

Synthese von 1-*N*-Acetyl-2-chlor-2-desoxyhexose-Derivaten

Almuth Klemer* und Gerd Nicolaus

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 30. November 1978

Durch anodische Addition von Chlorid-Ionen an die aktivierte Doppelbindung der ungesättigten Zucker **1**, **4** und **6** in Gegenwart von Acetonitril werden folgende Verbindungen synthetisiert: 1-*N*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chlor-2-desoxy- β -D-glucopyranosylamin (**2**), 1-*N*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chlor-2-desoxy- β -D-mannopyranosylamin (**3**), 1-*N*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chlor-2-desoxy- α -D-galactopyranosylamin (**5**) und 5-Chlor-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl- β -D-*threo*-hexulo-5-enopyranose (**7**).

Synthesis of 1-*N*-Acetyl-2-chloro-2-deoxyhexose Derivatives

Anodic addition of chloride ions to the activated double bond of the unsaturated sugars **1**, **4**, and **6** in the presence of acetonitrile leads to the following hitherto unknown compounds: 1-*N*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chloro-2-deoxy- β -D-glucopyranosylamine (**2**), 1-*N*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chloro-2-deoxy- β -D-mannopyranosylamine (**3**), 1-*N*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chloro-2-deoxy- α -D-galactopyranosylamine (**5**) and 5-chloro-5-deoxy-2,3-*O*-isopropylidene-1-*O*-methyl- β -D-*threo*-hexulo-5-enopyranose (**7**).

Im Rahmen der Entwicklung neuer Synthesen von Amino-chlor-didesoxy-Zuckern^{1, 2)} erarbeiteten wir eine bei Kohlenhydraten noch nicht angewandte elektrochemische Additionsreaktion, die einen einfachen Zugang zu Verbindungen der obengenannten Art bietet.

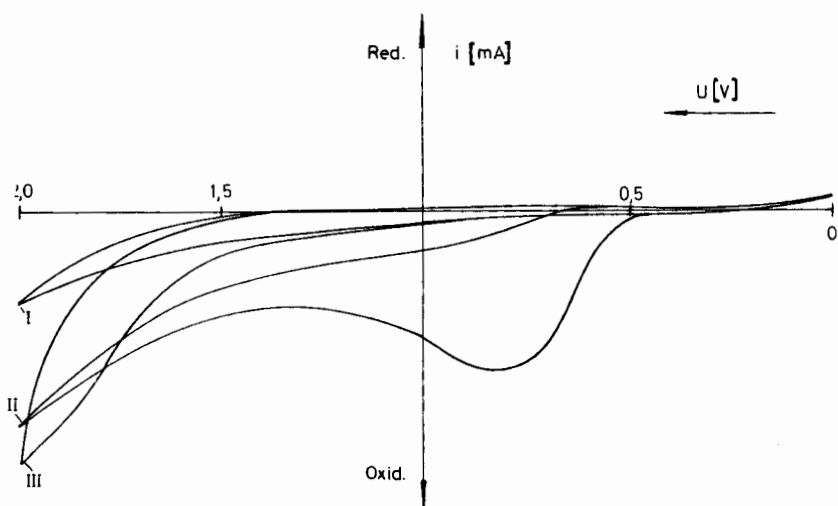
Die Kombination eines Redox-Prozesses an einer Elektrode mit einer chemischen Reaktion ist in großer Vielfalt in der Literatur beschrieben worden^{3–5)}. Präparativ recht interessant ist der Aspekt, Nucleophile durch „Umpolen“ an einer Elektrode für die Synthese einzusetzen.

Die Elektrooxidation von Cl^- -Ionen an Platin im aprotischen Lösungsmittel Acetonitril ist bereits untersucht worden⁶⁾. Sie findet bei einem Halbwellenpotential $U_{1/2} = +0.75$ V (gegen $\text{Ag}/10^{-2}$ M AgNO_3 in Acetonitril) statt, während das Lösungsmittel Acetonitril weitgehend inert ist und erst anodisch bei +3.7 V und kathodisch bei –3.2 V angegriffen wird.

Eine durch anodisch erzeugtes Chlor eingeleitete „Chlor-Acetamidierung“ ist bisher erst einmal beschrieben worden. Fleischmann et al.⁷⁾ erhielten auf diese Weise aus Cyclohexen durch potentiostatisch gesteuerte Elektrolyse *trans*-*N*-(2-Chlorcyclohexyl)acetamid.

Ergebnisse

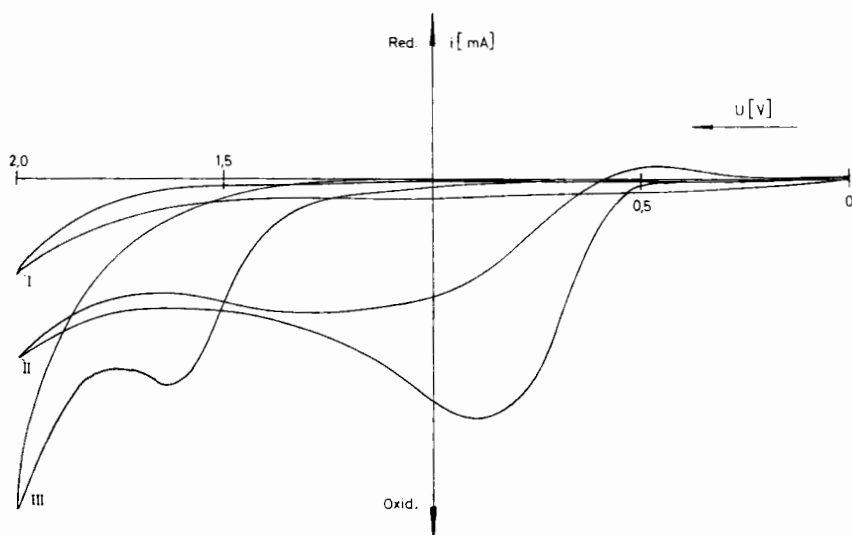
Wir beschreiben im folgenden die Anwendung dieser Reaktion auf die beiden Glycale 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2-desoxy-D-*arabino*-hex-1-enitol (**1**) und 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-



[6449/78.1]

Abb. 1. Stromspannungskurven, aufgenommen an einer stationären Platin-Scheibenelektrode (gegen $\text{Ag}/10^{-2} \text{ M AgNO}_3$ in CH_3CN)

- I) Grundelektrolyt $0.1 \text{ M } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ in CH_3CN
- II) $1.07 \cdot 10^{-3} \text{ M } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ im Grundelektrolyten
- III) $1.32 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{I}$ im Grundelektrolyten



[6449/78.2]

Abb. 2. Stromspannungskurven, aufgenommen an einer stationären Platin-Scheibenelektrode (gegen $\text{Ag}/10^{-2} \text{ M AgNO}_3$ in CH_3CN).

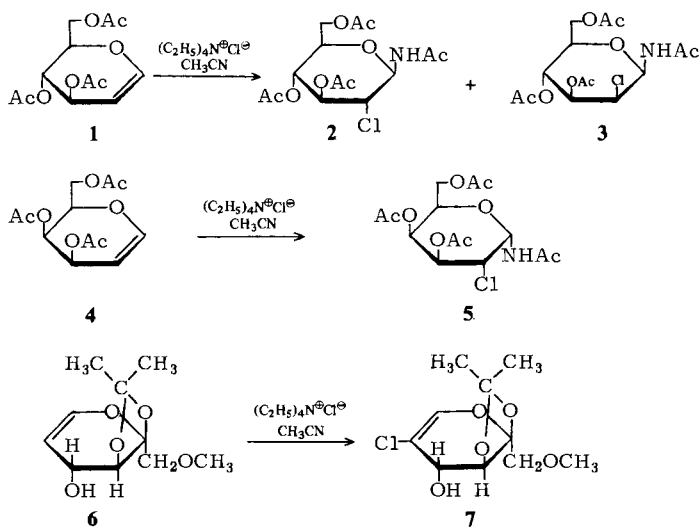
$3 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{I}$ im Grundelektrolyten, sonst wie in Abb. 1

1,5-anhydro-2-desoxy-*D*-*lyxo*-hex-1-enitol (**4**) und dem bezüglich seiner Vinylether-Gruppierung verwandten Zucker 5-Desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl- β -*D*-*threo*-hexulo-5-enopyranose (**6**).

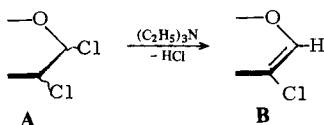
Wir wählten diese Verbindungen, weil hier aufgrund der stark gerichteten Polarisierung der Doppelbindung der elektrophile Angriff hoch regioselektiv erfolgen sollte. Demgemäß waren ausgehend von **1** oder **4** 1-*N*-Acetyl-2-chlor-2-desoxy- bzw. aus **6** 6-*N*-Acetyl-5-chlor-5-desoxyzucker-Derivate zu erwarten.

Cyclische Voltammogramme im Grundelektrolyten 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat zeigten für die Verbindungen **1** und **4** ein Oxidationspotential von +1.5 V. Bei einem Anodenpotential von +0.8 bis +1.2 V wurde nur das die chemische Reaktion einleitende Reagenz, das Chlorid-Ion, oxidiert (Abb. 1, 2).

Bei der Elektrolyse von Tetraethylammonium-chlorid in Gegenwart von **1** und Acetonitril entstanden regiospezifisch die beiden Epimeren 1-*N*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chlor-2-desoxy- β -*D*-glucopyranosylamin (**2**) und - β -*D*-mannopyranosylamin (**3**) und aus **4** unter analogen Bedingungen 1-*N*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-chlor-2-desoxy- α -*D*-galactopyranosylamin (**5**), frei von Stereoisomeren. **2**, **3** und **5** wurden durch Säulenchromatographie in reiner kristalliner Form isoliert.



Die höchsten Ausbeuten (bis zu 17%) erhielten wir bei +10°C und einem 3-fachen Überschuß an Tetraethylammonium-chlorid. 1H -NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen einzelner weiterer Fraktionen der säulenchromatographischen Trennung zeigten auch ungesättigte Zuckerderivate vom Typ **B** an, deren Bildung nur über die mögliche Konkurrenzreaktion von **1** bzw. **4** mit Chlor zu 1,2-Dichlor-Derivaten



vom Typ A und nachfolgende Eliminierung von $\text{HCl}^{8,9)}$ durch kathodisch erzeugtes Triethylamin zu erklären ist.

Eine Amadori-Umlagerung als Folgereaktion der 1-*N*-Acetyl-2-chlor-Derivate **2**, **3** oder **5** ist wegen der „inaktiven“ Chlorgruppierung an C-2 auszuschließen.

Die Elektrolyse in Gegenwart von **6** lieferte ein Rohprodukt, aus dem durch Säulenchromatographie 5-Chlor-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl- β -D-*threo*-hexulo-5-enopyranose (**7**) isoliert wurde.

Konstitutionen

Die Konstitutionen der Verbindungen **2**, **3**, **5** und **7** wurden durch spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt.

Die *IR*-Spektren zeigen für **2**, **3** und **5** eine deutliche N–H-Valenzschwingung bei 3300 bzw. 3330 cm^{-1} und die für *N*-Acetylgruppen¹⁰⁾ charakteristische Carbonylschwingung bei 1670 bzw. 1690 cm^{-1} . Im Spektrum von **5** ist darüber hinaus die Bande der N–H-Deformationsschwingung bei 1520 cm^{-1} und die C–Cl-Schwingung bei 670 cm^{-1} vorhanden.

¹H-NMR-Spektren: Für **2** ist die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale von NH, 1- und 3-H durch D₂O-Austausch und Doppelresonanzexperimente leicht zu erhalten. Bei Einstrahlen der Resonanzfrequenz von NH bei $\delta = 10.14$ fällt das Triplett bei $\delta = 6.16$ zu einem Dublett zusammen. Damit ist bewiesen, daß sich die Acetamidogruppe an C-1 befindet. In einer 2-Position müßte bei diesem Experiment in jedem Fall ein Triplett oder ein Doppeldublett als Kopplungspartner auftauchen. Unter der Annahme einer ⁴C₁-Konformation verbietet die relativ große Kopplungskonstante $^3J_{1/2} = 9.6 \text{ Hz}$ eine mögliche α -*gluco*-, α -*manno*- oder β -*manno*-Konfiguration, deren entsprechende Kopplungskonstanten aufgrund der Torsionswinkel im Bereich 2–4 Hz liegen müßten. 2-H erscheint wegen der starken Abschirmung des Chloratoms an C-2^{11a, 12)} als Triplett bei $\delta = 4.40$. Im gleichen Bereich tritt auch die 6-CH₂-Gruppe als Multiplett auf. Die Integration für beide Resonanzsignale entspricht genau 3 Protonen. Ein weiterer Beweis für die β -Konfiguration ist die relativ hohe diamagnetische Verschiebung des Methylsignals der Acetamidogruppe bei $\delta = 1.96^{13, 14)}$. Im Falle einer α -Konfiguration, d. h. axialer Acetamidogruppe, müßte die Resonanz im Bereich $\delta = 2.02 - 2.08$ liegen.

Die Konstitution von **3** ist ebenfalls durch das ¹H-NMR-Spektrum unter Zuhilfenahme von D₂O-Austausch und Doppelresonanzversuchen bewiesen. Durch das Aufspaltungsmuster des 1-H-Signals ist eine α -*manno*- und α -*gluco*-Konfiguration mit den notwendigen Kopplungskonstanten von $^3J_{1/2} = 2 \text{ Hz}$ ausgeschlossen. Ebenso verbietet die Multiplizität des mit dem NH-Proton koppelnden Kerns bei $\delta = 6.43$ eine 2-Position der Acetamidogruppe. Bezeichnend für die β -*manno*-Konfiguration von **3** ist ebenfalls die Resonanz von 4-H bei tiefem Feld. Der Grund liegt in dem entschirmenden Einfluß der *syn*-di axialen Wechselwirkung¹⁵⁾ mit dem Chloratom an C-2.

Im Falle von **5** sind NH, 1- und 2-H durch D₂O-Austausch und Doppelresonanzexperimente bestimmbar. Die Resonanzen von 3-, 4- und 5-H ergeben sich aufgrund der Kopplungskonstanten $^3J_{2/3} = 10.0 \text{ Hz}$, $^3J_{1/2}$ beträgt 5.3 Hz, woraus sich die ⁴C₁-Konformation ergibt. Im Falle einer ¹C₄-Konformation müßte $^3J_{1/2} = 10 \text{ Hz}$ betragen. $^3J_{2/3} = 10 \text{ Hz}$ ist nur mit einer α -*galacto*-Konfiguration vereinbar.

Massenspektren: Der massenspektroskopische Beweis für die C-2-Chlorposition in **2**, **3** und **5** liegt einwandfrei im Auftreten der Radikalkationen $m/e = 278$ und 280 , die nur durch den üblichen Bindungsbruch zwischen C-1 und C-2 sowie C-5 und Ringsauerstoff unter Abspaltung von Acetamid und Kohlenmonoxid gebildet werden können. Die pyranoid Struktur ist durch das Kation $m/e = 292, 294$ absolut gesichert.

In *Verbindung 7* ist die Doppelbindung zweifelsfrei aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu ersehen. Die Zuordnung der Protonenresonanzsignale ergibt sich aus D_2O -Austauschexperimenten und den Kopplungsmustern. Das 6-H-Signal ist wegen der benachbarten Doppelbindung und des Ringsauerstoffs stark paramagnetisch verschoben. Das Auftreten eines Singulets für 6-H beweist auch indirekt die Chlorposition an C-5. Die eigentlich zu erwartende Allylkopplung von 6-H mit 4-H taucht nicht auf, da der Winkel zwischen 4-H und der Ebene der π -Elektronen der Doppelbindung ca. 60° beträgt und nach Untersuchungen von Sternhell^{11b)} damit den Wert $^4J = 0$ Hz annimmt. 1-H und 1-H' befinden sich neben einem Asymmetriezentrum und sind daher nicht isochron. Sie bilden ein AB-System mit einer Kopplung von $^2J = 10.8$ Hz zu je einem Dublett.

Die Anwesenheit des sp^2 -hybridisierten, H-freien C-5 beweist das ^{13}C -NMR-Spektrum.

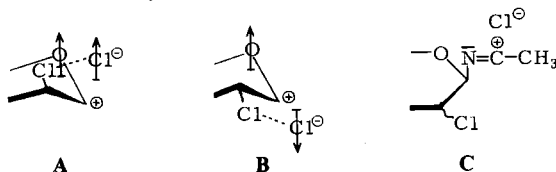
Eine weitere Absicherung der Konstitution von **7** ergibt sich aus dem Massenspektrum. Die charakteristische Intensitätsverteilung von 3:1 für die Chlor-Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl spiegelt sich in den Peaks bei $m/e = 235, 237, m/e = 217, 219, m/e = 175, 177$ und $m/e = 147, 149$ wider. Bei einer Molmasse von 250 ist der erste auftretende Peak $m/e = 235, 237$ als $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ zu deuten. Das Fehlen des Molekül-Ions ist bezeichnend für Isopropyliden-Kohlenhydratderivate, wie auch die Bildung des Basispeaks $m/e = 144$ durch Retro-Diels-Alder-Zerfall¹⁶⁾.

Zum Reaktionsmechanismus

Kontrollreaktionen von **1** und **4** mit $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ auf klassisch chemischem Wege ergeben hauptsächlich 1,2-Dihalogenide. Die Produkte **2**, **3** und **5** entstanden nur in einer um den Faktor 10 geringeren Ausbeute als bei der elektrochemischen Reaktion. Der Grund hierfür ist die Steigerung der Elektrophilie der gebildeten Chlormoleküle durch das elektrische Feld an der Anode. Außerdem ist die Stationärkonzentration an Cl_2 klein gegenüber dem Nucleophil CH_3CN , so daß die Konkurrenzreaktion zu 1,2-Dihalogeniden unterdrückt wird.

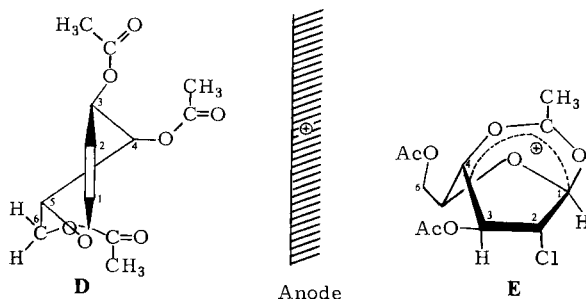
Mit Chlor erfolgt die schnelle reversible Bildung eines Chlor-Olefin-Komplexes, aus dem die durch den Ringsauerstoff resonanzstabilisierten Ionenpaare **A** und **B** entstehen, in denen das Chlorid-Ion von der gleichen Seite assoziiert ist, von welcher das Chlormolekül auch angreift.

In einem sekundären Reaktionsschritt greift das nucleophile Lösungsmittel CH_3CN unter Bildung eines Imidochlorids **C** an C-1 des Zuckers an. Nach Hydrolyse entstehen die 1-*N*-Acetyl-2-chlor-2-desoxy-Derivate **2**, **3**, **5**.



Die höhere Ausbeute an dem *manno*-konfigurierten Produkt **3** findet eine plausible Erklärung. Betrachtet man die Richtung der Dipole des Chlors und des Ringsauerstoffs in **A** und **B**, so ist einzusehen, daß das Ionenpaar **A** wesentlich besser solvatisiert werden kann als **B** und deshalb in größerer Menge gebildet wird.

Bei der Ausgangsverbindung **4** liegen die Verhältnisse dagegen anders. Hier läßt sich am Modell zeigen, daß mit der axialen Acetoxygruppe an C-4 eine diskrete Fixierung über die Carbonylsauerstoffe an die positiv polarisierte Arbeitselektrode möglich ist (D).



Orientierungseffekte durch Elektrosorption sind nicht ungewöhnlich und in der Literatur eingehend beschrieben⁴⁾, in diesem Fall kann sich dann nur das Ionenpaar **B** bilden. Der bevorzugte Ablauf in die α -Konfiguration **5** hat seine Ursache wahrscheinlich in der zusätzlichen Stabilisierungsmöglichkeit des im Übergangszustand positiv polarisierten anomeren Kohlenstoffatoms durch die axiale Acetoxygruppe an C-4 (E). Ähnliche Steuerungseffekte sind auch bei Koenigs-Knorr-Reaktionen an 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosylbromid beobachtet worden¹⁷⁾.

Vergleicht man die elektrochemischen Ausbeuten an **3** (6%) und **5** (17.2%), so wird experimentell bestätigt, daß die Stereochemie und Elektrosorption der Acetylgruppen eine gewichtige Rolle spielt.

Die Frage nach dem Bildungsmechanismus von **7** ist mit absoluter Sicherheit nicht beantwortbar. Wahrscheinlich verläuft der Weg über ein intermediär gebildetes instabiles Dichlorid mit nachfolgender Eliminierung von Chlorwasserstoff durch das an der Kathode erzeugte Triethylamin.

Experimenteller Teil

Die *präparativen Elektrolysen* wurden mit einem Wenking-Potentiostaten ST 72 der Firma Bank Elektronik, Göttingen, durchgeführt. Die ungeteilte Elektrolysezelle bestand aus einem zylindrischen, thermostatisierbaren Glasgefäß (s. Abb. 3). Als Arbeits- und Gegenelektrode dienten 22.5 cm² große und 0.1 mm dicke Platinbleche (Firma Heraeus, Hanau), die auf Teflonrahmen aufgespannt waren. Als Stromzuführung dienten V₂A-Stahlstäbe, die leitend mit den Elektroden verbunden waren und in einem abgedichteten Teflonstopfen gehalten wurden.

Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf eine „Ag/10⁻² M AgNO₃; 10⁻¹ M (C₄H₉)₄NClO₄ in CH₃CN“-Referenzelektrode⁴⁾ und gelten für den Abgriff auf der Vorderseite der Elektrode.

Zur *cyclischen Voltammetrie* verwendete man einen Wenking-Potentiostaten, Modell 68 FR 0.5, der Firma Bank Elektronik, Göttingen, kombiniert mit einem triggerbaren Funktionsgenerator, Modell 133, der Firma Wavetek, zur Erzeugung des linearen Spannungsanstiegs. Zur Registrierung diente ein XY-Schreiber der Firma Hewlett-Packard, Modell 7045 A. Die Elektrolysezelle war aus

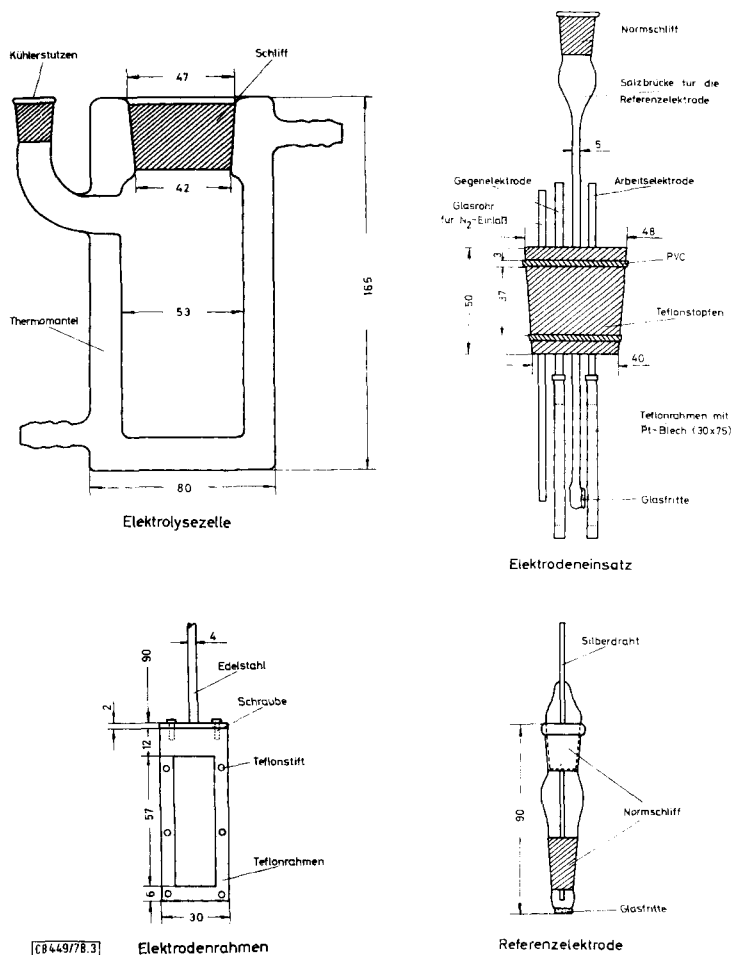


Abb. 3. Teile der präparativen Elektrolyseapparatur

folgenden Einzelteilen zusammengestellt: Elektrolysegefäß EA 876 der Firma Metrohm, Platin-scheibenelektrode (ca. 28 cm^2), Platinblech ($0.5 \times 1 \text{ cm}$) als Gegenelektrode und der Referenz-elektrode, die über eine Salzbrücke mit der Lösung in Verbindung stand. Als Leitsalz diente 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat in CH_3CN .

Alle Lösungsmittel für die analytischen und präparativen Experimente wurden nach den gängigen Verfahren absolutiert.

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizblock. – Optische Drehungen: Polarimeter PE 141 in 10-cm-Küvetten, Natrium-D-Linie. – IR-Spektren: Perkin Elmer-Infracord 257, KBr-Preß-linge. – ^1H -NMR-Spektren: Varian HA 100 (100 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz), TMS intern. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90, innerer Standard TMS. – Massenspektren: SM-1-B und CH-7 Varian MAT, Elektronenstoß (70 eV). – Gaschromatographische Untersuchungen: Perkin-Elmer F 7, Integrator D 24, gepackte Stahl- bzw. Glassäulen $0.4 \times 200 \text{ cm}$, 3% OV 225 auf Gas-Chrom Q 100–120 mesh; Meßmethode Flammenionisationsdetektor (FID); Trägergas Stickstoff. – Dünnschichtchromatographie (DC): Polygram-Fertigfolien 0.25 mm Kieselgel mit

Fluoreszenzindikator UV₂₅₄ der Firma Macherey u. Nagel. In wenigen Fällen wurde auch auf selbst beschichteten Glasplatten chromatographiert. Anfärbung: Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 120°C. — Säulenchromatographie: Kieselgel 60 0.063–0.2 mm, Merck AG, Darmstadt.

Laufmittel A: Essigester/Petrolether (5:6), B: Toluol/Methanol (9:1), C: Essigester, gesättigt mit Wasser.

Das Einengen von Lösungen erfolgte im Vakuum-Rotationsverdampfer bei Temperaturen bis 50°C.

1-N-Acetyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-chlor-2-desoxy-β-D-glucopyranosylamin (2) und *1-N-Acetyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-chlor-2-desoxy-β-D-mannopyranosylamin (3)*: In 100 ml wasserfreiem Acetonitril werden 5.44 g (20.0 mmol) **1**¹⁸⁾ und 9.9 g (60.0 mmol) Tetraethylammonium-chlorid gelöst. Die gut gerührte Lösung wird bei max. +1.3 V und +10°C bis zum Verschwinden von **1** elektrolysiert (ca. 6 h, dünnschichtchromatographische Kontrolle im Laufmittel A). Anschließend wird der größte Teil des Acetonitrils bei +40°C im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die wäßrige Lösung wird dreimal mit je 200 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und zum sirupösen Rohprodukt i. Vak. eingedampft (2.34 g). Zur chromatographischen Vortrennung wird das Rohprodukt an einer Kieselgelsäule (1 × 0.03 m, Laufmittel B) von allen Nebenprodukten mit einem größeren R_F-Wert als 0.35 getrennt. Der Rest wird schnell mit Methanol eluiert. Zur Isolierung der Produkte **2** und **3** wird das Eluat der Vortrennung an Kieselgel (1 × 0.03 m, Laufmittel C) säulenchromatographisch aufgetrennt.

1. Fraktion R_F = 0.40: Der anfallende Sirup wird aus Ether/Petrolether kristallisiert. Ausb. 170 mg (0.47 mmol, 2.3%) **2**; Schmp. 183°C; $[\alpha]_D^{20} = +58.6^\circ$ (1.0% in Chloroform).

IR (KBr): 3300 (NH), 1740 (CO-Ester), 1670 cm⁻¹ (CO-Amid). — ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 1.96 (s; 1-NHAc), 2.03 (s; OAc), 2.06 (s; OAc), 2.06 (s; OAc), ≈4.4 (m; 6-CH₂), 4.5 (m; 5-H), 5.44 (t, ³J_{4/5} = 9.4 Hz; 4-H), 5.96 (t, ³J_{3/4} = 9.4 Hz; 3-H), 4.40 (t, ³J_{2/3} = 9.1 Hz; 2-H), 6.16 (t, ³J_{1/2} = 9.6 Hz; 1-H), 10.14 (d, ³J_{1/NH} = 9.1 Hz; NH). — MS (70 eV): m/e = 365 (8%, M⁺), 329 (4), 278 (13), 269 (14), 243 (32), 219 (30), 209 (16), 196 (43), 190 (15), 186 (16), 176 (20), 168 (31), 154 (31), 145 (100), 130 (25), 126 (41), 115 (56), 103 (58), 88 (44), 84 (38), 72 (34), 60 (13).

C₁₄H₂₀ClNO₈ (365.6) Ber. C 45.95 H 5.51 N 3.83 **2**: Gef. C 45.91 H 5.52 N 3.70

3: Gef. C 45.92 H 5.56 N 3.76

5: Gef. C 45.81 H 5.46 N 3.70

2. Fraktion R_F = 0.30: Der anfallende Sirup wird aus Ethanol/Petrolether kristallisiert. Ausb. 440 mg (1.2 mmol, 6.0%) **3**, Schmp. 169°C, $[\alpha]_D^{20} = +31.3^\circ$ (1.0% in Chloroform).

IR (KBr): 3300 (NH), 1740 (CO-Ester), 1670 cm⁻¹ (CO-Amid). — ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): δ = 1.95 (s; 1-NHAc), 1.99 (s; OAc), 1.99 (s; OAc), 2.01 (s; 6-OAc), 4.6 (m; 6-CH₂), 4.6 (m; 5-H), 5.76 (t, ³J_{4/5} = 7.1 Hz; 4-H), 5.95 (dd, ³J_{3/4} = 7.9 Hz; 3-H), 4.95 (dd, ³J_{2/3} = 3.4 Hz; 2-H), 6.43 (dd, ³J_{1/2} = 4.1 Hz; 1-H), 10.04 (d, ³J_{1/NH} = 8.8 Hz; NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.73 (CH₃-Ester), 23.14 (CH₃-Amid), 57.32 (C-2), 61.42 (C-6), 66.48 (C-4), 69.60 (C-3), 71.36 (C-5), 77.46 (C-1), 169.43 (CO-Ester), 170.01 (CO-Ester), 170.36 (CO-Ester), 170.98 (CO-Amid). — MS (70 eV): m/e = 365 (13%, M⁺), 329 (4), 307 (3), 292 (5), 278 (20), 269 (21), 243 (34), 219 (30), 209 (19), 196 (44), 190 (35), 186 (37), 176 (22), 168 (26), 154 (24), 145 (100), 130 (35), 126 (31), 115 (38), 103 (52), 88 (35), 84 (37), 72 (23), 60 (20).

1-N-Acetyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-chlor-2-desoxy-α-D-galactopyranosylamin (5): In 100 ml wasserfreiem Acetonitril werden 5.44 g (20.0 mmol) **4**¹⁸⁾ und 9.9 g (60.0 mmol) Tetraethylammonium-chlorid gelöst. Bei +10°C und einem Anodenpotential von +1.2 V wird bis zum fast vollständigen Umsatz von **4** elektrolysiert. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch mit Laufmittel B

und C verfolgt. Nach der für **2** und **3** beschriebenen Aufarbeitung werden 6.5 g Rohprodukt erhalten, die an Kieselgel (1.5 × 0.03 m, Laufmittel C) chromatographiert werden. Die Fraktion mit $R_F = 0.45$ wird aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 1.26 g (3.4 mmol, 17%) **5**, Schmp. 185°C, $[\alpha]_D^{20} = +139.2^\circ$ (1.0% in Chloroform).

IR (KBr): 3330 (NH), 1740 (CO-Ester), 1690 (CO-Amid), 1520 (NH-Deformation), 670 cm^{-1} (C-Cl). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 1.80$ (s; NHAc), 1.90 (s; OAc), 1.94 (s; OAc), 2.03 (s; 4-OAc), 4.25 (m; 6-CH₂), 4.65 (m, $^3J_{4/5} = 1.5$, $^3J_{5/6} = 5.3$, $^3J_{5/6} = 7.5$ Hz; 5-H), 5.62 (dd, $^3J_{3/4} = 4.1$ Hz; 4-H), 5.77 (dd; 3-H), 4.79 (dd, $^3J_{2/3} = 10.0$ Hz; 2-H), 6.47 (dd, $^3J_{1/2} = 5.3$ Hz; 1-H), 9.78 (d, $^3J_{1/\text{NH}} = 9.3$ Hz; NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.62$ (CH₃-Ester), 23.07 (CH₃-Amid), 53.75 (C-2), 61.54 (C-6), 69.93 (C-5), 67.46/67.73 (C-3/C-4), 77.14 (C-1), 170.14 (CO-Ester), 170.56 (CO-Ester), 170.56 (CO-Ester), 171.57 (CO-Amid). — MS (70 eV): $m/e = 365$ (2%, M^+), 329 (1), 307 (3), 292 (7), 278 (4), 269 (4), 243 (12), 219 (35), 209 (8), 196 (39), 190 (33), 186 (26), 176 (22), 172 (26), 168 (25), 161 (33), 154 (22), 148 (45), 145 (100), 130 (35), 126 (43), 115 (58), 103 (59), 88 (55), 84 (45), 60 (20).

5-Chlor-5-desoxy-2,3-*O*-isopropyliden-1-*O*-methyl- β -*D*-threo-hexulo-5-enopyranose (**7**): Die Lösung von 1.15 g (5.32 mmol) **6**¹⁹⁾ und 6.6 g (40 mmol) Tetraethylammonium-chlorid in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter Rühren bei 0°C und +0.9 V elektrolysiert. Gaschromatographische Kontrolle der Reaktion (Säule OV 225, 0.4 × 200 cm, Temp. 135°C, $\text{N}_2 = 35$ ml/min) zeigt schon nach 2 h einen vollständigen Umsatz von **6**. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Rohprodukt an Kieselgel (0.5 × 0.03 m, Laufmittel A) getrennt. Fraktion $R_F = 0.47$: Ausb. 50 mg (0.2 mmol, 3.8%) **7** als Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -25.0^\circ$ (1.77% in Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 1.48$ (s; CH₃), 1.56 (s; CH₃), 3.37 (s; 1-OCH₃), 3.79 (d; 1-H'), 3.93 (d, $^2J_{1/1'} = 10.8$ Hz; 1-H), 4.76 (d; 4-H), 4.94 (d, $^3J_{3/4} = 1.9$ Hz; 3-H), 6.10 (4-OH), 6.88 (s; 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 28.95$ (CH₃), 30.64 (CH₃), 59.83 (1-OCH₃), 66.26 (C-3), 72.37 (C-1), 79.64 (C-4), 102.26 (C-2), 110.97 (C-Isoprop.), 111.75 (C-5), 140.48 (C-6). — MS (70 eV): $m/e = 235$ (3%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 217 (3), 175 (7), 147 (16), 144 (100), 129 (68), 119 (9), 102 (5), 87 (9), 59 (37), 45 (80), 43 (38).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$ (250.6) Ber. C 47.89 H 6.03 Gef. C 48.20 H 6.18

Literatur

- ¹⁾ W. A. Szarek, Adv. Carbohydr. Chem. **28**, 226 (1973).
- ²⁾ D. J. Cooper, Pure Appl. Chem. **28**, 455 (1971).
- ³⁾ L. Ebersson und H. Schäfer, Fortschr. Chem. Forsch. **21**, 1 (1972).
- ⁴⁾ F. Beck, Elektroorganische Chemie, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- ⁵⁾ N. L. Weinberg und H. R. Weinberg, Chem. Rev. **68**, 449 (1968).
- ⁶⁾ J. Nelson und R. T. Iwamoto, J. Electroanal. Chem. **7**, 218 (1964).
- ⁷⁾ G. Fajta, M. Fleischmann und D. Pletcher, J. Electrochem. Soc. **25**, 455 (1970).
- ⁸⁾ J. Adamson und A. B. Foster, Carbohydr. Res. **10**, 517 (1969).
- ⁹⁾ P. R. Bradley und E. Bunzel, Can. J. Chem. **43**, 1460 (1965).
- ¹⁰⁾ D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1971.
- ¹¹⁾ ^{11a)} H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 100, Thieme, Stuttgart 1973. — ^{11b)} ebenda, S. 122.
- ¹²⁾ K. Igarashi, T. Homa und T. Imagawa, Tetrahedron Lett. **1968**, 755.
- ¹³⁾ F. W. Lichtenthaler und P. Emig, Carbohydr. Res. **7**, 121 (1968).
- ¹⁴⁾ D. G. Streefkerk, M. J. A. deBie und J. F. G. Vliegenhart, Carbohydr. Res. **33**, 339 (1974).
- ¹⁵⁾ D. Horton und W. N. Turner, J. Org. Chem. **30**, 3887 (1965).
- ¹⁶⁾ T. Radford und D. C. De Jongh in J. R. Walker, Biochemical Application of Mass Spectroscopy, S. 313, Wiley Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1972.
- ¹⁷⁾ M. Dyer-Juszynski und H. W. Flowers, Carbohydr. Res. **23**, 41 (1972).
- ¹⁸⁾ N. Roth und W. Pigman, Methods in Carbohydrate Chemistry, 1. Aufl., Bd. 2, S. 405, Academic Press, New York 1963.
- ¹⁹⁾ A. Klemer, G. Rodemeyer und F. J. Linnenbaum, Chem. Ber. **109**, 2849 (1976).

[449/78]