

REAKTIONEN VON KOHLENHYDRATEN MIT
DICHLORMETHYLENDIMETHYLAMMONIUMCHLORID:
EIN NEUER WEG ZU 2-CHLOR-2-DESOXY-, UND
3-CHLOR-3-DESOXYHEXOSE-, UND 3-CHLOR-3-DESOXPENTOSE-
DERIVATEN*

ALMUTH KLEMER, ROLF LEMMES UND KONRAD CIMANDER

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen am 14. Februar 1978; angenommen in revidierter Form am 16. Juni 1978)

ABSTRACT

Treatment of methyl 4,6-*O*-benzylidene- α -D-mannopyranoside with dichloromethylenedimethylammonium chloride gave methyl 4,6-*O*-benzylidene-3-chloro-3-deoxy-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-altropyranoside and methyl 4,6-*O*-benzylidene-2-chloro-2-deoxy-3-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucopyranoside. Methyl 4,6-*O*-benzylidene- α -D-allopyranoside gave under analogous conditions the corresponding 2-chloro-3-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-altrose and 3-chloro-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucose derivatives. Methyl 5-*O*-benzyl- α,β -D-ribofuranoside and methyl 5-*O*-methyl- β -D-ribofuranoside gave only the corresponding methyl 3-chloro-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- β -D-xylofuranoside derivatives.

ZUSAMMENFASSUNG

Umsetzung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid mit Dichlormethylenedimethylammoniumchlorid führt zu Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-chlor-3-desoxy-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-altropyranosid und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-chlor-2-desoxy-3-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucopyranosid. Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranosid bildet unter analogen Bedingungen das entsprechende 2-Chlor-3-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-altrose- und das 3-Chlor-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucose-Derivat. Aus Methyl-5-*O*-benzyl-(α,β)-D-ribofuranosid bzw. Methyl-5-*O*-methyl- β -D-ribofuranosid werden ausschließlich die entsprechenden 3-Chlor-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- β -D-xylofuranose-Derivate erhalten.

EINLEITUNG

Als Synthesezwischenstoffe sind Desoxyhalogenzucker seit langem in der synthetisch-präparativen Kohlenhydrat-Forschung von erheblichem Interesse. Zur

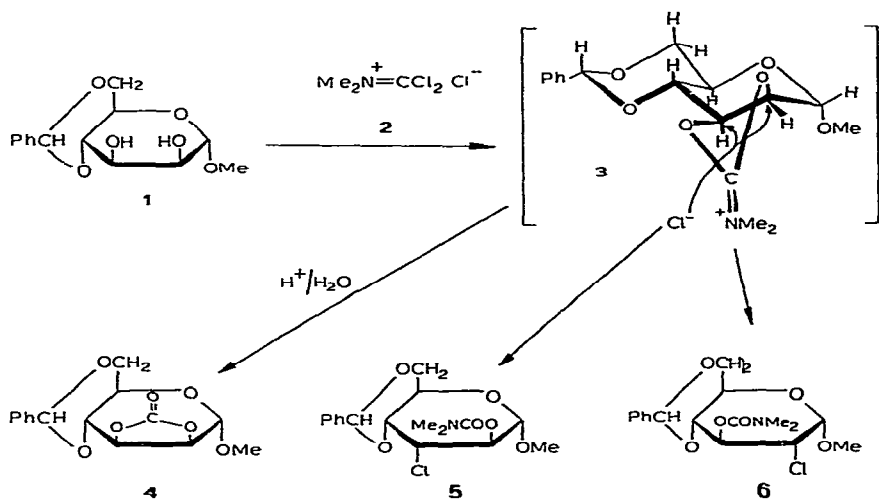
*Herrn Professor Dr. Kurt Heyns zum 70. Geburtstag gewidmet.

Lösung der dort anfallenden Probleme ist ein möglichst großes Angebot an sich ergänzenden Methoden wünschenswert, die diese Stoffklasse zugänglich machen. Unser Beitrag hierzu besteht in einem einfachen und effektiven Verfahren, das auf der Umsetzung von Kohlenhydraten mit Dichlormethylendimethylammoniumchlorid (2, „Phosgen-imoniumchlorid“) beruht¹. Artverwandte Reagentien wurden bereits von Hanessian und Plessas² und in neuerer Zeit von Barton *et al.*³ hauptsächlich zum Ersatz endständiger Hydroxylgruppen von Kohlenhydraten durch Chlor eingesetzt.

Wie wir berichteten¹, führt die Umsetzung von ungeschützten Hexopyranosiden mit 2 in Acetonitril unter Zusatz von Natriumazid in guten Ausbeuten (bis zu 85%) zu 6-Chlor-6-desoxy-4-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)glykosiden. Das Azid dient hierbei zur Herabsetzung der Reaktivität von 2 und ist damit verantwortlich für den hoch-regioselektiven Verlauf dieser Umsetzung. Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich über das genannte Syntheseprinzip auch sekundäre Chlorzucker darstellen lassen, wenn man unter abgewandelten Reaktionsbedingungen arbeitet. Wegen der hierbei erforderlichen erhöhten Reaktivität von 2 ist es notwendig, die Ausgangsmoleküle zu schützen.

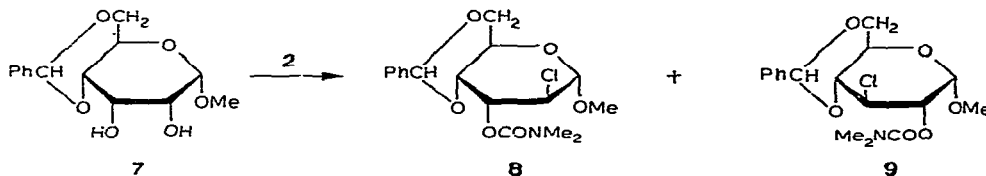
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid (1) reagiert mit 2 innerhalb von 2 h bei 80° in Pyridin zu einem Gemisch von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-chlor-3-desoxy-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-altropyranosid (5) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-chlor-2-desoxy-3-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucopyranosid (6). Nach

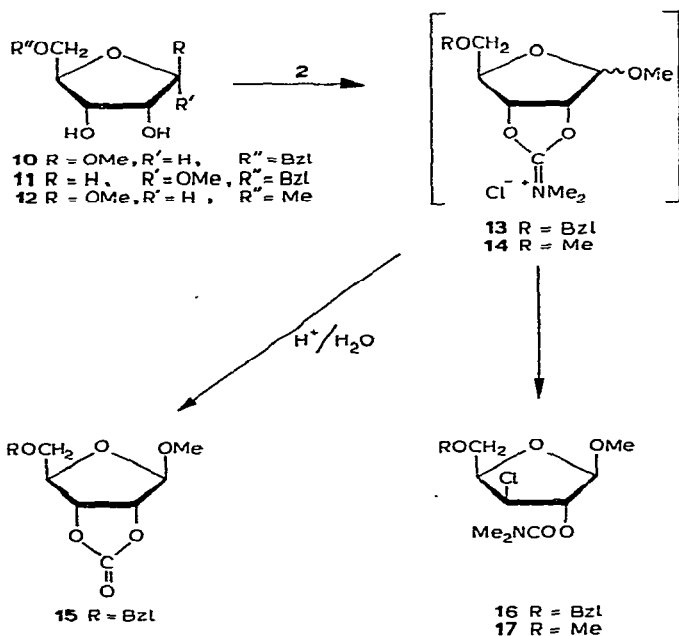


säulenchromatographischer Trennung erhält man 52% 5 und 18% 6 (Produktverhältnis 3:1). Setzt man unter gleichen Reaktionsbedingungen Methyl-4,6-*O*-benzyliden α -D-allopyranosid (7) mit 2 um, so werden nach säulenchromato-

graphischer Trennung 40 % Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2-chlor-2-desoxy-3-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-altropyranosid (**8**) und 51 % Methyl-4,6-*O*-benzyliden-3-chlor-3-desoxy-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucopyranosid (**9**) isoliert. Man findet hier also ein Produktverhältnis 3:4. Methyl-5-*O*-benzyl-(α,β)-D-ribofuranosid (**10**, **11**)



reagiert mit **2** unter analogen Bedingungen wie **1** oder **7** zu Methyl-5-*O*-benzyl-3-chlor-3-desoxy-2-(*N,N*-dimethylcarbamoyl)- β -D-xylofuranosid (**16**) und drei weiteren in sehr geringer Menge auftretenden Nebenprodukten. Durch säulenchromatographische Trennung wird **16** in reiner Form als Sirup erhalten. Setzt man das anomereneine Methyl-5-*O*-methyl- β -D-ribofuranosid (**12**) um, so erhält man ausschließlich das Methyl-5-*O*-methyl- β -D-xylofuranosid-Derivat **17**, wie wir in einem Testansatz feststellten.



Wie aus früheren Veröffentlichungen⁴ über die Reaktion von **2** mit Diolen schon bekannt ist, treten cyclische Imoniumsals als Zwischenstoffe auf, die durch das Chloridion unter Konfigurationsumkehr zu den Chlorcarbamoyl-Produkten geöffnet

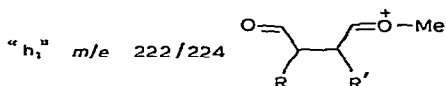
werden. Die Isolierung des Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosid-2,3-carbonats⁵ (**4**) und des Methyl-5-*O*-benzyl- β -D-ribofuranosid-2,3-carbonats⁶ (**15**) aus einer bei 0° durchgeführten Umsetzung von **1** bzw. **10**, **11** mit **2** und anschließende Behandlung mit wäßriger Säure bestätigen diesen Mechanismus auch für die Umsetzungen an Kohlenhydraten. Das cyclische 2,3-Imoniumsalz **3** bzw. **13** ist dabei offensichtlich durch saure Hydrolyse als Carbonat **4** bzw. **15** abgefangen worden. Die Bildung der Chlordesoxyzucker aus dem Zwischenstoff **3** bzw. **13** oder **14** erfolgt bei höherer Temperatur unter Konfigurationsumkehr entweder am C-2 oder C-3 des Zuckermoleküls.

Die Richtung der Ringöffnung beim *manno*-Derivat steht im Einklang mit den Untersuchungen von King und Allbutt⁷ zur Öffnung von Dioxolanylium-Ionen an in ihrer Konformation fixierten Sechsringen, bei der sich wie hier bevorzugt das *trans*-diaxiale Produkt bildet. Ebenso führt die Behandlung von Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannosid mit Chlorwasserstoff in Aceton⁹ praktisch vollständig zum *trans*-diaxialen Produkt.

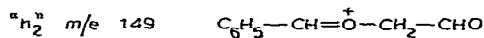
Beim *allo*-Derivat überwiegt abweichend der diäquatorial orientierte Chlorcarbamoylzucker **9**. Auch bei der sauren Ringöffnung am Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allosid⁹ wird im Gegensatz zum *manno*-konfigurierten Anhydrozucker bevorzugt das diäquatoriale Produkt erhalten.

Die regioselektive Ringöffnung der cyclischen Imoniumsalze der Ribofuranose-Derivate **13** und **14** entspricht dem Verhalten von 2,3-Anhydropentose-Derivaten gegenüber Nucleophilen. Es werden vorherrschend die 1,2-*trans*-orientierten Produkte gebildet^{10,11}; z.B. erhält man aus Methyl-2,3-anhydro-5-*O*-benzyl- β -D-ribofuranosid mit Fluorid-Ionen Methyl-5-*O*-benzyl-3-desoxy-3-fluor- β -D-xylofuranosid und nur eine geringe Menge eines 2-Fluor-produktes.

Die Strukturen der bisher unbekannten Verbindungen **5**, **6**, **8**, **9**, **16** und **17** wurden auf spektroskopischem Wege bewiesen. In den ¹H-n.m.r.-Spektren der Substanzen finden sich die Signale der Methyl-, Benzyliden- bzw. Benzyl- und *N,N*-Dimethylcarbamoylgruppen (*O*- bzw. *N*-Methyl-Singletts, Multipletts der aromatischen Protonen, Singlett des Benzyliden-Acetal-Protons, Singlett der



bei **5** und **9**: R = Cl, R' = OCONMe₂
 bei **6** und **8**: R = OCONMe₂, R' = Cl



Schema 1

Protonen in Benzyl-Stellung). Die Carbonylschwingung der Urethan-CO-Gruppe erscheint im i.r.-Spektrum bei 1690 cm⁻¹. Die Massenspektren der Verbindungen

beweisen die Anwesenheit von Chlor (Molekülpeak, Isotopenverhältnis 1:3). Außerdem zeigen die Massenspektren, daß 5, 6, 8 und 9 4,6-*O*-Benzyliden-Verbindungen sind. Der für diese Acetale typische Zerfall zu den Halbionen „h₁“ und „h₂“ („h-rupture“)^{1,2} tritt in allen Fällen ein. Bei den Verbindungen 5 und 9 ist das h₁-Ion Basispeak der Spektren (s. Schema 1).

Eine Wanderung des Benzylidenrestes in die 3,4-Stellung, wie sie bei der artverwandten Chlorzuckersynthese mit Chlormethyldimethylammoniumchlorid in chlorierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel beobachtet wurde², tritt also unter unseren Bedingungen (hoher Pyridinüberschuß) nicht ein.

Da auch keine Anomerisierung unter diesen Bedingungen stattfindet — es wurden stets beim Einsatz anomerenreiner Ausgangsstoffe nur die zugehörigen anomereneinen Chlorzucker erhalten — kann man die Position der Urethangruppe in den Verbindungen 6 und 8 (am C-3) bzw. 5 und 9 (am C-2) zweifelsfrei zuordnen.

TABELLE I

N.M.R.-SPEKTRALDATEN DER VERBINDUNGEN 5, 6, 8, 9, 16 UND 17^a

Verbindung	Chemische Verschiebungen (δ)			Kopplungskonstanten (Hz)		
	H-1	H-2	H-3	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}
5	4,60 d	5,02 dd		1	2,6	
6	4,75 d	4,20 dd	5,37 dd	4	10	10
8	4,75 d		5,22 m	1	4	4
9	4,97 d	4,80 dd		4	11	
16	4,89 s	5,10 s	4,24 d			5
17	4,93 s	5,13 s	4,27 d			5

^aAlle Messungen in CDCl₃; Signal-Multiplizitäten: s, Singlett; d, Dublett; dd, Doppeldublett; m, Multipllett.

Durch den Urethanrest wird das zugehörige Ringproton im Vergleich zum Ausgangsstoff zu tieferem Feld verschoben. Bei 5 und 9 erscheint die Kopplungskonstante J_{1,2} in diesem Signal, 5 und 9 müssen also die 2-Urethan-Derivate sein; 6 und 8 zeigen in dem verschobenen Signal diese Kopplungskonstante nicht.

Die Konfiguration an C-2 und C-3 der Verbindungen 5, 6, 8 und 9 erhält man aus Vergleich der Kopplungskonstanten J_{1,2}, J_{2,3} und J_{3,4} (s. Tabelle I) mit den von Coxon¹³ für eine Vielzahl von 4,6-*O*-Benzyliden-Derivaten gemessenen. Auch bei den furanoiden Pentose-Derivaten 16 und 17 läßt sich die Position der Substituenten und die Konfiguration an C-2 und C-3 durch Auswertung ihrer ¹H-n.m.r.-Spektren (s. Tabelle I und Exp. Teil) in analoger Weise bestimmen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Die säulenchromatographischen Trennungen verliefen an Kieselgel 60 der Firma Merck (Darmstadt, B.R.D., Korngröße 0.063–0.2 mm) mit den Elutionsmittelkombinationen (A) Toluol–Aceton (9:1, v/v) oder (B) Diisopropylether–Aceton (9:1, v/v). Das Austesten der Fraktionen erfolgte dünnschichtchromatographisch auf Polygram-Fertigfolien der Fa. Machery-Nagel & Co. (Düren, B.R.D., 0.25 mm Kieselgel-Beschichtung, Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄) mit den gleichen Laufmitteln. Indiziert wurde durch Besprühen der getrockneten Platten mit konz. Schwefelsäure und anschließendes Erhitzen bei 120° für 10 min im Trockenschrank. Zur Aufnahme der Schmelzpunkte diente ein Thermopan Heiztisch-Mikroskop der Fa. Reichert (Wien, Österreich). Drehwert-Messungen wurden an einem Perkin–Elmer Polarimeter 241 in 1 dm-Küvetten bei der Wellenlänge der Natrium D-Linie bei 20° durchgeführt. Infrarotspektren wurden mit dem Perkin–Elmer Spektrometer PE 177 unter Anwendung der Kaliumbromid-Preßtechnik aufgenommen. Ein Varian HA 100-Gerät (100 MHz) diente zur Messung der Kernresonanzabsorptionen. Die Messungen wurden in 5 mm-Röhrchen mit Tetramethylsilan als internem Standard ($\delta = 0.00$) durchgeführt. Die massenspektroskopischen Aufnahmen erfolgten an den Spektrometern SM-1 und CH-7 der Firma Varian MAT bei Ionisation durch Elektronenstoß (70 eV). Das bei allen Reaktionen eingesetzte Chlorierungsreagens Dichlormethylendimethylammoniumchlorid (2, „Phosgenimoniumchlorid“) ist als Produkt der Fa. EGA-Chemie (Steinheim, Albuch B.R.D.) im Handel.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Methyl-4,6-O-benzyliden-chlorcarbamoylhexopyranoside 5, 6, 8 und 9. — Eine Lösung des Methyl-4,6-O-benzylidenhexopyranosids (1,69 g, 6 mmol) in absol. Pyridin (120 ml) wird auf 80° erhitzt und anschließend unter Rühren Dichlormethylendimethylammoniumchlorid (2, 1,93 g, 12 mmol) zugegeben. Nach einigen Minuten ist eine braunschwarze Färbung des Reaktionsgemisches festzustellen. Man läßt 2 h bei 80° reagieren, dampft die Reaktionslösung bei 40° i. Vak. zu Trockne ein, und entfernt restliches Pyridin durch zweimaliges Abdampfen mit Toluol (2 × 50 ml) unter gleichen Bedingungen. Der schwarze viskose Rückstand wird nun mit Chloroform (3 × 100 ml) unter Erhitzen auf dem Wasserbad extrahiert, die vereinigten Chloroformauszüge mit Wasser (2 × 300 ml) gewaschen, die wäßrige Phase wiederum mit Chloroform (100 ml) extrahiert, und die gesammelten Chloroformphasen über Natriumsulfat getrocknet. Man engt bei 40° i. Vak. zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Ether auf und klärt mit Aktivkohle. Eindampfen der blaßgelben Lösung (20° i. Vak.) ergibt das Rohprodukt. Dünnschichtchromatographisch sind drei Substanzen identifizierbar (Bei der Substanz mit dem höchsten R_F -Wert handelt es sich um 2,3-Carbonate, die als Nebenprodukte in geringer Menge auftreten. Dies wurde im Falle der Umsetzung des Mannosids 1 nachgewiesen). Die 3-Chlor-Derivate haben jeweils den kleinsten R_F -Wert und sind im Gegensatz zu den 2-Chlor-Produkten mit konz. Schwefelsäure nur schwach anfärbbar. Die säulenchromatographische Trennung eines halben

Ansatzes an Kieselgel (500 g) führt zu den reinen, anfangs noch sirupösen Produkten, die jedoch verschieden schnell innerhalb einiger Tage bei Aufbewahren i. Vak. über Calciumchlorid kristallisieren.

Methyl-4,6-O-benzyliden-3-chlor-3-desoxy-2-(N,N-dimethylcarbamoyl)- α -D-altropyranosid (5) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2-chlor-2-desoxy-3-(N,N-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucopyranosid (6). — Diese Verbindungen wurden aus Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid¹⁴ (1) bereitet; nach Trennung mit Laufmittel A (1/2 Ansatz) erhält man 0,58 g 5 (52 %) und 0,21 g 6 (18 %). Verbindung 5: Schmp. 133–134°, $[\alpha]_D^{20} + 53,3^\circ$ (*c* 1,18, Chloroform); n.m.r. (Chloroform): δ 2,90 (s, NMe₂), 3,35 (s, OCH₃-I), 6,9–7,5 (aromat. Prot.), 5,59 (s, Benzyliden-H), Ringprotonen s. Tabelle I; m.s. (rel. Int., %): *m/e* 371/373 (1,2/0,5, M⁺), 222/224 (100,0/33,4, „h₁“), 149 (24,6, „h₂“), 133/135 (26,8/8,8, „h₁“ – 89).

Anal. Ber. für C₁₇H₂₂ClNO₆: C, 54,91; H, 5,92; N, 3,77. Gef.: C, 54,72; H, 5,97; N, 3,63.

Verbindung 6: Schmp. 113°, $[\alpha]_D^{20} + 65,1^\circ$ (*c* 0,9, Chloroform); n.m.r. (Chloroform): δ 2,85 (s, NMe₂), 3,39 (s, OCH₃-I), 5,45 (s, Benzyliden-H), 7,1–7,6 (aromat. Prot.); Ringprotonen s. Tabelle I; m.s. (rel. Int., %): *m/e* 371/373 (2,0/0,7, M⁺), 222/224 (9,5/3,4, „h₁“), 149 (10,5, „h₂“), 133/135 (18,6/5,7, „h₁“ – 89).

Anal. Ber. für C₁₇H₂₂ClNO₆: C, 54,91; H, 5,92; N, 3,77. Gef.: C, 54,76; H, 5,98; N, 3,30.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2-chlor-2-desoxy-3-(N,N-dimethylcarbamoyl)- α -D-altropyranosid (8) und Methyl-4,6-O-benzyliden-3-chlor-3-desoxy-2-(N,N-dimethylcarbamoyl)- α -D-glucopyranosid (9). — Diese Verbindungen wurden aus Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-allopyranosid^{15,16} (7) bereitet; nach Trennung mit Laufmittel B (1/2 Ansatz) erhält man 0,45 g 8 (40 %) und 0,58 g 9 (51 %).

Verbindung 8: Schmp. 140°, $[\alpha]_D^{20} + 80,0^\circ$ (*c* 0,95, Chloroform); n.m.r. (Chloroform): δ 2,95 (s, NMe₂), 3,39 (s, OCH₃-I), 5,61 (s, Benzyliden-H), 7,2–7,6 (aromat. Prot.), Ringprotonen s. Tabelle I; m.s. (rel. Int., %): *m/e* 371/373 (1,9/0,7, M⁺), 222/224 (40,1/13,9, „h₁“), 149 (34,3, „h₂“), 133/135 (53,7/17,1, „h₁“ – 89).

Anal. Ber. für C₁₇H₂₂ClNO₆: C, 54,91; H, 5,92; N, 3,77. Gef.: C, 55,18; H, 6,08; N, 3,52.

Verbindung 9: Schmp. 124–125°, $[\alpha]_D^{20} + 74,0^\circ$ (*c* 1,03, Chloroform); n.m.r. (Chloroform): δ 2,96 (s, NMe₂), 3,39 (s, OCH₃-I), 5,55 (s, Benzyliden-H), 7,2–7,6 (aromat. Prot.), Ringprotonen s. Tabelle I; m.s. (rel. Int., %): *m/e* 371/373 (18,6/6,3, M⁺), 222/224 (100,0/35,2, „h₁“), 149 (13,8, „h₂“), 133/135 (11,0/3,8, „h₁“ – 89).

Anal. Ber. für C₁₇H₂₂ClNO₆: C, 54,91; H, 5,92; N, 3,77. Gef.: C, 54,75; H, 6,04; N, 3,57.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Chlorcarbamoylpentofuranoside 16 und 17. — Bis zum Abdampfen mit Toluol wird nach der Vorschrift zur Darstellung der Chlorcarbamoylhexopyranoside verfahren. Eingesetzte Mengen: Pentofuranoside 10, 11 oder 12 (0,7 g, 2,75 mmol bzw. 0,7 g, 3,93 mmol), Pyridin (60 ml), 2 (1,35 g, 8,4 mmol). Der Rückstand wird mit Ether (3 × 50 ml) extrahiert

und die gesammelten Etherphasen mit Aktivkohle geklärt. Eindampfen der blaßgelben Lösung (20° i. Vak.) ergibt das Rohprodukt. Dünnschichtchromatographisch lassen sich bei der Reaktion von **10**, **11** mit **2** vier Produkte identifizieren, wobei das 3-Chlor-Derivat den kleinsten R_F -Wert hat und sich säulenchromatographisch abtrennen läßt. Man erhält ein reines sirupöses Produkt. Die Reaktion von **12** mit **2** führt ausschließlich zum 3-Chlor-Derivat. In diesem Fall ist keine chromatographische Reinigung erforderlich.

Methyl-5-O-benzyl-3-chlor-3-desoxy-2-(N,N-dimethylcarbamoyl)- β -D-xylofuranosid (16). — Diese Verbindung wurde aus Methyl-5-O-benzyl-(α,β)-D-ribofuranosid^{6,17-19} (**10**, **11**) bereitet; nach Trennung mit Laufmittel *A* erhält man 0,43 g (45,4 %) **16**, $[\alpha]_D^{20} + 14,4^\circ$ (*c* 0,89, Chloroform); n.m.r. (Chloroform): δ 2,83 (s, NMe₂), 3,36 (s, OCH₃-1), 4,52 (Benzyl-CH₂), 7,1–7,5 (aromat. Prot.), Ringprotonen s. Tabelle I; m.s. (rel. Int., %): m/e 343/345 (2,0/0,6, M⁺).

Anal. Ber. für C₁₆H₂₂ClNO₅: C, 55,85; H, 6,40; N, 4,07. Gef.: C, 55,90; H, 6,41; N, 3,93.

Methyl-3-chlor-3-desoxy-2-(N,N-dimethylcarbamoyl)-5-O-methyl- β -D-xylofuranosid (17). — Diese Verbindung wurde aus Methyl-5-O-methyl- β -D-ribofuranosid^{6,18-20} (**12**) als Testansatz bereitet, $[\alpha]_D^{20} + 4,0^\circ$ (*c* 1,66, Chloroform); n.m.r. (Chloroform): δ 2,92 (s, NMe₂), 3,40 (s, OCH₃-5), 3,42 (s, OCH₃-1), Ringprotonen s. Tabelle I; m.s. (rel. Int., %): m/e 236/238 (1,3/0,44, M⁺ – CH₃O).

Anal. Ber. für C₁₀H₁₈ClNO₅: C, 44,83; H, 6,72; N, 5,23. Gef.: C, 45,05; H, 6,73; N, 4,69.

Methyl-5-O-benzyl- β -D-ribofuranosid-2,3-carbonat⁶ (15). — Man löst das Anomerengemisch **10**, **11** (0,7 g, 2,75 mmol) in Acetonitril (30 ml) und kühlt auf 0°. Man gibt **2** (1,0 g, 6,2 mmol) unter Rühren dazu und läßt 60 min reagieren. Die Reaktionslösung wird mit eisgekühlter M Salzsäure (10 ml) versetzt, mit Chloroform (2 \times 40 ml) ausgeschüttelt, die Chloroformphasen über Natriumsulfat getrocknet und eingengt (40° i. Vak.). Man nimmt den Rückstand in Aceton auf, filtriert ausgefallenes Salz ab und engt das Filtrat zur Trockne ein. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Laufmittel *A* ergibt 0,3 g **15** (39 %), Schmp. 57–58°, $[\alpha]_D^{20} - 53,6^\circ$ (*c* 0,85, Ethanol); Lit.⁶ Schmp. 59–59,5°, $[\alpha]_D^{20} - 54,5^\circ$ (*c* 1,06, Ethanol); im i.r.-Spektrum erscheint eine breite intensive Absorption bei 1800 cm⁻¹ (CO); n.m.r. (Chloroform): 4,90 (d, $J_{2,3} \sim 7$ Hz, H-3), 5,06 (d, $J_{2,3} \sim 7$ Hz, H-2), 5,07 (s, H-1); m.s. (rel. Int. %): m/e 280 (2,5, M⁺).

Anal. Ber. für C₁₄H₁₆O₆: C, 59,99; H, 5,75. Gef.: C, 59,99; H, 5,81.

Methyl-4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid-2,3-carbonat⁵ (4). — Man arbeitet nach der Vorschrift zur Darstellung des Ribose-2,3-carbonats **15**. Eingesetzte Mengen: **1** (0,7 g, 2,48 mmol), Acetonitril (30 ml), **2** (1,57 g, 9,75 mmol). Bei Einengen der über Natriumsulfat getrockneten Chloroformlösung kristallisiert die Verbindung (Ausb. 0,6 g, 78,5 %), Schmp. 122°, $[\alpha]_D^{20} - 18,2^\circ$ (*c* 0,9, Chloroform); Lit.⁵ Schmp. 125–126°, $[\alpha]_D^{25} - 19,3^\circ$ (Chloroform); das i.r.-Spektrum zeigt eine breite intensive Absorption bei 1810 cm⁻¹ (CO); m.s. (rel. Int. %): m/e 308 (40,7, M⁺).

DANK

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 A. KLEMER, R. LEMMES UND G. NICOLAUS, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 177–180.
- 2 S. HANESSION UND N. R. PLESSAS, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2163–2170.
- 3 T. G. BACK, D. H. R. BARTON UND B. L. RAO, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1977) 1715–1718.
- 4 H. G. VIEHE UND Z. IANOUSEK, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 837–876; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 806.
- 5 L. HOUGH UND I. E. PRIDDLE, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 1600–1601.
- 6 G. W. TENER UND H. G. KHORANA, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 437–441.
- 7 I. F. KING UND A. D. ALLBUTT, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1445–1459.
- 8 F. H. NEWTH UND R. F. HOMER, *J. Chem. Soc.*, (1953) 989–992.
- 9 F. H. NEWTH, W. G. OVEREND UND L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, (1947) 10–18.
- 10 J. A. WRIGHT, *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 201–207.
- 11 E. J. REIST UND S. H. KRUSE, *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 179–182.
- 12 O. S. CHIZHOV, L. S. GOLOVKINA UND N. S. WULFSON, *Carbohydr. Res.*, 6 (1968) 138–142.
- 13 B. COXON, *Tetrahedron*, 21 (1965) 3481–3503.
- 14 J. G. BUCHANAN UND J. C. P. SCHWARZ, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4770–4777.
- 15 F. A. CAREY UND K. O. HODGSON, *Carbohydr. Res.*, 12 (1970) 463–465.
- 16 H. KÖNIG UND M. WEIDMANN, *Carbohydr. Res.*, 39 (1975) 374–378.
- 17 P. A. LEVENE UND E. T. STILLER, *J. Biol. Chem.*, 102 (1933) 187–201.
- 18 P. A. LEVENE UND E. T. STILLER, *J. Biol. Chem.*, 104 (1934) 299–306.
- 19 G. W. KENNER, C. W. TAYLOR UND A. R. TODD, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1620–1624.
- 20 J. S. BRIMACOMBE, A. M. MOFTI UND A. K. AL-RADHI, *J. Chem. Soc., C*, (1971) 1363–1364.