

Konformationsanalyse, XIII¹⁾

Umformung von 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose-Ringen in Bootkonformationen durch polare 1,3-diaxiale Wechselwirkungen. Synthese der 2,4-Diamino-1,6-anhydro-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose

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

1,6:3,4-Dianhydro-2-O-p-tolylsulfonyl- β -D-galactopyranose (**5**) ergibt mit Hydrazin und anschließender Hydrierung 2,4-Diamino-1,6-anhydro-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose (**8**) zu 85%. Mit Natriumazid ist aus **5** 1,6-Anhydro-2,4-diazido-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose (**10**) gewinnbar. Durch starke polare 1,3-diaxiale Wechselwirkung ist der Pyranosering in der 2,4-Diazido-Verbindung **10** zur ¹S₀-Skew-Form **20**, in der Diammonium-Verbindung **9** zur ^{1,4}B-Boot-Form **21** dreht.

Conformational Analysis, XIII¹⁾

Conversion of 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose Rings to Boat Conformations
by Means of Polar 1,3-Diaxial Interactions

Synthesis of 2,4-Diamino-1,6-anhydro-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose

Treatment of 1,6:3,4-dianhydro-2-O-p-tolylsulfonyl- β -D-galactopyranose (**5**) with hydrazine followed by hydrogenation leads to 2,4-diamino-1,6-anhydro-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose (**8**) with 85% yield. 1,6-Anhydro-2,4-diazido-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose (**10**) is obtained by reaction of **5** with sodium azide. Strong 1,3-diaxial interaction causes twisting of the pyranose ring in the 2,4-diazido compound **10** into the ¹S₀-Skew form **20**, in the diammonium compound **9** into the ^{1,4}B boat form **21**.

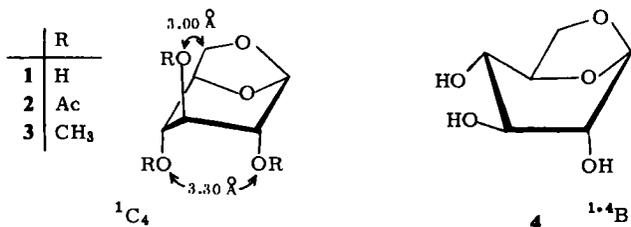
Auf den ersten Blick erscheint es ungewöhnlich, daß in der 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose (**1**) die Sesselform mit drei axialen Hydroxylgruppen stabil ist, ohne daß es zu einer wesentlichen Abflachung des Sessels an C-3 kommt. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** von Jeffrey et al.²⁾ zeigt, daß der Sessel durch den ankondensierten 1,6-Anhydro-Ring leicht gespannt ist, was zur Folge hat, daß die Abstände 2-O/4-O auf 3.30 Å und 3-O/C-6 auf 3.00 Å aufgeweitet sind. Diese Abstände sind größer als die Summe der van der Waals-Radien (z. B. O/O 2.80 Å), so daß mit einer Milderung der 1,3-diaxialen Wechselwirkung gerechnet werden muß. Berechnungen der freien Konformationsenergie der ¹C₄-Form **1** und der alternativen ^{1,4}B-Bootkonformation **4** von Hendrickson³⁾ sowie von Pitzer und

¹⁾ XII. Mittel.: H. Paulsen und H. Koebernick, Chem. Ber. 109, 90 (1976), vorstehend.

²⁾ Y. J. Park, H. S. Kim und G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 220 (1971).

³⁾ J. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3355 (1962).

Catalano⁴⁾ zeigen in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, daß die Sesselform 1 um 0.7–1.1 kcal/mol stabiler sein sollte als die Bootform 4.



Marchessault⁵⁾ hat eine Röntgenstrukturanalyse des Triacetats 2 durchgeführt und gezeigt, daß 1 und 2 in ihren Strukturdaten sehr ähnlich sind. Dies ist auch zu erwarten, da die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier OAc-Gruppen eher kleiner als die zweier OH-Gruppen ist⁶⁾. Wir haben jetzt die Trimethyl-Verbindung 3⁷⁾ untersucht, bei der noch am ehesten eine Verformung des Pyranosesessels zu erwarten wäre, da bekannt ist⁶⁾, daß zwischen zwei OCH₃-Gruppen eine größere 1,3-diaxiale Wechselwirkung besteht. Die NMR-Daten weisen jedoch darauf, daß die Sesselkonformation unverändert ist, denn man findet kleine Kopplungskonstanten: für $J_{2,3}$ 1.6 und $J_{3,4}$ 1.6 Hz (s. Tab. 1).

Die Abstandsvergrößerung zwischen 2-O/4-O hat offenbar zur Folge, daß eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung hier kaum noch zum Zuge kommt. Um eine Verformung des Sessels zu erreichen, ist die Einführung in diesem Sinne wesentlich wirksamerer Gruppen notwendig. Die Befunde in der Idosereihe^{1, 8)} hatten ergeben, daß Aminogruppen bzw. deren Derivate eine sehr viel stärkere 1,3-diaxiale Wechselwirkung ausüben können. Wir haben daher Amino- und Azidogruppen in das 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose-System eingeführt.

Synthese der 1,6-Anhydro-2,4-diamino- und -2,4-diazido-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose-Derivate

Als Ausgangsprodukt ist das von Černý⁹⁾ dargestellte, leicht zugängliche Epoxidtosylat 5 bestens geeignet. Mit Natriumazid wird der Epoxidring in 5 stereoselektiv geöffnet an C-4 unter Bildung des 4-Azido-Zuckers 6. Mit Alkali liefert 6 das Manno-Epoxid 7, das jetzt wiederum stereoselektiv geöffnet werden kann zur kristallinen Diazidoglucopyranose 10. Zum Strukturbeweis wurde 10 in das Acetat 12 übergeführt und dieses durch Acetolyse mit Acetanhydrid/Schwefelsäure gespalten zur 1,3,6-Tri-O-acetyl-2,4-diazido-2,4-dideoxy- α -D-glucopyranose (15). Durch saure Hydrolyse von 15 mit Salzsäure ist der freie Diazido-Zucker 14 gewinnbar, der sich in saurer Lösung zum Dihydrochlorid des Diamino-Zuckers 17 hydrieren läßt. Die für 17 gefundenen physikalischen Daten stimmen überein mit denen, die Meyer zu Reckendorf¹⁰⁾ für das 2,4-Diamino-2,4-dideoxy-D-glucopyranose-dihydrochlorid angibt.

⁴⁾ K. S. Pitzer und E. Catalano, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4844 (1956).

⁵⁾ F. Leung und R. H. Marchessault, Can. J. Chem. **52**, 2516 (1974).

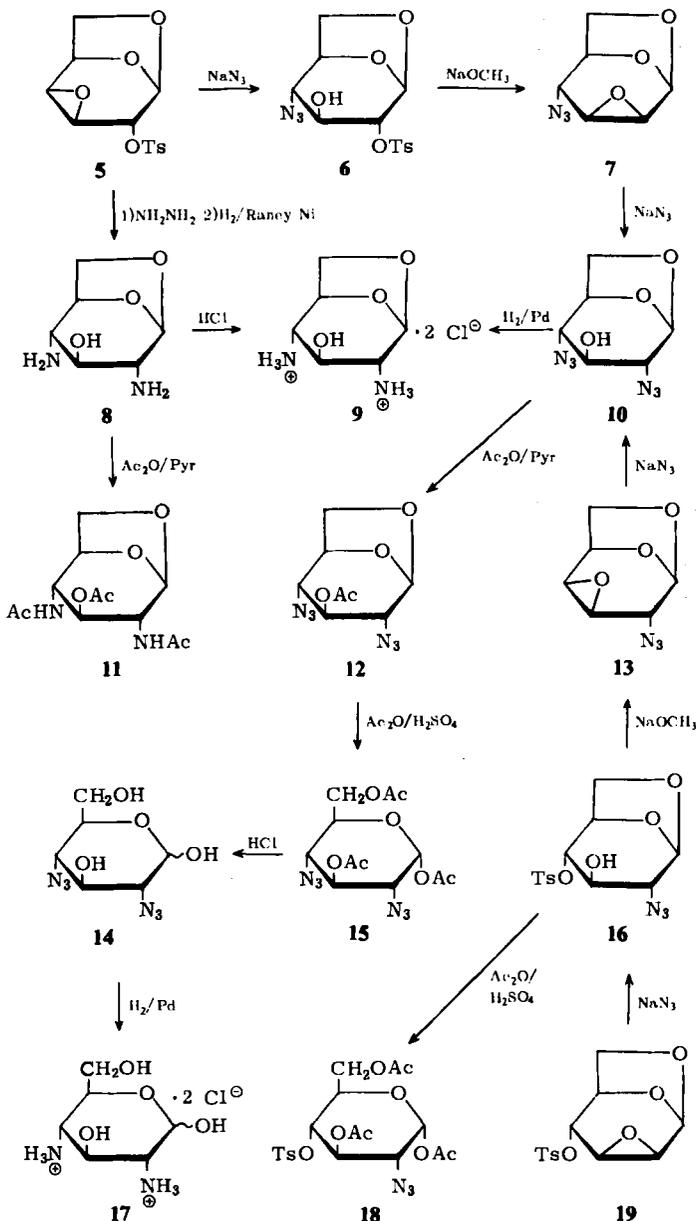
⁶⁾ H. Paulsen und M. Friedmann, Chem. Ber. **105**, 705, 718 (1972).

⁷⁾ J. C. Irvine und J. W. H. Oldham, J. Chem. Soc. **119**, 1744 (1921).

⁸⁾ H. Paulsen und H. Koebnick, Carbohydr. Res., im Druck.

⁹⁾ M. Černý, V. Gut und J. Pacák, Collect. Czech. Chem. Commun. **26**, 2542 (1961).

¹⁰⁾ W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. **105**, 2998 (1972).



Die Darstellung der 1,6-Anhydro-2,4-diamino-2,4-dideoxy- β -D-glucopyranose (**8**) gelingt auch direkt in 86proz. Ausbeute durch Umsetzung des Epoxids **5** mit Hydrazin und anschließender Hydrierung. Das Hydrazin öffnet offenbar primär den Epoxidring zur 4-Hydrazino-Verbindung, die dann durch intramolekularen Angriff am C-2 eines sekundär gebildeten 4-Hydrazino-2,3-epoxy-Zuckers einen Pyrazolidin-Zucker oder durch inter-

molekularen Angriff einen 2,4-Dihydrazino-Zucker liefert^{1,11,12}). Beide Zwischenstufen gehen durch Hydrogenolyse in **8** über. Das aus **8** darstellbare Dihydrochlorid **9** ist auch durch Hydrierung von **10** in saurer Lösung erhältlich, so daß an der Konfiguration von **8** kein Zweifel besteht.

Ein alternativer Weg zum Diazido-Zucker **10** geht von dem Černyschen Epoxidtosylat **19**¹³) aus. Mit Natriumazid wird in **19** primär die Azidogruppe an C-2 eingeführt zu **16**, das wiederum in das Epoxid **13** übergeht, bei dem mit Natriumazid an C-4 die zweite Azidogruppe eingeführt werden kann. Die Reaktionsfolgen laufen zum Teil parallel ab, so daß man bei Behandlung von **19** mit Natriumazid Gemische von **16** + **13** + **10** erhält, deren Zusammensetzung von der Reaktionszeit abhängt. Bei langer Reaktionsdauer wird weitgehend alle Substanz in **10** übergeführt. Das Azidotosylat **16** kann durch Acetolyse in das geöffnete Triacetat **18** umgewandelt werden. Insgesamt ist aber der Darstellungsweg von **10** ausgehend vom Epoxid **5** als empfehlenswerter anzusehen, da das Epoxid **19** erheblich schwieriger zugänglich ist.

Konformation der 1,6-Anhydro-2,4-diamino- und -2,4-diazido-2,4-didesoxy- β -D-glucopyranose-Derivate

Zur Bestimmung der Konformation des Pyranoseringes der 1,6-Anhydro-Zucker eignen sich besonders die Kopplungen $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$. Beim Beobachten kleiner Kopplungen von etwa 1.5 Hz liegt die normale Sesselform vor, während eine Vergrößerung dieser beiden Kopplungen eine Ringverformung anzeigt. Dies gilt auch wenn man die unterschiedliche Elektronegativität der Substituenten in Rechnung stellt¹⁾. Die Trimethylverbindung **3**, die wie bereits erörtert, keine Abweichungen der Sesselform zeigt, weist dementsprechend kleine Kopplungen für $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$ auf. Das Azidotosylat **6** verhält sich völlig analog. Auch hier liegt die normale 1C_4 -Form vor. Die 1,3-diaxialen Wechselwirkungen einer Azido- mit einer OTs-Gruppe sind wie zu erwarten nicht ausreichend, um eine Konformationsänderung zu bewirken.

Tab. 1. Kopplungskonstanten (Hz) aus den NMR-Spektren und Konformationen der 1,6-Anhydro-D-glucopyranose-Derivate

Verbindung	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	Lösungsmittel	Konformation
3	<0.5	1.6	1.6		1C_4
6	<0.5	1.5	1.5	CDCl ₃	1C_4
9	<0.5	6.8	6.7	D ₂ O	1B
10	<0.5	3.0	3.5	CDCl ₃	1S_0
11	<0.5	1.6	1.6	CDCl ₃ /CD ₃ OD (4:1)	1C_4

Auch bei der Diacetamido-Verbindung **11** sind in Chloroform/Methanol nur kleine Kopplungen für $J_{2,3} = J_{3,4} = 1.6$ Hz zu beobachten, was gleichfalls für eine unveränderte 1C_4 -Form spricht. Zwar wird in der Idopyranose-Reihe^{1,8)} in diesem Lösungsmittelgemisch eine teilweise Vergrößerung des Anteils an äquatorialer 1C_4 -Form beobachtet. Wenn

¹⁾ H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **102**, 3833 (1969).

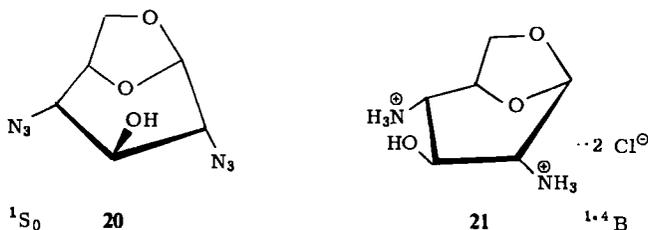
¹²⁾ T. Suami und T. Shoji, Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 2978 (1970).

¹³⁾ M. Černý, J. Pacák und J. Staněk, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 1151 (1965).

man aber die Starrheit des 1,6-Anhydrohexopyranose-Systems in Rechnung zieht, ist das Ergebnis mit den bisherigen Vorstellungen befriedigend vereinbar.

Ein Effekt sollte aber bei der Diazido-Verbindung **10** auftreten. Entsprechende 2,4-Diazido-Derivate der Idopyranose weisen mit etwa 70% einen überraschend hohen Anteil an äquatorialer 1C_4 -Form auf¹⁾. Die hohe 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier axialer Azidogruppen wird dort einerseits auf polare Abstoßung untereinander, zum anderen aber auf eine offenbar recht wirksame polare Abstoßung mit dem Sauerstoff des Pyranose-ringes zurückgeführt. Dies folgt aus dem Befund, daß beim Ersatz des Sauerstoffs durch ein Kohlenstoffatom im 2-*trans*,6-*trans*-Diazido-4-*cis*-*tert*-butyl-1-*r*-cyclohexylacetat¹⁴⁾ die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier axialer Azidogruppen erheblich zurückgeht. Im Pyranosesystem von **10** sollte, da ein Sauerstoff zugegen ist, dieser Effekt auf jeden Fall auftreten.

Im Diazido-Derivat findet man in der Tat vergrößerte Kopplungskonstanten von $J_{2,3}$ 3,0 und $J_{3,4}$ 3,5 Hz, die dafür sprechen, daß der Sessel an C-4 stark abgeflacht ist, wodurch die beiden Azidogruppen nach außen abgedrängt werden und sich daher ihre Abstände erheblich aufweiten. Betrachtungen am Modell unter Heranziehung der nach den Kopplungskonstanten zu erwartenden Interplanarwinkel zeigen, daß eine Skew-Konformation vorliegt, die zwischen einer Sesselform 1C_4 und einer Bootform ${}^{1,4}B$ liegt. Die als 1S_0 -Konformation zu bezeichnende Form¹⁵⁾ ist in Formel **20** wiedergegeben.



Die größte 1,3-diaxiale Wechselwirkung durch polare Abstoßung wurde in der Idopyranose-Reihe^{1, 8)} bei zwei axialen Ammoniumgruppen beobachtet. Da das NMR-Spektrum der Diamino-Verbindung **8** infolge starker Signalüberlappung nicht zu deuten war, wurde gleich die Diammonium-Verbindung **9** vermessen. Bei ihr wurde eine sehr starke Zunahme der Kopplungen auf $J_{2,3}$ 6,8 und $J_{3,4}$ 6,7 gefunden. Hieraus wird klar, daß jetzt die vollständige Umwandlung des Pyranoserings über die Skew-Form hinaus zur Bootform vollzogen ist.

Für die zu erwartende Bootform ${}^{1,4}B$, die die Formel **21** zeigt, ergeben sich am Modell für beide Interplanarwinkel 2-H/3-H und 3-H/4-H Werte von 140–160°. Die nach der Karplus-Beziehung aus den Kopplungskonstanten hierfür errechneten Werte von 135 bis 140° stehen hiermit in guter Übereinstimmung. In der ${}^{1,4}B$ -Form **21** nehmen alle drei Substituenten eine quasiäquatoriale Lage ein. Die Abstände der beiden sich abstoßenden, positiv geladenen Stickstoffatome sind auf das Äußerste aufgeweitet.

¹⁴⁾ H. Paulsen und H. Koebnick, Chem. Ber. **109**, 112 (1976), nachstehend.

¹⁵⁾ IUPAC Tentative Rules.

Experimenteller Teil

Zu den allgemeinen Methoden und spektroskopischen Messungen vgl. I. c.¹⁾.

1,6-Anhydro-4-azido-4-desoxy-2-O-p-tolylsulfonyl-β-D-glucopyranose (6): 6 g (20.13 mmol) 1,6:3,4-Dianhydro-2-O-p-tolylsulfonyl-β-D-galactopyranose (5)⁹⁾ werden in 50 ml Äthanol/Wasser (5:1) nach Zugabe von 8 g Natriumazid und 8 g Ammoniumchlorid unter heftigem Rühren bei 140 bis 150°C Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Nach 6 h ist die Umsetzung quantitativ. Der Ansatz wird zur Trockene eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Danach wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und zum Sirup eingeeengt. Man erhält 5.8 g farblosen Sirup, der nicht einheitlich ist. Zur Charakterisierung werden 100 mg Sirup chromatographisch (Kieselgel; Benzol/Äther 20:1) gereinigt. Man erhält 70 mg eines einheitlichen Sirups. Rohausb. 85%. $[\alpha]_D^{20} = -75^\circ$ ($c = 2.6$ in CHCl₃).

C₁₃H₁₅N₃O₆S (341.3) Ber. C 45.74 H 4.43 N 12.31 Gef. C 45.61 H 4.43 N 12.29

1,6:2,3-Dianhydro-4-azido-4-desoxy-β-D-mannopyranose (7): 4 g (11.7 mmol) rohes 6 werden in 50 ml Chloroform gelöst und auf -18°C gekühlt. Dann gibt man vorsichtig 16 ml einer 1.3 M Lösung von Natriummethylat in Methanol zu, läßt langsam auf Raumtemp. kommen und über Nacht stehen. Das Reaktionsprodukt wird auf 200 ml Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Es wird über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingeeengt, der aus Äther/Petroläther kristallisiert. 1.6 g farblose Kristalle. Ausb. 80%. Schmp. 47.5–49°C; $[\alpha]_D^{20} = -21^\circ$ ($c = 2$ in CHCl₃).

C₆H₇N₃O₃ (169.1) Ber. C 42.61 H 4.17 N 24.84 Gef. C 42.55 H 4.15 N 24.67

1,6-Anhydro-2,4-diazido-2,4-didesoxy-β-D-glucopyranose (10): 1.6 g (94.6 mmol) 7 werden in 36 ml Äthanol/Wasser (5:1) gelöst und mit 3 g Natriumazid und 2.8 g Ammoniumchlorid bei 140–150°C Badtemp. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die Reaktion über Nacht laufen und bricht ab, wenn noch ungefähr 5% Ausgangsprodukt im Dünnschichtchromatogramm nachweisbar sind. Der Ansatz wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird i. Vak. zum Sirup eingeeengt. Chromatographische Reinigung (Laufmittel: Benzol/Äthanol = 15:1) liefert 1.3 g eines einheitlichen Produkts, das aus Chloroform/Petroläther kristallisiert. Ausb. 65%. Schmp. 48–49.5°C; $[\alpha]_D^{20} = -72^\circ$ ($c = 2$ in CHCl₃).

C₆H₈N₆O₃ (217.2) Ber. C 33.97 H 3.80 N 39.61 Gef. C 33.81 H 3.75 N 38.21

2,4-Diamino-1,6-anhydro-2,4-didesoxy-β-D-glucopyranose (8): 2 g (6.7 mmol) 5 in 20 ml Äthylenglycolmonomethyläther werden mit 5 ml absol. Hydrazin 3 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird zum Sirup eingeeengt, in Wasser aufgenommen und 1 h mit IRA-400 (OH⁻) gerührt. Danach wird abfiltriert, eingeeengt, in 50 ml Äthanol gelöst und mit Raney-Nickel bei 3.5 at Wasserstoffdruck 20 h hydriert. Es wird vom Katalysator abfiltriert und eingeeengt. Der Sirup bildet aus wenig Äthanol 910 mg farblose Kristalle. Ausb. 85%. Schmp. 152–155°C; $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$ ($c = 2$ in CH₃OH).

C₆H₁₂N₂O₃ (160.2) Ber. C 44.99 H 7.55 N 17.49 Gef. C 43.63 H 7.82 N 17.83

2,4-Diamino-1,6-anhydro-2,4-didesoxy-β-D-glucopyranose-dihydrochlorid (9): 100 mg (0.62 mmol) 8 werden mit 5 ml Methanol, die 1 ml 2 N HCl enthalten, gelöst und zur Trockene eingeeengt. Das Produkt wird zweimal mit Äthanol abgedampft. Man erhält 140 mg Sirup. Ausb. praktisch quantitativ. $[\alpha]_D^{20} = -46^\circ$ ($c = 2$ in Wasser).

[C₆H₁₄N₂O₃]₂Cl (233.1) Ber. C 30.92 H 6.05 N 12.02 Gef. C 30.38 H 6.31 N 11.67

2,4-Diacetamido-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2,4-didesoxy-β-D-glucopyranose (11): 0.5 g (3.1 mmol) 8 in 10 ml Pyridin werden unter Eiskühlung mit 1 ml Acetanhydrid versetzt. Man läßt 10 h bei 0°C

stehen, danach weitere 5 h bei Raumtemp. Der Ansatz wird i. Vak. zur Trockene eingengt, in Chloroform aufgenommen und mit wenig Wasser gewaschen. Danach wird die getrocknete Chloroform-Phase zur Trockene eingengt. Man erhält einen farblosen Sirup, der aus heißem Äthanol kristallisierbar ist. 370 mg farblose Kristalle. Ausb. 56%. Schmp. 214.5–216°C; $[\alpha]_D^{20} = -39^\circ$ ($c = 2$ in CH_3OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (286.3) Ber. C 50.35 H 6.34 N 9.79 Gef. C 50.28 H 6.30 N 9.68

1,3,6-Tri-O-acetyl-2,4-diazido-2,4-didesoxy- α -D-glucopyranose (15): 1.5 g (7.07 mmol) **10** werden unter Eiskühlung in 15 ml Acetanhydrid gelöst und nach Zugabe von zwei Tropfen konz. Schwefelsäure zunächst unter Kühlung 1 h stehengelassen. Danach läßt man weitere 3 h bei Raumtemp. stehen. Der Ansatz wird auf Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert, neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Es wird i. Vak. zum Sirup eingengt. Man erhält 2.3 g einheitlichen Sirup. Ausb. 91%. $[\alpha]_D^{20} = +193^\circ$ ($c = 2$ in CHCl_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_7$ (356.3) Ber. C 40.45 H 4.53 N 23.59 Gef. C 40.16 H 4.51 N 23.42

2,4-Diazido-2,4-didesoxy-D-glucopyranose (14): 280 mg (0.79 mmol) **15** werden in 5 ml 2 N HCl mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt, bis im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt zu sehen ist. Dann wird i. Vak. zur Trockene eingengt, dreimal mit Äthanol abgedampft, viermal mit Toluol abgedampft, bis der Ansatz neutral reagiert. Man erhält 150 mg eines schwach gelblichen Sirups. Ausb. 82%. $[\alpha]_D^{20} = +132^\circ$ ($c = 2.7$ in CH_3OH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$ (230.3) Ber. C 31.31 H 4.38 N 36.51 Gef. C 31.07 H 4.40 N 36.12

2,4-Diamino-2,4-didesoxy-D-glucopyranose-dihydrochlorid (17): 230 mg (1 mmol) **14** in 4 ml Methanol werden mit 1 ml 2 N HCl versetzt und nach Zugabe von Palladium-Mohr bei Normaldruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Reaktionsgemisch i. Vak. zum Sirup eingengt. Es wird dreimal mit Äthanol abgedampft. Man erhält 250 mg eines glasartigen Produkts. Ausb. praktisch quantitativ. $[\alpha]_D^{20} = +48^\circ$ ($c = 2$ in Wasser). Verbindung Lit.¹⁰⁾ $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$.

1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-4-O-p-tolylsulfonyl- β -D-glucopyranose (16): 5 g (16.78 mmol) der 1,6:2,3-Dianhydro-4-O-p-tolylsulfonyl- β -D-mannopyranose (**19**)¹³⁾ werden nach Zugabe von 8 g Natriumazid und 7.5 g Ammoniumchlorid 6 h in 50 ml eines Äthanol/Wasser-Gemisches unter Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wird zur Trockene eingengt, in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird zum Sirup eingengt und chromatographiert. Man sammelt die zweite Fraktion (Laufmittel Äther) und erhält 2.7 g eines Sirups. Ausb. 48%. $[\alpha]_D^{20} = -29.5^\circ$ ($c = 2$ in CHCl_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ (341.3) Ber. C 45.74 H 4.43 S 9.39 Gef. C 44.51 H 4.52 S 9.58

1,6:3,4-Dianhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose (13): Zu 1.4 g (7.0 mmol) **16** in 30 ml Chloroform werden vorsichtig bei -15°C 10 ml einer 1.3 M Natriummethylatlösung getropft. Man läßt den Ansatz 16 h bei $+3^\circ\text{C}$ stehen, gießt danach auf Wasser und extrahiert zweimal mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zum Sirup eingengt. Aus Chloroform/Petroläther erhält man 0.97 g farblose Kristalle. Ausb. 82%. Schmp. 76.5–78°C. $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$ ($c = 2$ in CHCl_3).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ (169.1) Ber. C 42.61 H 4.17 N 24.84 Gef. C 41.37 H 4.21 N 23.13

[208/75]