

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 8

2745–3018

Barrieren der behinderten Rotation um die *N*-glycosidische Bindung, III¹⁾

N-Glycopyranoside²⁾

*Johannes C. Jochims**, *Hubertus von Voithenberg* und *Gertrud Wegner*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 14. November 1977

Die Isocyanursäurepyranoside **4a–c**, **5**, **8b**, **9a–c**, **10a–d**, **11a–c** und **12** werden dargestellt und die Barrieren der behinderten Rotation um die *N*-glycosidische Bindung (Tab. 1) mittels dynamischer ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Rotationsbarriere wird durch sterische Wechselwirkungen der zur glycosidischen Bindung benachbarten Carbonylgruppen 2 und 6 des Aglycons und der Zuckersauerstoffe in 2'- und 5'-Position erklärt²⁾. Obwohl die Pentopyranoside **10** und **11** im Grundzustand in Lösung in der ⁴C₁-Sesselkonformation vorliegen (Tab. 2), verlaufen die Rotationen wahrscheinlich über Übergangszustände mit flexiblen Zuckerkonformationen. Das Isocyanursäureglucosid **12** wird in alkalischem Medium zum Biuret **15** abgebaut.

Barriers to Hindered Rotation Around the *N*-Glycosidic Bond, III¹⁾

N-Glycopyranosides²⁾

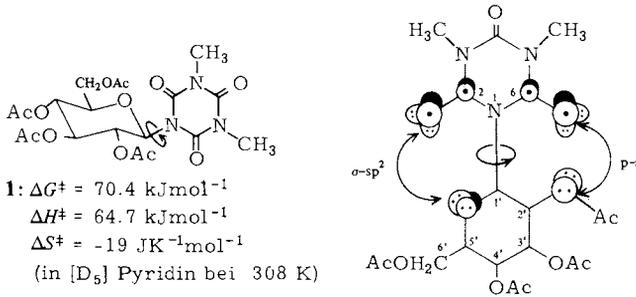
The pyranosides of isocyanuric acid **4a–c**, **5**, **8b**, **9a–c**, **10a–d**, **11a–c**, and **12** are prepared. The barriers to hindered rotation around the glycosidic bonds (Tab. 1) are determined by dynamic ¹H NMR spectroscopy. The barriers are explained by steric repulsion of the carbonyls 2 and 6 of the aglycon and the sugar oxygens in 2'- and 5'-position²⁾. Although the pentopyranosides **10** and **11** have ⁴C₁ chair conformations in the ground state (Tab. 2), the rotations around the glycosidic bond proceed most likely through transition states with flexible sugar conformations. The isocyanuric acid glucoside **12** is degraded with base to the biuret **15**.

Für die Frage des Zusammenhanges von Konstitution und biologischer Wirkung von Nucleinsäuren ist die Kenntnis der Barrieren der behinderten Rotation um die

¹⁾ II. Mitteil.: *W. Depmeier, H. von Voithenberg, J. C. Jochims* und *K.-H. Klaska*, Chem. Ber. **111**, 2010 (1978).

²⁾ *J. C. Jochims, H. von Voithenberg* und *G. Wegner*, Chem. Ber. **111**, 1693 (1978).

N-glycosidische Bindung (*syn-anti*-Isomerie³⁾) bedeutsam. Durch Einführung von Nucleobasen mit einer C_2 -Achse entlang der glycosidischen Bindung konnten wir, ohne eine *syn*- von einer *anti*-Form unterscheiden zu müssen^{4,5)}, mittels dynamischer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger der behinderten Rotation um die $\text{N}-\text{C}-1'$ -Bindung für eine Reihe von *N*-Glucopyranosiden (z. B. **1**) bestimmen^{1, 2, 6)}.



Die Meßdaten führten zu der Annahme, daß die Rotationsbarriere von Pyranosiden der Art **1** auf sterische Wechselwirkungen zwischen den zur glycosidischen Bindung benachbarten Carbonylsauerstoffen 2 und 6 und den Sauerstoffen 2'-O bzw. 5'-O des Zuckerteiles zurückzuführen ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß die β -Glucopyranoside auch im Übergangszustand der Rotation in der $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation⁷⁾ vorliegen, daß also Konformationsänderungen des Pyranosierings während der Rotation des Aglycons nur unerheblich sind.

Ist diese Annahme richtig und die Voraussetzung gegeben, so sollte das 2-Desoxyglucosid **4b** eine niedrigere Rotationsbarriere haben als **1**, weil die Wechselwirkung des Aglycons mit einem der Zuckersauerstoffe fortfällt. Die durch Linienformanalyse der ^1H -NMR-Signale der diastereotopen *N*-Methylgruppen bei variabler Temperatur ermittelten²⁾ Aktivierungsenergien für die 2'-Desoxyverbindung **4b** (Tab. 1) sind tatsächlich um mehr als 20 kJmol^{-1} niedriger als die der Barriere von **1**. Ein äquatorialer Sauerstoff in 2'-Stellung trägt also zur Rotationsschwelle etwa 20 kJmol^{-1} bei.

Die Substituenten in 3'-, 4'-, 5'- und 6'-Stellung der Pyranose sollten die Rotationsbarriere dagegen nur geringfügig beeinflussen. Das können wir für die Substituenten in 4'- und 6'-Stellung bestätigen (Tab. 1). Das 6'-Desoxyglucosid **8b** hat innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen ΔG^\ddagger -Wert wie das Glucosid **1**. Die Barriere des Galactosids **9b** ist nur geringfügig größer als die von **1**. Ersatz einer äquatorialen gegen eine axiale O-Acetylgruppe in 4'-Stellung ändert die Torsionsschwelle also kaum.

³⁾ J. Donohue und K. N. Trueblood, J. Mol. Biol. **2**, 363 (1960).

⁴⁾ J. C. Jochims, W. Pfeleiderer, K. Kobayashi, G. Ritzmann und W. Hutzenlaub, Chem. Ber. **106**, 2975 (1973).

⁵⁾ W. Pfeleiderer, G. Ritzmann, K. Harzer und J. C. Jochims, Chem. Ber. **106**, 2982 (1973).

⁶⁾ H. von Voithenberg, A. Skrzewski, J. C. Jochims und W. Pfeleiderer, Tetrahedron Lett. **1974**, 4063.

⁷⁾ Rules for Conformation Nomenclature for Five- and Six-membered Rings in Monosaccharides and their Derivatives, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 505.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der behinderten Rotation um die *N*-pyranosidische Bindung

Verb. a)	Lösungs- mittel	$T_c^{b)}$ [K]	$\Delta v_{T_c}^{c)}$ [Hz]	$k_{T_c}^{d)}$ [s ⁻¹]	$\Delta G_{T_c}^{\ddagger e)}$ [kJmol ⁻¹]	$\Delta H_{T_c}^{\ddagger f)}$ [kJmol ⁻¹]	$\Delta S_{T_c}^{\ddagger g)}$ [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
1 ^{2, h)}	[D ₅]Pyridin	308	3.9	6.9	70.4	64.7	-19
4b ^{h)}	[D ₆]Aceton	214	3.2	5.6	48.8	44.8	-19
8b	[D ₆]Aceton	306	3.3	6.3	70.3 ¹⁾		
9b ^{h)}	[D ₆]Aceton	310	1.1	1.67	74.7		
10b ^{h)}	[D ₆]Aceton	248	3.3	5.9	56.6	48.5	-33
11b ^{h)}	[D ₆]Aceton	246	8.3	17.4	54.0	42.7	-46
16 ²⁾	D ₂ O	323	2.9	6.4	74.3		
12	D ₂ O	322	3.1	5.3	74.6 ¹⁾		
12	10% DCl in D ₂ O	322	3.4	5.8	74.4 ¹⁾		
12	2% Na ₂ O in D ₂ O	318	2.6	4.4	74.1 ¹⁾		

a) Es wurde stets die Koaleszenz der NCH₃-Gruppen bei 90 oder 100 MHz gemessen.

b) T_c : Koaleszenztemperatur.

c) Δv_{T_c} : Aus Bereichen vernachlässigbarer Austauschverbreiterung extrapolierter Frequenzunterschied der NCH₃-Gruppen bei der Koaleszenztemperatur T_c .

d) k_{T_c} : Geschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur T_c .

e) $\Delta G_{T_c}^{\ddagger}$: Gibbs'sche Aktivierungsenergie bei der Koaleszenztemperatur. Unsicherheiten ca. ± 1 kJmol⁻¹.

f) $\Delta H_{T_c}^{\ddagger}$: Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur. Unsicherheiten ca. ± 6 kJmol⁻¹.

g) $\Delta S_{T_c}^{\ddagger}$: Aktivierungsentropie bei der Koaleszenztemperatur. Unsicherheiten ca. ± 15 JK⁻¹mol⁻¹.

h) Es wurde eine vollständige Linienformanalyse durchgeführt.

i) Aus Δv_{T_c} und T_c unter Berücksichtigung der Eigenbreite der Signale ermittelt: A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).

Ersetzt man jedoch in **1** den Substituenten in 5'-Stellung durch Wasserstoff, geht man also zum Xylosid **10b** über, so findet man eine sehr viel niedrigere Rotationsbarriere (Tab. 1). Wahrscheinlich ist die Voraussetzung einer starren ⁴C₁-Sesselkonformation des Xylosids im Übergangszustand der Rotation des Aglycons nicht mehr erfüllt. Paulsen und andere haben mehrfach gezeigt⁸⁻¹⁵⁾, daß Xylopyranosen leicht Umwandlungen der beiden Sesselformen ineinander und in Boot- und Twistformen erleiden. So liegt die Xylose **14** z. B. in Lösung überwiegend und im Kristall ausschließlich in der ¹C₄-Konformation mit drei axialen O-Benzoylgruppen vor. Wir nehmen also an, daß die Aktivierungsbarriere der Umwandlung des ⁴C₁-Sessels von **10b** in eine Twistkonformation niedriger ist als die Rotationsbarriere um die glycosidische Bindung. Nach dem Curtin-Hammett-Prinzip nimmt dann der Zuckerteil am Energiemaximum der Rotation eine Konformation ein, bei der die destabilisierenden Wechselwirkungen mit dem Aglycon minimal sind. Modelle lassen leicht erkennen, daß das Aglycon sterischen Wechselwirkungen mit den Zuckersauerstoffen 5'-O und besonders 2'-O in flexiblen Pyranosekonformationen besser ausweichen kann als in der relativ starren ⁴C₁-Konformation.

⁸⁾ P. Luger, G. Kothe und H. Paulsen, Chem. Ber. **109**, 1850 (1976).

⁹⁾ P. Luger, G. Kothe und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 2626 (1974).

¹⁰⁾ P. Luger, P. L. Durette und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 2615 (1974).

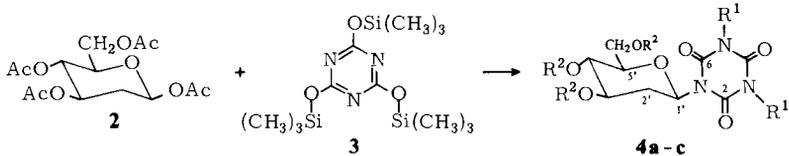
¹¹⁾ H. Paulsen, Z. Györgydeak und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1590 (1974).

¹²⁾ H. Paulsen, Z. Györgydeak und M. Friedmann, Chem. Ber. **107**, 1568 (1974).

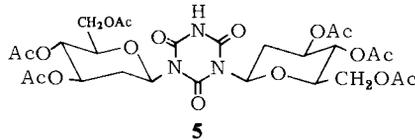
¹³⁾ G. Kothe, P. Luger und H. Paulsen, Carbohydr. Res. **37**, 283 (1974).

¹⁴⁾ P. L. Durette und D. Horton, Carbohydr. Res. **18**, 57 (1971).

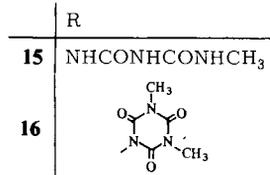
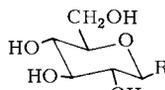
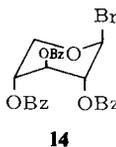
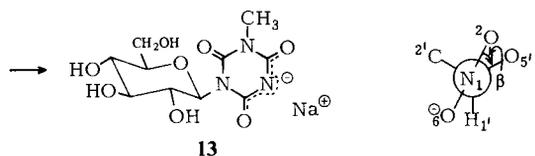
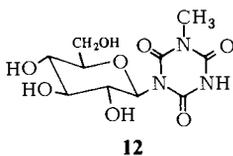
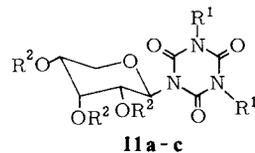
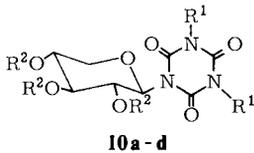
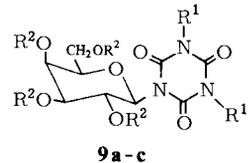
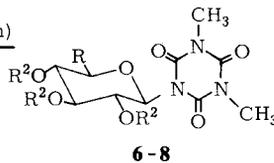
¹⁵⁾ P. L. Durette und D. Horton, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **26**, 49 (1971).



	R ¹	R ²
a	H	CH ₃ CO
b	CH ₃	CH ₃ CO
c	CH ₃	H
d	CH ₃	C ₆ H ₅ CO



	R (R ¹ , R ² wie oben)
6c	CH ₂ OH
7b, c	CH ₂ Br
8b	CH ₃



Im Grundzustand nehmen die Xyloederivate **10** jedoch eindeutig die ¹C₄-Konformation ein, wie die durch Spektrensimulation gesicherten großen Kopplungen zwischen allen vicinalen Zuckerprotonen zeigen (Tab. 2).

Eine ähnlich niedrige Rotationsbarriere wie das Xylofuranosid **10b** hat auch das Ribosid **11b** (Tab. 1). Die Wahrscheinlichkeit, daß die Rotation über einen twistkonformierten Übergangszustand verläuft, ist hier noch größer, da in der ⁴C₁-Konformation der

„große“ O-Acetyl-Rest in 3'-Stellung axial steht. Im Grundzustand haben aber auch die Riboside **11** im wesentlichen ⁴C₁-Sesselkonformationen, wie die ³J- und ⁴J-Protonenkopplungen der Pyranoseringe lehren (Tab. 2).

Tab. 2. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten der Pyranoside bei ca. 298 K

Verb.	Lösungsmittel	Proton: δ ^{a)} (Multiplizität ^{b)} , Kopplung J _{A,B} Hz der Protonen A und B)
4a^{c)}	[D ₆]DMSO	1': 5.94 (q, J _{1',2'e} = 2.2; J _{1',2'a} = 11.5); 2'e: 2.19 (J _{2'e,3'} = 5.5); 2'a: 2.87 (q, J _{2'a,3'} = 11.5); 3': 5.16 (J _{3',4'} = 9.5); 4': 4.83 (t, J _{4',5'} = 9.4); CH ₃ CO: 1.93, 2.01, 2.02; NH: 11.53
4b^{d)}	[D ₆]Aceton	1': 6.04 (q, J _{1',2'e} = 11.5; J _{1',2'a} = 2.3); NCH ₃ : 3.25
4c^{d)}	[D ₆]DMSO	1': 5.70 (q); NCH ₃ : 3.16
7b^{d)}	CDCl ₃	4': 5.12 (t, J _{3',4'} ≈ J _{4',5'} ≈ 9); CH ₃ CO: 1.96, 2.01, 2.07; NCH ₃ : 3.34
8b^{d)}	[D ₆]Aceton	4': 4.85 (t, J _{3',4'} = J _{4',5'} = 10.0); 6': 1.20 (d, J _{6',5'} = 6.1); CH ₃ CO: 1.85, 1.95, 2.02; NCH ₃ : 3.224, 3.255
9a^{d)}	[D ₆]DMSO	1',2': 5.85–6.20. Mononatriumsalz: 1': 5.91 (d, J _{1',2'} ≈ 9); 2': 6.25 (t, J _{2',3'} ≈ 9.5); CH ₃ CO: 1.87, 1.90, 1.99, 2.12
9b^{c)}	[D ₆]Aceton	1': 6.01 (d, J _{1',2'} = 9.2); 2': 6.18 (t, J _{2',3'} = 9.5); 3': 5.28 (q, J _{3',4'} = 3.6); 4': 5.45 (q, J _{4',5'} = 1.2); CH ₃ CO: 1.89, 1.94, 1.99, 2.17; NCH ₃ : 3.242, 3.256
10c^{d)}	[D ₆]DMSO	1': 5.32 (d, J _{1',2'} ≈ 9); NCH ₃ : 3.18
10d^{c)}	[D ₆]Aceton	1': 6.33 (d, J _{1',2'} = 9.0); 2': 6.57 (t, J _{2',3'} = 9.1); 3': 6.10 (t, J _{3',4'} = 9.4); 4': 5.52 (J _{4',5'a} = 10.2; J _{4',5'e} = 5.3); 5'a: 4.01 (q, J _{5'a,5'e} = -11.3); 5'e: 4.56 (q); NCH ₃ : 3.22
11c^{c)}	[D ₆]DMSO/ [D ₆]Aceton (4: 1)	1': 5.78 (d, J _{1',2'} = 9.4; J _{1',3'} = 0.4); 2': 4.42 (q, J _{2',3'} = 3.0); 3': 4.03 (J _{3',4'} = 2.0); NCH ₃ : 3.20
12^{d)}	D ₂ O	1': 5.659, 5.649 (d, J _{1',2'} = 9.5); NCH ₃ : 3.272, 3.241
13^{d)}	2% Na ₂ O in D ₂ O	1': 5.652, 5.583 (d, J _{1',2'} = 9.4); NCH ₃ : 3.216, 3.188
15^{d)}	[D ₆]DMSO	1': 4.62 (t, J _{1',NH} ≈ J _{1',2'} ≈ 9); NCH ₃ : 2.64 (d, J _{CH₃,NH} ≈ 5); NH: 7.83 (d, J _{NH,1'} ≈ 9), 7.25 (q, J _{NH,CH₃} ≈ 5), 8.72

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm von TMS als internem Standard.

^{b)} d: Dublett, t: Triplet, q: Quartett, keine Angabe: Singulett oder Multipllett.

^{c)} Spektrum durch Computersimulierung berechnet.

^{d)} Spektrum nach erster Ordnung abgelesen.

Im Zusammenhang mit theoretischen Arbeiten^{16–18)} war die Frage von Interesse, ob Ladungen im Aglycon die Schwelle der Rotation um die glycosidische Bindung beeinflussen. Solche Einflüsse sollte man erwarten, wenn die Energien von Grund- und Übergangszustand der Rotation durch Ladungen im Aglycon verschiedenartig verändert werden, wenn z. B. infolge elektrostatischer Wechselwirkungen oder eines anomeren Effekts^{19–23)} bestimmte Rotamere um die glycosidische Bindung bevorzugt sind.

¹⁶⁾ F. Jordan, J. Theor. Biol. **41**, 375 (1973).

¹⁷⁾ F. Jordan, J. Theor. Biol. **41**, 23 (1973).

¹⁸⁾ F. Jordan, Biopolymers **12**, 243 (1973).

¹⁹⁾ P. Luger und H. Paulsen, Chem. Ber. **107**, 1579 (1974).

²⁰⁾ R. U. Lemieux, A. A. Pavia, J. C. Martin und K. A. Watanabe, Can. J. Chem. **47**, 4427 (1969).

²¹⁾ S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel und I. G. Csizmadia, J. Chem. Soc. B **1971**, 136.

²²⁾ G. A. Jeffrey, J. A. Pople und L. Radom, Carbohydr. Res. **38**, 81 (1974).

²³⁾ R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem. **25**, 527 (1971).

Jordan¹⁶⁾, der mit klassischen Lennard-Jones-Potentialen Rotationsbarrieren um die glycosidischen Bindungen einer Reihe von natürlich vorkommenden Nucleosiden berechnete, fand, daß Dipolmomente und Ladungen im Aglycon die Energiekurven der Rotation zwar absolut verschieben, daß jedoch Übergangs- und Grundzustand der Rotation nahezu gleichartig verändert werden, die Rotationsbarriere also unbeeinflusst bleibt.

Als Beitrag zu dieser Frage haben wir das Glucosid **12** synthetisiert, dessen Aglycon keine C₂-Achse durch die glycosidische Bindung mehr aufweist. Unterhalb der Koaleszenztemperaturen spaltet daher nicht nur das N-Methylsignal auf, sondern es erscheinen auch die Resonanzen der Zuckerprotonen verdoppelt²⁾. *syn*- und *anti*-Isomeres liegen im thermodynamischen Gleichgewicht in praktisch gleichen Mengen vor. Der aus der Koaleszenz der N-Methylsignale ermittelte ΔG^\ddagger -Wert der Rotation um die glycosidische Bindung (Tab. 1) ist erwartungsgemäß innerhalb der Meßgenauigkeit gleich der Rotationsbarriere der Dimethylverbindung **16**²⁾. Das NH-Proton der Isocyanursäure **12** ist sauer. Wir fanden UV-spektroskopisch bei 298 K $pK_a = 6.74$. Für Isocyanursäure selbst finden wir $pK_a = 6.66$ (Literaturwerte schwanken zwischen 6.2 und 6.8²⁴⁻²⁶⁾). Oberhalb pH 11 liegt Verbindung **12** also vollständig als Anion **13** vor. Das macht sich im ¹H-NMR-Spektrum bemerkbar. Bei Zugabe von Na₂O zur Lösung von **12** in D₂O verschieben sich die Signale der Zuckerprotonen, besonders die von 1'-H. Das Rotamer mit dem 1'-H-Signal bei höherem Feld (Tab. 2) dürfte einen Torsionswinkel β ²⁷⁾ um die C-1'-N-1-Bindung von $\beta < 90^\circ$ haben, enthält also den partiell negativ geladenen Sauerstoff 6-O benachbart zu 1'-H. Das 1'-H-Signal des Rotameren mit $\beta > 90^\circ$ verschiebt sich nur wenig mit zunehmendem pH. Die aus der Koaleszenz der NCH₃-Signale ermittelte Rotationsbarriere um die glycosidische Bindung ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom pH (Tab. 1). Eine negative Ladung im Aglycon bzw. eine negative Partialladung am zur glycosidischen Bindung benachbarten Sauerstoff in 6-Stellung hat demnach keinen Einfluß auf die Rotationsbarriere, in Bestätigung der Rechnungen von Jordan¹⁶⁾.

Das Anion **13** zerfällt in alkalischem Medium langsam zum Biuret **15**, dessen Konstitution aus der Mikroanalyse und dem ¹H-NMR-Spektrum folgt. Die Verbindung enthält eine N-Methylgruppe, die mit einem NH-Proton koppelt (Tab. 2). Von den beiden weiteren NH-Signalen koppelt eines mit dem anomeren Proton 1'-H.

Synthesen

Alle Pyranosyl-isocyanursäuren wurden durch Umsetzung der entsprechenden peracetylierten Pyranose (z. B. **2**) mit der silylierten Isocyanursäure **3** bzw. Bis(trimethylsilyl)-N-methylisocyanurat im Falle **12** in 1,2-Dichlorethan unter SnCl₄-Katalyse nach Niedballa und Vorbrüggen^{28, 29)} synthetisiert. Die Umsetzung wurde dünn-

²⁴⁾ R. C. Hirt, R. G. Schmitt, H. L. Strauss und J. G. Koren, J. Chem. Eng. Data **6**, 610 (1961).

²⁵⁾ T. N. Roginskaya und A. I. Finkel'shtein, Zh. Fiz. Khim. **45**, 1609 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 109675y (1971)].

²⁶⁾ C. E. Redemann und H. J. Lukas, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3420 (1939).

²⁷⁾ IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, Section E, Fundamental Stereochemistry, J. Org. Chem. **35**, 2849 (1970).

²⁸⁾ U. Niedballa und H. Vorbrüggen, Angew. Chem. **82**, 449 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 461 (1970).

²⁹⁾ U. Niedballa und H. Vorbrüggen, J. Org. Chem. **39**, 3654 (1974).

chromatographisch verfolgt. Man erhielt nebeneinander ein Mono- (z.B. **4a**) und ein Diglycosid (z.B. **5**), aber kein Triglycosid. Längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen begünstigen die Bildung des Dinucleosids. Nur in der Ribosereihe wurde kein Dinucleosid isoliert. Die Umsetzungen der Pentoseacetate und besonders der acetylierten 2-Desoxyglucose verlaufen unter milderer Bedingungen (Raumtemp., kürzere Reaktionszeiten) als die Darstellung des Galactosids **9a** oder des Glucosids **1**. Methylierung mit Diazomethan ergibt die *N*-Methylprodukte (z.B. **4b**), Entacetylierung nach Zemplén die freien Nucleoside (z.B. **4c**). Bei der Methylierung des Ribosids **11a** und des Desoxyglucosids **4a** mit Diazomethan wurde eine Abspaltung der Schutzgruppen beobachtet^{30, 31}). Es mußte also erneut acetyliert werden. Das 6'-Desoxyglucosid **8b** wurde aus dem Glucosid **6c**¹⁾ durch Substitution der primären OH-Gruppe durch Brom mittels *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin³²⁾, Acetylierung und reduktive Abspaltung des Broms mit Raneynickel^{33, 34)} erhalten.

Die Konstitutionen der synthetisierten Verbindungen ergeben sich vor allem aus den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) analog zu früheren Argumenten^{1, 2)}. Bei den Verbindungen mit äquatorialer 2'-*O*-Acetylgruppe werden ausschließlich β-Nucleoside gebildet^{35, 36)}. Im Falle des 2'-Desoxyglucosids erhält man ebenfalls nur β-konfigurierte Mononucleoside **4**, daneben aber ein Gemisch anomerer Dinucleoside (z.B. **5**), welches nicht aufgetrennt wurde. Offensichtlich reagiert das anfangs ebenfalls gebildete α-Mononucleosid rascher zu den Dinucleosiden weiter als die β-Form.

Herrn Prof. Dr. W. Pfeleiderer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker FHX-90 Spektrometer, 90 MHz, und 100 MHz-Gerät JNM-MH-100 der Firma Jeol. Die Temperaturen wurden mit einem nachgeeichten Thermoelement, welches in Campher in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen war, gemessen. Linienformanalyse: Nicolet-1080-Rechner. — Massenspektren: CH-7 Spektrometer der Firma Varian. — Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 241 MC, 1-ml-Küvette, Na-D-Linie. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm), präparative Schichtchromatographie: Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Schichtdicke 1.5 mm) der Firma E. Merck. — Die Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-60-Folien (E. Merck) verfolgt. Die Zonen wurden durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure in Methanol (1:1) und Erhitzen auf 100°C oder mit UV-Licht bei 254 nm sichtbar gemacht. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1-(3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)isocyanursäure (**4a**): 11.0 g (33 mmol) Tetra-*O*-acetyl-2-desoxy-α-D-glucopyranose³⁷⁾, 27.0 g (78 mmol) Tris(trimethylsilyl)isocyanurat (**3**)²⁾ und 3.5 ml (30 mmol) SnCl₄ werden in 300 ml absol. 1,2-Dichlorethan 15 min bei 23°C gerührt. Die Mischung wird mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gerade neutralisiert und

³⁰⁾ H. Bredereck, R. Sieber und L. Kamphenkel, Chem. Ber. **89**, 1169 (1956).

³¹⁾ B. Eistert, F. Arndt, L. Löwe und E. Ayca, Chem. Ber. **84**, 156 (1951).

³²⁾ S. Hanessian, M. M. Ponnipom und P. Lavallee, Carbohydr. Res. **24**, 45 (1972).

³³⁾ S. Hanessian und N. R. Pleassas, J. Org. Chem. **34**, 1035 (1969).

³⁴⁾ S. Hanessian und N. R. Pleassas, J. Org. Chem. **34**, 1053 (1969).

³⁵⁾ R. S. Tipson, J. Biol. Chem. **130**, 55 (1939).

³⁶⁾ B. R. Baker, Ciba-Found. Symp. Chem. Biol. Purines, S. 120, J. & A. Churchill Ltd., London 1957.

³⁷⁾ F. Shafizadeh und M. Stacey, J. Chem. Soc. **1957**, 4612.

filtriert. Die beiden Phasen des Filtrats werden getrennt eingedampft. Der Rückstand auf dem Filter und der Rückstand der eingedampften wäßrigen Phase werden zusammengegeben und mit 150 ml heißem Ethanol extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisieren bei 5°C 3.7 g. Der Rückstand der Dichlorethanphase wird in 50 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird siebenmal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird zur Gewinnung von **5** bewahrt. Der Rückstand der eingedampften wäßrigen Extrakte wird aus 150 ml heißem Ethanol umkristallisiert: 2.7 g farblose verfilzte Nadeln und weitere 1.1 g aus den Mutterlaugen. Man erhält insgesamt 7.5 g (55%) vom Schmp. 128°C und $[\alpha]_D^{25} = -7.8^\circ$ ($c = 0.34$; CHCl_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{10} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (410.3) Ber. C 43.90 H 4.91 N 10.24
Gef. C 43.62 H 4.78 N 10.33 Molmasse 401 (MS)

1,3-Bis(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)isocyanursäure (5): Der Rückstand der vorstehend erhaltenen eingedampften Chloroformphase (3.2 g) wird an Kieselgel (3.5 cm \times 40 cm) mit Chloroform/Aceton (9:1) chromatographiert. Nach wenig Ausgangsmaterial erscheint als zweite Fraktion das Dinucleosid **5**. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.3 g (12%) als Schaum, der zwischen 110 und 119°C erweicht und nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch der Anomeren darstellt. $[\alpha]_D^{25} = +21.5^\circ$ ($c = 0.31$; CHCl_3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{17}$ (673.6) Ber. C 48.15 H 5.24 N 6.24 Gef. C 48.07 H 5.31 N 6.20

1,3-Dimethyl-5-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)isocyanursäure (4b): 2.0 g **4a** werden in 60 ml Ethanol mit etherischer Diazomethanlösung methyliert²⁾. Der Rückstand der eingedampften Lösung wird mit 20 ml absol. Pyridin und 20 ml Acetanhydrid 12 h bei 23°C gerührt. Das nach Aufarbeitung anfallende Rohprodukt (1.9 g) wird an Kieselgel (3.5 cm \times 40 cm) mit Chloroform/Aceton (9:1) chromatographiert. Der Rückstand der ersten Fraktion (1.5 g) wird aus 150 ml Cyclohexan/Ethanol (2:1) bei ca. 5°C umgefällt und rasch abgesaugt. 1.3 g (62%) weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 65–72°C und $[\alpha]_D^{25} = -9.7^\circ$ ($c = 0.37$; CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (429.4) Ber. C 47.55 H 5.40 N 9.79 Gef. C 47.71 H 5.47 N 9.60

1-(2-Desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,5-dimethylisocyanursäure (4c): 2.0 g **4a** in 60 ml Methanol werden mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung methyliert^{30, 31, 2)}. Es wird weitere 24 h bei 23°C gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand (1.7 g) an Kieselgel (3.5 cm \times 40 cm) mit Aceton/Chloroform (7:3) chromatographiert. Die zweite Fraktion enthält **4c**. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 0.90 g (58%) farblosen Schaum, der zwischen 80 und 92°C erweicht und $[\alpha]_D^{25} = -12.1^\circ$ ($c = 0.45$; Pyridin) zeigt. Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Entacetylierung von **4b** nach Zemplén mit 57% Ausbeute²⁾.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ (303.3) Ber. C 43.57 H 5.65 N 13.86 Gef. C 43.20 H 5.81 N 13.12

1,3-Dimethyl-5-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-brom-6-desoxy- β -D-glucopyranosyl)isocyanursäure (7b): Zu einer gekühlten Lösung von 0.48 g (1.5 mmol) **6c**²⁾ und 1.57 g (6.0 mmol) Triphenylphosphin in 40 ml trockenem Dimethylformamid werden 1.07 g (6.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid gegeben³²⁾. Es wird 9 h bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Methanol und 50 ml Butanol wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Es wird dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrigen Extrakte werden mit einem basischen Ionenaustauscher (Typ III, E. Merck) neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Man erhält 0.30 g (52%) **7c** als gelben Sirup, der in 10 ml trockenem Pyridin gelöst wird. Nach Zugabe von 5 ml Acetanhydrid wird 12 h bei 23°C aufbewahrt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird über eine Säule Kieselgel (40 cm \times 2.5 cm) mit Chloroform/Aceton (9:1) als Laufmittel chromatographiert. Der Rückstand der eingedampften ersten Fraktion kristallisiert aus 120 ml Ethanol. 0.20 g (26%) Prismen, Schmp. 252–253°C, $[\alpha]_D^{25} = -14.5^\circ$ ($c = 0.93$; CHCl_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{BrN}_3\text{O}_{10}$ (508.3) Ber. C 40.17 H 4.36 N 8.27
Gef. C 40.41 H 4.51 N 8.31 Molmasse 507/509 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(2,3,4-tri-O-acetyl-6-desoxy-β-D-glucopyranosyl)isocyanursäure (8b): 0.60 g (1.18 mmol) **7b** werden in 180 ml Essigsäure-ethylester mit ca. 5 g vorhydriertem Raney-Nickel nach Zugabe von 10 mg (1.18 mmol) NaHCO₃ unter Schütteln hydriert. Nach 100 h wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleiben 0.44 g (86%) farbloser Schaum vom Schmp. 97°C und $[\alpha]_D^{25} = -23.4^\circ$ ($c = 0.96$; CHCl₃).

C₁₇H₂₃N₃O₁₀ (429.4) Ber. C 47.55 H 5.40 N 9.79 Gef. C 47.64 H 5.37 N 9.61

1-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)isocyanursäure (9a): 30.0 g (77 mmol) Penta-O-acetyl-β-D-galactopyranose, 51 g (147 mmol) Tris(trimethylsilyl)isocyanurat (3)²⁾ und 6.0 ml (51 mmol) SnCl₄ werden in 450 ml absol. 1,2-Dichlorethan 40 h bei ca. 23°C gerührt. Nach Neutralisation mit NaHCO₃ in Wasser wird filtriert. Die beiden Phasen des Filtrats* werden getrennt i. Vak. eingedampft. Der Rückstand der wäßrigen Phase wird mit 2 l heißem Ethanol ausgekocht. Nach Filtrieren kristallisieren bei 23°C 17.5 g des Mononatriumsalzes von **9a**. Durch Extraktion des Rückstandes des Filtrats* mit 300 ml heißem Ethanol werden weitere 5.2 g an amorphem, neutralen Nucleosid **9a** isoliert. Ausb. insgesamt 60%. Das Natriumsalz zersetzt sich ab 282°C und zeigt $[\alpha]_D^{25} = -9.6^\circ$ ($c = 0.36$; Wasser).

C₁₇H₂₀N₃O₁₂Na · H₂O (499.4) Ber. C 40.89 H 4.44 N 8.42 Gef. C 40.57 H 4.51 N 8.20

1,3-Bis(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)isocyanursäure: Der Rückstand der vorstehend erwähnten* Dichlorethanphase wird über eine Kieselgelsäule (60 cm × 5 cm) mit Chloroform/Aceton (9:1) chromatographiert. Nach Pentaacetylgalactose werden als zweite Zone 5.4 g (16%) des zu **5** analogen Digalactosids als farbloses, amorphes Pulver vom Schmp. 149–155°C mit $[\alpha]_D^{25} = -16.0^\circ$ ($c = 0.27$; CHCl₃) eluiert.

C₃₁H₃₉N₃O₂₁ · ½ H₂O (798.7) Ber. C 46.62 H 5.05 N 5.26

Gef. C 46.63 H 5.02 N 5.45 Molmasse 790 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)isocyanursäure (9b): 5.0 g des Natriumsalzes von **9a** werden in 100 ml Wasser mit Dowex H-50 neutralisiert. Der Rückstand der eingedampften und mit wenig Ethanol nachgedampften Lösung wird in 100 ml Ethanol mit etherischer Diazomethanolösung methyliert²⁾. Das sirupöse Produkt (4.6 g) wird an einer Kieselgelsäule (40 cm × 3.5 cm) mit Chloroform/Aceton (9:1) chromatographiert. Das Eluat der ersten Zone wird eingedampft und der Rückstand (3.6 g) aus 160 ml Cyclohexan/Ethanol (2:1) bei 5°C ausgefällt. 3.1 g farbloses Pulver vom Schmp. 103–108°C und $[\alpha]_D^{25} = -19.6^\circ$ ($c = 0.37$; CHCl₃).

C₁₉H₂₅N₃O₁₂ (487.4) Ber. C 46.82 H 5.17 N 8.62

Gef. C 46.87 H 5.25 N 8.54 Molmasse 487 (MS)

1-(β-D-Galactopyranosyl)-3,5-dimethylisocyanursäure (9c): 2.2 g **9b** werden in absol. Methanol mit Natriummethylat 36 h bei 23°C gerührt²⁾. Es wird mit Dowex H-50 neutralisiert und der Rückstand der eingedampften Lösung in 80 ml heißem Ethanol gelöst. Nach Filtrieren mit Aktivkohle kristallisieren 0.80 g (52%) in groben Quadern vom Schmp. 210°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{25} = +4.0^\circ$ ($c = 0.31$; Pyridin).

C₁₁H₁₇N₃O₈ (319.3) Ber. C 41.38 H 5.37 N 13.16

Gef. C 41.79 H 5.45 N 13.07 Molmasse 319 (MS)

1-(2,3,4-Tri-O-acetyl-β-D-xylopyranosyl)isocyanursäure (10a): 20 g (63 mmol) Tetra-O-acetyl-β-D-xylopyranose³⁸⁾, 38 g (108 mmol) Tris(trimethylsilyl)isocyanurat (3)²⁾ und 5.5 ml (47 mmol) SnCl₄ werden in 400 ml absol. 1,2-Dichlorethan 6 h bei 23°C gerührt. Nach Zugabe von 250 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird abgesaugt* und der Rückstand mit 500 ml Ethanol ausgekocht. Aus dem filtrierten Extrakt kristallisieren 15 g und nach Einengen weitere

³⁸⁾ W. E. Stone, Am. Chem. J. **15**, 653 (1893).

2 g, die aus Ethanol umkristallisiert werden. Man erhält 15 g (63%) vom Schmp. 276 °C (Zers.) und $[\alpha]_D^{25} = -33.6^\circ$ ($c = 0.36$; Pyridin).

$C_{14}H_{17}N_3O_{10}$ (387.3) Ber. C 43.42 H 4.43 N 10.85
Gef. C 43.24 H 4.35 N 10.85 Molmasse 387 (MS)

1,3-Bis(2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-xylopyranosyl)isocyanursäure: Die Dichlorethanphase der Darstellung von **10a** (s. *) wird über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus 200 ml Ethanol kristallisieren im Laufe von 4 Wochen bei 23 °C 3.8 g (19%) verfilzte Nadeln vom Schmp. 154 °C und $[\alpha]_D^{25} = -70.8^\circ$ ($c = 0.30$; $CHCl_3$).

$C_{25}H_{31}N_3O_{17} \cdot H_2O$ (663.6) Ber. C 45.25 H 5.01 N 6.33
Gef. C 45.29 H 4.97 N 6.31 Molmasse 645 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-xylopyranosyl)isocyanursäure (10b): 5.5 g **10a** in 200 ml Ethanol werden mit etherischer Diazomethanlösung gerührt, bis sich alles gelöst hat und eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach Zersetzung von überschüssigem Diazomethan wird i. Vak. eingedampft. Je 3 g des Rückstandes (6.1 g) werden über Kieselgel (40 cm × 3.5 cm) mit Chloroform/Aceton (9 : 1) als Laufmittel chromatographiert. Als erste Zone erscheint das Xylosid **10b**. Man erhält insgesamt 4.7 g, die aus 100 ml Ethanol/Cyclohexan (1 : 1) umgefällt werden: 3.9 g (66%) amorphes Pulver, Schmp. 130–132 °C, $[\alpha]_D^{25} = -48.8^\circ$ ($c = 0.34$; $CHCl_3$).

$C_{16}H_{21}N_3O_{10}$ (415.4) Ber. C 46.27 H 5.10 N 10.12
Gef. C 46.39 H 5.08 N 10.25 Molmasse 416 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(β-D-xylopyranosyl)isocyanursäure (10c): 0.70 g des Acetats **10b** in 7 ml absol. Methanol werden mit 3 ml Natriummethylatlösung²⁾ 18 h bei 23 °C gerührt. Es wird mit Dowex H-50 neutralisiert, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus 20 ml Isopropylalkohol innerhalb einer Woche. Ausb. 0.21 g (36%) farblose Quader, Schmp. 86 °C, $[\alpha]_D^{25} = -43.6^\circ$ ($c = 0.45$; Pyridin).

$C_{10}H_{15}N_3O_7 \cdot C_3H_7OH$ (349.3) Ber. C 44.69 H 6.63 N 12.03
Gef. C 44.50 H 6.42 N 12.04 Molmasse 290 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(2,3,4-tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosyl)isocyanursäure (10d): 2.3 g **10c** werden in 20 ml absol. Pyridin unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ml Benzoylchlorid versetzt. Nach 12 h bei 5 °C und 5 h bei 23 °C wird auf 50 ml Eis gegossen, mit 1.5 M H_2SO_4 angesäuert und mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wird mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand (4.5 g) wird zweimal aus Ethanol/Cyclohexan (2 : 1) umgefällt. Man erhält 3.0 g (63%) amorphes Pulver vom Schmp. 102 °C und $[\alpha]_D^{25} = -21.1^\circ$ ($c = 0.38$; $CHCl_3$).

$C_{31}H_{27}N_3O_{10}$ (601.6) Ber. C 61.90 H 4.52 N 6.99 Gef. C 61.71 H 4.56 N 6.72

1-(2,3,4-Tri-O-acetyl-β-D-ribofuranosyl)isocyanursäure (11a): 6.0 g (19 mmol) Tetra-O-acetyl-β-D-ribofuranose³⁹⁾, 10.7 g (31 mmol) Tris(trimethylsilyl)isocyanurat (**3**)²⁾ und 1.6 ml (14 mmol) $SnCl_4$ werden in 100 ml absol. 1,2-Dichlorethan 55 h bei 23 °C gerührt. Nach Neutralisation mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung wird abgesaugt. Der Rückstand und der Rückstand der eingedampften wäßrigen Phase werden vereinigt und mit 100 ml heißem Ethanol extrahiert. Bei 5 °C kristallisieren 0.9 g. Der Rückstand der eingedampften Dichlorethanphase wird in 50 ml Chloroform gelöst und die Lösung siebenmal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand der eingeeengten wäßrigen Extrakte wird in 150 ml heißem Ethanol gelöst. Bei 5 °C kristallisieren 3.9 g. Insgesamt erhält man also 4.8 g (59%), Schmp. 236 °C, $[\alpha]_D^{25} = +2.4^\circ$ ($c = 0.4$; Pyridin).

$C_{14}H_{17}N_3O_{10} \cdot C_2H_5OH$ (433.4) Ber. C 44.34 H 5.35 N 9.70
Gef. C 44.36 H 5.34 N 9.46 Molmasse 388 (MS)

³⁹⁾ H. Zinner, Chem. Ber. **86**, 817 (1953).

1,3-Dimethyl-5-(2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-ribofuranosyl)isocyanursäure (11b): 4.2 g **11a** werden in 100 ml Ethanol mit etherischer Diazomethanlösung methyliert²⁾. Der Rückstand der eingedampften Lösung wird in 25 ml absol. Pyridin und 25 ml Acetanhydrid 12 h bei 23°C gerührt. Es wird auf 100 ml Eis gegossen, mit 70 ml Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformphase mit 1 M H₂SO₄, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform abgezogen und der Rückstand aus 100 ml Ethanol umkristallisiert. Man erhält 2.6 g (65%) Nadeln vom Schmp. 111°C und $[\alpha]_D^{25} = -9.0^\circ$ (*c* = 0.36; CHCl₃).

C₁₆H₂₁N₃O₁₀ (415.4) Ber. C 46.27 H 5.10 N 10.12
Gef. C 46.34 H 5.15 N 10.10 Molmasse 415 (MS)

1,3-Dimethyl-5-(β-D-ribofuranosyl)isocyanursäure (11c): 1.5 g **11b** werden in 20 ml absol. Methanol mit 20 ml einer frisch bereiteten Natriummethylatlösung²⁾ 12 h bei 23°C gerührt. Nach Neutralisation mit Dowex H-50 und Verdampfen des Lösungsmittels wird an Kieselgel (20 cm × 3.5 cm) mit Aceton/Chloroform (7:3) chromatographiert. Das eingedampfte Eluat der ersten Zone ergibt 0.5 g (48%) eines Schaums vom Schmp. 85–105°C und $[\alpha]_D^{25} = -30.5^\circ$ (*c* = 0.40; Pyridin).

C₁₀H₁₅N₃O₇ (289.3) Ber. C 41.53 H 5.23 N 14.53
Gef. C 41.77 H 5.18 N 14.59 Molmasse 289 (MS)

*1-Methylbiuret*⁴⁰⁾: 48 g (0.36 mol) Allophansäure-ethylester⁴¹⁾ werden mit 210 ml einer 35proz. Lösung von Methylamin in Wasser im Autoklaven 3 h auf 100°C erhitzt. Der Rückstand der i. Vak. eingedampften Lösung wird aus 60 ml Wasser kristallisiert. Man erhält 24 g (56%), nach Umkristallisieren aus 450 ml Ethanol Schmp. 175–176°C (Lit. 167–168°C⁴⁰⁾).

*1-Methylisocyanursäure*⁴²⁾: Zu einer Lösung von 7.59 g (0.33 mol) Natrium in 330 ml absol. Ethanol werden 39.5 g (0.33 mol) Kohlensäure-diethylester und 19.3 g (0.17 mol) 1-Methylbiuret gegeben. Es wird 40 h unter Rückfluß gekocht und gerührt. Nach Abkühlen wird filtriert, der Rückstand mit Ether gewaschen und in 400 ml Wasser gelöst. Es wird filtriert und mit 2 N HCl neutralisiert. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet. Ausb. 14.2 g (61%), Schmp. 293–296°C (Lit.⁴³⁾ 297°C).

1-Methyl-3-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)isocyanursäure: 5.2 g (13 mmol) peracetylierte Glucose werden in 340 ml absol. 1,2-Dichlorethan mit 10.7 g (37 mmol) 1-Methylbis(trimethylsilyl)isocyanurat, dargestellt analog Tris(trimethylsilyl)isocyanurat (**3**)²⁾ aus 1-Methylisocyanursäure und Hexamethyldisilazan, und 7 ml SnCl₄ 40 h bei 38°C gerührt. Es wird mit gesättigter Lösung von NaHCO₃ in Wasser neutralisiert und filtriert. Die wäßrige Phase des Filtrats wird zweimal mit je 50 ml 1,2-Dichlorethan ausgeschüttelt. Alle 1,2-Dichlorethanphasen werden vereinigt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 130 ml heißem Ethanol gelöst und die Lösung mit Aktivkohle filtriert. Bei 5°C kristallisieren 4.4 g (71%) vom Schmp. 192 bis 194°C und $[\alpha]_D^{25} = -17.1^\circ$ (*c* = 0.90; CHCl₃).

C₁₈H₂₃N₃O₁₂ (473.4) Ber. C 45.67 H 4.90 N 8.88
Gef. C 45.87 H 4.86 N 8.89 Molmasse 473 (MS)

1-(β-D-Glucopyranosyl)-3-methylisocyanursäure (12): 4.0 g (8.5 mmol) des vorstehend beschriebenen Acetats werden in 150 ml absol. Methanol, in dem 0.25 g Natrium gelöst sind, 30 min bei

⁴⁰⁾ H. Biltz und A. Jeltsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1914 (1923).

⁴¹⁾ F. B. Dains und E. Wertheim, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2303 (1920).

⁴²⁾ W. J. Close, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3617 (1953).

⁴³⁾ E. Fischer und F. Frank, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2604 (1897).

28°C gerührt. Es wird mit saurem Ionenaustauscher (E. Merck, Typ 1) neutralisiert, i. Vak. eingedampft und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 0.60 g (23%) vom Schmp. 254–256°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{25} = -9.3^\circ$ ($c = 0.73$; Pyridin).

$C_{10}H_{15}N_3O_8$ (305.2) Ber. C 39.35 H 4.95 N 13.77 Gef. C 39.39 H 4.92 N 13.70

1-(β -D-Glucopyranosyl)-5-methylbiuret (15): Eine Lösung von 1.0 g 12 und 0.4 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser wird 4 Wochen bei 23°C aufbewahrt, mit saurem Ionenaustauscher (E. Merck, Typ 1) neutralisiert und nach Filtrieren i. Vak. eingedampft. Man erhält 0.80 g (87%) vom Schmp. 110°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{25} = +2.3^\circ$ ($c = 0.99$; Pyridin).

$C_9H_{17}N_3O_7$ (279.3) Ber. C 38.71 H 6.14 N 15.05 Gef. C 38.49 H 6.37 N 14.39

[395/77]
