroolefin-zucker

Hans Paulsen* und Wilfried Greve

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

Eingegangen am 18. April 1974

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-nitro- β -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**3**) addiert unter Triäthylaminkatalyse wasserfreie Blausäure bevorzugt zum 2-Cyan-3-nitro-zucker **1** der *gluco*-Konfiguration. Die *manno*-Verbindung **4** wird in geringerer Menge gebildet. Durch Eliminierung von salpetriger Säure aus **1** und **4** wird das Cyanoolefin **6** gebildet. Auch terminale Nitroolefingruppen reagieren mit Blausäure zu verzweigten Cyan-zuckern. Aus **8** wird das Additionsprodukt **9** der *gulo*-Konfiguration und das Eliminierungsprodukt **11** erhalten. Das Furanosederivat **13** liefert mit Blausäure das Cyanoolefin **14**. Die Cyanoolefine **6** bzw. **11** lassen sich zu den Desoxycyan-zuckern **5** und **7** bzw. **10** und **12** reduzieren.

Branched-chain Sugars, VII¹⁾

Synthesis of Branched-chain Cyano Sugars by Addition of Hydrogencyanide to Nitroolefinic Sugars

Methyl-4,6-*O*-benzylidene-2,3-dideoxy-3-nitro- β -D-*erythro*-hex-2-enopyranoside (**3**) adds hydrogen cyanide in the presence of catalytic amounts of triethylamine to yield preferentially the 2-cyano-3-nitro-*gluco*-derivative **1**. In addition small amounts of the *manno*-compound **4** are formed. The cyanoolefin **6** is formed from **1** and **4** by elimination of nitrous acid. Terminal nitroolefinic groups react with hydrogen cyanide to yield branched-chain cyano sugars. Treatment of **8** with hydrogen cyanide gives the *gulo* epimer **9** and the elimination product **11**. The furanose **13** was converted into the cyanoolefin **14**. The deoxycyano sugars **5**, **7**, **10** and **12** were prepared by reduction of the cyanoolefins **6** and **11**.

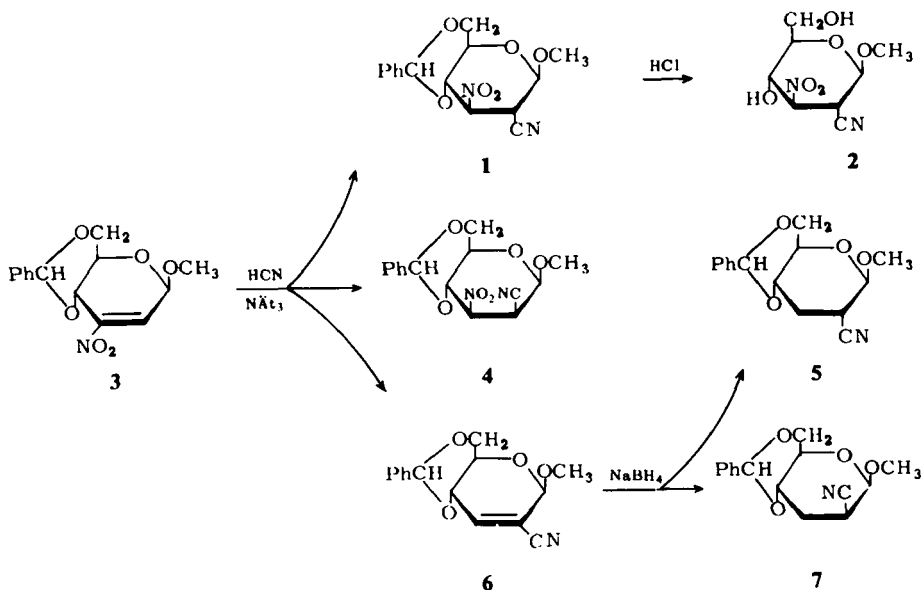
Verzweigte Zucker mit funktionalisierter Seitenkette haben in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, da eine wachsende Anzahl von Verbindungen dieser Klasse in der Natur, insbesondere in Antibiotika, aufgefunden wurden²⁾. Aufgrund der Struktur an der Verzweigungsstelle lassen sich zwei Typen $\text{R}-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$ und $\text{R}-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ unterscheiden, für die verschiedene Synthesewege erforderlich sind. Verbindungen des ersten Typs, bei denen am Verzweigungspunkt eine Hydroxylgruppe gebunden ist, lassen sich gut durch Umsetzung entsprechender Carbonylverbindungen mit

¹⁾ VI. Mitteil.: H. Paulsen und H. Redlich, Chem. Ber. 107, 2992 (1974), vorstehend.

²⁾ H. Grisebach und R. Schmid, Angew. Chem. 84, 192 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 159 (1972).

Grignard-Reagentien³⁻⁶⁾, 2-Lithio-1,3-dithian^{1,7,8)} oder Alkylolithium³⁾ darstellen. Für die Synthese des zweiten Typs mit einer Desoxygruppierung am Verzweigungspunkt sind nur wenige Methoden bekannt. Eine Möglichkeit ist die Einführung einer Cyangruppe am sekundären C-Atom, die leicht in andere funktionelle Gruppen überführbar ist. Zur Einführung von Cyangruppen wurden bisher von *Tronchet*⁹⁾ die Wittig-Reaktion von Triphenylcyanmethylen mit Ketozuckern, von *Guthrie*¹⁰⁾ die Öffnung von Epoxidzuckern mit Blausäure in Gegenwart von Triäthylaluminium und von *Jordaan*¹¹⁾ die Umsetzung von Tri-*O*-acetyl-D-glucal mit Chlorsulfonylisocyanat eingesetzt. Wie wir jetzt fanden, läßt sich Blausäure gut an Nitroolefin-zucker addieren.

Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy-3-nitro- β -D-erythro-hex-2-enopyranosid (3)¹²⁾ reagiert bei 5°C in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylamin mit wasserfreier Blausäure zu den Additionsprodukten 1 und 4, von denen 1 in etwa 50proz.



3) A. A. Feast, W. G. Overend und N. R. Williams, J. Chem. Soc. C **1966**, 303.

4) J. S. Burton, W. G. Overend und N. R. Williams, J. Chem. Soc. C **1966**, 3433.

5) J. R. Dyer, W. E. McGonogal und K. C. Rice, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 654 (1965).

6) B. M. Gough, S. W. Gunner, W. G. Overend und N. R. Williams, Carbohydr. Res. **14**, 173 (1970).

7) H. Paulsen, V. Sinnwell und P. Stadler, Chem. Ber. **105**, 1978 (1972).

8) H. Paulsen und H. Redlich, Angew. Chem. **84**, 1100 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1021 (1972).

9) J. M. J. Tronchet und J. M. Bourgois, Helv. Chim. Acta **54**, 1718 (1971); **55**, 2820 (1972); J. M. J. Tronchet, R. Graf und R. Gurny, ebenda **55**, 613 (1972); J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny und J. Tronchet, ebenda **54**, 687 (1971); A. Rosenthal und D. A. Baker, Tetrahedron Lett. **1969**, 397.

10) B. E. Davidson und R. D. Guthrie, J.C.S. Perkin I **1972**, 658; N. R. Williams, J.C.S. Chem. Commun. **1967**, 1012.

11) R. H. Hall und A. Jordaan, J.C.S. Perkin I **1973**, 1059.

12) H. H. Baer und Th. Neilson, Can. J. Chem. **43**, 840.

Ausbeute kristallin isoliert wird. Das *manno*-Isomere **4** wird nach chromatographischer Trennung in 15proz. Ausbeute neben dem dritten Reaktionsprodukt, dem Cyanolefin **6** (16%), erhalten*).

Das Cyanolefin **6** wird offenbar durch Eliminierung von salpetriger Säure aus **1** und **4** gebildet. Dies läßt sich sehr gut chromatographisch zeigen, wenn man auf reine Proben von **1** und **4** in Acetonlösung Triäthylamin einwirken läßt. In 40 min ist **1** und in 8 h ist **4** dann quantitativ in das Cyanolefin **6** umgewandelt. Die Eliminierung aus **1** verläuft demnach etwa zehnmal schneller als die aus **4**. In **1** ist das durch die Cyangruppe bewegliche Proton am C-2 axial, die abzusplattende Nitrogruppe äquatorial angeordnet. In **4** stehen dagegen das abzusplattende Proton und die Nitrogruppe diäquatorial. Die gefundenen Geschwindigkeitsunterschiede entsprechen der allgemeinen Erfahrung¹³⁾. Für die Darstellung der Cyannitro-Verbindung **1** und **4** ergibt sich aus diesen Befunden, daß für die Blausäureaddition der Triäthylaminzusatz auf katalytische Mengen beschränkt sein muß. Eine größere Triäthylaminmenge führt zu einer Änderung der Produktverteilung in dem Sinne, daß der Anteil an Cyanolefin **6** erheblich ansteigen kann.

Entnitrierungsreaktionen wurden bisher nur in Ausnahmefällen beobachtet. So bildet sich nach *Baer*¹⁴⁾ beim Erhitzen von **3** mit Aluminiumoxid in Toluol das entnitrierte 4,6-*O*-Benzyliden-2,3-didesoxy-*D*-*erythro*-hex-2-enono-1,5-lacton. 2,3-Nitrooxiran-zucker zeigen nach *Nakagawa*¹⁵⁾ eine leichte Entnitrierung, die auch bei der Reaktion von 2,3-Nitroolefinzuckern zu 2,3-Triazolen auftritt¹⁶⁾. Ein 3-Cyanolefin, das Methyl-4,6-benzyliden-3-cyan-2,3-didesoxy- α -*D*-*erythro*-hex-2-enopyranosid, wird nach *Guthrie*¹⁰⁾ bei dem Versuch, Methyl-4,6-benzyliden-3-cyan-3-desoxy- α -*D*-mannopyranosid mit *p*-Bromphenylsulfonchlorid umzusetzen, gebildet. Es erfolgt hier offenbar eine Eliminierung des intermediär gebildeten 2-Brosylats.

Konstitution und Konfiguration der Cyan-Verbindungen **1**, **4** und **6** ergeben sich aus den ¹H-NMR-Spektren. Im Hauptprodukt **1** finden sich nur große Di axial-Kopplungen für die Ringprotonen: $J_{1,2}$ 8.2, $J_{2,3}$ 11.5 und $J_{3,4}$ 9.8 Hz. Alle Substituenten stehen demnach äquatorial, was der *gluco*-Konfiguration entspricht. In **4** beobachtet man Vicinalkopplungen $J_{1,2}$ 2.2, $J_{2,3}$ 5.0 und $J_{3,4}$ 10.5 Hz, die gut mit der *manno*-Konfiguration vereinbar sind. Das Cyanolefin **6** zeigt ein olefinisches Proton 3-H bei δ 6.83 ppm. Im Proton 1-H wird eine Allyl- und Homoallylkopplung $J_{1,3}$ 2.0 und $J_{1,4}$ 1.0 Hz gefunden.

Das Cyanolefin **6** läßt sich durch vorsichtige Hydrierung mit Natriumborhydrid in ein Gemisch der Desoxycyan-zucker **5** und **7** (etwa 1:1) überführen, das chromato-

*) *Ann. b. d. Korr.* (20. 7. 74): In einer unmittelbar erschienenen Arbeit (*T. Sakakibara* und *R. Sudoh*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 69) wird die Addition von Blausäure an das Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy-3-nitro- α -*D*-*erythro*-hex-2-enopyranosid beschrieben. Die japanischen Autoren erhielten aus der α -Form stark bevorzugt ein Additionsprodukt der *manno*-Konfiguration. Dieses Ergebnis ist sehr bemerkenswert, denn es zeigt, daß die Addition stereoselektiv durch die anomere OCH₃-Gruppe gelenkt wird. Die Addition erfolgt stark bevorzugt in *trans*-Stellung zur OCH₃-Gruppe. Das β -Anomere in der vorliegenden Arbeit liefert das *gluco*-Produkt, das α -Anomere dagegen nach der japanischen Arbeit das *manno*-Produkt.

¹³⁾ *J. Sicher*, *Angew. Chem.* **84**, 177 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 200 (1972).

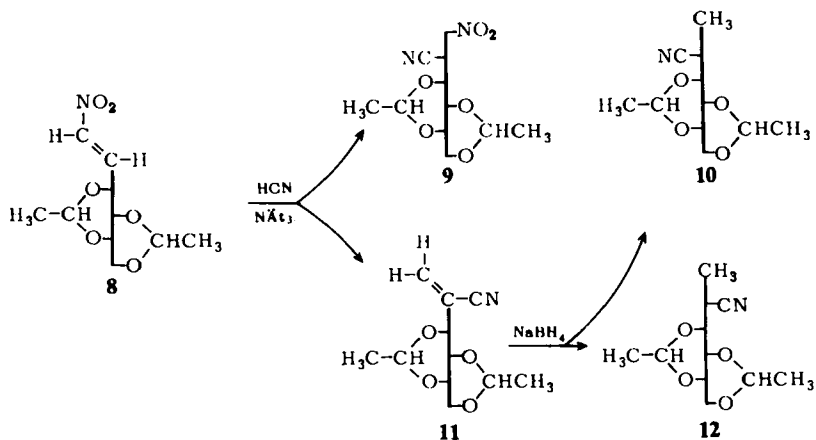
¹⁴⁾ *H. H. Baer* und *W. Rank*, *Can. J. Chem.* **44**, 2811 (1969).

¹⁵⁾ *S. Kumazaw*, *T. Sakakibara*, *R. Sudoh* und *T. Nakagawa*, *Angew. Chem.* **85**, 992 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 921 (1973).

¹⁶⁾ *T. Sakakibara*, *R. Sudoh* und *T. Nakagawa*, *J. Org. Chem.* **38**, 2181 (1973).

graphisch in die reinen Isomeren trennbar ist. Die Zuordnung der Isomeren ist NMR-spektroskopisch möglich. Das Proton 1-H ergibt in beiden Fällen ein Dublett; ein Beweis dafür, daß in **6**, **5** und **7** die Cyangruppe am C-2 gebunden ist. Die großen Vicinalkopplungen $J_{1,2}$ 8.2, $J_{2,3}$ 4.5, $J_{2,3'}$ 13.0, $J_{3,4}$ 3.5 und $J_{3',4}$ 10.5 Hz zeigen, daß in **5** die Cyangruppe äquatorial angeordnet ist. Daraus ergibt sich die Zuordnung zur *ribo*-Konfiguration. Entsprechend kleine Vicinalkopplungen $J_{1,2}$ 2.5, $J_{2,3}$ 2.5 und $J_{2,3'}$ 5.0 Hz stehen mit axialer Stellung der Cyangruppe und damit der *arabino*-Konfiguration bei **7** in guter Übereinstimmung.

Durch selektive saure Hydrolyse ist aus der *gluco*-Verbindung **1** die kristalline Cyannitro-Verbindung **2** zu erhalten.



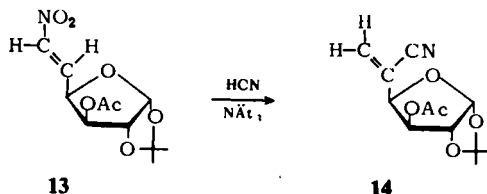
Es ist gelungen, auch offenkettige Verbindungen mit terminaler Nitroolefin-Gruppierung mit Blausäure umzusetzen. Die Addition von Blausäure an das Nitroolefin **8**¹⁷⁾ liefert bevorzugt ein isolierbares Isomeres **9**, das nach chromatographischer Reinigung zu 36% erhalten wird. Die Verbindung zeigt im Circular dichroismus einen negativen Cotton-Effekt bei 315 nm. Nach den Regeln von *Sato* und *Kiyomoto*¹⁸⁾ läßt sich ableiten, daß an C-2 *R*-Konfiguration vorliegt. Bei dem Addukt handelt es sich also um den 3,5:4,6-Di-*O*-äthyliden-2-cyan-1,2-dideoxy-1-nitro-L-gulose (**9**).

In erheblichen Anteilen ist in den Reaktionsansätzen besonders bei längeren Reaktionszeiten auch hier das Eliminierungsprodukt von **9**, das Cyanolefin **11**, enthalten (bis 76%). Da durch Triäthylamineinwirkung auf **9** das Cyanolefin **11** entsteht, läßt sich entsprechend durch die Menge des Triäthylaminzusatzes und durch die Reaktionszeit das Produktverhältnis von **9** zu **11** variieren.

Durch Reduktion des Cyanolefins **11** mit Natriumborhydrid entsteht ein Gemisch (1:1) der isomeren Desoxynitrile **10** und **12**, das sich chromatographisch in die reinen Komponenten auftrennen läßt. Die Zuordnung der Isomeren hinsichtlich des chiralen Zentrums an C-2 erwies sich als schwierig und war durch einen Vergleich der NMR-Spektren nicht möglich.

¹⁷⁾ H. Paulsen und W. Greve, Chem. Ber. **106**, 2114 (1973).

¹⁸⁾ C. Sato, A. Kiyomoto und T. Okuda, Carbohydr. Res. **5**, 140 (1967); **7**, 138 (1968); C. Sato und A. Kiyomoto, ebenda **23**, 450 (1972).



Auch das Nitroolefin **13**¹⁹⁾ reagiert leicht mit Blausäure. Die anschließende Eliminierung scheint aber hier besonders leicht abzulaufen, denn das Additionsprodukt ließ sich nicht in reiner Form isolieren. Bei längerer Reaktionszeit wurde daraus durch Eliminierung das Cyanoolefin **14** in 60proz. Ausbeute kristallin erhalten. Die Natriumborhydrid-Reduktion von **14** verläuft nicht einheitlich, da in der alkalischen Lösung die 3-*O*-Acetylgruppe hydrolysiert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt. Laufmittel: Äther, Essigester, Benzol/Essigester (4:1), Chloroform/Methanol/Essigester (5:1:1). Anfärbung: Anilin/Diphenylamin in äthanolischer Phosphorsäure. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel nach Herrmann (0.15–0.30 mesh). Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel GF₂₅₄ (Merck), 2 mm Schichtdicke. Optische Drehungen: Perkin Elmer Polarimeter 141 in 10-cm-Küvetten. Circular dichroismus: Roussel-Jouan-Dichrograph, ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 und HA 100.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-cyan-2,3-didesoxy-3-nitro-β-D-glucopyranosid (1) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2-cyan-2,3-didesoxy-3-nitro-β-D-mannopyranosid (4) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2-cyan-2,3-didesoxy-β-D-erythro-hex-2-enopyranosid (6): Zu 1.5 g Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-3-nitro-β-D-erythro-hex-2-enopyranosid (**3**)¹²⁾ in 60 ml absol. Benzol und 2 ml absol. Blausäure werden bei 5°C 3 Tropfen Triäthylamin gegeben. Nach 1.5 h wird der Ansatz i. Vak. eingengt. Aus Benzol/Petroläther kristallisieren 708 mg **1**. Zur weiteren Auftrennung wird die Mutterlauge eingengt und auf eine Kieselgelsäule gegeben. Elution mit Essigester/Petroläther (2:3). Die drei Substanzen werden in der Reihenfolge **6**, **1** und **4** von der Säule eluiert. Die Gesamtausb. beträgt an **1** 850 mg (52%), an **4** 250 mg (15%) und an **6** 220 mg (16%).

1: Schmp. 226–227°C. $[\alpha]_D^{20} = -42.2^\circ$ ($c = 1$ in Aceton). – IR (KBr): 2240 cm⁻¹ (CN). – NMR (CD₃COCD₃): 1-H δ 5.05 ppm, 2-H 3.59, 3-H 5.48, 4-H, 5-H, 6-H und 6'-H 3.78–4.5, 1-OCH₃ 3.56, Ph 7.36, CH (Acetal) 5.74. $J_{1,2}$ 8.2, $J_{2,3}$ 11.5, $J_{3,4}$ 9.8 Hz.

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320.3) Ber. C 56.25 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.61 H 5.00 N 8.55

4: Schmp. 165–167°C. $[\alpha]_D^{20} = -106^\circ$ ($c = 0.9$ in Aceton). – IR (KBr): 2245 cm⁻¹ (CN). – NMR (CD₃COCD₃): 1-H δ 4.94 ppm, 3-H 5.31, 2-H, 4-H, 5-H, 6-H und 6'-H 3.60–4.58; 1-OCH₃ 3.54, Ph 7.38, CH (Acetal) 5.82. $J_{1,2}$ 2.2, $J_{2,3}$ 5.0, $J_{3,4}$ 10.5 Hz.

C₁₅H₁₆N₂O₆ (320.3) Ber. C 56.25 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.12 H 5.08 N 8.57

6: Schmp. 152–153°C. $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ$ ($c = 0.9$ in Aceton). – IR (KBr): 2220 cm⁻¹ (CN). – NMR (CDCl₃): 1-H δ 5.33 ppm, 3-H 6.83, 4-H, 5-H, 6-H und 6'-H 3.64–4.56, 1-OCH₃ 3.55, Ph 7.40, CH (Acetal) 5.61. $J_{1,3}$ 2.0, $J_{1,4}$ 1.0 Hz.

C₁₅H₁₅NO₄ (273.3) Ber. C 65.93 H 5.53 N 5.13 Gef. C 65.73 H 5.46 N 5.14

¹⁹⁾ R. L. Whistler und R. E. Pyle, Carbohyd. Res. **12**, 201 (1970).

Eliminierung von HNO₂ aus 1 und 4: 40 mg **1** und 40 mg **4** werden je in 0.4 ml Aceton gelöst und jeweils 45 mg Triäthylamin bei Raumtemp. zugegeben. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. **1** setzt sich innerhalb von 40 min quantitativ zu **6** um. **4** dagegen erst nach 8 h.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-cyan-2,3-didesoxy-β-D-ribo-hexopyranosid (5) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2-cyan-2,3-didesoxy-β-D-arabino-hexopyranosid (7): 100 mg **6** in 40 ml Äthanol werden mit 300 mg NaBH₄ versetzt. Nach 2 h wird überschüssiges NaBH₄ mit NaHCO₃ zerstört und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Das mit Chloroform extrahierte Rohprodukt wird auf einer Platte (Laufmittel Essigester/Petroläther 1:2) aufgetrennt. Das schnellerlaufende Produkt ist **5**, das langsamere **7**. Die Komponenten werden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. an **5** 39 mg (39%) und an **7** 43 mg (43%).

5: Schmp. 147–148°C. $[\alpha]_D^{20} = -39.5^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl₃). – IR (KBr): 2260 cm⁻¹ (CN). – NMR (CDCl₃): 1-H δ 4.58 ppm, 2-H 2.82, 3-H 2.52, 3'-H 2.06, 4-H 3.64–3.88, 5-H 3.44 bis 3.62, 6-H 3.78, 6'-H 4.34, 1-OCH₃ 3.99, Ph 7.32–7.58, CH (Acetal) 5.53. $J_{1,2}$ 8.2, $J_{2,3}$ 4.5, $J_{2,3'}$ 13.0, $J_{3,3'}$ 12.7, $J_{3,4}$ 3.5, $J_{3',4}$ 10.5, $J_{5,6}$ 10.0, $J_{5,6'}$ 4.0, $J_{6,6'}$ 10.0 Hz.

C₁₅H₁₇NO₄ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 Gef. C 65.49 H 6.32 N 5.05

7: Schmp. 180–181°C. $[\alpha]_D^{20} = -83.6^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl₃). – IR (KBr): 2260 cm⁻¹ (CN). – NMR (CDCl₃): 1-H δ 4.54 ppm, 2-H 3.20, 3-H 2.46, 3'-H 1.99, 4-H 3.94, 5-H 3.48, 6-H 3.88, 6'-H 4.33, 1-OCH₃ 3.57, Ph 7.28–7.58, CH (Acetal) 5.60. $J_{1,2}$ 2.5, $J_{2,3}$ 2.5, $J_{2,3'}$ 5.0, $J_{3,3'}$ 13.0, $J_{3,4}$ 4.5, $J_{3',4}$ 11.5, $J_{4,5}$ 8.5, $J_{5,6}$ 10.0, $J_{5,6'}$ 4.8, $J_{6,6'}$ 10.5 Hz.

C₁₅H₁₇NO₄ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 Gef. C 65.42 H 6.27 N 5.00

Methyl-2-cyan-2,3-didesoxy-3-nitro-β-D-glucopyranosid (2): Zu 190 mg **1** in 10 ml Aceton werden 5 ml 2 N HCl gegeben. Nach 48 h bei Raumtemp. wird mit schwach basischem Ionenaustauscher neutralisiert, i. Vak. eingedampft und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. 110 mg farblose Kristalle (79%). Schmp. 184–186°C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +0.9^\circ$ ($c = 1$ in CH₃CN).

C₈H₁₂N₂O₆ (232.2) Ber. C 41.38 H 5.21 N 12.06 Gef. C 41.56 H 5.23 N 12.26

3,5:4,6-Di-O-äthyliden-2-cyan-1,2-didesoxy-1-nitro-L-gulit (9) und 3,5:4,6-Di-O-äthyliden-2-cyan-1,2-didesoxy-L-xylo-hex-1-enit (11) 500 mg **3,5:4,6-Di-O-äthyliden-1,2-didesoxy-1-nitro-L-xylo-hex-1-enit (8)**¹⁷⁾ werden in 15 ml Benzol gelöst und bei 5°C 0.6 ml HCN und 6 Tropfen Triäthylamin zugefügt. Man läßt 24 h bei 5°C stehen, fügt nochmals 400 mg Triäthylamin zu und läßt weitere 24 h bei Raumtemp. stehen. Es wird i. Vak. eingedampft und der erhaltene Sirup säulenchromatographisch (Kieselgel, Elution mit Äther/Petroläther 6:1) aufgetrennt. Die ersten kristallisierenden Fraktionen werden aus Benzol/Äther/Petroläther umkristallisiert. Sie ergeben 350 mg **11** (76%). Schmp. 116–117°C. $[\alpha]_D^{20} = -17.7^\circ$ ($c = 1$ in CHCl₃).

IR (KBr): 2235 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): 1-H δ 6.13 ppm, 1'-H 6.03, 5 Protonen 3.5–4.4, CH (Acetal) 4.6–5.0, CH₃ 1.3–1.6. $J_{1,1'}$ 1.0, $J_{1,3}$ 0.3, $J_{1',3}$ 0.3 Hz.

C₁₁H₁₅NO₄ (225.3) Ber. C 58.66 H 6.71 N 6.22 Gef. C 58.59 H 6.74 N 6.21

Zur Isolierung des Additionsproduktes **9** führt man die Reaktion wie oben beschrieben durch, unterbricht jedoch bereits nach 1.25 h und trennt säulenchromatographisch (Kieselgel, Elution mit Essigester) auf. Das Produkt mit dem größten *R_F*-Wert ist **11**. Die zweite Fraktion, das Additionsprodukt **9**, wird zu 200 mg (36%) als einheitlicher Sirup erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -15.8^\circ$ ($c = 3$ in CHCl₃). CD-Spektrum: $[\Theta]_{275} -23.9^\circ$, $[\Theta]_{315} -5.9^\circ$ ($c = 4.7$ in Methanol).

C₁₁H₁₆N₂O₆ (272.3) Ber. C 48.53 H 5.92 N 10.29 Gef. C 48.81 H 5.94 N 9.79

3,5:4,6-Di-O-äthyliden-2-cyan-1,2-didesoxy-L-gulit (10) und 3,5:4,6-Di-O-äthyliden-2-cyan-1,2-didesoxy-L-udit (12): Zu 200 mg **11** in 30 ml Äthanol werden 400 mg NaBH₄ gegeben. Nach

2 h wird zur Zerstörung von überschüssigem NaBH_4 etwas NaHCO_3 zugegeben, i. Vak. eingengt und mit CHCl_3 extrahiert. Das hierbei erhaltene kristalline Produkt besteht dünn-schichtchromatographisch (Laufmittel: Äther/Petroläther 2:1) aus zwei Substanzen, die säulenchromatographisch aufgetrennt werden (Kieselgel 30 g, Elution mit Äther/Petroläther 2:1). Man erhält nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther von der schnelleren Substanz (R_F 0.6) 88 mg (44%) und von der langsameren Substanz (R_F 0.3) 105 mg (52%).

Daten der schnellen Substanz: Schmp. 82–83°C. $[\alpha]_D^{20} = -39.5^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3). IR (KBr): 2250 cm^{-1} (CN).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (227.3) Ber. C 58.14 H 7.54 N 6.16 Gef. C 57.90 H 7.49 N 5.98

Daten der langsamen Substanz: Schmp. 145–146°C. $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). IR (KBr): 2245 cm^{-1} (CN).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (227.3) Ber. C 58.14 H 7.54 N 6.16 Gef. C 58.06 H 7.51 N 6.04

3-O-Acetyl-5-cyan-5,6-didesoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-xylo-hex-5-enofuranose (14): 500 mg 3-O-Acetyl-5,6-didesoxy-1,2-O-isopropyliden-6-nitro- α -D-xylo-hex-5-enofuranose (13)¹⁹⁾ werden in 10 ml Benzol gelöst und bei 5°C 0.6 ml HCN und 4 Tropfen Triäthylamin zugefügt. Nach 2 h werden weitere 400 mg Triäthylamin zugegeben und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen Sirup, der säulenchromatographisch (Kieselgel, Elution mit Chloroform/Petroläther 3:7) aufgetrennt wird. Die ersten kristallisierenden Fraktionen werden aus Äther/Petroläther umkristallisiert und ergeben 280 mg 14 (60.5%). Schmp. 80–81°C. $[\alpha]_D^{20} = -23.8^\circ$ ($c = 1$ in Aceton).

IR (KBr): 2230 (CN), 1745 cm^{-1} (CO). — NMR (CDCl_3): 1-H δ 6.03 ppm, 2-H 4.57, 3-H 5.33, 4-H 4.82, 6-H und 6'-H 6.10, 3-OAc 2.08, Isoprop. 1.53, 1.33. $J_{1,2}$ 3.8, $J_{1,3}$ 0.4, $J_{2,3}$ 0.4, $J_{3,4}$ 3.0, $J_{4,6}$ 1.2, $J_{4,6'}$ 1.2 Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (253.3) Ber. C 56.91 H 5.97 N 5.53 Gef. C 56.90 H 5.95 N 5.45

[155/74]