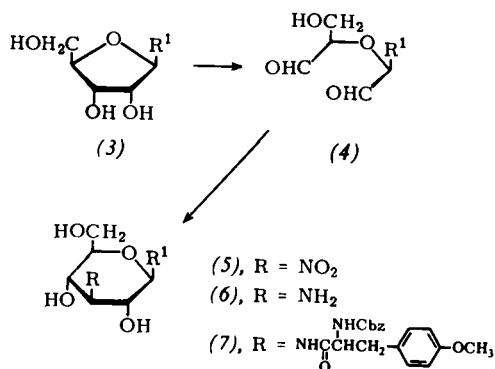


t-RNS auf das Polypeptid (Nirenberg-System) zu interferieren^[5].

Der durch Perjodat-Oxidation von 6-Dimethylamino-9-(β-D-ribofuranosyl)purin (3)^[6] entstehende Nucleosid-dialdehyd (4) gibt bei Nitromethan-Cyclisierung mit Natriummethylat in Methanol und anschließender Neutralisation ein kristallines Isomerengemisch (Ausb. 75 %), aus dem durch fraktionierende Kristallisation (Methanol/Wasser) 6-Dimethylamino-(3-nitro-3-deoxy-β-D-glucopyranosyl)purin [Fp = 202–204 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -13^\circ$ (c = 0,6, CH₃OH), Ausb. 23 %, bez. auf (3)] abgetrennt werden kann^[7]. Hydrierung über 10-proz. Palladium/Tierkohle liefert 6-Dimethylamino-(3-amino-3-deoxy-β-D-glucopyranosyl)purin (6), Fp = 145 bis 147 °C, $[\alpha]_D^{20} = -10^\circ$ (c = 0,5, CH₃OH). Mit Acetanhydrid/Pyridin läßt sich (6) in das Tetraacetat, Fp = 235 bis 237 °C, $[\alpha]_D^{20} = -43^\circ$ (c = 0,5, CH₃OH) überführen, dessen in (CD₃)₂SO gemessenes NMR-Spektrum [9-Hz-Dublett für H-1', bei $\tau = 4,00$, Acetyl-Resonanzen bei $\tau = 8,00, 8,03$ (C-4'- bzw. C-6'-OAc), 8,25 (NHAc) und 8,33 (C-2'-OAc)] die *gluco*-Konfiguration beweist^[8].



R¹ = 6-Dimethylamino-purin-9-yl

Umsetzung von (6) in Dimethylformamid mit dem aus *N*-Benzoyloxycarbonyl-*p*-methoxy-L-phenylalanin und Chlorameisensäure-äthylester/Triäthylamin dargestellten gemischten Anhydrid^[9] liefert (7), Fp = 205–207 °C, $[\alpha]_D^{20} = +14^\circ$ (c = 0,6, DMF), mit 72 % Ausbeute. Hydrogenolyse der Benzoyloxycarbonyl-Gruppe über 10-proz. Palladium/Tierkohle führt zum Pyromycin-Analogon (2), Fp = 135–137 °C, $[\alpha]_D^{20} = -26^\circ$ (c = 0,8, CH₃OH), Ausb. 86 %. Als Dihydrochlorid kristallisiert (2) in schön ausgebildeten Nadeln vom Fp = 188–190 °C.

Eingegangen am 20. März 1968 [Z 758]

[4] B. L. Hutchings in E. W. Westerholm u. C. M. O'Connor: Ciba Foundation Symposium on the Chemistry and Biology of Purines. Churchill, London 1957, S. 177.

[5] A. Bloch u. C. Coutsogeorgopoulos, persönliche Mitteilung.

[6] Z. Žemlička u. F. Šorm, Collect. czechosl. chem. Commun. 30, 1880 (1965).

[7] Als Nebenprodukte der Cyclisierung lassen sich 6-Dimethylamino-(3-nitro-3-deoxy-β-D-mannopyranosyl)purin, Fp = 152 bis 154 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +84^\circ$ (c = 0,3, CH₃OH), sowie das galakto-Isomer, Fp = 162–165 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -1^\circ$ (c = 0,5, CH₃OH), mit 15 bzw. 8 % Ausbeute isolieren.

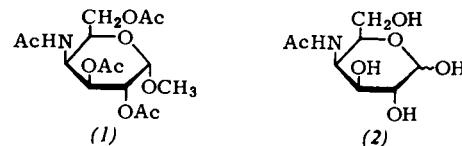
[8] F. W. Lichtenthaler, P. Emig u. H. P. Albrecht, Chem. Ber. 101 (1968), im Druck.

[9] B. R. Baker, J. P. Joseph u. J. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. 77, 1 (1955).

Synthese von Derivaten der 4-Amino-4-desoxy-D-galaktose

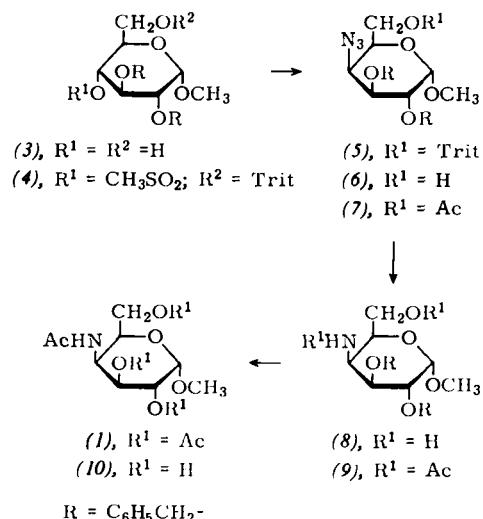
Von F. W. Lichtenthaler und P. Heidel^[*]

Die für das Nucleosid-Antibiotikum Gougerotin^[1] vorgeschlagene Struktur^[2] stützt sich auf Studien der Perjodat-Oxidation und einige NMR-Daten sowie vornehmlich auf die physikalischen Konstanten zweier Abbauprodukte (1) und (2)^[2,3], denen die 4-Amino-galakto-Konfiguration zugeordnet wurde^[2].



Die im folgenden beschriebenen Synthesen liefern (1) als Sirup mit $[\alpha]_D^{25} = +119^\circ$ in CHCl₃. Da das Gougerotin-Abbauprodukt andere Konstanten aufweist (Fp = 193 °C, $[\alpha]_D^{20} = +87^\circ$ in CHCl₃), muß dessen 4-Amino-galakto-Struktur in Frage gestellt werden.

Ausgehend von Methyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (3)^[4] wird durch Tritylierung und anschließende Mesylierung mit 79 % Ausbeute das 4-O-Mesylat (4), Fp = 146 bis 147 °C, $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ (c = 0,5 in CHCl₃), erhalten, das bei Erhitzen mit Natriumazid in Dimethylformamid (30 Std., 100 °C) glatt (93 %) in das 4-Azidogalaktosid (5), Fp = 50–52 °C, $[\alpha]_D^{20} = +13^\circ$ (c = 2 in CHCl₃), übergeht. Saure Entharylierung liefert (6), das nicht kristallisiert, jedoch als 6-O-Acetat (7), Fp = 76–78 °C, $[\alpha]_D^{25} = +8^\circ$ (c = 0,7 in CHCl₃), charakterisiert werden kann. Durch LiAlH₄-Reduktion von (6) wird das 4-Aminogalaktosid (8) (Sirup, $[\alpha]_D^{25} = +49^\circ$, c = 1 in CHCl₃) und nach Acetylierung das Diacetyl-Derivat (9) (Sirup, $[\alpha]_D^{25} = +51^\circ$, c = 1 in CHCl₃) erhalten.



[*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dr. H. P. Albrecht
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

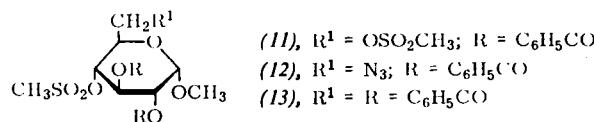
[1] 4. Mitteilung über Nucleoside. – 3. Mitteilung: F. W. Lichtenthaler u. H. P. Albrecht, Chem. Ber. 100, 1845 (1967).

[2] D. Nathans in D. Gottlieb u. P. D. Shaw: Antibiotics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1967, Bd. 1, S. 259.

[3] J. A. Montgomery u. H. J. Thomas, Adv. Carbohydrate Chem. 14, 283 (1959).

Beide Verbindungen waren nach Schichtchromatographie auf Kieselgel PF₂₅₄ [Entwicklung mit Essigester-Äthanol-Wasser (15:2:1) oder Chloroform-Essigester-Äthanol (10:2:1)] verbrennungsanalytisch rein und zeigten die erwarteten NMR-Daten. Umsetzung von (6) mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschließende Acetylierung führen zum Tetraacetat (1), das nach Säulenchromatographie an Kieselgel [Elution mit Essigester-Äthanol-Wasser (15:2:1)] in analytisch und chromatographisch reiner Form anfällt: Sirup, R_F = 0,6 [5], $[\alpha]_D^{25} = +119^\circ$ (c = 1 in CHCl₃), Ausb.: 43 %, bez. auf (6). Durch Entfernung der am Sauerstoff stehenden Acetylreste mit methanolischem Ammoniak wird das in Nadeln kristallisierte N-Acetat (10), Fp = 203–205 °C, $[\alpha]_D^{25} = +182^\circ$ (c = 1 in CH₃OH) erhalten.

(10) kann auch aus Methyl-2,3-di-O-benzoyl-4,6-di-O-mesyl- α -D-glucopyranosid (11) [6a], Fp = 150–151 °C, $[\alpha]_D^{25} = +143^\circ$ (c = 2, CHCl₃), in fünf Stufen dargestellt werden. In (11) läßt sich die primäre C-6-Mesyloxy-Gruppe selektiv solvolyseren; mit Natriumazid in Dimethylformamid (3 Std., 75 °C) wird in 84-proz. Ausbeute die 6-Azido-Verbindung (12), Fp = 148–150 °C, $[\alpha]_D^{25} = +162^\circ$ (c = 1, CHCl₃), erhalten, mit Natriumbenzoat in Dimethylformamid (5 Std., 80 °C) analog Methyl-2,3,6-tri-O-benzoyl-4-O-mesyl- α -D-glucopyranosid (13) in amorphen, jedoch analytisch und chromatographisch [5] reiner Form, $[\alpha]_D^{25} = +139^\circ$ (c = 1, CHCl₃), Ausbeute 92 %. Solvolyse der C-4-Mesyloxy-Gruppe in (13) durch Erhitzen mit Natriumazid in Dimethylformamid (60 Std., 100 °C) und anschließende Ent-O-benzoylierung mit methanolischem Ammoniak führt zu Methyl-4-azido-4-desoxy- α -D-galaktopyranosid (6), R = H, Fp = 153–155 °C, $[\alpha]_D^{25} = +120^\circ$ (c = 0,5, CH₃OH) in 64-proz. Ausbeute.



Hydrierung von (6), R = H und anschließende N-Acetylierung liefert ein hinsichtlich Fp, $[\alpha]_D$ und IR-Spektrum mit (10) identisches Produkt.

Die galako-Konfiguration von (1) und (5)–(10) folgt aus der Entstehungsweise [6b] sowie aus NMR-spektroskopischen Daten. Die für (1) erhaltenen Acetyl-Resonanzen [τ = 7,91, 7,94 (2) und 8,01 in CDCl₃; 7,96, 7,98 und 8,08 (2) in [D₆]-DMSO] indizieren [7] die Abwesenheit axialer Acetoxy- und äquatorialer Acetamino-Gruppen. Die bei 100 MHz in CDCl₃ durchgeführte Analyse der Ring-CH-Protonen [8] liefert für H-4 bei τ = 5,27 ein Quartett mit J₃₄ = 4,0 und J_{4NH} = 10,0 Hz, wobei jede Linie durch Kopplung mit H-5 (J₄₅ ≈ 1 Hz) verbreitert ist. Dieses Quartett wird bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des NH-Dubletts (τ = 3,61, 10 Hz) zu einem 4-Hz-Dublett, bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von H-3 (Quartett bei τ = 4,72) zu einem 10-Hz-Dublett vereinfacht.

Versuche, (2) durch saure Hydrolyse von (1) oder (10) [4 N HCl, 100 °C] und anschließende N-Acetylierung zu gewinnen, waren bisher nicht erfolgreich. Möglicherweise tritt unter den zur Glykosidspaltung erforderlichen Bedingungen Ringverengung zum Pyrrolidin-Zucker ein [9].

Eingegangen am 20. März 1968 [Z 757]

[*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dipl.-Ing. P. Heidel
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] T. Kanzaki, E. Higashide, H. Yamamoto, M. Shibata, K. Nakazawa, H. Iwasaki, T. Takewaka u. A. Miyake, J. Antibiotics (Tokyo), Ser. A 15, 93 (1962); J. M. Clark jr. in D. Gottlieb u. P. D. Shaw: Antibiotics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1967. Bd. 1, S. 259.

[2] J. J. Fox, Y. Kuwada, K. A. Watanabe, T. Ueda u. E. B. Whipple, Antimicrobial Agents and Chemotherapy 1964, 518.

[3] H. Iwasaki, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugaku Zasshi] 82, 1380 (1962); Chem. Abstr. 59, 757 (1963).

[4] K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 621 (1940).

[5] Dünnenschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄ (E. Merck AG., Darmstadt) mit Essigester-Äthanol-Wasser (15:2:1) als Laufmittel. Sichtbarmachung durch Joddampf oder Ansprühen mit 2-proz. methanolischer Perchlorsäure und Erwärmen auf 100 °C.

[6a] J. Hill, L. Hough u. A. C. Richardson, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 314.

[6b] Zum sterischen Verlauf der Solvolyse äquatorialer C-4-Mesyloxy-Gruppen vgl. Y. Ali u. A. C. Richardson, Chem. Commun. 1967, 554, sowie [6a, 9].

[7] F. W. Lichtenthaler u. P. Emig, Tetrahedron Letters 1967, 577; Carbohydr. Res. 6 (1968), im Druck.

[8] Dr. U. Scheidegger, Varian AG., Zürich, danken wir für die Aufnahme des 100-MHz-Spektrums.

[9] C. L. Stevens, P. Blumbergs u. D. H. Otterbach, J. org. Chemistry 31, 2817 (1966).

Neue Vorstufen für Arylcarbene^[1]

Von R. M. G. Nair^[*], E. Meyer^[**] und G. W. Griffin^[*]

Wir haben gefunden, daß die Photolyse^[2] (24 Std.) von 4,5,6,7 - Tetrachlorospiro[1,3 - benzodioxol - 2,9' - fluoren] (1) (10^{-3} mol)^[3] in cis-2-Buten (75 ml) mit 23 % Ausbeute zu einem Gemisch aus cis- und trans-2,3-Dimethyl-spiro[cyclopropan-1,9'-fluoren], (2a) bzw. (2b), führt^[4]. Die Bildung von 3,4,5,6-Tetrachlor- α -benzochinon (3) konnte in Matrices anhand typischer Oxidationsreaktionen mit dieser Verbindung nachgewiesen werden. Sie wurde nicht isoliert, da sich in cis-2-Buten Addukte bilden.

Wir nehmen an, daß die Photolyse von (1) Fluorenylidien (4) liefert. Da (2a) und (2b) durch UV-Bestrahlung ineinander umgewandelt werden können^[4,5], kommt der scheinbaren Unspezifität der Addition von (4) an cis-2-Buten offenbar keine Bedeutung zu. Wir verwendeten cis-2-Buten, weil (1) im trans-Isomeren weniger löslich ist.

Unsere Untersuchungen an Oxiranen lassen keinen Zweifel daran, daß bei der Photofragmentierung von Epoxiden Carbene entstehen^[5]. Daß bei der Bildung von (2a) und (2b) aus (1) Fluorenylidien die entscheidende Zwischenstufe ist, folgt aus der Photolyse (24 Std.) von (1) (10^{-3} mol) in Methanol (90 ml), die mit 30 % Ausbeute Fluorenylmethylether (5) ergibt. Kirmse und Horner^[6] haben Arylcarbene mit Alkoholen abgefangen. 9-Diazofluoren, das als Fluorenylid-Vorstufe gilt, liefert unter ähnlichen Bedingungen gleich-

