

[3.3]-Sigmatrope Umlagerungen an Glycalen und Pseudoglycalen

Kurt Heyns* und Rolf Hohlweg

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

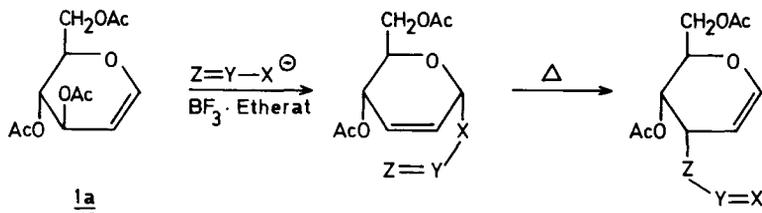
Eingegangen am 29. Juli 1977

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-didesoxy-D-*arabino*-hex-1-enopyranose (**1a**) reagiert in Acetonitril mit Natriumazid, Kaliumthiocyanat und Kalium-*O*-ethyl-dithiocarbonat unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse zu den entsprechend in 1-Stellung substituierten 2,3-Didesoxy-2-enopyranosyl-Verbindungen **2a**, **3a**, **11a** und **11b**. Sie unterliegen bereits bei Raumtemperatur einer allylischen Umlagerung unter Bildung der 3-substituierten Glycale **4a**, **5a**, **12a** und **12b**. Im Falle der Azidoverbindungen sind die Umlagerungen reversibel und führen zu Gleichgewichten zwischen Glycalen und Pseudoglycalen. Ähnliche Ergebnisse werden mit anderen Glycalen erhalten. Durch Allylumlagerung an Glycalen sind auch *C*-verzweigte Zucker zugänglich, wie durch die Umlagerung von **14** nach **15** und die Bildung von **18** aus **17** gezeigt werden konnte.

[3.3]-Sigmatropic Rearrangements at Glycals and Pseudoglycals

3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,2-dideoxy-D-*arabino*-hex-1-enopyranose (**1a**) reacts in acetonitrile with sodium azide, potassium thiocyanate and potassium *O*-ethyl-dithiocarbonate in the presence of boron trifluoride-diethylether to afford the corresponding C-1-substituted 2,3-dideoxy-2-enopyranosyl compounds **2a**, **3a**, **11a** and **11b**. They easily rearrange at room temperature to the C-3-substituted glycals **4a**, **5a**, **12a**, and **12b**. In case of the azido compounds the rearrangement is reversible and equilibria are established between glycals and pseudoglycals. Similar results are found with other glycals. Allylic rearrangement of glycals can be used to prepare branched chain sugars as is shown by conversion of **14** to **15** and the formation of **18** from **17**.

Glycale wie Tri-*O*-acetyl-D-glucal (**1a**) können unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse nicht nur mit Hydroxy-Verbindungen zu 2,3-ungesättigten Glycosiden reagieren¹⁾, sondern sind auch befähigt, mit anderen geeigneten Nucleophilen wie Purinbasen²⁾ und Dimethylphosphit³⁾ analoge Umsetzungen einzugehen. Enthalten diese Nucleophile



¹⁾ R. J. Ferrier und N. Prasad, J. Chem. Soc. C 1969, 570, 581.

²⁾ R. J. Ferrier und M. M. Ponpipom, J. Chem. Soc. C 1971, 553, 560.

³⁾ H. Paulsen und J. Thiem, Chem. Ber. 106, 3850 (1973).

ihrerseits eine Doppelbindung in Allylstellung, so ergibt sich die Möglichkeit einer anschließenden zweiten Umlagerung, wobei der Substituent über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand zum C-3 des Zuckerrings wandert und ein Glycal zurückgebildet wird.

Allylumlagerungen an 2,3-ungesättigten Kohlenhydraten unter Verschiebung eines Substituenten von C-4 nach C-2 sind bereits von *Ferrier et al.*^{4,5)} eingehend untersucht worden. Auch Benzotriazol ist von C-3 nach C-1 unter Bildung eines Pseudoglycals aus einem Glycal umgelagert worden⁶⁾. *Lehmann et al.*⁷⁾ beschreiben die sigmatrope Umlagerung einer Azidogruppe von C-4 nach C-6 unter Verschiebung einer exocyclischen Doppelbindung in die 4,5-Stellung. Die Darstellung von variierten Glycalen mit potentieller Aminofunktion in 3-Stellung ist von besonderem Interesse für die Synthese von entsprechenden 2,3-Diamino- α -glycosiden nach der von *Lemieux et al.* vielfältig verwendeten NOCl-Methode⁸⁾. Glycale mit 3-Aminofunktion sind bisher erst von wenigen Autoren dargestellt^{9,10)} und für Glycosidsynthesen verwendet worden^{11,12)}. Aus den hier beschriebenen 3-Azidoglycalen ließe sich nach einer Glycosidsynthese die Azidogruppe durch einfache Hydrierung in eine Aminogruppe umwandeln. Hier eröffnet sich ein einfacherer Weg zu 3-Amino- α -glycosiden und 2,3-Diamino- α -glycosiden.

Reaktionen von Glycalen mit Natriumazid

Nachdem sich bereits die aus 3,4-Di-*O*-acetyl-L-rhamnal zugänglichen 3-Azidoglycale als Zwischenprodukte für Synthesen von Acosamin- und Ristosamin-Derivaten bewährt haben¹³⁾, sei hier über Synthese und Eigenschaften der 3-Azidoglycale berichtet. Tri-*O*-acetyl-D-glucal (**1a**) reagiert mit Natriumazid und Bortrifluorid-Ethylether-Komplex in Acetonitril zu den anomeren 4,6-Di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-D-*erythro*-hex-2-enopyranosylaziden **2a** und **3a**.

Es muß mit einem hohen Überschuß von Bortrifluorid-Etherat und Natriumazid gearbeitet werden, da beide Verbindungen sehr schnell und irreversibel einen Komplex miteinander bilden, der keine Reaktivität mehr zeigt. Andererseits tritt **1a** als Nucleophil in Konkurrenz zum Natriumazid, so daß Dimerisierungsprodukte¹⁾ von **1a** als Nebenprodukte auftreten. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind also eng begrenzt, ein Abweichen führt zu hohen Ausbeuteverlusten. Nach sofortiger Aufarbeitung lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum keine Glycalderivate nachweisen, die an der charakteristischen Lage der 1-H-Signale kenntlich wären. Beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur werden im Dünnschichtchromatogramm zwei weitere Flecken sichtbar. Das ¹H-NMR-Spektrum verrät jetzt die Anwesenheit von zwei Glycalen. Durch wieder-

⁴⁾ R. J. Ferrier und N. Vethaviyasar, J. Chem. Soc. C **1971**, 1907.

⁵⁾ R. J. Ferrier und N. Vethaviyasar, J. Chem. Soc. D **1970**, 1385.

⁶⁾ G. Garcia-Munõz, F. G. De Las Heras, R. Madroñero und M. Stud, An. Quim. **69**, 1335 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 96283v (1974)].

⁷⁾ M. Brockhaus, W. Gorath und J. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 89.

⁸⁾ R. U. Lemieux, Y. Ito, K. James und T. L. Nagabhushan, Can. J. Chem. **51**, 7 (1973).

⁹⁾ R. H. Hall, A. Jordaan und G. J. Lourens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 38.

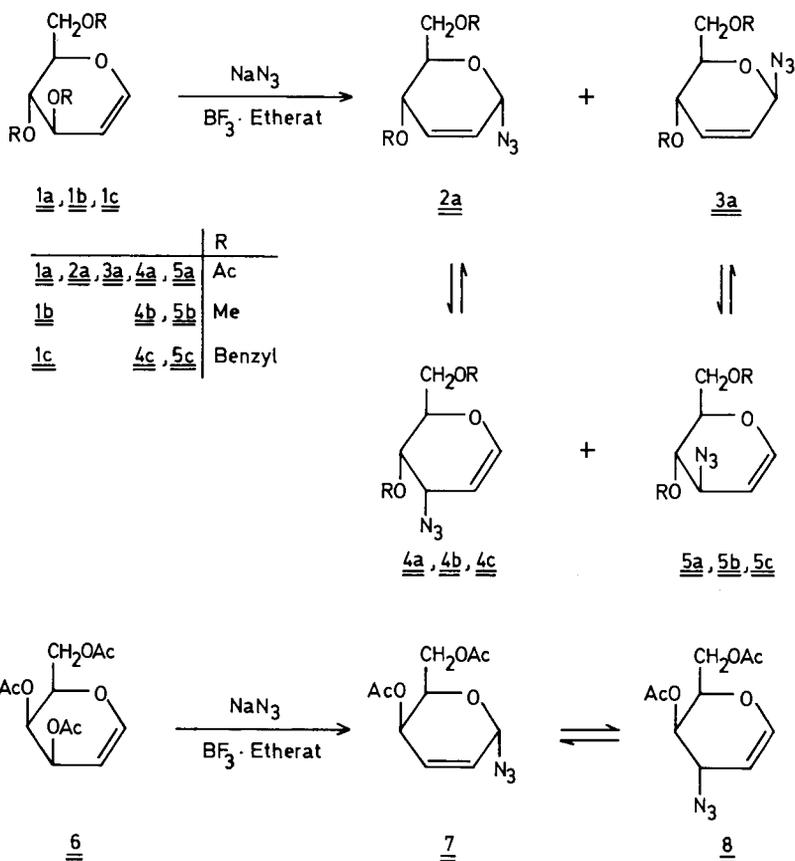
¹⁰⁾ S. Shibahara, S. Kondo, K. Maeda, H. Umezawa und M. Ohno, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4353 (1972).

¹¹⁾ A. J. Brink, R. H. Hall und A. Jordaan, J. S. Afr. Chem. Inst. **27**, 124 (1974) [Chem. Abstr. **82**, 86522z (1975)].

¹²⁾ K. Tatsuta, K. Fujimoto und M. Kinoshita, Carbohydr. Res. **54**, 85 (1977).

¹³⁾ K. Heyns, M. T. Lim und J. I. Park, Tetrahedron Lett. **1976**, 1477.

holte Säulenchromatographie konnten die Verbindungen **2a/4a** von **3a/5a** getrennt werden. Die verbleibenden Verbindungspaare stehen miteinander im Gleichgewicht, so daß eine weitere Trennung nur durch schnelle Säulenchromatographie kleiner Proben auf einer 10-g-Säule bei 5°C gelingt. Die Konstitution der Verbindungen **2a** bis **5a** ließ sich durch die ¹H-NMR-Spektren eindeutig festlegen. Bei der Reaktion von **1a** mit Natriumazid bilden sich zunächst **2a** und **3a** im Verhältnis 9:1 (aus NMR-Spektrum), es erfolgt also bevorzugt Angriff in α -Stellung, wie dies auch bei den von *Ferrier* et al. untersuchten analogen Umlagerungen bei der Alkohololyse von Glycalen¹⁾ der Fall ist. Anschließend führt eine thermische Umlagerung des Substituenten und der Doppelbindung im Kohlenhydrating zu **4a** und **5a**. Durch Äquilibrierungsversuche mit den reinen Verbindungen konnte gezeigt werden, daß die Umlagerung zu 100% stereospezifisch verläuft, daß sie reversibel ist und zu einem Gleichgewicht führt, in dem das Verhältnis **2a**:**4a** und **3a**:**5a** 30:70 beträgt (aus ¹H-NMR-Spektren). Die polarimetrisch bestimmte Halbwertszeit der sigmatropen Umlagerung beträgt für beide Gleichgewichte ca. 24 h bei 20°C.

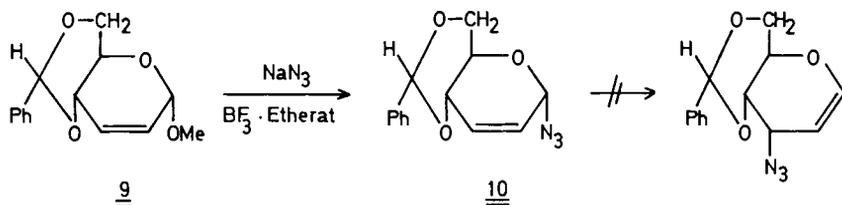


Analog wurde Tri-O-acetyl-D-galactal (**6**) mit Natriumazid umgesetzt. **6** ist viel reaktions-träger, es mußte bei Raumtemperatur gearbeitet werden, und die Ausbeuten waren

niedriger als bei **1a**. Bei der bortrifluorid-etherat-katalysierten Alkohololyse von Glycalen fanden *Ferrier et al.*¹⁴⁾ ebenfalls eine geringere Reaktivität von **6** verglichen mit **1a** und erklärten die *trans*-ständige 4-Acetylgruppe in **1a** für das leichtere Austreten der Gruppe an C-3 bei der Umlagerung für verantwortlich.

Als primäres Reaktionsprodukt wurde das α -Glycosylazid **7** gefunden, das nach Umlagerung in das 3-Azidoglycal **8** übergeht. Beide Verbindungen konnten durch schnelle Säulenchromatographie bei 5°C voneinander getrennt und identifiziert werden.

Weitere Versuche dienten dazu, die Gleichgewichtslage der aus **1** erhältlichen Azidoverbindungen durch Variation der Schutzgruppen in 4,6-Stellung der Ausgangsverbindung zu beeinflussen. Bei Umsetzung von 3,4,6-Tri-*O*-methyl-D-glucal (**1b**)¹⁵⁾ und 3,4,6-Tri-*O*-benzyl-D-glucal (**1c**) mit Natriumazid wie oben lag das Gleichgewicht der Produkte in der Tat weitgehend auf der Seite der 3-Azidoglycale. Offenbar wirkt sich hier der Energieunterschied zwischen Glycal und Pseudoglycal stärker aus. Allein der ⁴H₅(D)-Halbsessel der Glycale garantiert eine weitgehend äquatoriale Lage der 4,6-Substituenten, während sowohl in der ⁰H₅- als auch in der ⁵H₀-Konformation der Pseudoglycale der Substituent an C-4 eine zur Doppelbindung benachbarte ungünstigere Stellung einnimmt. Die zunächst dünn-schichtchromatographisch nachweisbaren 1-Azide konnten nicht isoliert werden, da die Umlagerung zu schnell erfolgte. Das Verhältnis der methylierten 3-Azidoglycale **4b** und **5b** sowie der benzylierten Analoga **4c** und **5c** betrug übereinstimmend 80:20 (aus ¹H-NMR-Spektren der Gemische).



Ferner wurde Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**9**) mit Natriumazid und Bortrifluorid-Ethylether-Komplex umgesetzt. Hier wurde das α -Glycosylazid **10** als einziges isolierbares Reaktionsprodukt beobachtet. Eine Umlagerung zum 3-Azido-4,6-*O*-benzylidenallal trat jedoch nicht ein und konnte auch durch mehrstündiges Erhitzen in Nitrobenzol bei 170°C nicht erzwungen werden. Möglicherweise erfordert die mit der Umlagerung der Doppelbindung von 2,3 nach 1,2 verbundene Konformationsänderung eine wegen des 4,6-ständigen Acetalrings zu hohe Aktivierungsenergie.

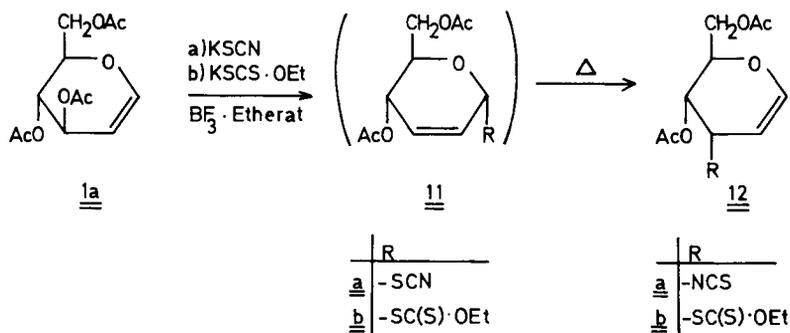
Reaktionen von Glycalen mit anderen umlagerungsfähigen Nucleophilen

Da die 3-Azidoglycale wegen des bestehenden Gleichgewichts mit den Glycosylaziden nur umständlich rein zu erhalten sind, wurde die Darstellung anderer in 3-Stellung *N*-substituierter Glycale angestrebt. Darüberhinaus wurde versucht, nach der gleichen Methode 3-*S*- und 3-*C*-verknüpfte Glycale zu synthetisieren. **1a** reagiert mit Kaliumthiocyanat unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse zu dem instabilen 4,6-Di-*O*-acetyl-

¹⁴⁾ R. J. *Ferrier*, N. *Prasad* und G. H. *Sankey*, J. Chem. Soc. C **1968**, 974.

¹⁵⁾ C. E. *Hirst* und C. S. *Woolvin*, J. Chem. Soc. **1931**, 1131.

2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosyl-thiocyanat (**11a**), das sich spontan zur 4,6-Di-O-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-isothiocyanato-D-ribo-hex-1-enopyranose (**12a**) umlagert. **12a** kann leicht kristallin isoliert werden. Auch hier muß mit einem großen Überschuß von Bortrifluorid-Etherat gearbeitet werden, da es sehr schnell einen unreaktiven Komplex mit dem Thiocyanat bildet. Neben **12a** war im Dünnschichtchromatogramm auch sehr wenig eines zweiten Reaktionsproduktes feststellbar, wahrscheinlich das an C-3 isomere Isothiocyanatoglycal. Ferner konnte **1a** mit Kalium-O-ethylthiocarbonat analog und in guter Ausbeute zu **12b** umgesetzt werden, das ebenfalls die D-ribo-Konfiguration besitzt. Im Dünnschichtchromatogramm läßt sich verfolgen, daß **12b** erst durch eine an die primäre Reaktion anschließende Umlagerung gebildet wird. Das zu



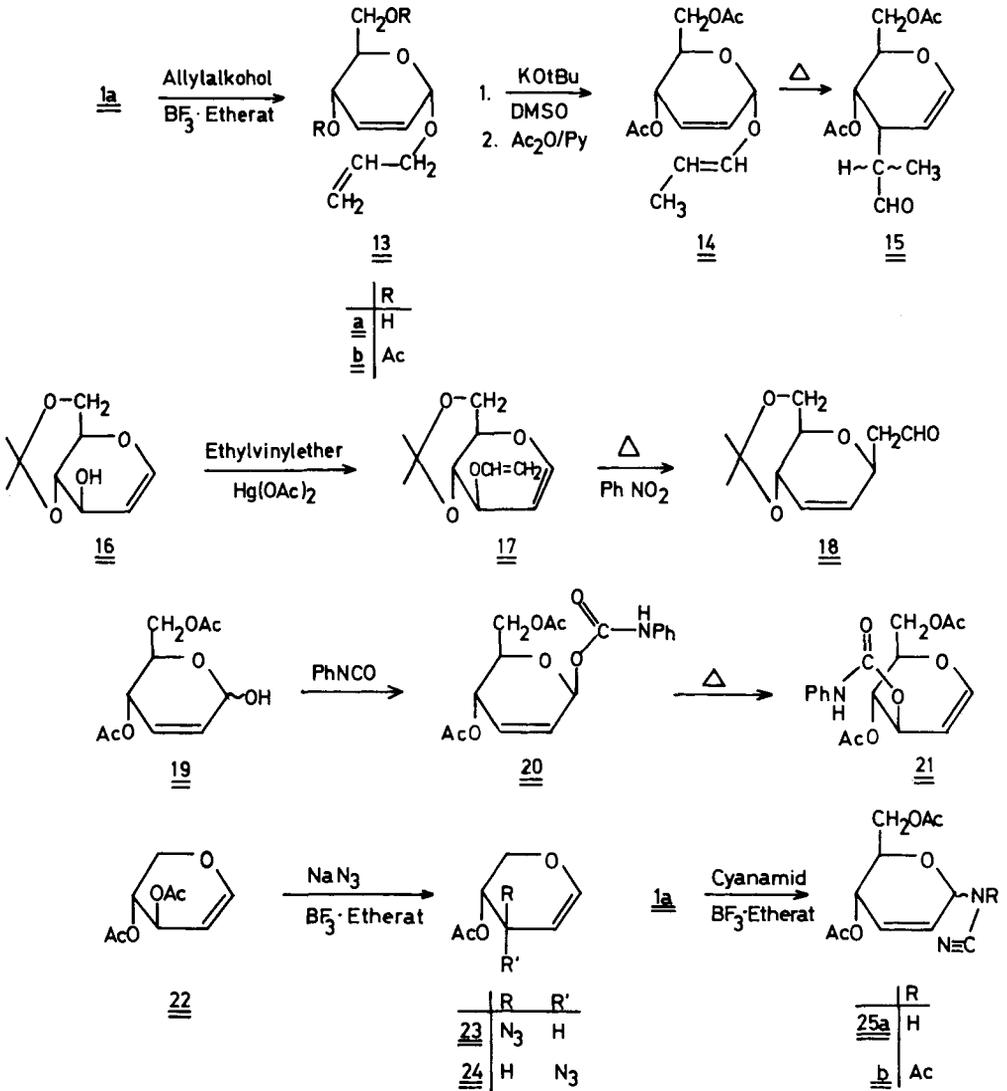
12b an C-3 isomere Glycal wurde nicht beobachtet. Zwei weitere Umsetzungen mit dem Ziel, 3-N-substituierte Glycale zu erhalten, sind die Reaktion von **1a** mit Cyanamid unter den üblichen Bedingungen und die Synthese des 1-O-Urethans **20**. Die erstere Synthese führt glatt zu den anomeren 1-Cyanamiden **25a** wie erwartet. Als Nebenprodukt wird nach säulenchromatographischer Trennung das N-Acetylderivat **25b** erhalten. Die N-Acetylgruppe muß vom C-3 des Ausgangsprodukts übertragen worden sein, da bei der Reaktion keine acylierenden Agenzien zugegen waren. **25b** läßt sich auch durch Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin aus **25a** gewinnen, wobei **25b** als das eine Anomere kristallin von dem anderen abgetrennt werden kann. Eine Entscheidung, ob es sich bei **25b** um das α - oder β -Produkt handelt, kann nach den $^1\text{H-NMR}$ -Daten nicht mit Sicherheit getroffen werden. Weder **25a** noch **25b** ließen sich zu entsprechenden 3-N-substituierten Glycalen umlagern, obwohl eine [3.3]-sigmatrope Umlagerung nach den Bindungsverhältnissen denkbar wäre. Offenbar ist die Nucleophilie des endständigen Stickstoffs der Nitrilgruppe sehr gering. Durch Acetylierung des N-Protons wird die Elektronendichte am genannten Stickstoffatom noch verringert, so daß die Reaktionsträgheit von **25b** nicht mehr überrascht.

4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-erythro-hex-2-enopyranose (**19**), die durch kurzes Erhitzen von **1a** in Wasser zugänglich ist¹⁶⁾, kann mit Phenylisocyanat in siedendem Toluol in 30 min zu dem Urethan **20** umgesetzt werden, das kristallin direkt aus dem Reaktionsgemisch erhalten wird. Die Umlagerung von **20** in Nitrobenzol führte nicht,

¹⁶⁾ M. Bergmann und W. Breuers, Liebigs Ann. Chem. **470**, 54 (1929).

wie erwartet, zu einem 3-Anilinalglycal; vielmehr ließ Angriff durch den Carbonylsauerstoff des Urethans ein Glycal mit der gleichen Urethangruppierung an C-3 entstehen. Ähnliche Beobachtungen machten auch *Synerholm et al.*¹⁷⁾, die bei der thermischen Umlagerung von Allylphenylurethanen neben den erwarteten Aminen auch isomere Urethane als Zwischenprodukte vermuten.

Allylumlagerungen von Glycalen und Pseudoglycalen, die *O*-Vinylgruppen in Allylstellung zur Ringdoppelbindung tragen, führen zu 3-*C*-verzweigten Glycalen beziehungsweise 2,3-ungesättigten *C*-Glycosiden.



¹⁷⁾ M. E. Synerholm, N. W. Gilman, J. W. Morgan und R. K. Hill, J. Org. Chem. 33, 1111 (1968).

Die Darstellung von Vinylglycosiden aus **1a** durch säurekatalysierte Alkohololyse ist nicht möglich, da Vinylalkohole nicht existieren. Hier mußte ein Umweg beschritten werden. Zunächst wurde **1a** mit Allylalkohol unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse zum Allylglycosid **13** umgesetzt, das kristallin in guter Ausbeute erhalten wird. Anschließende Umlagerung zum 1-Propenylglycosid **14** gelingt durch Erhitzen von **13** in Dimethylsulfoxid mit Kalium-*tert*-butylat¹⁸⁾. **14** liegt nach dem ¹H-NMR-Spektrum einheitlich als *Z*-Isomeres vor. $J_{1,2} = 6.3$ Hz, das entspricht eindeutig der Kopplungskonstanten zweier *cis*-ständiger Olefinprotonen. **14** kann thermisch bei 180°C in Nitrobenzol zu **15** umgelagert werden. **15** wird nach Säulenchromatographie als farbloses Öl erhalten und ist dann dünnschichtchromatographisch einheitlich. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt jedoch, daß es sich um ein Gemisch zweier Isomere handelt. Bei der Umlagerung ändert sich die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms, das direkt mit C-3 verknüpft wird, von sp² nach sp³. Das hat die Bildung eines neuen chiralen Zentrums an C-2' zur Folge. Eine Zuordnung sowie Trennung der Isomere war nicht möglich.

Ein Beispiel für die Umlagerung eines Glycals zu einem 2,3-ungesättigten C-Glycosid ist die Synthese der ungesättigten Octose **18** aus 1,2-Didesoxy-4,6-*O*-isopropyliden-3-*O*-vinyl-*D*-arabino-hex-1-enopyranose (**17**), die aus dem in 3-Stellung unsubstituierten Glucal **16** durch Transvinylierung mit Ethylvinylether zugänglich ist¹⁹⁾. **18** wird als einziges Produkt bei dreistündigem Erhitzen von **17** in Nitrobenzol auf 180°C erhalten. Auch hier verläuft die Umlagerung stereospezifisch.

Die Reaktion von 3,4-Di-*O*-acetyl-*D*-xylal (**22**) mit Natriumazid liefert die anomeren Glycosylazide in nur 27proz. Ausbeute neben den Dimerisierungsprodukten. Eine chromatographische Trennung des Gemisches gelang hier nicht, so daß genaue Daten der aus **22** erhältlichen Azidverbindungen nicht gewonnen werden konnten.

Konstitution und Konformation der synthetisierten Glycale und Pseudoglycale

Die ¹H-NMR-Spektren der beiden 3-Azidoglycale **4a** und **5a** sind eindeutig interpretierbar. **4a** zeigt ein breites Dublett bei $\delta = 6.54$, der typischen chemischen Verschiebung für das 1-H eines Glycals. Die große Kopplung $J_{4,5} = 10.0$ Hz deutet auf ein Glycal in ⁴H₅-Halbsessel-Konformation. $J_{3,4} = 4.4$ Hz ist eine *cis*-Kopplung, ist also nur mit der *ribo*-Konfiguration des Moleküls zu vereinbaren. $J_{2,3} = 5.6$ Hz bestätigt diese Annahme. Alle Kopplungskonstanten stimmen gut mit den von Hall et al.²⁰⁾ für Tri-*O*-acetyl-*D*-allal angegebenen Werten überein. **5a** zeigt zwei Diaxialkopplungen: $J_{4,5} = 8.6$ Hz und $J_{3,4} = 7.4$ Hz, die auf ein Glucal in der ⁴H₅-Form hindeuten. Hier wird auch anders als bei **4a** die Fernkopplung $J_{1,3} = 1.8$ Hz beobachtet, die bei Tri-*O*-acetyl-*D*-glucal ebenfalls auftritt, nicht jedoch beim Tri-*O*-acetyl-*D*-allal. Für die mit **4a** und **5a** im Gleichgewicht stehenden 2,3-ungesättigten Glycosylazide **2a** und **3a** wurde angenommen, daß sie durch suprafaciale Umlagerung entstehen, so daß **2a** ein α -Glycosylazid und **3a** die entsprechende β -Verbindung sein muß. Die ¹H-NMR-Spektren sind wegen der zahlreichen Fernkopplungen nur schwer zu analysieren und die Entscheidung zwischen α - und β -Anomeren kann häufig nicht nach $J_{1,2}$ getroffen werden, da sie von ähnlicher Größe sind. Außerdem sind die spezifischen Drehwerte nur signifikant, solange keine langwelligen

¹⁸⁾ J. Gigg und R. Gigg, J. Chem. Soc. C **1966**, 82.

¹⁹⁾ W. H. Watanabe und L. E. Conlon, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2828 (1957).

²⁰⁾ A. A. Chalmers und R. H. Hall, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 728.

Chromophore im Molekül enthalten sind. Daher konnten nur bei solchen 2,3-ungesättigten Glycosiden eindeutige Zuordnungen getroffen werden, deren Umlagerungsprodukte rein isolierbar waren. Die 3-Azido-4,6-di-*O*-methyl-D-glycale **4b** und **5b** sowie die entsprechenden benzylierten Verbindungen **4c** und **5c** zeigten, soweit die Signale nicht verdeckt waren, die erwarteten NMR-Spektren und Kopplungskonstanten, die mit **4a** und **5a** übereinstimmten. Das 2,3-ungesättigte Glycosylazid **10** wies ein NMR-Spektrum auf, das in allen Einzelheiten mit dem entsprechenden Methylglycosid **9** übereinstimmte, mit Ausnahme der chemischen Verschiebung von 1-H ($\delta = 4.88$ bei **9** und 5.49 bei **10** bei Messung in CDCl_3). Damit kann als erwiesen gelten, daß es sich bei **10** ebenfalls um das α -Anomere handelt. Das ausgehend von **6** über das Glycosylazid **7** zugängliche Azidoglycal **8** konnte aufgrund der Kopplungskonstanten, die vollkommen mit den für Tri-*O*-acetyl-D-gulal gefundenen²⁰⁾ übereinstimmen, als 4,6-Di-*O*-acetyl-3-azido-1,2,3-tridesoxy-D-xylo-hex-1-enopyranose in der $^4\text{H}_5$ -Form identifiziert werden. Damit ist gleichzeitig **7** als α -Glycosid charakterisiert. Die aus Di-*O*-acetyl-D-xylal **22** gewonnenen 3-Azidoglycale waren nicht rein zu erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches sind zwei Dubletts bei $\delta = 6.55$ und 6.68 im Verhältnis 1:3 sichtbar, die den 1-H-Protonen der isomeren Glycale zugeordnet werden müssen. Außerdem treten im Spektrum die AB-Systeme von 2-H und 3-H der α/β -2-Enopyranosylazide bei $\delta = 5.9 - 6.3$ auf. Die ^1H -NMR-Spektren der beiden Glycale **12a** und **12b** erlauben ohne Schwierigkeiten eine Zuordnung der Signale. Die Kopplungskonstanten stimmen mit Ausnahme von $J_{1,2} = 4.7$ Hz und $J_{2,3} = 4.7$ Hz der Verbindung **12b** fast mit denen des 3-Azido-D-allals (**4a**) überein, so daß hier ebenfalls *ribo*-Konfiguration in der $^4\text{H}_5$ -Form angenommen werden kann. Die erwähnten Abweichungen im Spektrum von **12b** können auf den großen Substituenten an C-3 zurückgeführt werden, der aus seiner quasiauxialen Lage herausdrängen und damit die 1,2- und die 2,3-Kopplung auf 4.7 Hz verkleinern kann. Der Vergleich der spezifischen Drehwerte der drei Glycale mit *ribo*-Konfiguration, nämlich **4a**, **12a** und **12b**, zeigt sehr große Abweichungen, die auf die Anwesenheit langwelliger Chromophore in den Substituenten zurückgeführt werden können. Ein Rückschluß auf die Konfiguration und Konformation der betreffenden Verbindungen kann aus den Drehwerten nicht gezogen werden.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **25b** ist ersichtlich, daß es sich um ein 2,3-ungesättigtes Pyranosid handelt. Das hierfür typische AB-System von 2-H und 3-H erscheint bei $\delta =$

Tab.: Chemische Verschiebungen (δ -Werte, gemessen in CDCl_3) der 90-MHz- ^1H -NMR-Signale und Kopplungskonstanten in Hz nach Analyse erster Ordnung

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-H	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$
2a	5.56 d	5.98 dd	5.76 dd	5.34 dd	1.4	—	10.0	1.6	9.0
3a	5.33 d	6.06 dd	5.84 dd	5.30 dd	1.5	—	10.3	1.5	9.0
4a	6.54 d	4.90 t	4.2 dd	5.11 dd	5.6	—	5.6	4.4	10.0
5a	6.49 dd	4.79 dd	4.2 ddd	5.15 dd	6.0	1.8	2.6	7.4	8.6
7	5.63 dd	5.96 dd	6.22 ddd	5.06 dd	3.0	1.0	10.0	5.4	2.2
8^{a)}	6.35 d	4.48 ddd	3.54 dd	4.96 dd	6.0	—	5.2	2.3	1.5
12a	6.55 d	4.93 t	4.62 dd	5.01 dd	5.7	—	5.7	4.7	10.3
12b	6.46 d	4.88 t	—	5.43 dd	4.7	—	4.7	4.3	9.7
10^{a)}	4.87 dd	5.85 d	5.05 tt	3.72 ddd	2.6	2.6	10.2	2.6	8.6

^{a)} Messung in C_6D_6 .

5.86–6.30. Eine Entscheidung für das α - oder β -Anomere kann jedoch nicht getroffen werden. In Analogie zu den Glycosidsynthesen von *Ferrier* et al.¹⁾ und den oben beschriebenen Synthesen kann allerdings vermutet werden, daß hauptsächlich α -Angriff erfolgt und somit **25b** ebenfalls das α -Anomere ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Glycosylcarbamats **20** ist ebenso wenig signifikant für die Entscheidung zwischen α - oder β -Anomerem. Das Umlagerungsprodukt von **20**, das 3-O-substituierte Glycal **21**, weist im NMR-Spektrum das für ein Glycal typische 1-H-Signal bei $\delta = 6.47$ mit $J_{1,2} = 6.4$ Hz auf. Für die Festlegung der Konfiguration entscheidend ist $J_{2,3} = 3.0$ Hz. Dieser Wert ist nur mit der *arabino*-Konfiguration vereinbar. Damit ist auch bewiesen, daß es sich bei **20** um das β -Anomere handelt. Das ist nicht überraschend, da **20** nicht durch *Ferrier*-Umlagerung, sondern durch direkte Addition von Phenylisocyanat an die 1-OH-Gruppe von **19** dargestellt wurde.

Das 2,3-ungesättigte Glycosid **13**, das bei der Reaktion von **1a** mit Allylalkohol als einziges Produkt gebildet wird, kann mit Sicherheit als α -Anomeres angesehen werden, da alle anderen Alkohole unter den Reaktionsbedingungen α -Glycoside liefern. Das NMR-Spektrum von **13** war nicht analysierbar, da die meisten Signale sich gegenseitig verdeckten. Das NMR-Spektrum des 1-Propenylglycosids **14** dagegen war voll interpretierbar und stimmt vollkommen mit der angegebenen Konstitution überein. Das bei der thermischen Umlagerung von **14** erhältliche 3-C-verzweigte Glycal **15** erweist sich bei NMR-spektroskopischer Analyse als Gemisch zweier Substanzen. Das 1-H-Signal und das Dublett der C-Methylgruppe erscheinen doppelt und zwar ungefähr im Verhältnis 1:2. Ein Dublett bei $\delta = 9.65$ ist dem Aldehydproton zuzuordnen. Die CH₃-Gruppe und das Proton an C-2' ergeben erwartungsgemäß ein Dublett bei $\delta = 1.13$ beziehungsweise ein Multiplett bei 2.85. Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen zeigen, daß keine reine ⁴H₅-Konformation vorliegen kann. Aufgrund der Stereochemie der Ausgangsverbindung **14** ist für **15** *ribo*-Konfiguration anzunehmen. Dafür ist aber die Fernkopplung $J_{1,3} = 2.3$ Hz ungewöhnlich groß. $J_{2,3}$ beträgt nur 3.6 Hz statt normalerweise zu erwartender 5.0 bis 5.6 Hz. $J_{4,5} = 7.8$ Hz ist ebenfalls für eine reine *trans*-diaxiale Kopplung zu klein. Hier muß vermutet werden, daß **15** in einem Gleichgewicht von ⁴H₅- und ⁵H₄-Form vorliegt. Vergleichbare Ergebnisse für ein C-3-verzweigtes Glycal mit *ribo*-Konfiguration sind beschrieben worden²¹⁾. Die ungesättigte Octose **18** sollte wegen der Bildung aus **17** durch eine suprafaciale Umlagerung „ β -Konfiguration“ besitzen, wenn man die Verbindung als C-Glycosid auffaßt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **18** stimmt völlig überein mit seiner Konstitution. Das Aldehydproton erscheint bei $\delta = 9.70$ als Triplett. Die Methylenprotonen treten als Quartett bei 2.54 auf. Von den Ringprotonen erlaubt 6-H eine Bestimmung von $J_{6,7} = 8.3$ Hz. Das entspricht einer *trans*-diaxialen Kopplung. 4-H und 5-H bilden ein charakteristisches AB-System um $\delta = 5.7$.

²¹⁾ K. Heyns und J. I. Park, Chem. Ber. **109**, 3262 (1976).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel (Merck: Alu DC-Rolle F 254) verfolgt. Laufmittel: Toluol/Essigester (10:1, 4:1 und 2:1); Toluol/Ethanol 2:1. Anfärbung: 2proz. ethanolische Naphthoresorcinlösung/2 N H₂SO₄ (1:1). Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck). — ¹H-NMR: Perkin-Elmer R 32 und Bruker WH 270. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 137, KBr-Preßling oder Film. — Optische Drehungen: Perkin-Elmer-Polarimeter 241. — Schmelzpunkte: Leitz-Tischmikroskop, unkorrigiert.

4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-erythro-hex-2-enopyranosylazid (**2a** und **3a**) und 4,6-Di-O-acetyl-3-azido-1,2,3-tridesoxy-D-ribo/arabino-hex-1-enopyranose (**4a** und **5a**): Zur Lösung von 27.2 g (100 mmol) 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-didesoxy-D-arabino-hex-1-enopyranose (3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal) (**1a**) in 400 ml absol. Acetonitril gab man 19.5 g (300 mmol) Natriumazid und kühlte die Suspension unter Rühren auf 0°C. Dann wurden 42 ml (300 mmol) Bortrifluorid-Ethyl-ether-Komplex in zwei gleich großen Portionen im Abstand von 5 min zugefügt. Es wurde noch 10 min nach der letzten Zugabe weitergerührt und dann 20 g festes Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 300 ml Chloroform aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Chloroformphase wurde i. Vak. eingedampft. Der Rückstand (26.0 g) wurde zur Abtrennung von Nebenprodukten über eine Kieselgelsäule gereinigt (Toluol/Essigester 4:1). Das Gemisch der Azidozucker **2a**, **3a**, **4a** und **5a** fiel als farbloser Sirup an. Ausb. 21.0 g (82%).

Zur Darstellung von Proben der reinen Verbindungen wurden zunächst durch wiederholte SC im oben angegebenen Laufmittel die beiden Gleichgewichtspaare **2a/4a** und **3a/5a** rein erhalten. Zur weiteren Trennung wurden je 150 mg Gleichgewichtsgemisch auf einer kleinen, auf 5°C gekühlten Säule (10g Kieselgel) chromatographiert und die einzelnen Fraktionen nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C aufbewahrt.

2a: Farbl. Öl. $[\alpha]_D^{20} = +206^\circ$ ($c = 0.5$ in CHCl₃). — IR: 2120 cm⁻¹ (Azid).

3a: Farbl. Öl. $[\alpha]_D^{20} = +74^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl₃). — IR: 2120 cm⁻¹ (Azid).

4a: Farbl. Öl. $[\alpha]_D^{20} = +429^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl₃).

5a: Farbl. Öl. $[\alpha]_D^{20} = -35.6^\circ$ ($c = 0.7$ in CHCl₃).

C₁₀H₁₃N₃O₅ (255.2) Ber. C 47.20 H 5.11 N 16.45

2a/4a Gef. C 47.49 H 5.24 N 15.85

3a/5a Gef. C 47.05 H 5.21 N 15.65

4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-threo-hex-2-enopyranosylazid (**7**) und 4,6-Di-O-acetyl-3-azido-1,2,3-tridesoxy-D-xylo-hex-1-enopyranose (**8**): 544 mg (2.00 mmol) 3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2-didesoxy-D-lyxo-hex-1-enopyranose (3,4,6-Tri-O-acetyl-D-galactal) (**6**) in 8 ml absol. Acetonitril wurden mit 390 mg (6.0 mmol) Natriumazid versetzt. Die Umsetzung erfolgte unter Bortrifluorid-Ethyl-ether-Komplex-Katalyse (0.84 ml, 6.0 mmol) wie oben beschrieben, jedoch bei Raumtemp.; Aufarbeitung analog. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Toluol/Essigester 4:1) wurde das Gemisch der Azidozucker **7** und **8** als farbloser Sirup erhalten. Ausb. 260 mg (51%). Gleichgewichtsverhältnis **7:8** nach ¹H-NMR-Spektrum 26:74. Durch nochmalige Trennung des Gleichgewichtsgemisches über eine Kieselgelsäule waren Proben der reinen Verbindungen **7** und **8** erhältlich.

8: $[\alpha]_D^{20} = +340^\circ$ ($c = 0.85$ in CHCl₃).

7: $[\alpha]_D^{20} = -38.6^\circ$ ($c = 0.80$ in CHCl₃).

C₁₀H₁₃N₃O₅ (255.2) Ber. C 47.20 H 5.11 N 16.45

7/8: Gef. C 46.69 H 5.07 N 16.23

3-Azido-1,2,3-tridesoxy-4,6-di-O-methyl-D-ribo/arabino-hex-1-enopyranose (**4b** und **5b**): Zu einer Lösung von 1.88 g (10.0 mmol) 1,2-Didesoxy-3,4,6-tri-O-methyl-D-arabino-hex-1-enopyranose

(3,4,6-Tri-*O*-methyl-*D*-glucal) (**1b**)¹⁵⁾ in 50 ml absol. Acetonitril wurden 3.25 g (50.0 mmol) Natriumazid gegeben. Nach Kühlung der Suspension auf 0°C wurden 4.0 ml (35 mmol) Bortrifluorid-Ethylether-Komplex unter starkem Rühren auf einmal zugesetzt. Nach 20 min wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat im Überschuß versetzt, noch 30 min weitergerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das sirupöse Rohprodukt ergab bei der SC (Toluol/Essigester 3:1) zwei Fraktionen: 130 mg **5b** (6.5%), farb. Öl, $[\alpha]_D^{22} = -62.5^\circ$ ($c = 0.8$ in CHCl_3); 490 mg **4b** (25%), farb. Öl, $[\alpha]_D^{22} = +475^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

NMR (CDCl_3): **4b**: 1-H $\delta = 6.53$ d, 2-H 4.83 dd, 3-H 4.20 dd, 2 CH_3 3.42 und 3.47 s; $J_{1,2} = 5.8$, $J_{2,3} = 6.0$, $J_{3,4} = 4.2$ Hz. **5b**: 1-H $\delta = 6.45$ dd, 2-H 4.66 dd, 3-H 4.04 dd, 2 CH_3 3.43 und 3.60 s; $J_{1,2} = 6.0$, $J_{1,3} = 2.0$, $J_{2,3} = 2.3$, $J_{3,4} = 7.2$ Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ (199.2) Ber. C 48.24 H 6.58 N 21.09

5b: Gef. C 47.48 H 6.39 N 20.37

4b: Gef. C 47.40 H 6.54 N 20.11

3-Azido-4,6-di-*O*-benzyl-1,2,3-tridesoxy-*D*-ribo/*arabino*-hex-1-enopyranose (**4c** und **5c**): Zu einer Lösung von 1.66 g (4.0 mmol) 3,4,6-Tri-*O*-benzyl-1,2-didesoxy-*D*-*arabino*-hex-1-enopyranose (**1c**) in 20 ml absol. Acetonitril wurden 780 mg (12 mmol) Natriumazid und nach Kühlung des Ansatzes auf -3°C 1.7 ml (12 mmol) Bortrifluorid-Etherat gegeben. Nach 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat unterbrochen und der Ansatz wie üblich aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Trennung (Toluol/Essigester 20:1) wurden zwei Fraktionen erhalten: 135 mg **5c** (9.6%), farb. Öl, $[\alpha]_D^{22} = +31^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3); 540 mg **4c** (38%), farb. Öl, $[\alpha]_D^{22} = +322^\circ$ ($c = 2.5$ in CHCl_3).

NMR (CDCl_3): **4c**: 1-H $\delta = 6.51$ d, 2-H 4.78 t, Benzyl 7.3 m; $J_{1,2} = 5.3$, $J_{2,3} = 6.2$ Hz. **5c**: 1-H $\delta = 6.46$ dd, 2-H 4.6 dd, Benzyl 7.3 m; $J_{1,2} = 6.0$, $J_{1,3} = 2.0$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (351.4) Ber. C 68.36 H 6.02 N 11.96

4c: Gef. C 68.34 H 6.07 N 11.37

5c: Gef. C 69.38 H 6.05 N 10.73

3,4,6-Tri-*O*-benzyl-1,2-didesoxy-*D*-*arabino*-hex-1-enopyranose (**1c**): Eine Lösung von 1.46 g (10.0 mmol) 1,2-Didesoxy-*D*-*arabino*-hex-1-enopyranose (*D*-Glucal) in 50 ml Dimethylformamid wurde zu 1.8 g (60 mmol) 80proz. Natriumhydrid gegeben, das vorher unter Stickstoffatmosphäre durch mehrfaches Waschen mit *n*-Hexan vom Mineralöl befreit worden war. Nach Abklingen der Wasserstoffentwicklung wurde auf 0°C gekühlt und 8.0 ml (60 mmol) Benzylbromid unter Rühren zugeotropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach weitgehendem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl mit Ethanol versetzt. Es wurden 3.00 g (72%) **1c** kristallin erhalten. Schmp. 53–54°C (aus Ethanol) (Lit.²²⁾ 55°C; $[\alpha]_D^{21} = -2.3^\circ$ ($c = 5.0$ in CHCl_3) [Lit.²²⁾ $[\alpha]_D^{22} = -2.7^\circ$ ($c = 16.5$ in CHCl_3)].

4,6-*O*-Benzyliden-2,3-didesoxy- α -*D*-erythro-hex-2-enopyranosylazid (**10**): 2.6 g (10.5 mmol) Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy- α -*D*-erythro-hex-2-enopyranosid (**9**)²³⁾ wurden in 50 ml absol. Acetonitril gelöst. Nach Kühlung auf 0°C wurden 1.6 g (24.6 mmol) Natriumazid und 3.2 ml (23 mmol) Bortrifluorid-Etherat zugegeben. Nach 20 min wurde mit überschüssigem Natriumhydrogencarbonat versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Ether umkristallisiert und lieferte 530 mg (19.5%) **10**, Schmp. 113°C, $[\alpha]_D^{20} = +243.6^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

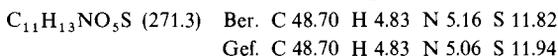
$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ (259.3) Ber. C 60.25 H 5.02 N 16.23 Gef. C 60.17 H 5.06 N 16.21

4,6-Di-*O*-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-isothiocyanato-*D*-ribo-hex-1-enopyranose (**12a**): Zur Lösung von 272 mg (1.00 mmol) **1a** und 500 mg (5.2 mmol) Kaliumthiocyanat in 7 ml absol. Acetonitril

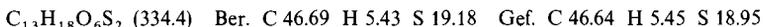
²²⁾ P. Boullanger, J.-C. Martin und G. Descotes, J. Heterocycl. Chem. **12**, 91 (1975).

²³⁾ E. L. Albano, D. Horton und T. Tsuchiya, Carbohydr. Res. **2**, 349 (1966).

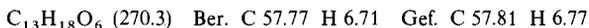
wurden bei Raumtemp. unter Rühren 0.7 ml (5.5 mmol) Bortrifluorid-Etherat in zwei Portionen im Abstand von 5 min gegeben. Nach weiteren 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe eines Überschusses von festem Natriumhydrogencarbonat unterbrochen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 3 ml Pyridin aufgenommen. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen, wobei sich das Reaktionsprodukt vollständig zu einem im DC höher laufenden Produkt umlagerte. Durch SC (Toluol/Essigester 3:1) wurden 179 mg (66%) **12a** gewonnen. Schmp. 67–68°C (aus Ether/n-Hexan), $[\alpha]_D^{20} = +687^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).



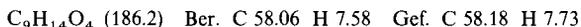
4,6-Di-O-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-(O-ethylthiocarbonato-S)-D-ribo-hex-1-enopyranose (12b): Der Lösung von 544 mg (2.0 mmol) **1a** und 1.0 g (6 mmol) Kalium-O-ethylthiocarbonat in 10 ml absol. Acetonitril wurden bei Raumtemp. unter Rühren 1.2 ml (8.5 mmol) Bortrifluorid-Etherat zugesetzt, wobei die Temp. auf 35°C anstieg. Es wurde noch 15 min weitergerührt und dann wie üblich aufgearbeitet. Der zurückbleibende Sirup wurde 48 h bei Raumtemp. stehengelassen, wobei lt. DC nach dieser Zeit eine Umlagerung des primären Reaktionsproduktes zu einem höher laufenden stattgefunden hatte. SC (Toluol/Essigester 4:1) ergab 350 mg (53%) **12b**, Schmp. 60.5 bis 61.5°C (aus Ether/n-Hexan), $[\alpha]_D^{20} = +227^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3).



Allyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (13b): Zu 2.72 g (10.0 mmol) **1a** in 50 ml absol. Acetonitril wurden bei Raumtemp. unter Rühren 1.5 ml Allylalkohol und 0.2 ml Bortrifluorid-Etherat gegeben. Nach 15 min wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat im Überschuß versetzt und noch 30 min weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die organische Phase eingedampft. Der sirupöse Rückstand kristallisierte spontan: 2.24 g (83%) **13b**, Schmp. 44–45°C (aus CHCl_3 /Petrolether), $[\alpha]_D^{20} = +111.5^\circ$ ($c = 1.2$ in CHCl_3).

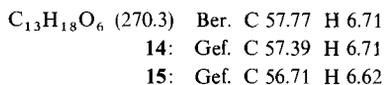


Allyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (13a): 1.5 g (5.5 mmol) **13b** wurden mit Natriummethylat in Methanol entacetyliert. Es ergaben sich 950 mg (92%) **13a**, Schmp. 70 bis 71°C (aus Essigester), $[\alpha]_D^{20} = +75.5^\circ$ ($c = 0.75$ in CHCl_3).



1-Propenyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid (14): 500 mg (2.7 mmol) **13a** wurden in 5 ml absol. Dimethylsulfoxid nach Zugabe von 250 mg Kalium-*tert*-butylat unter Stickstoff-Atmosphäre 2 h auf 100°C erhitzt. Dann wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Essigsäure weitgehend neutralisiert. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Acetanhydrid/Pyridin (1:1) acetyliert und über eine Kieselgel-Säule (Toluol/Essigester 4:1) gereinigt. Ausb. 480 mg (66%) **14**, Schmp. 31–32°C (aus CHCl_3 /Petrolether), $[\alpha]_D^{20} = -29.0^\circ$ ($c = 0.5$ in CHCl_3).

NMR (CCl_4): 1-H $\delta = 5.17$ d, 2-H und 3-H 5.90 m, 4-H 5.27, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 6.18 dq, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 4.52 quint, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 1.62 dd; $J_{1,2} = 1.8$, $J_{4,5} = 9.3$, $J_{1',2'} = 6.3$, $J_{1',3'} = 1.7$, $J_{2',3'} = 6.3$ Hz.



4,6-Di-O-acetyl-1,2,3-tridesoxy-3-C-(1-formylethyl)-D-ribo-hex-1-enopyranose (15): Eine Lösung von 120 mg (0.45 mmol) **14** in 3 ml absol. Nitrobenzol wurde mit einigen Tropfen *N,N*-Dimethyl-

anilin schwach basisch gemacht. Dann wurde 1.5 h auf 180°C erhitzt. Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließende SC des Rückstandes (Toluol/Essigester 4:1) lieferte 85 mg (71%) **15** als farbloses Öl, nach dem ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen, deren Trennung nicht gelang. NMR (CDCl₃): 1-H δ = 6.4 dd, 2-H 4.7 dd, 3-H 2.45 m, 4-H 5.2 m, CH₃-CH-CHO 1.13 d, CH₃-CH-CHO 2.85 m, CH₃-CH-CHO 9.65 d; J_{1,2} = 6.3, J_{1,3} = 2.3, J_{2,3} = 3.6 Hz. Die angegebenen Kopplungskonstanten sind für beide Isomeren identisch.

1,2-Didesoxy-4,6-O-isopropyliden-3-O-vinyl-D-arabino-hex-1-enopyranose (**17**): 2.5 g (13.5 mmol) 1,2-Didesoxy-4,6-O-isopropyliden-D-arabino-hex-1-enopyranose (**16**)²⁴⁾ und 500 mg Quecksilber-(II)-acetat wurden in 20 ml Ethylvinylether 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion verlief nur bis zu einem Gleichgewicht, so daß im DC noch größere Mengen **16** sichtbar waren. Das gebildete **17** wurde durch SC (Petroleumäther/Essigester 1:1) abgetrennt: 1.27 g (44%), farbl. Öl, [α]_D²⁰ = -84.5° (c = 1.5 in CHCl₃). Außerdem wurden 1.3 g (52%) **16** zurückgewonnen.

NMR (CDCl₃): 1-H δ = 6.35 d, 2-H 4.80 dd, CH=CH₂ 6.42 dd, CH=CH₂ 4.25-4.50 m, Isoprop. 1.40 und 1.50 s; J_{1,2} = 6.0, J_{2,3} = 2.0 Hz.

C₁₁H₁₆O₄ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60

17: Gef. C 61.60 H 7.67

18: Gef. C 62.04 H 7.75

3,7-Anhydro-6,8-O-isopropyliden-2,4,5-tridesoxy-D-ribo-oct-4-enose (**18**): 500 mg (2.4 mmol) **17** wurden in 2 ml Nitrobenzol auf 180°C erhitzt. Nach 3 h war im DC kein **17** mehr nachweisbar und es hatte sich ein einheitliches neues Produkt gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde auf eine Kieselgel-Säule aufgetragen, das Nitrobenzol mit Toluol eluiert und das Umlagerungsprodukt **18** mit Toluol/Essigester (1:1) gewonnen: 260 mg (52%), Schmp. 93-93.5°C (aus Ethylether), [α]_D²¹ = +65.1° (c = 1.2 in CHCl₃).

NMR (CDCl₃): 1-H δ = 9.70 t, 2-H und 2'-H 2.54 dd, 3-H 4.74 m, 4-H 5.62 ddd, 5-H 5.85 breites d, 6-H 4.19 m, Isoprop. 1.37 und 1.46 s; J_{1,2} = 2.0, J_{2,3} = 6.0, J_{3,4} = 2.3, J_{4,5} = 10.3, J_{4,6} = 1.5, J_{6,7} = 8.3, J_{5,6} = 2.3 Hz.

Phenylcarbamoyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-erythro-hex-2-enopyranosid (**20**): 4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-α/β-D-erythro-hex-2-enopyranose (**19**), gewonnen durch kurzes Erhitzen von 2.0 g (7.35 mmol) **1a** in 40 ml Wasser auf 100°C¹⁶⁾, wurde mit 2.5 ml Phenylisocyanat in 10 ml Toluol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether versetzt, wobei **20** kristallin ausfiel: 1.24 g (48.5%), Schmp. 132-133°C (aus Ethylether), [α]_D²⁰ = +146° (c = 1.0 in CHCl₃).

NMR (CDCl₃): 1-H δ = 6.43 dd, 2-H und 3-H 6.1 m, 4-H 5.14 m, NH 7.1 breites s, Phenyl 7.3 m; J_{1,2} = 2.0, J_{1,3} = 0.8 Hz.

C₁₇H₁₉NO₇ (349.3) Ber. C 58.45 H 5.48 N 4.01

20: Gef. C 58.11 H 5.48 N 3.96

21: Gef. C 58.46 H 5.43 N 3.95

4,6-Di-O-acetyl-3-O-(phenylcarbamoyl)-1,2-didesoxy-D-arabino-hex-1-enopyranose (**21**): 1.10 g (3.16 mmol) **20** wurden in 5 ml Nitrobenzol 30 min auf 180°C erhitzt. Danach war im DC neben wenig **20** ein höher laufendes Produkt zu sehen. Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließende SC (Toluol/Essigester 4:1) lieferte 240 mg (25%) **21**, Schmp. 102-103°C (aus Ether), [α]_D²⁰ = -97.5° (c = 1.0 in CHCl₃).

4-O-Acetyl-3-azido-1,2,3-tridesoxy-D-threo/erythro-pent-1-enopyranose (**23** und **24**): Zu 5.0 g 3,4-Di-O-acetyl-1,2-didesoxy-D-threo-pent-1-enopyranose (3,4-Di-O-acetyl-D-xylal) (**22**) und 6.0 g (92 mmol) Natriumazid in 150 ml absol. Acetonitril wurden bei 0°C 4.0 ml (29 mmol) Bortrifluorid-

²⁴⁾ B. Fraser-Reid, D. L. Walker, S. Y.-K. Tam und N. L. Holder, Can. J. Chem. **51**, 3950 (1973).

Etherat gegeben. Nach 10 min wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Toluol/Essigester 5:1) gereinigt. Es ergaben sich 1.25 g (27.4%) eines Gemisches, das nach dem NMR-Spektrum aus **23**, **24** und den damit im Gleichgewicht befindlichen 2,3-ungesättigten Pyranosylaziden bestand. Eine weitere Trennung gelang nicht.

$C_7H_9N_3O_3$ (183.2) Ber. C 45.90 H 4.95 N 22.94

23/24: Gef. C 46.14 H 5.09 N 22.70

(4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α/β -D-erythro-hex-2-enopyranosyl)cyanamid (**25a**) und (4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosyl)-N-acetylcyanamid (**25b**): Zu 1.36 g (5.0 mmol) **1a** und 840 mg (20.0 mmol) Cyanamid in 20 ml absol. Acetonitril wurden bei Raumtemp. 0.3 ml Bortrifluorid-Etherat in zwei Portionen innerhalb 10 min zugegeben. Nach weiteren 10 min wurde mit Natriumhydrogencarbonat versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgel-Säule getrennt (Toluol/Essigester 2:1). Es ergaben sich 165 mg (11%) **25b**, Schmp. 79–81°C (aus $CHCl_3$ /Petrolether), $[\alpha]_D^{22} = -25.0^\circ$ ($c = 0.4$ in $CHCl_3$) und 800 mg (63%) **25a**, farbl. Sirup, $[\alpha]_D^{22} = +68.0^\circ$. **25b** wurde auch durch Acetylierung von **25a** in Pyridin/Acetanhydrid (1:1) dargestellt.

25b: NMR ($CDCl_3$): 1-H $\delta = 6.13$ dd, 2-H 5.86 ddd, 3-H 6.30 sext, 4-H 5.36 ddd, OAc 2.08 und 2.11 s, NAc 2.45 s, $J_{1,2} = 3.0$, $J_{1,3} = 1.8$, $J_{2,3} = 10.0$, $J_{2,4} = 2.0$, $J_{3,4} = 1.8$, $J_{4,5} = 8.3$ Hz.

25a: $C_{11}H_{14}N_2O_5$ (254.3) Ber. C 51.97 H 5.55 N 11.02 Gef. C 51.92 H 5.72 N 10.01

25b: $C_{13}H_{16}N_2O_6$ (296.3) Ber. C 52.70 H 5.44 N 9.45 Gef. C 52.84 H 5.43 N 9.39

[267/77]