

Hydrazin-Reaktionen, XIV¹⁾

Reaktionen von Azido-Zuckern mit Hydrazin

Hans Paulsen*, Dagmar Schnell und Wolfgang Stenzel

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 24. Januar 1977

1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-D-glucopyranose-Derivate (1) mit axialer Azidogruppe reagieren mit Hydrazin uneinheitlich zu 2-Desoxy-Verbindungen (2) und Glucalen (3). Das Glucosid 7 mit äquatorialer Azidogruppe ergibt mit Hydrazin die Desoxy-Verbindung 9. Zur Gewinnung von 1,5-Anhydropentiten 18,19 aus Pentopyranosylaziden 15, 16 ist die Reaktion mit Hydrazin geeignet.

Hydrazine Reactions. XIV¹⁾

Reactions of Azido Sugars with Hydrazine

With hydrazine 1,6-anhydro-2-azido-2-deoxy-D-glucopyranose (1), having an axial azido group, in an inhomogeneous reaction yields the 2-deoxy compound (2) and the glucal (3). Under similar conditions with glucoside 7, having an equatorial azido group, the deoxy compound 9 is obtained. The same reaction is suitable for the preparation of 1,5-anhydripentitols 18 and 19 from pentopyranosyl azides 15 and 16.

In einer vorhergehenden Arbeit²⁾ hatten wir gefunden, daß 5-Azido-Zucker mit Hydrazin in 5-Desoxy-Zucker übergeführt werden können. Guthrie^{3, 4)} et al. haben früher bereits die Umsetzung von 2-Azido- und 3-Azido-4,6-benzylidenhexopyranosiden mit Hydrazin untersucht. Hierbei erhielten sie Olefin- und Desoxy-Zucker als Produkte, wobei die Produktverteilung von der Anordnung der Azidogruppe (axial oder äquatorial) abhing. Wir haben jetzt 1,6-Anhydro- und Glycosidverbindungen von 2-Azido-Zuckern untersucht. Dies erschien uns deshalb wichtig, weil 2-Azido-Zucker jetzt leicht zugänglich geworden sind⁵⁾ und sich gut zu Glycosid- und Oligosaccharid-Synthesen einsetzen lassen⁶⁾. Könnte man die Azido-Funktion mit Hilfe dieser Reaktion in eine Desoxy-Funktion überführen, so wäre ein Weg zu den schwierig darzustellenden 2-Desoxy-Glycosiden aufgezeigt.

Die 1,6-Anhydro-Verbindung 1a⁶⁾ wird in wasserfreiem Hydrazin in 2 h bei 113°C unter Stickstoffentwicklung vollständig umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung der stickstofffreien Produkte wurden die 2-Desoxy-Verbindung 2a und in kleinerer

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. Paulsen und M. Budzis, Chem. Ber. 103, 3794 (1970).

²⁾ H. Paulsen und C. Günther, Chem. Ber. 110, 2150 (1977).

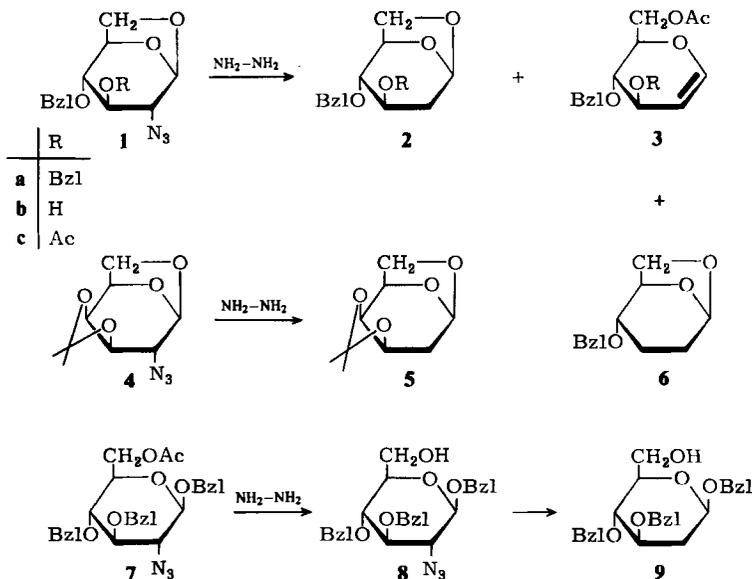
³⁾ R. D. Guthrie und D. Murphy, Carbohydr. Res. 4, 465 (1967).

⁴⁾ R. D. Guthrie und R. D. Wells, Carbohydr. Res. 24, 11 (1972).

⁵⁾ H. Paulsen, H. Koebernick, W. Stenzel und P. Köll, Tetrahedron Lett. 1975, 1493.

⁶⁾ H. Paulsen und W. Stenzel, Angew. Chem. 87, 547 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 558 (1975).

Menge die 2,3-Didesoxy-Verbindung **6** NMR-spektroskopisch identifiziert. Ein weiteres Produkt konnte nach Acetylierung ebenfalls durch sein NMR-Spektrum als das ringgeöffnete Glycal **3a** aufgeklärt werden. Der Gesamtanteil der drei Produkte beträgt aber nur etwa 25%. Ein erheblicher Teil von **1a** wird zum entsprechenden Amin reduziert oder zersetzt.



Einen höheren Anteil an stickstofffreien Produkten (bis 60%) erhält man bei der Umsetzung des Monobenzylethers **1b**⁵⁾ mit Hydrazin (48 h/25 °C). Nach Acetylierung werden die 2-Desoxy-Verbindung **2c** und das Glycal **3c** zu etwa gleichen Teilen isoliert. Die 2-Azido-galacto-Verbindung **4**⁷⁾ reagiert dagegen relativ langsam und bei langer Reaktionszeit unter Zersetzung. Als Produkt wurde die 2-Desoxy-Verbindung **5** erhalten.

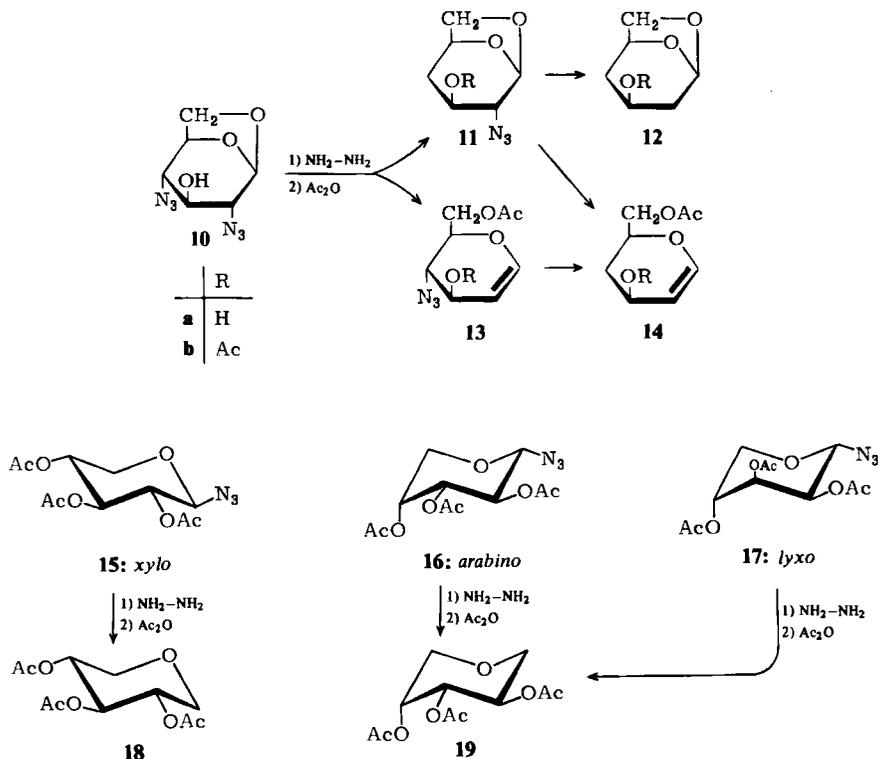
Bei den 1,6-Anhydro-Zuckern (¹C₄-Konformation) ist die 2-Azidogruppe jeweils axial angeordnet. Im Glycosid **7** (⁴C₁-Konformation) liegt dagegen eine äquatoriale 2-Azidogruppe vor. Tatsächlich reagiert **7** wesentlich einheitlicher mit Hydrazin. Zunächst wird, wie zu erwarten, die Acetylgruppe abgespalten zu **8**. Dieses ist in 2 h bei 113 °C umgesetzt, und man kann zu 33% die 2-Desoxy-Verbindung **9** isolieren. Wesentliche Anteile an Olefin-Zucker werden nicht gefunden. Offenbar ist bei Anwesenheit einer äquatorialen Azidogruppe die Bildung des Desoxy-Zuckers bevorzugt, während axiale Azidogruppen in Olefin- und Desoxy-Verbindungen umgewandelt werden.

Diazo-Zucker reagieren prinzipiell wie Monoazido-Zucker. Dies zeigt die Reaktion von **10**⁸⁾ mit Hydrazin, die in 120 h bei 25 °C zur vollständigen Umsetzung führt. Nach Acetylierung werden die zwei stickstofffreien Verbindungen **12b** und **14b** isoliert, aus denen beide Azidogruppen entfernt wurden. Unterbricht man die Reaktion von **10** nach etwa 72 h, so lassen sich nach Acetylierung auch die zwei Zwischenprodukte **11b** und **13b**

⁷⁾ Č. Kolář, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1976.

⁸⁾ H. Paulsen und H. Koebernick, Chem. Ber. **109**, 104 (1976).

fassen, die noch eine Azidogruppe enthalten. Aus **11a** kann analog zur Reaktion von **1** die Didesoxy-Verbindung **12a** und das Olefin **14a** entstehen. Der Weg über **13a** zu **14a** ist gleichfalls möglich. Es wurde auch versucht, 2-Azido-Disaccharide⁶⁾ mit Hydrazin umzusetzen, um entsprechende 2-Desoxy-Disaccharide zu erhalten. Hierbei traten jedoch so starke Zersetzungsreaktionen ein, daß das gewünschte Produkt nicht isoliert werden konnte. Für diesen Zweck ist die Reaktion daher ungeeignet.



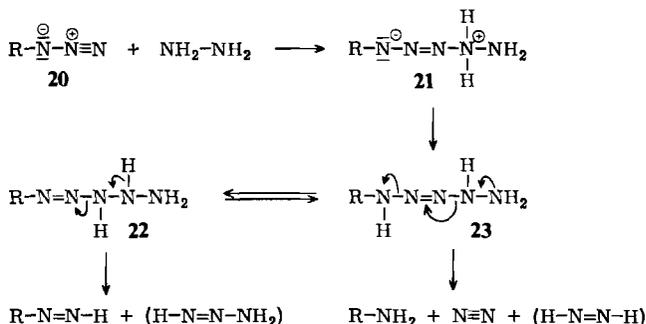
Eine weitere Gruppe von gut zugänglichen Azido-Zuckern sind die acetylierten Pyranosylazide. Sie sind durch Umsetzung von Pyranosylacetaten mit Trimethylsilylazid bei Gegenwart katalytischer Mengen Zinnchlorid erhältlich⁹⁾. Es werden die drei Pentopyranosylazide **15**, **16** und **17** mit Hydrazin umgesetzt. Die Verbindungen reagieren in 2 h bereits bei 60°C relativ leicht vollständig. Zur Reinigung und NMR-spektroskopischen Identifizierung wird das Reaktionsgemisch jeweils reacctyliert.

Aus der *xylo*-Verbindung **15** ist zu > 30% der 1,5-Anhydroxylofuran **18** und aus dem *arabino*-Pyranosylazid **16** zu > 40% der 1,5-Anhydroarabitol **19** erhältlich. Ein Olefin-Zucker wird bei diesen Reaktionen nicht gebildet, so daß hier die Hydrazinreaktion als ein gutes präparatives Verfahren zur Gewinnung der entsprechenden Pentite angesehen werden kann. Allerdings ist bei der *lyxo*-Verbindung **17** die Ausbeute an dem zu erwartenden identischen Produkt **19** mit etwa 15% niedriger. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein,

⁹⁾ H. Paulsen, Z. Gvörqydeák und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1568 (1974).

daß in **17** nicht einheitlich die angegebene 1C_4 -Konformation vorliegt, sondern zu 50% auch die Konformation mit axialer Azidogruppe. Die Reaktionen mit axialer Azidogruppe verlaufen aber, wie bereits gezeigt, stets uneinheitlicher. In **15** und **16** ist dagegen stark bevorzugt die Konformation mit äquatorialer Azidogruppe zugegen (*xylo*, **15**: 4C_1 -Form; *arabino*, **16**: 1C_4 -Form), was die Einheitlichkeit der Reaktionsfolge begünstigt.

Bei Überlegungen zum Mechanismus der Hydrazinreaktionen muß man sich vergegenwärtigen, daß die erhaltenen Produkte für Durchlaufen einer carbanionischen Zwischenstufe sprechen. Das Carbanion kann ein Proton addieren zum Desoxy-Zucker oder zum Olefin eliminieren. Als Ausgangsprodukt für das Carbanion kommt eine Diiminzwischenstufe in Frage. Diese könnte außer zur Carbanion-Bildung auch zu einer direkten Fragmentierung zum Olefin befähigt sein, wenn die stereoelektronischen Bedingungen gegeben sind. Für beide Reaktionen gibt es gute Beispiele^{10, 11}). Der höhere Anteil an Olefin bei axialer Stellung der Azidogruppe wäre dann durch eine verstärkte Konkurrenz der bei dieser Anordnung begünstigten Fragmentierung zu erklären.



Problematisch ist die Frage der Bildung der Diiminzwischenstufe aus Azid und Hydrazin, für die es kaum Beispiele gibt¹²). Der Angriff des Hydrazins am Azid zu einer Pentazenzwischenstufe wäre an N-1 oder N-3 denkbar. Nimmt man einen Angriff am endständigen Stickstoff an, so könnte die aus **21** gebildete Pentazenzwischenstufe **23** analog wie ein Triazin zu **22** tautomerisieren. Der Zerfall von **22** führt zur Diiminstufe. Der Zerfall von **23** würde das gleichfalls beobachtete Amin liefern¹³).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionsansätze wurden dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumfertigfolie (Kieselgel G) mit Fluoreszenzindikator (Merck) untersucht. Anfärbung: 0,2proz. Naphthoresorcin in Ethanol/2N H₂SO₄. Laufmittel Toluol/Aceton (6:1, 9:1 und 15:1). SC-Trennungen mit Fertigplatten (20 × 20 cm, 2 mm, Merck). IR: Acculab 4 Beckman. NMR: Varian T 60, Bruker WH 270, innerer Standard TMS. Optische Drehung: Perkin-Elmer 141.

1,6-Anhydro-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-β-D-arabino-hexopyranose (**2a**) und 1,6-Anhydro-4-O-benzyl-2,3-didesoxy-β-D-erythro-hexopyranose (**6**): 500 mg (1,36 mmol) **1a**⁶) wurden 2 h mit Hydrazin

¹⁰) D. J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, S. 159, Academic Press, New York 1965.

¹¹) E. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1 (1967); H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **102**, 3824 (1969).

¹²) T. Curtius und G. M. Gedicken, J. Prakt. Chem. **50**, 252 (1894).

¹³) Herrn Prof. Dr. R. Kreher, Darmstadt, danken wir sehr für die Anregungen bei der Diskussion.

unter Rückfluß (113 °C) erhitzt. Das Hydrazin wurde nach Abkühlen mit n-Butanol azeotrop i. Vak. abdestilliert, der Ansatz in Chloroform aufgenommen und über eine SC-Platte getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (6:1). Von den hierbei erhaltenen zwei Fraktionen wurde die schneller laufende erneut über eine 0,5-mm-SC-Platte getrennt. Laufmittel Chloroform/Ether (3:2). Bei zweifacher Entwicklung wurden zwei Fraktionen erhalten. Fraktion 1 enthielt **2a**. Ausb. 30 mg (6,6%) reiner Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -55,2^\circ$ ($c = 0,5$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5,53$ s, 2-H 1,8 m, 2'-H 1,7 d, 3-H 3,52 m, 4-H 3,17 s, 5-H 4,3, 6-H 4,01 q, 6'-H 3,51 d. Ph-CH_2 7,2. Ph-CH_2 4,34, 4,2; $J_{1,2} = 2,3$, $J_{1,2'} < 2,0$, $J_{1,3} = 0,8$, $J_{2,2'} = 14,8$, $J_{2,3} = 5,6$, $J_{5,6} = 1,3$, $J_{5,6'} = 6,3$, $J_{6,6'} = 7,0$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326,4) Ber. C 73,59 H 6,79 Gef. C 73,54 H 6,61

Fraktion 2 enthielt **6**, das beim Einengen der Chloroformlösung kristallisierte. Ausb. 12,8 mg (4,4%). Schmp. 44 °C (Lit. ¹⁴⁾ 47 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5,51$ s, 2_{ax} -H 1,87 m, 3_{eq} -H 1,62 m, 4-H 2,79 s, 5-H 4,21 m, 6-H 3,46 q, 6'-H 3,27 q; Ph-CH_2 7,17, Ph-CH_2 4,32; $J_{2_{\text{ax}},2_{\text{eq}}} = 12,4$, $J_{2_{\text{ax}},3_{\text{ax}}} = 12,2$, $J_{3_{\text{ax}},3_{\text{eq}}} = 14,5$, $J_{3_{\text{ax}},4} = 1,9$, $J_{3_{\text{eq}},4} = 1,9$, $J_{5,6} = 5,4$, $J_{6,6'} = 7,4$ Hz.

6-O-Acetyl-1,5-anhydro-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enit (**3a**): Die langsamere Fraktion der ersten Plattentrennung des Reaktionsansatzes von **1a** wurde mit Pyridin/Acetanhydrid über Nacht acetyliert. Anschließend wurden Pyridin und Acetanhydrid mit Toluol i. Vak. abdestilliert und die Fraktion über eine 0,5-mm-SC-Platte gereinigt. Laufmittel Toluol/Aceton (3:1). Ausb. 60 mg (11,7%) **3a** als Sirup. $[\alpha]_D^{20} = +10,5^\circ$ ($c = 0,6$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6,2$ q, 2-H 4,7 q, 3-H 4,1 m, 4-H 3,78 q, 5-H 4,01 m, 6-, 6'-H 4,45, Ph-CH_2 7,17, Ph-CH_2 4,34, 4,63, Acetyl- CH_3 1,62 s; $J_{1,2} = 6,0$, $J_{1,3} = 1,3$, $J_{2,3} = 2,7$, $J_{3,4} = 6,0$, $J_{3,5} = 0,6$, $J_{4,5} = 8,4$, $J_{5,6} = 4,2$ Hz.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (368,4) Ber. C 71,17 H 6,57 Gef. C 70,61 H 6,65

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-β-D-arabino-hexopyranose (**2c**)¹⁵⁾ und *3,6-Di-O-acetyl-1,5-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-D-arabino-hex-1-enit* (**3c**): 200 mg (0,63 mmol) **1b**⁶⁾ wurden mit Hydrazin 48 h bei Raumtemp. gerührt. Das Hydrazin wurde nach Beendigung der Reaktion i. Vak. mit n-Butanol azeotrop abdestilliert. Anschließend wurde mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und der Ansatz nach der Aufarbeitung über eine 2-mm-SC-Platte getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (9:1). Die langsamere von zwei Fraktionen bestand aus **2c**. Sie kristallisierte beim Einengen des Lösungsmittels Chloroform. Ausb. 50 mg (28,6%). Schmp. 53 °C. $[\alpha]_D^{20} = +1,4^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5,39$ s, 2-H 1,91 m, 2'-H 1,5 d, 3-H 5,01 d, 4-H 2,99 s, 5-H 4,25 d, 6-H 3,58 q, 6'-H 3,40 q, Ph-CH_2 7,2, Ph-CH_2 4,59, Acetyl- CH_3 1,6; $J_{1,2} = 1,8$, $J_{1,2'} < 2,3$, $J_{2,2'} = 15,2$, $J_{2,3} = 6,0$, $J_{5,6} = 5,8$, $J_{6,6'} = 7,4$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (278,3) Ber. C 64,74 H 6,52 Gef. C 64,23 H 6,46

Die schnellere Fraktion bestand aus **3c**: Ausb. 52 mg (25,4%) einheitlicher Sirup. $[\alpha]_D^{22} = +12,4^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6,14$ q, 2-H 4,72 q, 3-H 5,52 m, 4-H 3,72 q, 5-H 3,94 m, 6-, 6'-H 4,31, Ph-CH_2 7,16, Ph-CH_2 4,5, Acetyl- CH_3 1,6; $J_{1,2} = 6,0$, $J_{1,3} = 1,2$, $J_{2,3} = 3,2$, $J_{3,4} = 5,6$, $J_{3,5} = 0,6$, $J_{4,5} = 8,0$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (320,4) Ber. C 63,73 H 6,30 Gef. C 63,31 H 6,02

1,6-Anhydro-2-desoxy-3,4-O-isopropyliden-β-D-lyxo-hexopyranose (**5**): 465 mg (2,05 mmol) **4**⁷⁾ wurden 2 h mit Hydrazin unter Rückfluß (113 °C) erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Hydrazin mit n-Butanol azeotrop i. Vak. abdestilliert. Der Teil des Ansatzes, der in Chloroform und Methanol löslich war (220 mg), wurde über eine 2-mm-SC-Platte getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (6:1). Die Platte wurde zweifach entwickelt. Als Hauptfraktion wurde als einzige Substanz **5** isoliert,

¹⁴⁾ J. Pecka und M. Černý, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 132 (1973).

¹⁵⁾ Vgl. J. Halbych, T. Trnka und M. Černý, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 2151 (1973).

das beim Einengen des Eluierungsmittels kristallisierte. Ausb. 35 mg (9.3%). Schmp. 38°C. $[\alpha]_D^{22} = -98.3^\circ$ ($c = 0.89$ in CHCl_3) (Lit. ¹⁶⁾ 40–41°C. $[\alpha]_D^{20} = -106.5^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). – ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.33$ d, 2'-H 1.58 m, 2-H 1.98 d, 3-H 3.86 t, 4-H 3.99 t, 5-H 4.14 t, 6-H 4.22 q, 6'-H 3.47 t, CH_3 1.1 und 1.4; $J_{1,2'} = 3.0$, $J_{1,2} = 0.5$, $J_{2,2'} = 15.4$, $J_{2',3} = 7.2$ Hz, $J_{2,3} = 0.5$, $J_{3,4} = 6.9$, $J_{4,5} = 5.0$, $J_{5,6'} = 6.4$, $J_{5,6} = 0.9$, $J_{6,6'} = 7.4$ Hz.

Benzyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- β -D-arabino-hexopyranosid (9): 80 mg (0.15 mmol) **7**⁶⁾ wurden 2 h mit Hydrazin unter Rückfluß (113°C) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Hydrazin mit n-Butanol azeotrop i. Vak. abdestilliert. Der $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ -lösliche Teil des Ansatzes wurde über eine 0.5-mm-SC-Platte getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (9:1). Die Platte wurde dreifach entwickelt. Als Hauptfraktion (größter R_F -Wert) wurde **9** isoliert, das beim Einengen aus seiner $\text{CHCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösung auskristallisierte. Ausb. 21 mg (33%). Schmp. 73°C. $[\alpha]_D^{20} = -26.7^\circ$ ($c = 0.4$ in CHCl_3). Chromatographisch ist in der Primärphase **8**⁶⁾ erkennbar. – ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 4.22$ q, 2_{ax}-H 1.76 m, 2_{eq}-H 2.2 m, 3-H 3.41 m, 4-H 3.53 t, 5-H 3.13 m, 6-H 3.85, 6'-H 3.76, Ph- CH_2 4.77, 4.39, 4.62, Ph- CH_2 7.16; $J_{1,2ax} = 9.6$, $J_{1,2eq} = 2.0$, $J_{2ax,2eq} = 12.6$, $J_{2ax,3} = 11.4$, $J_{2eq,3} = 4.9$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 9.2$, $J_{5,6} = 2.8$, $J_{5,6'} = 4.4$, $J_{6,6'} = 11.6$ Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (434.5) Ber. C 74.63 H 6.95 Gef. C 74.54 H 6.73

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2,4-didesoxy- β -D-threo-hexopyranose (12b) und 3,6-Di-O-acetyl-1,5-anhydro-2,4-dideoxy-D-threo-hex-1-enit (14b): 500 mg (2.4 mmol) **10**⁸⁾ wurden 120 h mit Hydrazin bei Raumtemp. gerührt. Das Hydrazin wurde dann mit n-Butanol azeotrop i. Vak. abdestilliert. Anschließend wurde 20 h mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und der nach der Aufarbeitung erhaltene Rückstand in Chloroform aufgenommen und auf einer Kieselgelsäule getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (15:1). Die langsamere von zwei Fraktionen enthielt **12b**. Ausb. 57.8 mg (14.2%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = -90^\circ$ ($c = 0.57$ in CHCl_3) (Lit. ¹⁷⁾ $[\alpha]_D^{20} = -93^\circ$, $c = 0.7$ in CHCl_3). – ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.38$ s, 2'-H 1.58 m, 2-H 1.72 m, 3-H 4.86 m, 4'-H 1.32 m, 4-H 1.79 m, 5-H 3.93 m, 6-H 3.89 d, 6'-H 3.5 m, Acetyl- CH_3 1.66; $J_{1,2'} = 1.8$, $J_{2',2} = 15.5$, $J_{2',3} = 5.4$, $J_{2,4} = 1.6$, $J_{3,4} = 5.5$, $J_{4',4} = 15.2$, $J_{4',5} = 1.6$, $J_{4,5} = 3.8$, $J_{5,6} = 0.9$, $J_{5,6'} = 5.3$, $J_{6,6'} = 6.7$ Hz.

Die schnellere Fraktion enthielt **14b**, das aus Ether kristallisierte. Ausb. 41.4 mg (8.33%). Schmp. 141°C. $[\alpha]_D^{22} = -30.3^\circ$ ($c = 1.38$ in CHCl_3) (Lit. ¹⁸⁾ Sdp. 87–93°C/10⁻³ Torr, $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$, $c = 1$ in CHCl_3). – ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6.2$ q, 2-H 4.73 m, 3-H 5.26 m, 4'-H 1.61 m, 4-H 1.82 m, 5-H 3.83 m, 6-H 4.12, 6'-H 3.96, Acetyl- CH_3 1.63; $J_{1,2} = 6.3$, $J_{1,3} = 1.3$, $J_{2,3} = 2.9$, $J_{2,4} = 1.2$, $J_{3,4'} = 7.4$, $J_{3,4} = 6.3$, $J_{4',4} = 13.4$, $J_{4',5} = 9.3$, $J_{4,5} = 3.1$, $J_{5,6} = 6.8$, $J_{5,6'} = 3.5$, $J_{6,6'} = 11.8$ Hz.

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2-azido-2,4-dideoxy- β -D-xylo-hexopyranose (11b) und 3,6-Di-O-acetyl-1,5-anhydro-4-azido-2,4-dideoxy-D-arabino-hex-1-enit (13b): 500 mg (2.5 mmol) **10**⁸⁾ wurden 72 h mit Hydrazin bei Raumtemp. gerührt. Nach azeotropem Abdestillieren des Hydrazins mit n-Butanol i. Vak. wurde 20 h mit Pyridin/Acetanhydrid bei Raumtemp. acetyliert und der nach der Aufarbeitung erhaltene Rückstand in CHCl_3 aufgenommen und an einer Kieselgelsäule getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (15:1). Neben den schon bekannten Substanzen **12b** und **14b** wurden noch zwei weitere Fraktionen isoliert. Die langsamere enthielt **11b**. Ausb. 33.9 mg (6.7%), Schmp. 37°C. $[\alpha]_D^{20} = +37^\circ$ ($c = 0.37$ in CHCl_3). – ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.25$ s, 2-H 2.96 s, 3-H 4.79 m, 4'-H 1.05 d, 4-H 1.87 m, 5-H 3.79 m, 6-H 3.59 d, 6'-H 3.29 m, Acetyl- CH_3 1.63; $J_{1,2} < 2.0$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{2,4} = 1.5$, $J_{3,4} = 6.0$, $J_{3,5} = 1.5$, $J_{4,4'} = 15.0$, $J_{4,5} = 3.0$, $J_{5,6'} = 5.0$, $J_{6,6'} = 7.0$ Hz. – IR (CHCl_3): N_3 2130 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ (213.2) Ber. C 45.07 H 5.20 N 19.71 Gef. C 45.21 H 5.29 N 19.61

¹⁶⁾ D. H. R. Barton und S. W. McCombie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 1574; P. Köll, R. W. Rennecke und K. Heyns, Chem. Ber. 109, 2537 (1976).

¹⁷⁾ J. Pecka, J. Staněk jr. und M. Černý, Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 1192 (1974).

¹⁸⁾ A. F. Cook und W. G. Overend, Chem. Ind. (London) 26, 1141 (1966).

Die schnellere Fraktion enthielt **13b**. Ausb. 46.1 mg (7.5%) Sirup. $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ ($c = 0.2$ in CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6.0$ q, 2-H 4.6 q, 3-H 5.37 m, 4-H 3.63 q, 5-H 3.42 m, 6-H 4.22, 6'-H 4.08, Acetyl- CH_3 1.6; $J_{1,2} = 6.2$, $J_{1,3} = 1.4$, $J_{2,3} = 2.5$, $J_{3,4} = 7.5$, $J_{4,5} = 9.7$, $J_{5,6} = 2.6$, $J_{5,6'} = 4.8$, $J_{6,6'} = 12.4$ Hz. — IR (CHCl_3): N_3 2130 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ (255.2) Ber. C 47.06 H 5.13 N 16.46 Gef. C 46.81 H 5.20 N 15.95

2,3,4-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro-D-xylit (18): 200 mg (0.66 mmol) **15**⁹⁾ wurden 2 h mit Hydrazin auf 60°C erwärmt. Das Hydrazin wurde nach Beendigung der Reaktion mit n-Butanol azeotrop i. Vak. abdestilliert. Anschließend wurde 20 h mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und der Rückstand nach dem Aufarbeiten über eine 2-mm-SC-Platte getrennt. Laufmittel Toluol/Aceton (9:1). Die Platte wurde zweifach entwickelt. Als Hauptfraktion wurde **18** erhalten, das aus Ethanol kristallisierte. Ausb. 48 mg (30.3%). Schmp. 120°C (Lit.¹⁹⁾ 122°C). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 1-H $\delta = 3.98$ q, 1'-H 3.38 q, 2-H 4.85 m, 3-H 5.17 t, 4-H 4.85 m, 5-H 3.98 q, 5'-H 3.38 q, Acetyl- CH_3 1.99, 2.03; $J_{1,1'} = J_{5,5'} = 11.4$, $J_{1,2} = J_{4,5} = 5.1$, $J_{1,2} = J_{4,5'} = 9.45$, $J_{2,3} = J_{3,4} = 8.8$, $J_{1,5} = 0.4$ Hz.

2,3,4-Tri-O-acetyl-1,5-anhydro-D-arabit (19)

a) Aus **16**: 440 mg (1.46 mmol) **16** wurden 2 h mit Hydrazin auf 60°C erhitzt. Aufarbeitung und Acetylierung erfolgten analog zu **15**. Die Trennung wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel erreicht. Laufmittel Toluol/Aceton (9:1). Als Hauptprodukt wurde **19** erhalten, das aus Ethanol kristallisierte. Ausb. 150 mg (40%). Schmp. 56°C. $[\alpha]_D^{20} = -72.5^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3) (Lit.¹⁹⁾ 58°C, $[\alpha]_D^{20} = -74.2^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3)). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 1-H $\delta = 3.96$ q, 1'-H 3.41 q, 2-H 5.05 m, 3-H 5.13 q, 4-H 5.24 m, 5-H 3.83 q, 5'-H 3.74 q, Acetyl- CH_3 2.06, 2.02, 1.99; $J_{1,1'} = 11.6$, $J_{1,2} = 4.2$, $J_{1,2} = 8.0$, $J_{2,3} = 8.7$, $J_{3,4} = 3.4$, $J_{4,5} = 4.1$, $J_{4,5'} = 2.3$, $J_{5,5'} = 12.5$, $J_{1,5} = 0.8$ Hz.

b) Aus **17**: 400 mg (1.3 mmol) **17** wurden analog zu **16** mit Hydrazin umgesetzt und aufgearbeitet. Die Trennung erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. Laufmittel Toluol/Essigester (3:1). Umkristallisation aus Ethanol ergab 50 mg (15.4%), übereinstimmend mit **19** nach dem NMR-Spektrum.

¹⁹⁾ L. F. Wiggins, Adv. Carbohydr. Chem. **5**, 191 (1950).