

Hans Paulsen und Össur Kristinsson

Carboxoniumverbindungen in der Kohlenhydratchemie, XVII<sup>1)</sup>

## Acyloxonium-Umlagerung von 4-Amino-4-desoxy-D-glucose-Verbindungen zu Derivaten der 4-Amino-2,6-anhydro-4-desoxy-D-altrose

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 12. Juni 1972)



4-Benzamino-1,2,3,6-tetra-O-benzoyl-4-desoxy- $\alpha,\beta$ -D-glucopyranose (**3a** + **3b**) reagiert mit siebenfachem Überschuß an SbCl<sub>5</sub> zum 2'-Phenyl-(1 $\alpha$ -chlor-2,6-anhydro-1,3,4-trideoxy-D-altropyranoso)[4,3-d]- $\Delta^2'$ -oxazolin (**13**). Die Reaktion verläuft über acht Reaktionsstufen unter Einschluß von Acyloxonium-Umlagerungen, 2,6-Nachbargruppenreaktion und Chlorierungsreaktionen. Die Strukturaufklärung von **13** wird diskutiert.

### Carboxonium Compounds in Carbohydrate Chemistry, XVII<sup>1)</sup>

#### Acyloxonium Rearrangement of 4-Amino-4-deoxy-D-glucose Compounds to Derivatives of 4-Amino-2,6-anhydro-4-deoxy-D-altrose

Treatment of 4-benzamino-1,2,3,6-tetra-O-benzoyl-4-deoxy- $\alpha,\beta$ -D-glucopyranose (**3a** + **3b**) with a seven-fold excess of antimony pentachloride yields 2'-phenyl-(1 $\alpha$ -chloro-2,6-anhydro-1,3,4-trideoxy-D-altropyranoso)[4,3-d]- $\Delta^2'$ -oxazoline (**13**). The formation of **13** proceeds via eight reaction steps including acyloxonium rearrangements, 2,6-neighboring-group reaction, and chlorination reactions. The structural elucidation of **13** is discussed.



In einer vorhergehenden Untersuchung<sup>2)</sup> konnten wir zeigen, daß auch Amino-Zucker eine Acyloxonium-Umlagerung eingehen können, wenn entsprechende  $\beta$ -Pentaacetate oder Acetylhexopyranosylhalogenide mit SbCl<sub>5</sub> umgesetzt werden. Als ionische Zwischenstufen treten hierbei Verbindungen auf, die Oxazolinium- bzw. Dihydrooxazinium-Ringe oder Dioxolanylium-Ringe enthalten, welche miteinander in einem reversiblen Gleichgewicht stehen<sup>2)</sup>. Wir hatten gefunden, daß die Ionen mit stickstoffhaltigen Ringen erheblich stabiler sind als die Zwischenstufen mit Dioxolanylium-Ringen. Im Gleichgewicht der beteiligten Ionen sind daher die Oxazolinium- bzw. Dihydrooxazinium-Verbindungen so stark bevorzugt, daß man nach der Hydrolyse fast ausschließlich die sich hiervon ableitenden umgelagerten Amino-Zucker isolieren kann. Nach diesem Reaktionsprinzip lassen sich aus 3-Amino-3-desoxy-D-glucose die 3-Amino-3-desoxy-D-mannose und aus 6-Amino-6-desoxy-D-glucose die 6-Amino-6-desoxy-D-idose gewinnen<sup>2)</sup>. In der vorliegenden Untersuchung haben wir

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: H. Paulsen und H. Höhne, Chem. Ber. 105, 3445 (1972), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Paulsen und C.-P. Herold, Chem. Ber. 104, 1311 (1971).

4-Amino-4-desoxy-D-glucose untersucht, aus der, wenn das gleiche Reaktionsprinzip gültig ist, als bevorzugtes Umlagerungsprodukt eine 4-Amino-4-desoxy-D-altrose zu erwarten ist.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir das nach der *Goodmanschen Synthese*<sup>3,4)</sup> erhältliche Methyl-4-amino-4-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid, das wir nach unseren Erfahrungen<sup>5)</sup> in das freie 4-Amino-4-desoxy-D-glucopyranose-hydrochlorid überführten. Hieraus ist mit Acetanhydrid-Natriumacetat das  $\beta$ -Pentaacetat **1** erhältlich, das mit TiCl<sub>4</sub> in die Halogenverbindung **2** übergeführt werden kann. Beide Verbindungen **1** und **2** wurden unter den üblichen Bedingungen mit SbCl<sub>5</sub> umgesetzt, wobei primär die Bildung eines umlagerungsfähigen 1,2-Acetoxyonium-Ions (entsprechend **6**, Ac an Stelle von Bz) zu erwarten war. Die Reaktionen verliefen jedoch nicht einheitlich und ergaben eine Reihe recht labiler Substanzen, von denen kein Hauptprodukt isolierbar war. Es erschien daher zweckmäßiger, die allgemein stabileren Benzoyl-Derivate für die Reaktion einzusetzen.

Die selektive *N*-Benzoylierung von 4-Amino-4-desoxy-D-glucose-hydrochlorid bereitet Schwierigkeiten, da in der schwach alkalischen Lösung die Dimerisierung<sup>5)</sup> des freien 4-Amino-Zuckers als Konkurrenzreaktion an Bedeutung gewinnt. In unbefriedigender Ausbeute ist durch Umsetzung mit Benzoesäureanhydrid/Silbercarbonat ein *N*-Benzoat erhältlich, das durch Nachacytierung sofort in 1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-4-benzamino-4-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose (**4**) überführbar ist. Ergiebiger ist die *N*-Benzoylierung von 4-Amino-4-desoxy-D-glucose-hydrochlorid, die zu einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form **3a** + **3b** führt, aus dem das  $\beta$ -Pentabenoat **3b** kristallin abtrennbar ist.

Beide Verbindungen, **3b** und **4**, erwiesen sich gegenüber SbCl<sub>5</sub> unter normalen Bedingungen (1.4 mMol SbCl<sub>5</sub>, 40° in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) als überraschend resistent. Selbst bei 80° trat in 10 Std. nur eine geringfügige Reaktion ein. Erst mit einem siebenfachen Überschuß an SbCl<sub>5</sub> reagieren (20° in 30 Std.) **4**, **3b** und das Gemisch **3a** + **3b** überraschend relativ einheitlich zu einem gleichen Reaktionsprodukt. Aus dem Ansatz des in größerer Menge verfügbaren Gemisches **3a** + **3b** konnte das Produkt kristallin isoliert werden. Es besaß die Zusammensetzung C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>3</sub>. Bemerkenswert ist, daß offenbar auch die  $\alpha$ -Form **3a** in gleicher Weise zur Reaktion gebracht werden konnte. Nach allen Erfahrungen<sup>6,7)</sup> war es bisher nicht möglich, bei  $\alpha$ -Pentaacetaten oder  $\alpha$ -Pentabenoaten mit SbCl<sub>5</sub> eine Acyloxonium-Umlagerung einzuleiten, sondern nur mit den  $\beta$ -Formen, bei denen eine primäre Nachbargruppenreaktion eintreten kann.

Durch Auswertung der analytischen Daten, der IR-, Massen- und NMR-Spektren und durch Betrachtungen zur chemischen Reaktivität wie zum Bildungsmechanismus

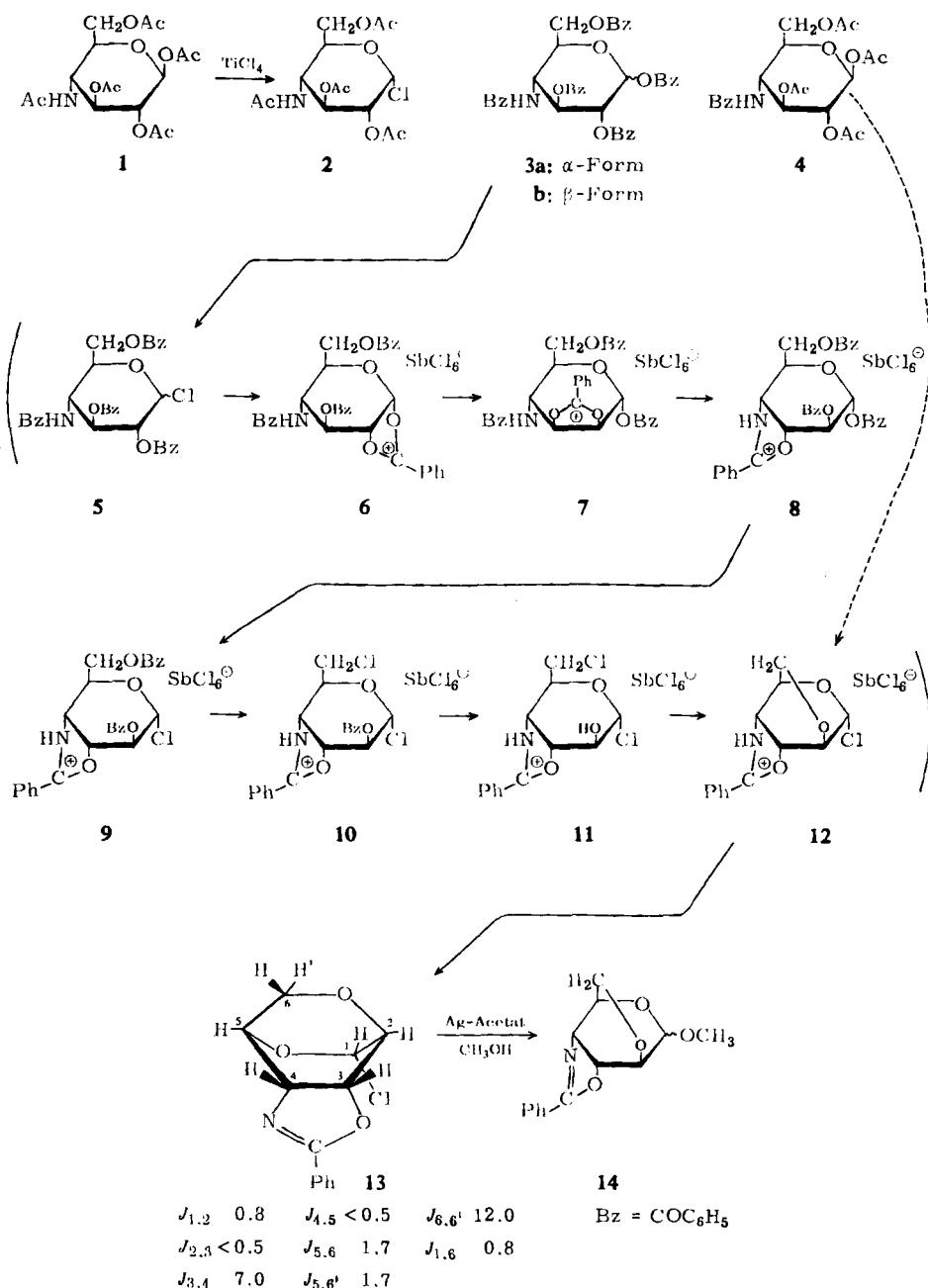
<sup>3)</sup> E. J. Reist, R. R. Spencer, D. F. Calkins, B. R. Baker und L. Goodman, *J. org. Chemistry* **30**, 2312 (1965).

<sup>4)</sup> M. P. Kotick, R. S. Klein, K. A. Watanabe und J. J. Fox, *Carbohydrate Res.* [Amsterdam] **11**, 369 (1969).

<sup>5)</sup> H. Paulsen, K. Steinert und K. Heyns, *Chem. Ber.* **103**, 1599 (1970).

<sup>6)</sup> H. Paulsen und C.-P. Herold, *Chem. Ber.* **103**, 2450 (1970).

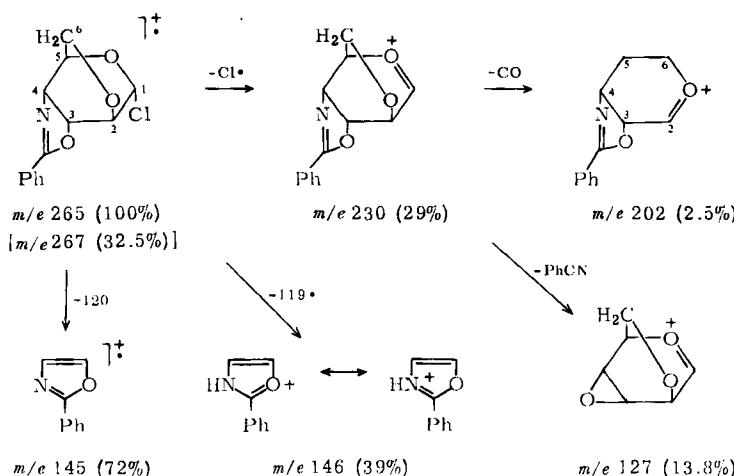
<sup>7)</sup> H. Paulsen, W.-P. Trautwein, F. Garrido Espinosa und K. Heyns, *Chem. Ber.* **100**, 2822 (1967).



konnte der neuen Verbindung die ungewöhnliche Struktur eines 2'-Phenyl-(1 $\alpha$ -chlor-2,6-anhydro-1,3,4-trideoxy-D-altropyranoso)[4,3-d]- $\Delta^2$ -oxazolins (13) zugeordnet werden. Die Beweisführung geht von folgenden Überlegungen aus:

Die Verbindung enthält nach Analyse und Massenspektrum ein Chloratom. Das Chlor ist sehr locker gebunden, da es mit Silbersalzen fast momentan abgespalten wird. Mit Silberacetat in Methanol reagiert **13** zu einem Methylglykosid **14**, das im NMR-Spektrum deutlich das erwartete Methoxylsignal zeigt. Das Chlor muß demnach am anomeren C-1 gebunden sein. Die stark positive optische Drehung ( $[\alpha]_D^{20}: +76.1^\circ$ ) von **13** spricht für eine  $\alpha$ -Form. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß das Glykosid **14** eine negative Drehung ( $[\alpha]_D^{20}: -69.2^\circ$ ) aufweist, da es bevorzugt aus der  $\beta$ -Form besteht, denn die Reaktion am C-1 von **13** sollte unter Inversion ablaufen.

Im Massenspektrum von **13** tritt das Molekülion  $m/e$  265 als intensivstes Ion auf. Es werden die im Schema angegebenen Fragmentierungsschritte beobachtet. Abspaltung eines Chloratoms führt zum Ion  $m/e$  230, aus dem durch Abspaltung von CO das Ion  $m/e$  202, von PhCN das Ion  $m/e$  127 entsteht. Der wichtigste Befund ist das Auftreten der intensiven Ionen  $m/e$  145 und  $m/e$  146. Sie zeigen, daß in dem Molekül eine 2-Phenyl-oxazolin-Gruppierung enthalten ist. Eine Oxazolin-Gruppierung kann, da die Stellung der Aminogruppe an C-4 festliegt, nur zwischen C-3 und C-4 auftreten und zwar nur dann, wenn zwischen 3-O und 4-N eine *cis*-Anordnung vorliegt. Eine solche wäre in der *altro*-Konfiguration gegeben, die durch Acyloxonium-Umlagerung aus der *gluco*-Konfiguration in **3** gebildet werden kann. Der Befund aus dem Massenspektrum ist somit gleichzeitig als ein Hinweis auf die *altro*-Konfiguration zu werten



Das NMR-Spektrum zeigt, daß nur noch eine Phenylgruppe vorhanden ist, die nach dem Massenspektrum am Oxazolin-Ring gebunden sein soll. Die vier Benzoylgruppen von **3a** oder **3b** an C-1, C-2, C-3 und C-6 sind demnach während der Reaktion zu **13** abgespalten worden. Dies erklärt auch, warum aus **4** mit  $SbCl_5$  ebenfalls das Produkt **13** entstehen kann, denn in **4** würden die entsprechenden vier Acetylgruppen abgespalten. Das NMR-Spektrum zeigt, daß keine freien Hydroxylgruppen mehr vorhanden sind, was für das Vorliegen eines Anhydrozuckers spricht. Eine Anhydro-Brücke läßt sich, da an C-1, C-3 und C-4 bereits Substituenten gebunden sind, zwischen C-2 und C-6 schließen, wenn wiederum die *altro*-Konfiguration vorliegt.

Die gefundenen Kopplungskonstanten weisen ebenfalls Werte auf, die mit der Formel 13 in Übereinstimmung stehen. Bei Einstrahlung auf 6-H' beobachtet man für 1-H einen nuclearen Overhauser-Effekt (NOE) mit einer starken Signalvergrößerung von 60%. Beide H-Atome liegen, wie das Modell zeigt, in räumlicher Nähe. Kooreman und Lugtenburg<sup>8)</sup> berichteten kürzlich von einem NOE an einem Steroidmolekül, in dem die Anordnung der Protonen weitgehend mit der in 13 ähnlich ist. Von den jetzt noch verbleibenden Alternativstrukturen ist nur die eines 2'-Phenyl-(1 $\alpha$ -chlor-2,5-anhydro-3,4-didesoxy-D-alloseptanoso)[4,3-d]- $\Delta$ 2'-oxazolins noch zu nennen, aber aus mechanistischen Gründen nicht in Betracht zu ziehen.

Für den Mechanismus der Bildung von 13 aus 3 läßt sich eine plausible Reaktionsfolge angeben, in der alle Schritte weitgehend durch Modellreaktionen belegt werden können. Der Primärschritt dürfte eine Chlorierung von 3a und 3b zu 5 sein. Dies ergibt sich aus der Überlegung, daß  $\alpha$ -Verbindungen wie 3a nicht direkt mit SbCl<sub>5</sub> in 6 überführbar sind. Die Halogenverbindung 5 ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form) sollte dagegen leicht mit SbCl<sub>5</sub> in das *gluco*-Ion 6 übergehen. Dieses lagert um in das *manno*-Ion 7 und dieses in das *altro*-Ion 8. Im Ion 8 liegt die stabilere<sup>2)</sup> Oxazolinium-Struktur vor, so daß das Gleichgewicht zwischen 6  $\rightleftharpoons$  7  $\rightleftharpoons$  8 weitgehend in Richtung auf 8 verschoben ist. Das stabile Ion 8 kann nun mit dem in sehr großem Überschuß vorhandenen SbCl<sub>5</sub> weitere Sekundärreaktionen, z. B. Chlorierungen, eingehen.

Eine Chlorierung wird stets primär an C-1 einsetzen zu 9 und dann die nächstreaktive Stelle an C-6 unter Bildung von 10 angreifen<sup>9)</sup>. Der nächste Schritt wäre eine 2,6-Nachbargruppenreaktion, die gerade in der *altro*-Reihe durch ein Beispiel belegt werden kann. So reagiert Methyl-6-brom-6-desoxy- $\alpha$ -D-altropyranosid leicht unter Ringschluß zum Methyl-2,6-anhydro- $\alpha$ -D-altropyranosid<sup>10)</sup>. Entsprechend kann der Angriff von 2-O in 11 auf das C-6 unter Abspaltung eines Chloranions erfolgen, wobei 12 gebildet wird. Man müßte dann allerdings eine Abspaltung der Benzoylgruppe von 10 nach 11 annehmen. Auch ein synchroner Schritt von 10 nach 12 wäre denkbar, aber weniger wahrscheinlich. Die Entprotonierung von 12 liefert schließlich 13. Die gesamte von 3 nach 13 als „Eintopfreaktion“ durchgeführte Reaktionsfolge verläuft somit über acht Reaktionsstufen und liefert erstaunlicherweise trotzdem eine Ausbeute von weit über 30%.

Ö. K. dankt „Lánasjódur islenzkra námsmanna“ von Island für die Unterstützung beim Studium.

### Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel G untersucht. Bei der Chromatographie der Proben aus dem Reaktionsansatz zur Darstellung von 13 mußten die Platten an den Auftragungspunkten mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung vorgetüpfelt werden. Laufmittel (A) Äther, (B) Essigester/Aceton (2 : 1). Anfärbung Anilin/Diphenylamin in Äthanol. Phosphorsäure. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Infracord in KBr. Optische Drehungen: Perkin-Elmer-Polarimeter 141, Küvette 10 cm Schichtdicke. NMR-Spektren: Varian T-60 und HA-100. Spinentkopplung nach der Frequency-Sweep-Methode mit Varian V 3521-A-Einheit. Massenspektren: Atlas SM 1-b.

<sup>8)</sup> H. J. Kooreman und J. Lugtenburg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **90**, 861 (1971).

<sup>9)</sup> H. H. Schlubach und E. Wagenitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 304 (1932).

<sup>10)</sup> D. A. Rosenfeld, N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2201 (1948).

**4-Acetamino-1,2,3,6-tetra-O-acetyl-4-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose (1):** 1.8 g 4-Acetamino-4-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranose · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>5</sup>) werden mit 1.8 g geschmolzenem Natriumacetat und 50 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird i. Vak. eingeengt und mehrfach mit Toluol abgedampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen, die Chloroformschicht mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingeengt. Nach Aufnehmen mit Aceton/Äther wird mit Aktivkohle filtriert und zur Kristallisation mit Petroläther versetzt. Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch liefert 1.5 g (57%) farblose Nadeln. Schmp. 164–166°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +21° (c = 1 in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>10</sub> (389.6) Ber. C 49.33 H 6.01 N 3.60 Gef. C 49.75 H 6.06 N 3.63

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ 6.77; OAc 2.10–2.05 (12 Protonen); NHAc 1.95 ppm (3 Protonen); J<sub>1,2</sub> 8 Hz, J<sub>4,NH</sub> 8 Hz.

**4-Acetamino-2,3,6-tri-O-acetyl-4-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosylchlorid (2):** 500 mg 1 werden in 25 ccm absol. Chloroform unter Röhren mit einer Lösung von 0.45 ccm TiCl<sub>4</sub> in 2 ccm Chloroform versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Man erhitzt eine Stde. unter Rückfluß, gießt dann auf Eiswasser und extrahiert mit Chloroform. Die Chloroformschicht wird mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und zum Sirup eingeengt, der in wenig Äthylchlorid gelöst und zur Kristallisation mit Äther versetzt wird. Ausb. 200 mg (43%). Schmp. 174–177°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +168° (c = 0.77 in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>8</sub> (365.8) Ber. C 45.97 H 5.51 Cl 9.69 N 3.83  
Gef. C 45.89 H 5.60 Cl 9.59 N 3.60

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ 6.44; OAc 2.12 (9 Protonen); NHAc 1.97 ppm (3 Protonen); J<sub>1,2</sub> 3.8 Hz.

**4-Benzamino-1,2,3,6-tetra-O-benzoyl-4-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose (3b):** Zu 800 mg (3.7 mMol) 4-Amino-4-desoxy-D-glucose-hydrochlorid<sup>5</sup>) in 30 ccm absol. Pyridin werden unter Eiskühlung 4 ccm (34.5 mMol) Benzoylchlorid zugetropft und 30 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Man gießt auf 100 ccm Eiswasser und nimmt das Produkt in Chloroform auf. Die Chloroformschicht wird mit gesätt. währ. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und i. Vak. eingeengt. Zur völligen Entfernung des Pyridins wird mehrmals mit Toluol nachdestilliert. Es ergeben sich 2.23 g (95%) dünnenschichtchromatographisch einheitlicher (Laufmittel (A) R<sub>F</sub> 0.56, (B) R<sub>F</sub> 0.67) schwach gelb gefärbter Sirup, der ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form 3a + 3b darstellt. Aus Aceton/Äther/Petroläther kristallisieren 480 mg (18%) eines  $\alpha$ / $\beta$ -Gemisches 3a + 3b aus. NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ 6.40 ppm, J<sub>1a,2</sub> 3.7 Hz, J<sub>1b,2</sub> 7.3 Hz. Sirup und Kristalle können gleichermaßen zur Darstellung von 13 eingesetzt werden.

Umkristallisation des  $\alpha$ / $\beta$ -Gemisches aus wenig warmem Äthanol ergibt die reine  $\beta$ -Form 3b. Schmp. 197–204°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +32.8° (c = 1.0 in CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>41</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>10</sub> (699.7) Ber. C 70.38 H 4.78 N 2.00 Gef. C 70.18 H 4.71 N 2.07

**2'-Phenyl-(1a-chlor-2,6-anhydro-1,3,4-tridesoxy-D-altropyranoso)(4,3-d)-A<sup>2'</sup>-oxazolin (13):** Zu 1.35 g (1.93 mMol) 3a + 3b in 75 ccm Äthylchlorid werden unter Röhren 2.1 ccm (16 mMol) SbCl<sub>5</sub> bei Raumtemp. zugetropft. Ein nach wenigen Min. ausfallender weißer Niederschlag löst sich während der Reaktion wieder auf. Nach 30 Stdn. Röhren bei Raumtemp. wird mit 80 ccm gesätt. währ. Natriumhydrogencarbonatlösung hydrolysiert, mit Chloroform extrahiert, der Auszug mehrmals mit Wasser gewaschen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und i. Vak. eingeengt. Mit wenig Methanol kommen Kristalle, Schmp. 198–204°. Ausb. bei Einsatz von kristallinem 3a + 3b 180 mg (33%); bei Einsatz des Sirups 3a + 3b

115 mg (22%). Der Restsirup aus der Mutterlauge besteht nach dem Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel (B)  $R_F$  0.59) ebenfalls weitgehend aus **13**.  $[\alpha]_D^{20}$ : +76.1° ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$  (265.7) Ber. C 58.77 H 4.53 Cl 13.36 N 5.27  
Gef. C 58.99 H 4.50 Cl 13.45 N 5.20

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta$  5.85, 2-H 4.38, 3-H 5.13, 4-H 4.83, 5-H 4.38, 6-H 3.60, 6-H' 4.38 ppm;  $J_{1,2} \sim 0.8$ ,  $J_{2,3} < 0.5$ ,  $J_{3,4}$  7.0,  $J_{4,5} < 0.5$ ,  $J_{5,6}$  1.7,  $J_{5,6'}$  1.7,  $J_{6,6'}$  12.0,  $J_{1,6} \sim 0.8$  Hz.

**1.2.3.6-Tetra-O-acetyl-4-benzamino-4-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose (4):** 300 mg (3.7 mMol) 4-Amino-4-desoxy-D-glucose-hydrochlorid<sup>5)</sup> in 40 ccm 75 proz. wäsr. Methanol werden mit 700 mg (2.6 mMol) Silbercarbonat und 1.2 g (5.3 mMol) Benzoesäureanhydrid 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Es wird filtriert, mit Aktivkohle geklärt, nicht benzoylierter Amino-Zucker mit Lewatit S ( $\text{H}^+$ -Form) entfernt. Der nach Einengen i. Vak. erhaltene Sirup wird mit 600 mg (7.4 mMol) frisch geschmolzenem Natriumacetat in 10 ccm Acetanhydrid 10 Min. zum Sieden erhitzt. Zur Entfernung von Acetanhydrid wird unter mehrmaliger Zugabe von Toluol i. Vak. eingeengt, in Chloroform aufgenommen, mit Wasser mehrmals gewaschen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und i. Vak. eingeengt. Aus wenig warmem Äthanol 65 mg (4%) Kristalle. Schmp. 195–198°. Die Analysendaten sind unbefriedigend infolge schwer abtrennbarer anorganischer Verunreinigungen. Dünnschichtchromatographisch einheitlich (Laufmittel (A)  $R_F$  0.29, (B)  $R_F$  0.65). Das NMR-Spektrum spricht eindeutig für Verbindung **4**. Unter den gleichen Bedingungen wie bei **13** ergibt **4** mit siebenfachem Überschuß an  $\text{SbCl}_5$  ein nahezu einheitliches Produkt, im Dünnschichtchromatogramm in allen Eigenschaften identisch mit **13**.

**2'-Phenyl(methyl-2,6-anhydro-3,4-didesoxy- $\alpha$ , $\beta$ -D-altropyranosido)[4,3-d]-A<sup>2'</sup>-oxazolin (14):** Zu 68 mg (0.26 mMol) von **13** in 25 ccm absol. Methanol werden 76 mg (0.49 mMol) Silberacetat gegeben und 2 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Es wird abfiltriert, i. Vak. eingeengt, in Äther aufgenommen, Reste von Silberchlorid abfiltriert, mit Aktivkohle geklärt und i. Vak. eingeengt. 55 mg (82%) Sirup, der nach dem NMR-Spektrum  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form enthält, letztere stark überwiegt.  $[\alpha]_D^{20}$ : -69.2° ( $c = 1.29$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (261.3) Ber. C 64.35 H 5.79 N 5.37 Gef. C 64.01 H 5.96 N 4.10

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta$  4.48, 2-H 4.20, 3-H 5.25, 4-H 4.75, 5-H 4.20, 6-H 3.80, 6-H' 3.80, OMe 3.50 ppm;  $J_{1,2}$  2.0,  $J_{3,4}$  7.0 Hz.

[213/72]