

Konformationsanalyse, XII¹⁾**Untersuchung der Konformerengleichgewichte von 2,4-Diamino- und 2,4-Diazido-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosiden und 2,4-Diazido-2,4-didesoxy- β -L-xylopyranosiden**

Hans Paulsen* und Hubert Koebernick

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

Eingegangen am 12. Mai 1975

Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy-4-*O*-*p*-tolylsulfonyl- α -D-allopyranosid (8) ergibt mit Hydrazin nach anschließender Hydrierung und Acetylierung direkt Methyl-2,4-diacetamido-3-*O*-acetyl-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (10). Mit Natriumazid ist aus 8 Methyl-2,4-diazido-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (12) erhältlich. Der Einfluß der 1,3-diaxialen Wechselwirkung verschiedener Substituenten auf die Konformationsgleichgewichte der Idopyranose-Derivate wird studiert. Hohe Anteile an ¹C₄-Form und damit hohe 1,3-diaxiale Wechselwirkungen finden sich bei den Diazido- und Diammonium-Idopyranosen 12 bzw. 18. Die Ursache der Effekte wird diskutiert. Methyl-2,4-diazido- und -3-*O*-acetyl-2,4-diacetamido-2,4-didesoxy- β -L-xylopyranosid 23 bzw. 24 sind aus dem Epoxid 22 darstellbar.

Conformational Analysis, XII¹⁾**Investigation of Conformational Equilibria of 2,4-Diamino- and 2,4-Diazido-2,4,6-trideoxy- α -D-idopyranosides and 2,4-Diazido-2,4-dideoxy- β -L-xylopyranosides**

Treatment of methyl 2,3-anhydro-6-deoxy-4-*O*-*p*-tolylsulfonyl- α -D-allopyranoside (8) with hydrazine followed by hydrogenation and acetylation leads directly to methyl 2,4-diacetamido-3-*O*-acetyl-2,4,6-trideoxy- α -D-idopyranoside (10). Reaction of 8 with sodium azide yields methyl 2,4-diazido-2,4,6-trideoxy- α -D-idopyranoside (12). The influence of 1,3-diaxial interaction of different substituents on conformational equilibria of idopyranose derivatives is studied. High proportions of ¹C₄ form and thus 1,3-diaxial interactions of great magnitude are observed in the case of diazido and diammonium idopyranoses 12 and 18, respectively. The origin of these effects is discussed. Methyl 2,4-diazido- and -3-*O*-acetyl-2,4-diacetamido-2,4-dideoxy- β -L-xylopyranoside 23 and 24 are obtained from epoxide 22.

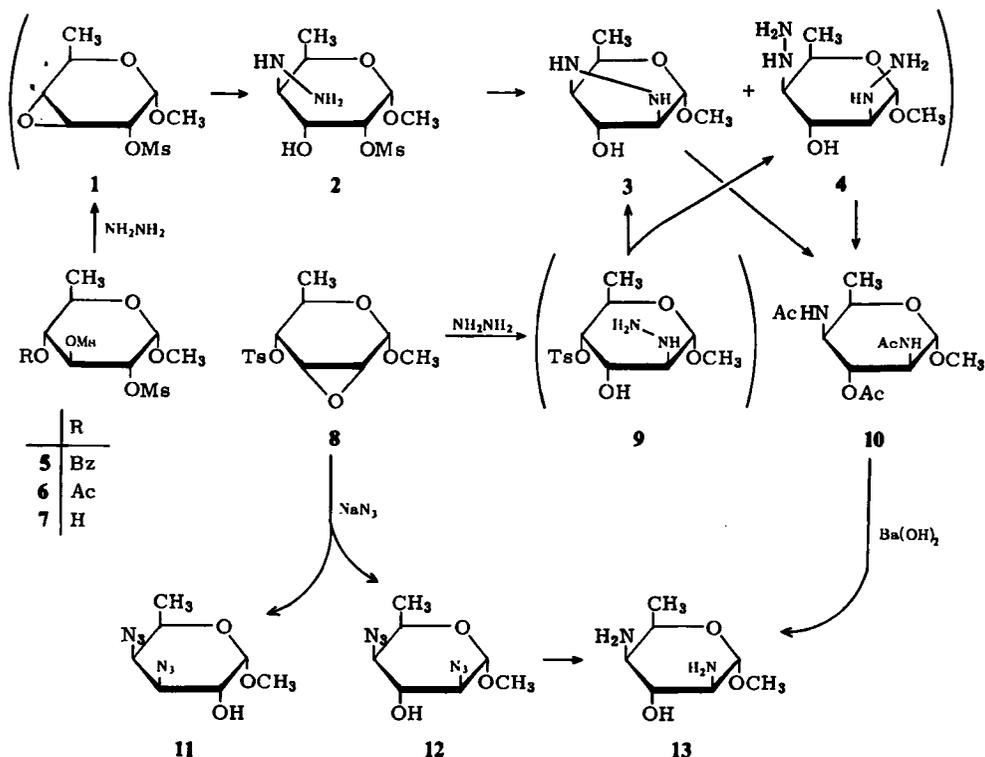
Die Idopyranose ist von allen Zuckern der Hexosereihe das einzige Isomere bei dem durch die spezifische Anordnung der Substituenten der Energieinhalt der beiden Konformeren der ⁴C₁- und ¹C₄-Form sich nur wenig unterscheiden, so daß im Konformerengleichgewicht in der Regel beide Sesselkonformationen in erheblichen Anteilen nachweisbar sind. Eine Variation der Substituenten am Zuckergerüst beeinflusst dann in empfindlicher Weise die Lage des Gleichgewichts, so daß sich mit diesem Modell die *syn*-1,3-diaxiale Wechselwirkung verschiedener Substituenten untersuchen läßt. Am Methyl- α -D-idopyranosid

¹⁾ XI. Mitteil.: H. Paulsen und H. Koebernick, Carbohydr. Res., im Druck.

fanden wir, daß zwei OAc-Gruppen sehr kleine, zwei OCH₃-Gruppen erhebliche 1,3-diaxiale Wechselwirkungen aufeinander ausüben²⁾. Am Methyl-2,4-diacetamido-2,4-didesoxy- α -D-idopyranosid wurde im unpolaren Lösungsmittel ebenfalls eine relativ kleine 1,3-diaxiale Wechselwirkung beobachtet¹⁾. Bei dem in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Methyl-2,4-diacetamido-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid sind die Effekte besser zu untersuchen, da infolge der Abnahme des anomeren Effektes durch die 6-Desoxygruppierung³⁾ die Konformerengleichgewichte weiter ausgewogen sind.

Synthese der D-Idopyranose-Derivate

Zur Gewinnung von 2,4-Diamino-2,4,6-tridesoxy-D-idopyranose-Derivaten sollte das Verfahren der Hydrazinreaktion mit Di-O-mesylenen⁴⁾, welches von *Suami*⁵⁾ mit Erfolg bei vergleichbaren Reaktionen eingesetzt wurde, geeignet sein. Die drei *gluco*-Di-O-mesylylate **5**, **6** und **7**⁶⁾ reagieren mit Hydrazin unter drastischen Bedingungen und ergeben ein Produkt, das nach Hydrierung und Acetylierung in allen drei Fällen den Diamino-



zucker **10** der *ido*-Konfiguration liefert. *Suami*⁵⁾ hatte zunächst angenommen, daß derartige Umwandlungen über Öffnung von cyclischen Carboxonium-Zwischenstufen

²⁾ H. Paulsen und M. Friedmann, Chem. Ber. **105**, 705, 718 (1972).

³⁾ R. U. Lemieux und N. J. Chu, Abstr. Pap., Am. Chem. Soc. Meeting **133**, 31 N (1958).

⁴⁾ H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **102**, 3833 (1969).

⁵⁾ T. Suami und T. Shoji, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 2978 (1970).

⁶⁾ S. Hanessian und N. R. Plessas, J. Org. Chem. **34**, 1035 (1969).

ablaufen. Wir meinen, daß das primäre Zwischenprodukt der Reaktion von 5, 6 und 7 das Epoxid 1 ist. Hierfür spricht, daß auch die Verbindung 7 völlig gleichartig mit Hydrazin reagiert. Bei 5 und 6 wird offenbar die Acylgruppe durch Hydrazin unmittelbar abgespalten und es erfolgt Epoxidbildung wie aus 7. Der Epoxidring in 1 wird durch Hydrazin an C-4 zum Zwischenprodukt 2 geöffnet. Dieses kann intramolekular zum Pyrazolidin-Zucker 3 oder intermolekular mit überschüssigem Hydrazin zum Dihydrasino-Zucker 4 weiterreagieren. Nach den chromatographischen Befunden werden offenbar beide Wege beschritten. Die hydrierende Spaltung von 3 und 4 liefert dann einheitliches Diamin, das in das Triacetat 10 übergeführt werden kann.

Die Gesamtausbeute bei diesem Verfahren ist jedoch unbefriedigend und nicht über 20% zu steigern. Betrachtet man die geschilderte Reaktionsfolge, so sollte der Schritt der zweiten nucleophilen Substitution an C-2 stark behindert sein, da bekannt ist, daß Substitutionen an C-2 mit Natriumazid überhaupt nicht⁷⁾, mit Hydrazin in besonderen Fällen auch nur schwierig gelingen⁸⁾. Eine Verbesserung der Darstellungsmethode erscheint möglich, wenn man die Reihenfolge der Reaktionsschritte umkehrt und erst die nucleophile Reaktion an C-2 und anschließend an C-4 durchführt. Dies ist wie folgt gelungen.

Das leicht zugängliche Epoxidtosylat 8^{9, 10)} reagiert primär unter Ringöffnung an C-2 zum Zwischenprodukt 9. Dieses kann wiederum intramolekular zu 3 oder intermolekular zu 4 weiterreagieren. Diese Reaktion läuft leicht ab, da nucleophile Substitutionen an C-4 bekanntlich meist keine Schwierigkeiten bereiten. Das Gemisch 3 + 4 wird zum Diamin-zucker hydriert und anschließend zu 10 acetyliert. Auf diesem Wege ist das Idosederivat 10 in einer Gesamtausbeute von 75% zu gewinnen. Das Acetat 10 ist das Ausgangsprodukt für die Darstellung der weiteren Derivate.

Das Epoxidtosylat 8 läßt sich auch mit Natriumazid leicht in die Diazido-idose 12 überführen. Auch hier wird primär der reaktive Epoxidring an C-2 geöffnet zu einer 2-Azido-Verbindung, bei der dann sekundär die Tosyloxygruppe an C-4 substituiert wird. Dieser Reaktionsverlauf ist chromatographisch verfolgbar. Die Diazidoverbindung 11, die durch Öffnung des Epoxidringes in 8 an C-3 gebildet wird, entsteht hierbei nur als Nebenprodukt in kleiner Menge. Die Diazidoverbindung 12 wurde zur Diaminoverbindung 13 hydriert. Diese war identisch mit dem durch alkalische Spaltung mit Ba(OH)₂ aus 10 erhältlichen Aminozucker. Hierdurch war die Struktur von 12 gesichert.

Konformationsanalyse der 2,4-Diamino-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranoside

Zur Bestimmung der Konformeranteile der Gleichgewichte aus den Mittelwertkopplungskonstanten der NMR-Spektren müssen Standardwerte gewählt werden, die möglichst weitgehend denen der beiden reinen Konformeren der ⁴C₁- und ¹C₄-Form entsprechen. Als Standardwerte wurden aufgrund früherer Untersuchungen^{1, 2)} die folgenden Werte verwendet: $J_{1,2}$ (e,e) 2.0 Hz; $J_{2,3}$ (e,e) 3.6 Hz; $J_{1,2}$ (a,a) 7.9 Hz; $J_{2,3}$ (a,a) 11.0 Hz. Hierbei wurden als an C-2 mit Stickstoff substituierte Verbindungen das Methyl-2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid und das 2-Amino-2-desoxy-D-glucopyranosid-hydrochlorid als Standardsubstanzen für die J_{aa} -Kopplungen gewählt¹⁾.

⁷⁾ Y. Ali, A. C. Richardson, C. F. Gibbs und L. Hough, Carbohydr. Res. 7, 255 (1968).

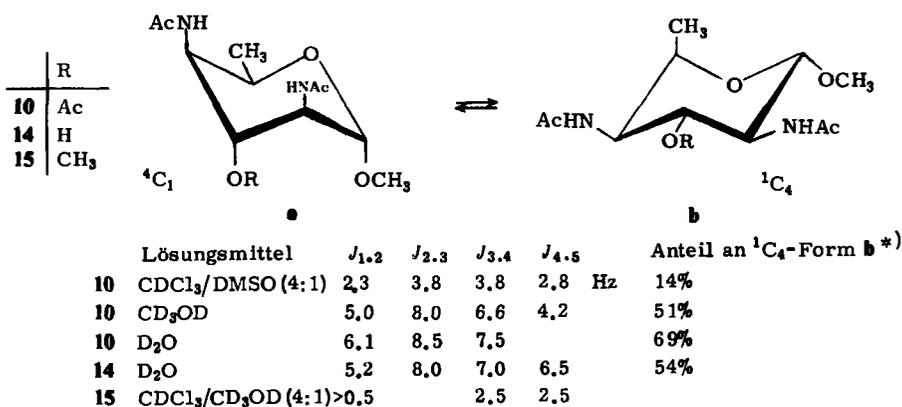
⁸⁾ A. Zobáčová und J. Jarý, Collect. Czech. Chem. Commun. 29, 2042 (1968).

⁹⁾ S. Hnessian und N. R. Plessas, J. Org. Chem. 34, 1045 (1969).

¹⁰⁾ H. Paulsen und V. Sinnwell, unveröffentl.

Hierdurch sollten Fehler, die sich durch Änderungen der Kopplungskonstanten durch unterschiedliche Elektronegativitäten der Substituenten an C-2 ergeben, möglichst gering gehalten werden ¹⁾.

Mit Hilfe dieser Werte läßt sich jeweils der Anteil an ¹C₄-Form ermitteln. Bei dem Methyl-2,4-diacetamido-3-*O*-acetyl-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid **10** werden in CDCl₃/DMSO (4:1) 14%, in CD₃OD 51% und D₂O 69% an ¹C₄-Form **10b** gefunden. Von Interesse ist der Vergleich mit dem Methyl-2,4-diacetamido-3,6-di-*O*-acetyl-2,4-didesoxy- α -D-idopyranosid, für das in CDCl₃ 8%, in CD₃OD 41% und D₂O 44% an ¹C₄-Form beobachtet werden können ¹⁾. Alle drei Werte liegen somit gegenüber **10** deutlich niedriger. Für Methyl-2,4-diacetamido-3-*O*-acetyl-2,4,6-tridesoxy- α -L-idopyranosid sind Kopplungen in DMSO (*J*_{1,2} 4.0; *J*_{2,3} 6.0; *J*_{3,4} 6.0 Hz) angegeben ¹⁾, aus denen sich ein ¹C₄-Gehalt von 34% ergibt, der sich gut in die obigen Werte einfügt.



^{*)} Fehlerbreite $\approx \pm 5\%$

Da der A-Wert einer CH₃-Gruppe und einer CH₂OAc-Gruppe etwa von gleicher Größenordnung ist ¹²⁾, dürfte die Zunahme des Anteils an ¹C₄-Form bei **10** auf eine Abnahme des anomeren Effektes zurückgeführt werden. Die Abnahme des anomeren Effektes würde die Form **10b** weniger destabilisieren, wodurch ihr Anteil ansteigt.

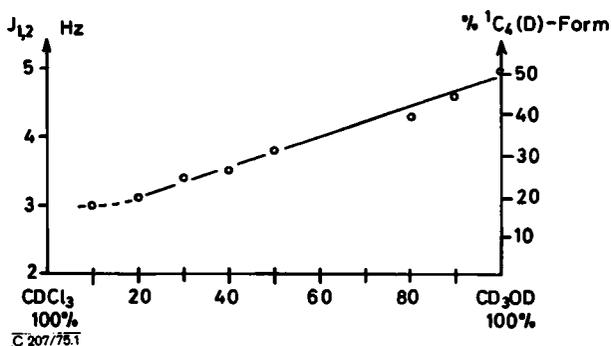
Die Abnahme des anomeren Effektes steht mit Beobachtungen an anderen Systemen in Übereinstimmung, nach denen beim Ersatz einer CH₂OAc-Gruppe durch eine CH₃-Gruppe an C-5 der anomere Effekt zurückgeht ³⁾. Die Minderung des Effektes läßt sich z. B. aus den in D₂O gemessenen Gleichgewichtskonstanten abschätzen. Für das Methyl-2,4-diacetamido-3,6-di-*O*-acetyl-2,4-didesoxy- α -D-idopyranosid ¹⁾ ergibt sich $\Delta G_{20}^0 = -0.14$ kcal/mol, für **10** $\Delta G_{20}^0 = +0.46$ kcal/mol. Die Differenz beläuft sich auf 0.6 kcal/mol, die der Abnahme des anomeren Effektes beim Übergang von CH₂OAc zu CH₃ an C-5 entspricht.

Das Konformerengleichgewicht von **10** ist stark vom Lösungsmittel abhängig, wobei der Anteil der ¹C₄-Form **10b** mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt. Bestimmt man die Konformerengleichgewichte in einer Reihe von Mischungen aus CDCl₃ und

¹⁾ U. Zehavi und N. Sharon, J. Org. Chem. 37, 2141 (1972).

¹²⁾ J. Reisse, J. C. Celotti und D. Zimmermann, Tetrahedron Lett. 1964, 2145; N. Mori, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1299 (1961).

CD₃OD, die einen steigenden Gehalt an CD₃OD enthalten, so beobachtet man die auf der Abb. wiedergegebene Kurve, bei der die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ bzw. der Gehalt an ¹C₄-Form **10b** gegen den Methanolanteil des Gemisches aufgetragen sind. Da **10** in reinem Chloroform schwerlöslich ist, läßt sich der Anfangspunkt der Kurve (100% CDCl₃) nicht bestimmen. Es ist jedoch zu erwarten, daß der Prozentgehalt der ¹C₄-Form **10b** relativ klein ist. Die Acetamido-Verbindung **10** ist somit vergleichbar mit der Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose, die vollständig in der ⁴C₁-Form vorliegt²⁾. Durch den relativ größeren A-Wert der NHAc-Gruppen¹³⁾ gegenüber den OAc-Gruppen sollte jedoch für **10** in reinem Chloroform durchaus ein meßbarer Anteil der ⁴C₁-Form **10a** auffindbar sein.



Abhängigkeit des Konformerengleichgewichts $10a \rightleftharpoons 10b$ von der Polarität des Lösungsmittels. Die Kopplungskonstante $J_{1,2}$ wurde in einem Lösungsmittelgemisch CDCl₃/CD₃OD mit steigendem CD₃OD-Gehalt bestimmt

Im Gegensatz zur Penta-*O*-acetyl- α -D-idopyranose²⁾ ist das Konformerengleichgewicht von **10**, wie die Abb. zeigt, aber stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Hierfür können verschiedene Ursachen maßgebend sein. Eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ist zu erwarten. Die Amidgruppen dürften Wasserstoffbrückenkomplexe oder Kollisionskomplexe mit den Lösungsmitteln bilden. Hierdurch wird ohne Zweifel die axiale ⁴C₁-Konformation **10a** destabilisiert. Ferner könnte auch hierdurch die Polarität der Amidgruppe verändert werden. Ein zweiter Grund wäre darin zu suchen, daß die beiden Konformeren **10a** und **b** beträchtlich unterschiedliche Gesamtdipolmomente besitzen, wobei man der Form **10b** das größere Moment zuordnen müßte. In diesem Falle würde im polaren Lösungsmittel die Form **10b** stabilisiert werden¹⁴⁾, was zur entsprechenden Verschiebung des Konformerengleichgewichtes führt. Im gleichen Sinne stabilisiert die im polaren Lösungsmittel zu beobachtende Abnahme des anomeren Effektes ebenfalls die Form **10b**. Bemerkenswerterweise zeigt die Kurve der Abb. von kleinen Methanol-Konzentrationen bis zu 100% Methanol einen linearen Anstieg der ¹C₄-Form **10b**, der mit dem linearen Ansteigen der Polarität des Lösungsmittelgemisches einhergeht. Da der Verlauf der Kurve sicherlich durch Addition der vorstehend genannten einzelnen Effekte

¹³⁾ J. A. Hirsch, *Top. Stereochem.* **1**, 199 (1967).

¹⁴⁾ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, S. 159, Interscience Publisher, New York 1965.

zustande kommt, erscheint eine genaue Interpretation der komplexen Verhältnisse noch unsicher.

Die an der 3-OH-Gruppe nicht acetylierte Verbindung **14** ist nur in D_2O zu messen. Hier findet man einen Anteil von 54% 1C_4 -Form **14b**. Die Verhältnisse sind somit ähnlich wie bei **10** in D_2O .

Durch Methylierung von **14** ist die 3-O-Methyl-Verbindung **15** erhältlich, die ein sehr ungewöhnliches NMR-Spektrum aufweist. Für 1-H wird ein Singulett und für die weiteren Ringprotonen werden nur kleine Kopplungen gefunden, was an sich für eine starke Bevorzugung der 4C_1 -Form **15a** spricht, die aber nur schwierig zu verstehen ist. Das Spektrum entspricht völlig dem des Methyl-2,4-diacetamido-2,4-dideoxy-3,6-di-O-methyl- α -D-idopyranosids, das gleichfalls diese ungewöhnlichen Merkmale aufweist¹⁾. Bei den 3-O-Methyl-2,4-diacetamido-Verbindungen treten somit noch zusätzliche Effekte auf, die die 4C_1 -Form stabilisieren, und deren Ursache z. Z. noch unklar ist.

	R'	R''									
16	H	Bz			Lösungsmittel	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	Anteil an 1C_4 -Form b *)	
17	Bz	Bz									4C_1
											93%

*) Fehlerbreite $\approx \pm 5\%$

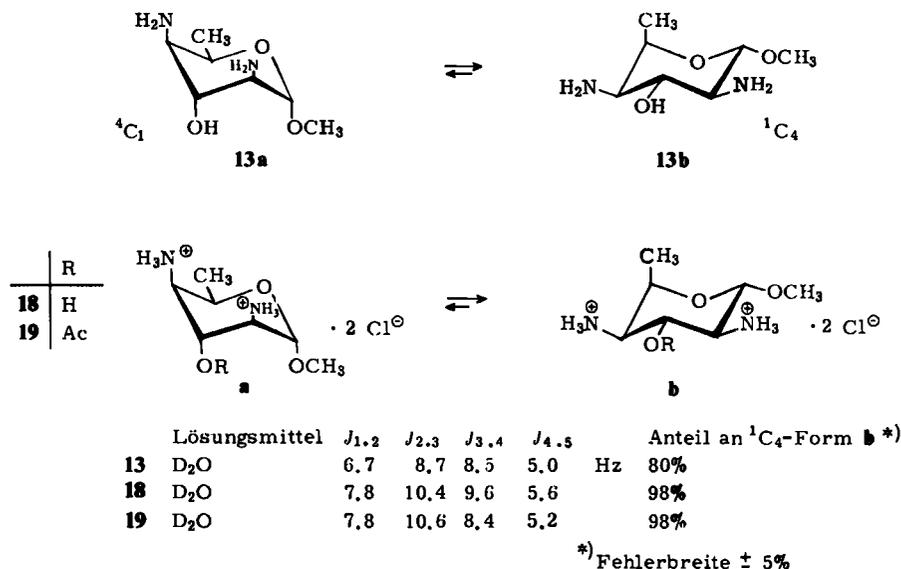
Eine Erhöhung der 1,3-diaxialen Wechselwirkung der beiden Amidgruppen, die auf erhöhte sterische Wechselwirkung zurückzuführen ist, läßt sich beobachten, wenn die Amidgruppen zusätzlich substituiert werden. Die Monobenzoylierung von **10** liefert selektiv zunächst die 4-Acetylbenzoylamino-Verbindung **16**, die mit großem Überschuß an Benzoylchlorid in das Dibenzoylderivat **17** übergeht. Die sterische Wechselwirkung in der 4C_1 -Form ist bei beiden Verbindungen stark erhöht, so daß **16a** und **17a** destabilisiert werden und daher beide Verbindungen mit 93% nahezu vollständig in der 1C_4 -Form **16b** und **17b** vorliegen.

Die Dibenzoylverbindung **17** zeigt ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum. Beim Abkühlen findet man eine Verdoppelung der Signale; so ergibt 1-H zwei Signale mit der gleichen Kopplung $J_{1,2}$ 7,5 Hz. Der Effekt wird auf die gehinderte Rotation der Amidgruppe zurückgeführt. Bei tiefer Temperatur werden die Signale der E/Z-Isomeren getrennt sichtbar¹⁵⁾. Aus der Frequenzaufspaltung und Koaleszenztemperatur (60 MHz: $\Delta\nu$ 22 Hz; T_c 261 K) errechnet sich der Wert der Rotationsbarriere zu ΔG^\ddagger 13,2 kcal/mol.

Eine Erhöhung der 1,3-diaxialen Wechselwirkung, die auf eine verstärkte polare Abstoßung zurückzuführen ist, kann bei der Amino- und vor allem bei der Ammoniumverbindung **13** und **18** beobachtet werden. Beim Diamin **13** wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht mehr wie bei **10** durch die Amidmesomerie beansprucht, so daß die

¹⁵⁾ H. Paulsen und K. Tödt, Chem. Ber. 100, 3397 (1967).

Elektronendichte am Stickstoff erhöht wird. Man beobachtet in Wasser einen Anteil von 80% 1C_4 -Form **13b**, der also über den bei der Acetamido-Verbindung **10** in Wasser beobachteten 1C_4 -Anteil deutlich hinausgeht. Das Diamin **13** ergibt mit Salzsäure die Diammonium-Verbindung **18**. Hier ist nun in der Tat eine sehr große Abstoßung der beiden positiv geladenen Stickstoffe zu beobachten. Die Destabilisierung von **18a** ist so groß, daß der höchste bisher beobachtete Anteil an 1C_4 -Form von 98% **18b** im Gleichgewicht gefunden wird. Die 3-O-Acetyl-Verbindung **19** kann durch Acetylierung der Diazido-Verbindung **12** und anschließende Hydrierung in saurer Lösung dargestellt werden. Sie weist entsprechend wie **18** einen extrem hohen Anteil von 98% 1C_4 -Form **19b** im Konformergleichgewicht auf.



Konformationsanalyse der 2,4-Diazido-2,4,6-trideoxy- α -D-idopyranoside

Von Interesse ist ein Vergleich der 1,3-diaxialen Wechselwirkungen der Diamino-Komponenten mit entsprechenden Diazido-Verbindungen. Dieser Vergleich ist möglich, da durch Umsetzung des Epoxids **8** die Diazido-Verbindung **12** gut zugänglich ist. Die Konformationsanalyse zeigt, daß **12** in überraschend hohem Maße in der 1C_4 -Form **12b** vorliegt. Die Anteile an **12b** übertreffen unter vergleichbaren Bedingungen die 1C_4 -Anteile der Acetamido-Verbindungen **10** und **14**. So bevorzugt **12** z. B. in Methanol zu 78% die 1C_4 -Form **12b**.

Der A-Wert der Azidogruppe wird in Toluol mit nur $\Delta G^0 = 0,85$ kcal/mol angegeben ¹⁶⁾. Dieser Wert scheint noch etwas hoch, wenn man den A-Wert der Nitrilgruppe mit $\Delta G^0 = 0,15 - 0,19$ kcal/mol ¹⁷⁾ in Rechnung setzt. Eine starke 1,3-diaxiale Wechselwirkung sterischer Art ist somit bei den Azidogruppen kaum zu erwarten. Der gefundene starke

¹⁶⁾ D. N. Jones, K. J. Wyse und D. E. Kime, J. Chem. Soc. C 1971, 2763.

¹⁷⁾ B. Rickborn und F. R. Jensen, J. Org. Chem. 27, 4606 (1962); M. Tichy, F. Sipos und J. Sicher, Collect. Czech. Chem. Commun. 31, 2889 (1966).

Effekt müßte somit auf eine polare Abstoßung zurückgeführt werden. *Salathiel* und *Curl*¹⁸⁾ messen der kanonischen Form der Azidogruppe, bei der der am Kohlenstoff gebundene Stickstoff eine negative Teilladung trägt, eine erhöhte Bedeutung bei. Die Befunde über den anomeren¹⁹⁾ und *exo*-anomeren Effekt^{20, 21)} der Azidogruppe stehen hiermit in Übereinstimmung, da offenbar der diskutierte C–N-Dipol in seiner Wirkung mit einem C–O-Dipol vergleichbar ist¹⁹⁾.

	R								
12	H		⁴ C ₁	a	¹ C ₄	b	Anteil an ¹ C ₄ -Form b *)	Hz	
20	Ac								
21	CH ₃								
		Lösungsmittel	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}			
12	CDCl ₃		5,5	7,5	7,0	4,5		59%	
12	C ₆ D ₆		6,0					68%	
12	CD ₃ OD		6,6					78%	
20	CD ₃ OD		6,2	9,0	7,8	4,8		71%	
21	C ₆ D ₆		6,4			4,6		74%	

*) Fehlerbreite ± 5%

Die Zweifel, daß die Destabilisierung von **12a** allein durch die polare Abstoßung der beiden Azidogruppen bewirkt wird, werden durch Befunde am *2-trans,6-trans-Diaziido-4-cis-tert-butyl-1-r-cyclohexylacetat* bestätigt²²⁾. Hieraus geht hervor, daß dann wenn der Ringsauerstoff des Pyranoseringes durch ein Kohlenstoffatom ersetzt wird, die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier Azidogruppen stark zurückgeht²²⁾. Dies spricht dafür, daß in der ⁴C₁-Form **12a** eine bisher nicht erkannte zusätzliche transannulare Abstoßung zwischen den axialen Azidogruppen und dem Ringsauerstoff auftreten sollte (wie in der Formel **12a** angedeutet), die mit für den hohen Anteil an ¹C₄-Form **12b** verantwortlich zu machen wäre.

Die 3-*O*-Acetyl-Verbindung **20** verhält sich ähnlich wie **12**. Der Anteil an ¹C₄-Form **20b** ist gegenüber **12b**, beidesmal in Methanol gemessen, etwas erniedrigt. Dieser Befund entspricht der Erwartung, da die 1,3-diaxiale Wechselwirkung von 3-OAc/1-OCH₃ in **20a** kleiner sein sollte als die von 3-OH/1-OCH₃ in **12a**²⁾. Die 3-*O*-Methyl-Verbindung **21** zeigt dagegen eine leichte Zunahme an ¹C₄-Form **21b** auf 74% in Benzol gegenüber **12**, bei dem der ¹C₄-Anteil **12b** in Benzol 68% beträgt. Dies entspricht ebenfalls den bisherigen Vorstellungen²⁾; denn da die 1,3-diaxiale Wechselwirkung von 3-OMe/1-OMe größer als die von 3-OH/1-OMe ist, würde die Form **21a** zusätzlich destabilisiert. Es sei darauf hingewiesen, daß die Azido-Verbindung **21** sich ganz normal verhält. Bei den 3-*O*-Methyl-Verbindungen der 2,4-Diacetamido-idopyranose-Reihe wurde stets ein noch ungeklärtes

¹⁸⁾ W. M. Salathiel und R. F. Curl, J. Chem. Phys. **44**, 1288 (1966).

¹⁹⁾ H. Paulsen, Z. Györgydeák und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1590 (1974).

²⁰⁾ H. Paulsen, Z. Györgydeák und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1568 (1974).

²¹⁾ P. Luger und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 1579 (1974).

²²⁾ H. Paulsen und H. Koebnick, Chem. Ber. **109**, 112 (1976).

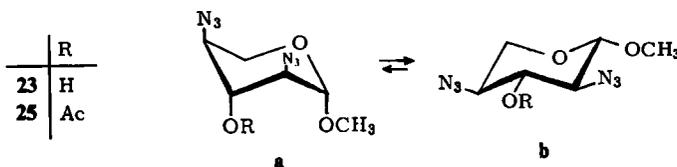
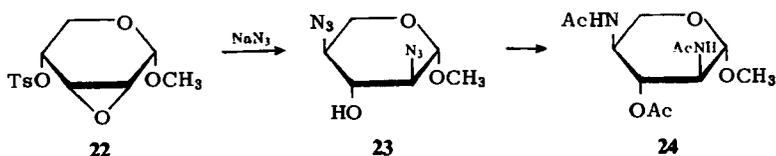
abweichendes Verhalten gefunden, was sich in einer starken Bevorzugung der 4C_1 -Form äußerte¹⁾. Dieses Verhalten ist offenbar an die Acetamidogruppen gebunden und verschwindet beim Austausch gegen Azidogruppen.

*Liav und Sharon*²³⁾ haben die Konformation von Benzyl-3-*O*-acetyl-2,4-diazido-2,4,6-tridesoxy- β -L-idopyranosid in Chloroform untersucht. Aus den angegebenen Kopplungskonstanten errechnet sich mit den hier verwendeten Standardwerten der Anteil der der L-Form entsprechenden Konformation **12b** zu 38%. Dieser Wert ist niedriger als bei **12b** (Chloroform 59%), obgleich in der β -L-Reihe der anomere Effekt diese Form gerade noch begünstigen sollte. Offenbar sind α - und β -Serie wegen der oben diskutierten Wechselwirkungen nicht unmittelbar vergleichbar.

Zusammenfassend läßt sich aufgrund der Befunde an 2,4-disubstituierten Idopyranose-Derivaten die Reihenfolge der 1,3-diaxialen Wechselwirkung zweier Substituenten wie folgt angeben $NHAc < N_3 < NH_2 < NH_3^+$. Die Stellung der Azidogruppe ist überraschend und gilt nur für Pyranosesysteme. Für zwei sauerstoffhaltige Substituenten gilt in Übereinstimmung mit früheren Befunden^{1,2)} $OAc < OH < OCH_3$.

2,4-Diazido- und 2,4-Diacetamido-2,4-didesoxy- β -L-xylopyranoside

Beim Austausch der 6- CH_3 -Gruppe an C-5 im Idopyranosemodell durch ein Wasserstoffatom entfällt naturgemäß der die tetraaxiale 4C_1 -Konformation stabilisierende sterische Faktor. Die voll äquatoriale Konformation ist dann sehr stark bevorzugt und liegt nahezu ausschließlich vor. Dies zeigen die Befunde in der L-Xylopyranose-Reihe.



	Lösungsmittel	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5c}$	$J_{4,5a}$	Anteil an b *)
23	$CDCl_3$	7,4					
25	C_6D_6	7,8	10,0	9,4	5,8	10,0	98%
24	D_2O	7,8	10,5	9,5			98%

*) Fehlerbreite \pm 5%

Das Epoxidtosylat **22** läßt sich ebenso wie **8** mit Natriumazid in die Diazido-Verbindung **23** überführen. Auch hier wird primär der Epoxidring an C-2 nucleophil geöffnet, worauf die nucleophile Substitution an C-4 einsetzt. Durch Acetylierung von **23** wird das Acetat **25**, durch katalytische Hydrierung von **23** und anschließende Acetylierung die Diacetamido-Verbindung **24** erhalten.

²³⁾ A. Liav und N. Sharon, Carbohydr. Res. **30**, 109 (1973).

Aus den Werten unter dem Formelbild wird ersichtlich, daß die Diazido-Verbindung **25** und Diacetamido-Verbindung **24** beide mit etwa 98% vollständig in der *all*-äquatorialen Form vorliegen. Es sei darauf hingewiesen, daß bei Methyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl- β -D-xylopyranosid, das mit **25** und **24** vergleichbar ist, der Anteil an *all*-äquatorialer Form 81% (Aceton) beträgt²⁴⁾. Eine erhöhte 1,3-diaxiale Wechselwirkung wird somit auch hier erkennbar.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Herrn *F. Heiker* danken wir für die Mitwirkung an den Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel GF₂₅₄ oder Kieselgel MN verfolgt. Laufmittel: Benzol/Äthanol (3:1) mit 3.2% Wasser, Benzol/Äthanol (20:1 und 18:1); Äther. Anfärbung: Naphthoresorcin/Schwefelsäure; Joddampf. Säulentrennungen: Kieselgel nach Herrmann (0.15–0.30 mesh). NMR: Varian T 60 und HA 100, Bruker WH 270. Zuordnung der Protonen erfolgte durch Spinentkopplung nach der „frequency sweep“-Methode oder durch INDOR-Technik. Innerer Standard TMS, in D₂O: DSS. IR-Spektren: Perkin-Elmer 137 als KBr-Preßling oder als Film. Optische Drehung: Perkin-Elmer-Polarimeter 141 in dcm-Küvetten.

Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy-4-O-p-tolylsulfonyl- α -D-allopyranosid (**8**): 10 g (62.5 mmol) Methyl-2,3-anhydro-6-desoxy- α -D-allopyranosid^{9, 10)} werden in 200 ml Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 12.5 g *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren 48 h bei Raumtemp. stehen. Danach gießt man den Ansatz auf 3 Liter heftig gerührtes Eiswasser, filtriert die Kristalle ab, löst in Chloroform, wäscht die Chloroform-Phase neutral und trocknet über Magnesiumsulfat. Es wird zum Sirup eingeeengt und aus Chloroform/Petroläther kristallisiert. 16.7 g farblose Kristalle. Ausb. 85%. Schmp. 112–114°C; $[\alpha]_D^{20} = +159^\circ$ ($c = 2$ in CHCl₃).

C₁₄H₁₈O₆S (314.4) Ber. C 53.49 H 5.77 S 10.20 Gef. C 53.17 H 5.71 S 10.32

Methyl-2,4-diacetamido-3-O-acetyl-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (**10**): 3 g (9.5 mmol) **8** in 30 ml Äthylenglycolmonomethyläther werden nach Zugabe von 7 ml absol. Hydrazin 14 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt, in Wasser aufgenommen und ca. 1 h mit IRA-400 (OH[⊖]) gerührt. Es wird abfiltriert und zur Trockene eingeeengt. Der Sirup wird in 200 ml Äthanol aufgenommen und nach Zugabe von Raney-Nickel 28 h bei 3.5 at Wasserstoffdruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung zur Trockene eingeeengt und in absol. Pyridin aufgenommen. Nach Zugabe von 4 ml Acetanhydrid läßt man über Nacht stehen. Der Ansatz wird i. Vak. zum Sirup eingeeengt und aus Äthanol kristallisiert. 2.15 g farblose Kristalle. Ausb. 75%. Schmp. 246–248°C; $[\alpha]_D^{20} = +38^\circ$ ($c = 2$ in CH₃OH).

C₁₃H₂₂N₂O₆ (302.3) Ber. C 51.65 H 7.34 N 9.27 Gef. C 51.55 H 7.34 N 9.22

In gleicher Weise wie **8** wurden Methyl-6-desoxy-2,3-*O*-bis(methylsulfonyl)- α -D-glucopyranosid (**7**)⁶⁾ und dessen Benzoat **5**⁶⁾ und Acetat **6**⁶⁾ mit Hydrazin umgesetzt. Bei analoger Aufarbeitung wurde jeweils ein mit **10** identisches Produkt erhalten, jedoch nur zu 10–20%.

Methyl-2,4-diazido-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (**12**): 6 g (19.1 mmol) **8** werden in 30 ml absol. Dimethylformamid unter Zugabe von 7.5 g Natriumazid 5 h bei 130–140°C Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird die Chloroform-Phase zu einem Sirup

²⁴⁾ P. L. Durette und D. Horton, Carbohydr. Res. 18, 403 (1971).

Chemische Verschiebungen (δ -Werte ppm) aus den NMR-Spektren. Innerer Standard TMS, in D₂O jeweils DSS

Subst.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	OCH ₃	OAc	NHAc	CH ₃	
8	4.74 d	3.45 q	3.52 q	4.41 q	3.87 o	3.34 s				CDCl ₃
10	4.71 d	3.88 q	4.97 q			3.35 s	2.02 s	1.95 s; 1.92 s	1.19 d	D ₂ O
11	4.72 d	3.78 q				3.42 s			1.28 d	CDCl ₃
12	4.49 d	3.41 q	3.75 q	3.53 q	4.24 o	3.44 s			1.25 d	CDCl ₃
13	4.50 d	2.70 q		2.93 q		3.46 s			1.22 d	D ₂ O
14	4.70 d	3.86 q	4.95 q	4.03 q	4.31 o	3.34 s		1.93 s; 2.01 s	1.18 d	D ₂ O
15	4.53 s	3.28 d	3.9 q	4.02 t	4.30 o	3.43 s; 3.32 s		1.98 s; 1.93 s	1.15 d	CDCl ₃ /DMSO (4:1)
16	5.28 d	4.14 q	5.77 q			3.31 s	2.09 s	2.02 s; 1.83 s	1.83 d	CDCl ₃
17	5.52 d		6.49 q	4.83 q		3.4 s	1.96 s	1.86 s; 1.79 s	1.42 d	CDCl ₃
18	4.93 d	3.26 q	4.21 q	3.62 q		3.53 s			1.40 d	D ₂ O
19	4.97 d	3.60 q	5.35 q	3.85 q	4.60 o	3.50 s	2.23 s		1.43 d	D ₂ O
20	4.57 d	3.48 q	5.13 q	3.64 q	4.31 o	3.46 s	2.17 s		1.30 d	CDCl ₃
21	4.46 d				4.25 o	3.62 s; 3.44 s			1.25 d	CDCl ₃
23	4.12 d					3.52 s				CDCl ₃
24	4.86 d	4.08 q	5.46 q			3.69 s	2.24 s	2.20 s		D ₂ O
25	3.67 d	3.10 q	4.92 q	2.98 q	a)	3.15 s	1.77 s			C ₆ D ₆

a) 5-H, 3.52 q; 5-H, 2.64 t.

eingengt. Nach der säulenchromatographischen Auftrennung (Laufmittel Äther) erhält man 1.6 g einheitlichen Sirup. Ausb. 37%. $[\alpha]_D^{20} = +86^\circ$ ($c = 2$ in CH_3OH).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$ (228.3) Ber. C 36.84 H 5.30 N 36.82 Gef. C 36.32 H 5.21 N 35.98

Methyl-3,4-diazido-3,4,6-tridesoxy- α -D-galactopyranosid (11): Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Rohprodukts von 12 erhält man in ca. 3proz. Ausb. das kristalline 11. Schmp. 104–105°C; $[\alpha]_D^{20} = +125^\circ$ ($c = 1.4$ in CCl_4).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3$ (228.3) Ber. C 36.84 H 5.30 N 36.82 Gef. C 35.98 H 5.25 N 36.32

Methyl-2,4-diamino-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (13): 500 mg (1.92 mmol) 10 werden in 15 ml gesättigter Bariumhydroxidlösung 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, vom BaSO_4 abfiltriert und zur Trockene eingengt. Es wird in wenig Wasser aufgenommen und erneut mit einem geringen Überschuß Bariumhydroxidlösung versetzt. Danach wird mit CO_2 neutralisiert, BaCO_3 abfiltriert und zur Trockene eingengt. Nach dem Aufnehmen in einer geringen Menge Methanol wird von dem nachfallenden BaCO_3 abzentrifugiert und zum Sirup eingengt. Man erhält 240 mg farblosen Sirup. Ausb. 72%. $[\alpha]_D^{20} = +91^\circ$ ($c = 2.4$ in CH_3OH).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (176.2) Ber. C 47.71 H 9.15 N 15.89 Gef. C 47.32 H 9.12 N 15.37

Methyl-2,4-diacetamido-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (14): 3.0 g (10 mmol) 10 werden in absol. Methanol gelöst, dem katalytische Menge Natriumäthylat zugesetzt sind. Es wird über Nacht stehengelassen. Danach wird mit CO_2 neutralisiert, eingengt und aus heißem Äthanol kristallisiert. 2.4 g farblose Kristalle. Ausb. 87%. Schmp. 251°C; $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ ($c = 2$ in CH_3OH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (260.3) Ber. C 50.76 H 7.75 N 10.76 Gef. C 50.75 H 7.72 N 10.73

Methyl-2,4-diacetamido-2,4,6-tridesoxy-3-O-methyl- α -D-idopyranosid (15): 300 mg 14 werden in 10 ml absol. Dimethylformamid und 1.5 ml Methyljodid gelöst. Man gibt bei 0°C langsam 1.5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und 6 g BaO hinzu und läßt unter Rühren 5 h bei 0°C stehen. Anschließend wird weitere 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Salze werden abzentrifugiert, es wird i. Vak. zur Trockene eingengt, in Chloroform aufgenommen, mit gesätt. NaCl -Lösung, der einige Kristalle Thiosulfat zugefügt sind, gewaschen. Die getrocknete Lösung wird i. Vak. zum Sirup eingengt. Nach Zugabe von Äthanol Kristalle. Ausb. 67%. Schmp. 255–257°C; $[\alpha]_D^{20} = +74^\circ$ ($c = 3$ in CH_3OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ (274.3) Ber. C 52.54 H 8.08 N 10.21 Gef. C 52.57 H 8.10 N 10.05

Methyl-2-acetamido-3-O-acetyl-4-(N-acetyl-N-benzoylamino)-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (16): 250 mg 10 werden mit 800 mg Benzoylchlorid in 10 ml absol. Pyridin 6 h bei Raumtemp. stehengelassen. Man gibt dann eine 5proz. Lösung von NaHCO_3 in Wasser zu und extrahiert mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird neutral gewaschen, getrocknet und zum Sirup eingengt. Es wird an Kieselgel chromatographiert. Laufmittel Benzol/Äthanol (10:0.2). Man sammelt die zweite Fraktion und erhält einen farblosen Sirup. Ausb. 28%. $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$ ($c = 1.7$ in Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$ (406.4) Ber. C 59.10 H 6.45 N 6.89 Gef. C 57.87 H 6.62 N 6.32

Methyl-3-O-acetyl-2,4-bis(N-acetyl-N-benzoylamino)-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (17): 210 mg 10 werden mit 600 mg Benzoylchlorid unter Rühren 30 h stehengelassen. Danach wird mit 20 ml 5proz. NaHCO_3 -Lösung versetzt und 1 h gerührt. Es wird mit Chloroform extrahiert, neutral gewaschen, getrocknet und zum Sirup eingengt, der an Kieselgel (Benzol/Äthanol 20:1) chromatographiert wird. Man sammelt die erste Fraktion und erhält einen farblosen Sirup. Ausb. 65%. $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ$ ($c = 2$ in Methanol).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$ (510.6) Ber. C 63.52 H 5.92 N 5.49 Gef. C 63.15 H 5.87 N 5.46

Methyl-2,4-diamino-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid-dihydrochlorid (18): 70 mg (0.39 mmol) 13 werden mit 1 ml N HCl versetzt und zur Trockene eingengt. Der Sirup wird mehrere Male mit

absol. Äthanol abgedampft. Man erhält 100 mg eines farblosen amorphen Produkts. Ausb. praktisch quantitativ. $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ ($c = 2$ in H_2O).

$[C_7H_8N_2O_3] \cdot 2Cl$ (249.1) Ber. C 33.75 H 7.28 N 11.24 Gef. C 33.18 H 7.41 N 10.11

Methyl-3-O-acetyl-2,4-diamino-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid-dihydrochlorid (19): 150 mg (0.55 mmol) **20** werden in 5 ml Methanol gelöst, dem 0.6 ml 2 N HCl zugefügt sind. Nach Zugabe von 50 mg Palladium-Mohr wird 20 h bei Normaldruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, es wird zur Trockene eingedampft. Das Produkt wird zweimal mit Toluol abgedampft. Man erhält 160 mg eines glasartigen Sirups. Ausb. praktisch quantitativ. $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$ ($c = 2$ in Wasser).

$[C_9H_{20}N_2O_4] \cdot 2Cl$ (291.2) Ber. C 37.12 H 6.92 N 9.62 Gef. C 36.78 H 7.07 N 9.42

Methyl-3-O-acetyl-2,4-diazido-2,4,6-tridesoxy- α -D-idopyranosid (20): 100 mg (0.44 mmol) **12** in 10 ml absol. Pyridin werden nach Zugabe von 0.5 ml Acetanhydrid über Nacht stehengelassen. Danach wird auf Eiswasser gegossen, in Chloroform aufgenommen, neutral gewaschen und zur Trockene eingengt. Man erhält 120 mg farblosen Sirup. Ausb. praktisch quantitativ. $[\alpha]_D^{20} = +63^\circ$ ($c = 2$ in $CHCl_3$).

$C_9H_{14}N_6O_4$ (270.3) Ber. C 40.00 H 5.22 N 31.10 Gef. C 39.62 H 5.18 N 31.06

Methyl-2,4-diazido-2,4,6-tridesoxy-3-O-methyl- α -D-idopyranosid (21): 300 mg (1.32 mmol) **12** in 6 ml absol. Dimethylformamid werden mit 1.5 ml Methyljodid versetzt. Nach dem Abkühlen auf $-5^\circ C$ gibt man vorsichtig 1.5 g $Ba(OH)_2$ und 0.6 g BaO hinzu. Man rührt 6 h bei $0^\circ C$, dann läßt man unter Rühren weitere 20 h bei Raumtemp. stehen. Danach werden die Salze abzentrifugiert, das Lösungsmittel wird abgedampft, es wird in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wird zweimal mit Wasser gewaschen, das 5 mg $Na_2S_2O_3$ enthält. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wird zum Sirup eingengt. Nach einer chromatographischen Reinigung (Laufmittel Äther/Petroläther = 1 : 1) erhält man 150 mg farblosen Sirup. Ausb. 47%. $[\alpha]_D^{20} = +76^\circ$ ($c = 2$ in $CHCl_3$).

$C_8H_{14}N_6O_3$ (242.2) Ber. C 39.67 H 5.83 N 34.69 Gef. C 40.05 H 5.92 N 34.28

Methyl-2,3-anhydro- α -D-ribofuranosid: Darstellung analog der Synthese des Methyl-2,3-anhydro- α -L-ribofuranosids²⁵⁾. Schmp. $83^\circ C$. $[\alpha]_D^{20} = +143^\circ$ ($c = 2$ in CH_3OH).

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.26 H 6.86

Methyl-2,3-anhydro-4-O-p-toluylsulfonyl- α -D-ribofuranosid (22): 5.2 g (35.6 mmol) Methyl-2,3-anhydro- α -D-ribofuranosid werden in 100 ml absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig mit 6 g *p*-Toluylsulfonylchlorid versetzt. Man läßt 36 h bei Raumtemp. stehen. Danach gießt man das Reaktionsgemisch sehr langsam in ein stark gerührtes Eis/Wasser-Gemisch und läßt 2 h rühren. Die Kristalle werden abgenutscht, in $CHCl_3$ aufgenommen und mit verd. Schwefelsäure, $NaHCO_3$ -Lösung und destilliertem Wasser neutral gewaschen. Der getrocknete Chloroform-Extrakt wird zum Sirup eingengt und aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. 8 g farblose Kristalle. Ausb. 75%. Schmp. $84.5-86^\circ C$; $[\alpha]_D^{20} = +148^\circ$ ($c = 2$ in $CHCl_3$).

$C_{13}H_{16}O_6S$ (300.3) Ber. C 51.99 H 5.37 S 10.68 Gef. C 51.87 H 5.31 S 10.52

Methyl-2,4-diazido-2,4-didesoxy- β -L-xylofuranosid (23): 6 g (20 mmol) **22** werden mit 500 mg Kryptofix 2,2,1 (Merck) und 8 g Natriumazid in 80 ml absol. Dimethylformamid auf $100^\circ C$ erhitzt. Nach 2 h Reaktionszeit wird der Ansatz i. Vak. eingengt, in Chloroform aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und zum Sirup eingedampft. Nach der säulenchromatographischen Auftrennung (Laufmittel Pentan/Essigester = 2 : 1), wobei die erste Fraktion gesammelt wird, erhält man aus Äther/Pentan 950 mg farblose Kristalle. Ausb. 22.2%. Schmp. $70.5-72^\circ C$; $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$ ($c = 2$ in CCl_4).

$C_6H_{10}N_6O_3$ (214.2) Ber. C 33.65 H 4.71 N 39.24 Gef. C 33.91 H 4.73 N 38.68

²⁵⁾ S. Mukherjee und A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1947, 969.

Methyl-3-O-acetyl-2,4-diazido-2,4-didesoxy-β-L-xylopyranosid (25): 100 mg (0.47 mmol) **23** werden acetyliert, wie bei **20** beschrieben. Ausb. 115 mg Sirup (96%). $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$ ($c = 2.24$ in CHCl_3).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4$ (256.2) Ber. C 37.50 H 4.72 N 32.80 Gef. C 37.28 H 4.67 N 32.26

Methyl-2,4-diacetamido-3-O-acetyl-2,4-didesoxy-β-L-xylopyranosid (24): 200 mg (0.93 mmol) **23** werden in Methanol mit Palladium bei Normaldruck hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgt. Es wird vom Katalysator abfiltriert, i. Vak. zur Trockene eingengt, in 10 ml absol. Pyridin gelöst und nach Zugabe von 0.8 ml Acetanhydrid über Nacht stengelassen. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. zum Sirup eingengt und aus Chloroform/Petroläther kristallisiert. 220 mg farblose Kristalle. Ausb. 82%. Schmp. 269–271°C; $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ$ ($c = 2$ in CH_3OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (288.3) Ber. C 49.99 H 6.99 N 9.72 Gef. C 49.81 H 6.91 N 9.37

[207/75]