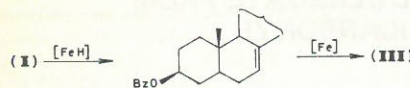


The "iron hydride" species produced above can now be used to hydrogenate either ergosteryl benzoate or ergosteryl benzoate iron tricarbonyl to  $\Delta^7$ -ergosteryl benzoate (V) which is well known to isomerise to ergosta-8(14)-22-dienyl benzoate (III) in the presence of transition metal catalyst<sup>3</sup>.



## EXPERIMENTAL

Unless otherwise stated, m.p.s. were determined on a kofler hot stage apparatus and are uncorrected, optical rotations were determined in Analar chloroform, u.v. spectra in ethanol and n.m.r. spectra in deuteriochloroform at 220 MHz. Mass spectra were run on an A.E.I., MS 9 or Perkin-Elmer 270 mass spectrometer. All solvents were purified according standard procedures. Light petroleum refers to the fraction of boiling range 40-60°. Organic extracts were dried over MgSO<sub>4</sub>. T.l.c. was carried out on silica gel GF 254 plates. For preparative work these were 1 mm thick; the developing solvent is given in parenthesis.

### Pyrolysis of ergosteryl benzoate iron tricarbonyl complex

Ergosteryl benzoate iron tricarbonyl<sup>2</sup> (1.2 g) was heated under nitrogen at 185-190° for 7 days. The crude product in benzene was filtered through alumina (grade V) to give a yellow solid (996 mg). Decomplexation with FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (2 g) in benzene: ethanol (1:1, 16 ml) under nitrogen for 16 h at 20° followed by extraction into ether, washing with water, drying (MgSO<sub>4</sub>) and evaporation gave a solid (760 mg). The crude product in benzene (5 ml) was treated with 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (250 mg) and stirred at 20° for 1 h. Filtration of the solution through alumina (grade V) gave a mixture of two products (250 mg) which were separated by p.l.c. (silicagel, light petroleum: ether 95:5 two elutions). Extraction of the alumina with ether gave the 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione adduct of ergosteryl benzoate.

### Ergosta-8(14)-22-dienyl benzoate (III)

Recrystallisation of the less polar compound (three times from EtOAc-MeOH) gave ergosta-8(14)-22-dienyl benzoate (90 mg) m.p. 133° (lit.<sup>4</sup>, 134-135°)  $[\alpha]_D^{21} = -17^\circ$  ( $c = 0.27$ , CHCl<sub>3</sub>) (lit.<sup>4</sup>

$[\alpha]_D = -19^\circ$ )  $m/e = 502$   $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 227$  ( $\epsilon = 15,500$ ) and 271 ( $\epsilon = 1,500$ ) nm. (Found: C, 83.72; H, 9.74. C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> requires C, 83.67; H, 9.96%) n.m.r. (+) 4.83 (2H, C-22 and C-23), 5.07 (1H, C-3), 8.98 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz) 9.08 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 9.14 (3H, s), 9.15 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 9.18 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz) and 9.43 (3H, s).

### Neoergosteryl benzoate (II)

Recrystallisation of the more polar compound (three times from EtOAc-MeOH) gave neoergosteryl benzoate (34 mg) m.p. 130-132° (rearranges between 126-129°)  $[\alpha]_D^{21} = -6.07$  ( $c = 0.28$ , CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 225$  ( $\epsilon = 22,000$ ) and 269 ( $\epsilon = 3,400$ ) nm. n.m.r. ( $\tau$ ) 3.15 (2H, aromatic-H), 4.65 (1H, C-3), 4.80 (2H, C-22 and C-23), 8.92 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 9.08 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 9.16 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz), 9.18 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz) and 9.39 (3H, s).

### Neoergosteryl acetate

Hydrolysis of the benzoate and acetylation in the usual way followed by recrystallisation from EtOAc-MeOH and then from acetone gave neoergosteryl acetate as needles m.p. 120-121° which did not show any depression of m.p. with an authentic sample<sup>5</sup>.

## ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully acknowledge the interest shown by Professor Sir Derek Barton and thank him for advice and discussions. This work was carried out during the tenure of a Postdoctoral Fellowship (Formación de Personal Investigador) from Spanish Government (to A.F.M.) and N.A.T.O. Fellowship (to S.G.D.).

## REFERENCES

1. R. PETTIT and G. F. EMERSON; *Adv. in Organometal. Chem.* 1 1964: A. J. BIRCH, P. E. CROSS, J. LEWIS, D. A. WHITE and S. B. WILDE; *J. Chem. Soc. A.* 1968, 332; P. MCARDLE and T. HIGGINS; *Inorg. Chim. Acta.* 1978, 30, 1303.
2. D. H. R. BARTON, A. A. L. GUNATILAKA, T. NAKANISHI, H. PATIN, D. A. WIDDOWSON and B. R. WORTH; *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1976, 821.
3. L. F. FIESER and M. FIESER; "Steroids". Chapman and Hall, 1959.
4. A. W. D. HUDGELL, J. H. TURNBULL and W. WILSON; *J. Chem. Soc.*, 1954, 814.
5. We thank Professor Sir Derek Barton for a Sample of neoergosteryl acetate.

## SINTESIS DE 2-AMINO-2-DESOXI-HEPTOSAS POR EL METODO DEL AMINONITRILLO

POR

J. A. GALBIS PEREZ, R. M.<sup>a</sup> PINTO CORRALIZA, E. ROMAN GALAN y M. GOMEZ GUILLEN

Departamento de Química Orgánica.  
Facultad de Ciencias de Badajoz. Universidad de Extremadura.

Recibido el 24 de noviembre de 1978

RESUMEN.—Se han preparado las 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptosa (I), 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptosa (III) y 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptosa (V), por hemihidrogenación de los 2-bencilamino-2-desoxi-heptononitrilos respectivos. La acetilación de estos compuestos conduce a los correspondientes derivados hexaacetilados, cuyas configuraciones y conformaciones se estudian mediante <sup>1</sup>H-RMN. Por otra parte, los aminoazúcares I, III y V se han caracterizado también como sus 2-hidroxi-1-naftilmetilén derivados, obtenidos por reacción con 2-hidroxi-naftalaldehído.

SUMMARY.—2-Amino-2-deoxy-D-glycero-L-gluco-heptose (I), 2-amino-2-deoxy-D-glycero-D-ido-heptose (III) and 2-amino-2-deoxy-D-glycero-D-talo-heptose (V), have been prepared by hemihydrogenation of the respective 2-benzylamino-2-deoxy-heptononitriles. Acetylation of these compounds gives the corresponding hexaacetyl derivatives, whose configurations and conformations are studied by <sup>1</sup>H-NMR. On the other hand, the amino sugars I, III and V have also been characterized as their 2-hydroxy-1-naphthylmethylene derivatives, obtained by reaction with 2-hydroxynaphthaldehyde.

## INTRODUCCION

Los procedimientos descritos en la literatura para la obtención de aminoazúcares a partir de aldosas, en los cuales se alarga la cadena carbonada en una unidad son, fundamentalmente, la síntesis del nitrometano, desarrollada por Sowden y col. (1) y posteriormente generalizada por otros autores, y la síntesis cianhidrínica o del aminonitrilo, utilizada por primera vez por Fischer y Leuchs (2), aunque su desarrollo y generalización se realizó posteriormente por Kuhn y col. (3).

El primero de estos métodos ha sido utilizado por diversos autores en la preparación de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-mano-heptosa y 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptosa (4, 5) a partir de D-galactosa, 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptosa y 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-galacto-heptosa (4, 5, 6) a partir de D-manosa, y 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-gulo-heptosa y 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptosa (4, 7) a partir de D-glucosa.

La síntesis cianhidrínica representa un procedimiento más rápido y ventajoso, aunque con el inconveniente que supone manipular cianuro de hidrógeno anhidro en estado líquido. Este procedimiento de síntesis fue aplicado por Kuhn y Kirschenlohr (8) a la D-galactosa y, por reducción del 2-bencilamino-2-desoxi-heptononitrilo obtenido con mejor rendimiento, obtuvieron una 2-amino-2-desoxi-heptosa a la que denominaron D-galaheptosamina y a la que D. Horton (9) le asigna como probable la configuración D-glicero-L-gluco.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Por hidrogenación a presión atmosférica del 2-bencilamino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (8, 10), empleando un catalizador de paladio sobre sulfato de bario al 10%, se ha obtenido 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptosa (I) en forma de hidrocloreuro. La acetilación de (I) con anhídrido acético en piridina condujo al 2-acetamido-1,3,4,6,7-penta-O-acetil-2-desoxi-D-glicero-β-L-gluco-heptopiranososa (IIβ), cuya estructura se demostró mediante análisis elemental y espectroscopías IR y de H-RMN. Los espectros de resonancia magnética de protones de estas sustancias (tabla I), registrados en piridina y cloroformo deuterado, mostraron unas constantes de acoplamiento  $J_{1,2}$ ,  $J_{2,3}$ ,  $J_{3,4}$  y  $J_{4,5}$  aproximadamente iguales a 9 Hz, con lo que quedó demostrada la relación *trans*-diaxial de estos protones, poniéndose así de manifiesto la configuración de C-1 y C-2, así como la conformación preferente, <sup>4</sup>C<sub>1</sub>, del anillo piranósico; la constante de acoplamiento  $J_{5,6}$  (2,0 Hz), indica una disposición "gauche" para estos protones. La configuración D-glicero-L-gluco, propuesta para la sustancia (I), se ha confirmado también indirectamente, ya que por difracción de Rayos X ha quedado inequívocamente demostrada la estructura de 1-fenil-4,5-(1,2-cis-D-glicero-L-gluco-heptofurano)-imidazolidina-2-tiona, obtenida por reacción de (I) con fenil-isotiocianato (11).

TABLA I

Desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los compuestos II, IV y VI a 90 MHz<sup>a</sup>

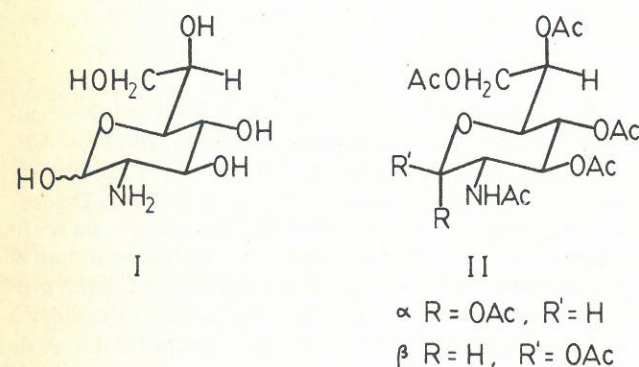
Comp.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-7'	H-N
II $\beta$ <sup>b</sup>	5,70 d J <sub>1,2</sub> 9,0	4,23 c J <sub>2,3</sub> 9,0	5,24 t J <sub>3,4</sub> 9,0	5,10 t J <sub>4,5</sub> 9,0	3,90 dd J <sub>5,6</sub> 2,0	5,1-5,3 m J <sub>6,7</sub> 5,0 J <sub>6,7'</sub> 7,5	4,30 dd J <sub>7,7'</sub> 12,0	4,13 dd	5,98 d J <sub>HN,2</sub> 9,5
II $\beta$ <sup>c</sup>	6,05 d J <sub>1,2</sub> 9,0	4,20-4,55 m J <sub>2,3</sub> 9,0	5,57 t J <sub>3,4</sub> 9,0	5,22 t J <sub>4,5</sub> 9,0	4,03 dd J <sub>5,6</sub> 2,0	5,38 m	4,2-4,55 m		7,92 d J <sub>HN,2</sub> 9,0
II $\alpha$ <sup>c</sup>	6,39 d J <sub>1,2</sub> 3,5	4,85 td J <sub>2,3</sub> 9,0	5,61 t J <sub>3,4</sub> 9,0	5,35 t J <sub>4,5</sub> 9,0	4,2-4,5 m	5,42 m	4,20 - 4,50 m		8,05 d J <sub>HN,2</sub> 9,0
IV $\beta$ <sup>b</sup>	5,94 d J <sub>1,2</sub> 2,0								
IV $\alpha$ <sup>b</sup>	6,25 d J <sub>1,2</sub> 4,5								
IV $\beta$ <sup>c</sup>	6,18 d J <sub>1,2</sub> 2,0								
IV $\alpha$ <sup>c</sup>	6,55 d J <sub>1,2</sub> 4,5								
VI $\alpha$ <sup>b</sup>	5,75 d J <sub>1,2</sub> 1,5	4,67 m J <sub>2,3</sub> 4,0 J <sub>2,4</sub> 1,0	5,13 t J <sub>3,4</sub> 4,0	5,38 dd J <sub>4,5</sub> 1,5	4,0 dd J <sub>5,6</sub> 9,5	5,25 m J <sub>6,7</sub> 2,0 J <sub>6,7'</sub> 4,7	4,43 dd J <sub>7,7'</sub> 12,0	4,12 dd	6,15 d J <sub>HN,2</sub> 10,0

(a) Los espectros se registraron haciendo "lock" sobre la señal del TMS, utilizado como referencia interna.

(b) Disolvente empleado: Cl<sub>3</sub>CD.

(c) Disolvente empleado: Piridina.

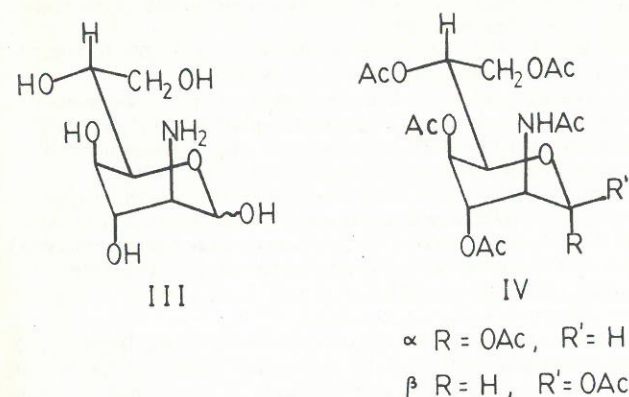
(d) Multiplicidad de las señales: d, doblete; dd, doblete; t, triplete; td, triplete de dobletes; c, cuartete; m, multiplete.



De las aguas madres de cristalización de II $\beta$  se aisló un producto minoritario al que asignamos la estructura de 2-acetamido-1,3,4,6,7-penta-O-acetil-2-desoxy-D-glicero- $\alpha$ -L-gluco-heptopiranososa (II $\alpha$ ), ya que su espectro de H-RMN presentó unas características similares al de II $\beta$ , salvo en lo concerniente a la señal debida al protón anomérico; esta señal apareció como doblete a campo más bajo que la del anomero  $\beta$ , lo que está de acuerdo con su disposición ecuatorial, y además, la constante de acoplamiento ( $J_{1,2}$  3,5 Hz) es indicativa de una disposición *cis* para los protones H-1 y H-2.

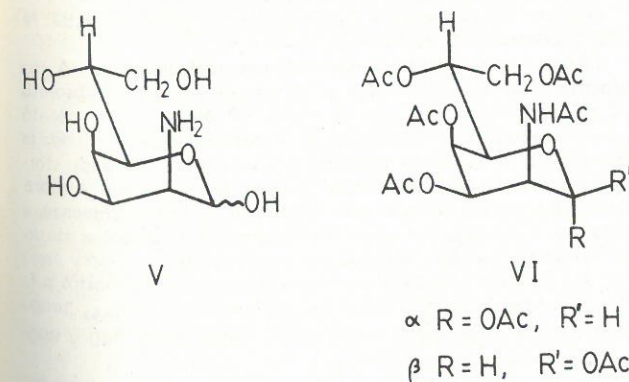
La hidrogenación catalítica del 2-bencilamino-2-desoxy-D-glicero-D-ido-heptonitrilo (10), llevada a cabo en las mismas condiciones que en el caso anterior, condujo a la 2-amino-2-desoxy-D-glicero-D-ido-heptosa (III), que se obtuvo en forma de hidrocloreto. Por acetilación de III con anhídrido acético en piridina, se obtuvo una mezcla de derivados acetilados, que no pudo purificarse por cristalización, pero cuyo análisis elemental estuvo de acuerdo con la fórmula molecular C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>12</sub>, correspondiente a una heptosamina peracetilada (seis grupos acetilo). Los espectros de H-RMN, registrados en cloroformo deuterado y piridina, resultaron bastante complejos, como era previsible al tratarse de una mezcla de sustancias, y no pudo hacerse una asignación completa de las señales observadas. Sin embargo, la zona de los protones anoméricos resultó lo suficientemente clara como para poder ser estudiada; en el espectro registrado en Cl<sub>3</sub>CD (tabla I), se observó en dicha zona una señal doblete ( $J_{2,0}$  Hz), que se asignó al H-1 del anomero  $\beta$  (IV $\beta$ ). A campo más bajo, y enmascarado por la señal del H-N, apareció otra señal doblete, que se puso de manifiesto al eliminar la señal de resonancia del H-N por tratamiento con D<sub>2</sub>O. Este segundo doblete ( $J_{4,5}$  Hz) se asignó al H-1 del anomero  $\alpha$  (IV $\alpha$ ), que, al ser ecuatorial, debe resonar a campo más bajo que el correspondiente axial del anomero  $\beta$  (12). El espectro registrado en piridina (tabla I) mostró unas características

similares al anterior, observándose asimismo ambos anomeros  $\alpha$  y  $\beta$ , y pudiéndose calcular, a partir de la integración de ambos espectros, que se encontraban en la relación 1:3. En la anterior discusión se presupone una conformación <sup>4</sup>C<sub>1</sub> para el anillo de piranososa, ya que, aunque



la  $\alpha$ -D-idopiranososa y algunos de sus derivados presentan la conformación <sup>1</sup>C<sub>4</sub> en una gran proporción, cuando se encuentran en disolución acuosa (13), Horton y col. (14) han demostrado que la penta-O-acetil- $\alpha$ -D-idopiranososa en disolución acetónica o clorofórmica presenta la conformación <sup>4</sup>C<sub>1</sub>, en la que todos los grupos acetoxilo presentan una disposición axial, mientras que el acetoximetilo presenta una disposición ecuatorial.

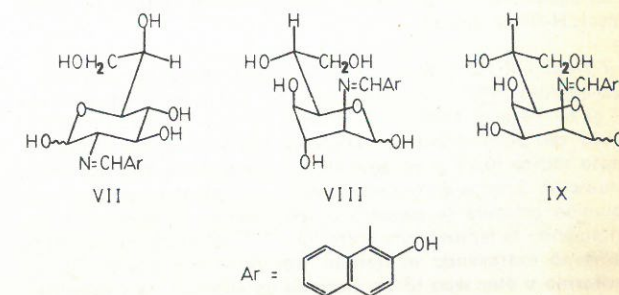
Por hidrogenación catalítica, llevada a cabo en las mismas condiciones anteriores, del 2-bencilamino-2-desoxy-D-glicero-D-talo-heptonitrilo, obtenido a partir de D-manosa siguiendo el procedimiento descrito en un trabajo anterior (10), se obtuvo 2-amino-2-desoxy-D-glicero-D-talo-heptosa (V) en forma de hidrocloreto.



La acetilación de V condujo al 2-acetamido-1,3,4,6,7-penta-O-acetil-2-desoxy-D-glicero- $\alpha$ -D-talo-heptopiranososa (VI $\alpha$ ), cuya estructura se demostró mediante análisis elemental, espectroscopía IR y de H-RMN. El espectro de resonancia magnética de protones, registrado en Cl<sub>3</sub>CD, resultó especialmente claro, y pudo interpretarse totalmente con ayuda de las técnicas de deutерación y doble resonancia (barrido de frecuencia); cada uno de los protones dio origen a un multiplete, que no estaba demasiado próximo al de los protones contiguos y ello permitió un análisis del espectro de primer orden. La señal doblete que

apareció a campo más bajo, y que era debida a un protón intercambiable con deuterio, se asignó al H-N; sobre esta señal se midió  $J_{NH,2}$ . Al irradiar esta señal con una segunda frecuencia, o hacerla desaparecer por intercambio con deuterio, se observó una simplificación en una señal compleja que aparecía a campo más alto y que debe de corresponder a H-2. Esta señal presentó una constante de acoplamiento grande ( $J_{NH,2}$ ), otra media ( $J_{2,3}$ ), otra pequeña ( $J_{1,2}$ ) y otra más pequeña ( $\approx 1$  Hz) que se interpretó como un acoplamiento a larga distancia con H-4 (disposición en W de H-2 y H-4). La señal de H-1 apareció como un doblete, a campo ligeramente más alto que la señal debida a H-N, y se identificó muy fácilmente, ya que irradiando sobre H-2, se transformó en un agudo singlete; sobre esta señal se midió  $J_{1,2}$ . A campo más alto apareció la señal debida a H-4 como un doblete por acoplamiento con H-3 y H-5, presentando además un ligero acoplamiento con H-2. Al irradiar esta señal pudo identificarse la de H-5, que era la que aparecía a campo más alto entre las señales debidas a los protones del anillo piranosico; esta señal consistía en un doblete, y sobre ella se midieron  $J_{4,5}$  y  $J_{5,6}$ . La señal de H-3 apareció como triplete, ya que  $J_{2,3}$  resultó ser igual a  $J_{3,4}$ . Los protones H-7 y H-7' aparecieron cada uno de ellos como un doblete, formando la parte AM de un sistema AMX, formado por estos protones y H-6, que a su vez se halla acoplado con H-5. Sobre H-7 y H-7' se midieron  $J_{6,7}$ ,  $J_{6,7'}$  y  $J_{7,7'}$ . El protón H-6 da lugar a una señal muy compleja que no pudo estudiarse totalmente, ya que está solapada en parte con la señal de H-3. La magnitud observada para las constantes de acoplamiento entre H-1, H-2, H-3, H-4 y H-5, todas ellas comprendidas entre 1,5 y 4,0 Hz, demostró que no existían protones en disposición *trans*-diaxial, lo que confirma la estructura propuesta. El hecho de que H-2 y H-4 presenten un pequeño acoplamiento a larga distancia, indicativo de una disposición en W para estos protones, apoya la conformación preferente <sup>4</sup>C<sub>1</sub>. La configuración anomérica  $\alpha$  se asignó en base al pequeño valor de  $J_{1,2}$  (1,5 Hz), que es más próximo al valor medio observado para una constante de acoplamiento ecuatorial-ecuatorial (1,54 Hz), que al observado para una constante de acoplamiento ecuatorial-axial (3,66 Hz) (15). El valor de  $J_{5,6}$  (9,5 Hz) indica una disposición "anti" para estos protones.

Por reacción de las 2-amino-2-desoxy-heptosas (I, III y V) con el 2-hidroxi-naftaldehído, se obtuvieron los correspondientes 2-hidroxi-naftilmetilén derivados (VII, VIII y IX), cuyas estructuras se comprobaron mediante análisis elemental y espectroscopías UV e IR. En particular, los espectros UV resultaron ser casi idénticos al obtenido para la 2-desoxy-2-[(2-hidroxi-1-naftilmetilén)amino]-D-glucosa (16).



## PARTE EXPERIMENTAL

**Métodos generales.**—Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de la casa Gallenkamp, y están sin corregir. Las rotaciones ópticas se midieron en un polarímetro automático Perkin-Elmer 141. Los espectros de absorción en el infrarrojo se registraron en pastillas de bromuro potásico, en un espectrofotómetro Beckman IR-33. Los espectros UV se efectuaron en un espectrofotómetro Pye-Unicam SP-8000, de doble haz y registro automático; se utilizaron disoluciones acuosas de concentraciones comprendidas entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M. Los espectros de H-RMN se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer R-32, a 90 MHz, empleando como disolventes deuteriocloroformo y piridina; los valores de desplazamientos químicos ( $\delta$ , ppm) se dan referidos a tetrametilsilano como referencia interna; la interpretación de los espectros se facilitó empleando las técnicas de doble resonancia (modalidad: "barrido de frecuencia") y deuteración de la muestra por agitación con óxido de deuterio; los espectros se registraron a 35,5°, y las constantes de acoplamiento se midieron directamente sobre el espectro registrado con amplitud de barrido de 300 Hz. Como método analítico cualitativo se empleó cromatografía sobre capa fina de gel de sílice (Merck GF<sub>254</sub>), utilizando como desarrolladores benceno:etanol (3:1) y acetato de etilo:etanol (3:1), y como reveladores luz ultravioleta y ácido sulfúrico al 50% en caliente. También se utilizó la cromatografía ascendente sobre papel Whatman n.º 1, empleando como desarrollador butanol:piridina:agua (1:1:1) y como reveladores nitrato de plata-hidróxido sódico y disolución de ninhidrina al 2% en etanol.

**Hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptosa (I).**—A una disolución de 2-bencilamino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptononitrilo (10) (6 g, 20 mmol) en ácido clorhídrico 1 N (50 ml) se añadió paladio sobre sulfato de bario al 10% (2,5 g). A continuación se hidrogenó a presión atmosférica. Cuando terminó el consumo de hidrógeno, se filtró el catalizador y la disolución se concentró a presión reducida hasta la aparición de cristales de cloruro amónico, que se filtraron con ayuda de ácido clorhídrico concentrado, previamente enfriado. El filtrado se concentró a presión reducida hasta un aceite espeso al que se añadió metanol (10 ml), y la disolución resultante se dejó cristalizar en el frigorífico. Se obtuvo así un producto cristalino, que se identificó como hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptosa (3,5 g, 70%) y que se recristalizó por disolución en la mínima cantidad de agua y posterior adición de metanol. P.f. 157-159° (desc).  $[\alpha]_D^{24} -84,9^\circ \rightarrow -69,2^\circ$  (24 horas, c 4 en agua).

**2-Acetamido-1,3,4,6,7-penta-O-acetil-2-desoxi-D-glicero- $\beta$ -L-gluco-heptopiranososa (II $\beta$ ).**—A una disolución del hidrocloruro I (7 g) en piridina seca (50 ml) se añadió anhídrido acético (50 ml) y se calentó a 95-100° con agitación durante cinco horas. Al cabo de este tiempo, la disolución se vertió sobre agua-hielo y la mezcla resultante se extrajo con cloroformo (3 x 50 ml). Los extractos combinados se lavaron sucesivamente con ácido clorhídrico 2 N (2 x 50 ml), disolución saturada de bicarbonato sódico (2 x 50 ml) y agua. La disolución clorofórmica se secó con sulfato magnésico anhidro y se concentró a presión reducida hasta un aceite amarillo pálido, que se disolvió en metanol y se dejó cristalizar en el frigorífico, obteniéndose de esta forma el compuesto del título como un sólido blanco, que se recristalizó de etanol-agua. P.f. 217°;  $[\alpha]_D^{23} +30,2^\circ$  (c 0,5 en cloroformo);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3370 ( $\nu$ N-H), 1750 ( $\nu$ C=O de éster), 1665 ( $\nu$ C=O de amida), 1510 ( $\delta$ N-H)  $\text{cm}^{-1}$ ; H-RMN: tabla I.

**Análisis.**—Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>12</sub>: C, 49,45; H, 5,89; N, 3,03. Encontrado: C, 49,05; H, 5,87; N, 3,25.

Al llevar a sequedad la disolución metanólica y cristalizar de agua el residuo obtenido, se aisló el anómero  $\alpha$ , (II $\alpha$ ). Recristalizado de agua, presentó p.f. 86-87°;  $[\alpha]_D^{23} +56,9^\circ$  (c 0,54 en cloroformo); H-RMN: tabla I.

**2-Desoxi-2-[(2-hidroxi-1-naftilmetilén)amino]-D-glicero-L-gluco-heptosa (VII).**—Una disolución de 2-hidroxi-1-naftaldehído (2,1 g) en metanol (135 ml) se añadió a una disolución del hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-gluco-heptosa (0,9 g) y acetato sódico (0,75 g) en agua (9 ml). Después de dejar la mezcla de reacción 3 horas en la oscuridad y a temperatura ambiente, la disolución amarilla se evaporó a sequedad, a presión reducida, manteniendo la temperatura entre 10 y 15°. El exceso de aldehído se eliminó extrayendo el residuo tres veces con una mezcla de cloroformo y éter seco (3:1). Después de eliminar los disolventes,

el residuo se extrajo con agua a 0° (3 x 7 ml) para separar las sales. Es importante mantener la temperatura baja en este paso con objeto de disminuir la solubilidad de la base de Schiff. El residuo resultante se secó y se recristalizó de metanol. P.f. 192° (desc.);  $[\alpha]_D^{20} -203,5^\circ \rightarrow -190,0^\circ$  (24 horas; c 0,36 en piridina);  $\lambda_{\text{máx}}$  (agua) 228, 249, 303, 325, 394, 411 nm ( $\epsilon$  41400, 19700, 8100, 7600, 6600, 7100);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3430 ( $\nu$ OH fenólico ligado), 3200 ( $\nu$ OH polímero), 3030 ( $\nu$ CH arom.), 1625 ( $\nu$ C=N), 1600 ( $\nu$ C=C respiración anillo aromático)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>: C, 59,50; H, 5,82; N, 3,85. Encontrado: C, 59,35; H, 5,91; N, 3,75.

**Hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptosa (III).**—Se obtuvo por hidrogenación catalítica del 2-bencilamino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptononitrilo (10), análogamente a como se ha descrito para la preparación de (I). Tras filtrar el cloruro amónico, la disolución resultante se concentró a presión reducida hasta un aceite espeso al que se añadió etanol absoluto, y la mezcla se llevó de nuevo a sequedad. Esta operación se repitió varias veces hasta la aparición de un sólido blanco, que se recogió mecánicamente. Rto. 3,1 g (62%). P.f. 69° (desc.);  $[\alpha]_D^{25} \rightarrow -29,0^\circ$  (10 horas; c 1,3 en agua).

**2-Acetamido-1,3,4,6,7-penta-O-acetil-2-desoxi-D-glicero- $\beta$ -D-ido-heptopiranososa (IV $\beta$ ).**—Se obtuvo por acetilación de (III), en las mismas condiciones descritas para la preparación de (II $\beta$ ). Después de lavar y secar la disolución clorofórmica, se concentró a presión reducida hasta la obtención de un aceite oscuro, que se disolvió en etanol, decolorando a continuación esta disolución con carbón activo. Al concentrar, se obtuvo un aceite amarillo pálido que se disolvió en etanol y se volvió a llevar a sequedad a presión reducida. Esta última operación se repitió varias veces hasta la obtención de un sólido que se recogió mecánicamente. El producto así obtenido consistía fundamentalmente en el compuesto del título, impurificado por su anómero  $\alpha$ . P.f. 59-62°;  $[\alpha]_D^{20} -16,6^\circ$  (c 0,5 en cloroformo);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3370 ( $\nu$ N-H), 1750 ( $\nu$ C=O de éster), 1690 ( $\nu$ C=O de amida), 1540 ( $\delta$ N-H)  $\text{cm}^{-1}$ ; H-RMN: tabla I.

**Análisis.**—Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>12</sub>: C, 49,45; H, 5,89; N, 3,03. Encontrado: C, 49,10; H, 6,04; N, 3,22.

**2-Desoxi-2-[(2-hidroxi-1-naftilmetilén)amino]-D-glicero-D-ido-heptosa (VIII).**—Se preparó a partir del hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptosa por el procedimiento descrito en la preparación de VII. Recristalizado de metanol, presentó p.f. 185° (desc.);  $[\alpha]_D^{20} -127,2^\circ \rightarrow -190,0^\circ$  (36 horas; c 0,34 en piridina);  $\lambda_{\text{máx}}$  (agua) 228, 249, 303, 325, 394, 411 nm ( $\epsilon$  55800, 28500, 12100, 10300, 13600, 14500);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3520 ( $\nu$ O-H fenólico ligado), 3420-3200 ( $\nu$ O-H polímero), 3030 ( $\nu$ C-H aromático), 1620 ( $\nu$ C=N), 1580 ( $\nu$ C=C respiración anillo aromático)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>: C, 59,50; H, 5,82; N, 3,85. Encontrado: C, 59,27; H, 5,90; N, 3,99.

**2-Bencilamino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptononitrilo.**—A una suspensión de D-manosa (5,4 g, 30 mmol) en etanol absoluto (40 ml) se añadió bencilamina (4 ml, 40 mmol), y se calentó suavemente hasta total disolución de la mezcla. Una vez enfriada la disolución a temperatura ambiente y neutralizada con ácido clorhídrico concentrado, se añadió cianuro de hidrógeno anhidro (3 ml, 78 mmol) y se dejó estar hasta que el nitrilo comenzó a cristalizar. Cuando la cristalización se completó, se separó el sólido por filtración y se lavó sobre el filtro con etanol enfriado y éter. Rto. 7,1 g (80%). Recristalizado de etanol absoluto, mostró p.f. 121-122° (desc.);  $[\alpha]_D^{25} -30,0^\circ$  (c 0,5 en piridina);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3400-3290 ( $\nu$ O-H y  $\nu$ N-H), 2210 ( $\nu$ C=N), 1610, 1500, 740 y 690 (fenilo monosustituido)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: C, 56,74; H, 6,80; N, 9,45. Encontrado: C, 56,77; H, 6,70; N, 9,34.

**Hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptosa (V).**—Se obtuvo por hidrogenación catalítica del 2-bencilamino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptononitrilo, análogamente a como se ha descrito para la preparación de (I). Tras filtrar el cloruro amónico, la disolución resultante se concentró a presión reducida hasta un aceite espeso, al que se añadió metanol absoluto y el disolvente se evaporó de nuevo a presión reducida; esta operación se repitió varias veces. El sólido amorfo resultante se cristalizó de metanol. Rto. 3,8 g (76%); p.f. 148-151° (desc.);  $[\alpha]_D^{22} +78,0^\circ \rightarrow +60,2^\circ$  (4 horas; c 0,6 en agua).

**2-Acetamido-1,3,4,6,7-penta-O-acetil-2-desoxi-D-glicero- $\alpha$ -D-talo-heptopiranososa (VI $\alpha$ ).**—Se obtuvo por acetilación de (V), en las mismas condiciones descritas para la preparación de (II $\beta$ ). Después de lavar y secar la disolución clorofórmica, se concentró a presión reducida hasta un aceite oscuro que se decoloró por disolución en

metanol y tratamiento con carbón activo. Por concentración de la disolución metanólica se obtuvo un aceite amarillo que se solidificó por adición de agua. Recristalizado de etanol-agua, presentó p.f. 182-183°;  $[\alpha]_D^{22} -16,6^\circ$  (c 0,5 en cloroformo);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3330 ( $\nu$ N-H), 1765 ( $\nu$ C=O de éster), 1735 ( $\nu$ C=O de amida), 1530 ( $\delta$ N-H)  $\text{cm}^{-1}$ ; H-RMN: tabla I.

**Análisis.**—Calculado para C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>12</sub>: C, 49,45; H, 5,89; N, 3,03. Encontrado: C, 49,77; H, 5,85; N, 2,94.

**2-Desoxi-2-[(2-hidroxi-1-naftilmetilén)amino]-D-glicero-D-talo-heptosa (IX).**—Se preparó a partir del hidrocloruro de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptosa por el procedimiento descrito en la preparación de VII. Recristalizado de metanol presentó p.f. 195° (desc.);  $[\alpha]_D^{23} +207,6^\circ \rightarrow +195,2^\circ$  (96 horas; c 0,15 en piridina);  $\lambda_{\text{máx}}$  (agua) 228, 249, 303, 325, 394, 411 nm ( $\epsilon$  65900, 33000, 12900, 11400, 12900, 13600);  $\bar{\nu}_{\text{máx}}$  3500 ( $\nu$ O-H fenólico ligado), 3310 ( $\nu$ O-H polímero), 3030 ( $\nu$ C-H aromático), 1626 ( $\nu$ C=N), 1600 ( $\nu$ C=C respiración anillo aromático)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Análisis.**—Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>: C, 59,50; H, 5,82; N, 3,85. Encontrado: C, 59,18; H, 5,68; N, 3,82.

## AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al profesor doctor J. Calderón por los microanálisis elementales incluidos, realizados bajo su dirección en el Instituto de Química Orgánica General (C.S.I.C.), Madrid, y al M.E.C. por la Beca de Formación de Personal Investigador concedida a uno de nosotros (E.R.G.).

## BIBLIOGRAFIA

1. SOWDEN, J. C.; *Advan. Carbohydr. Chem.*, **6**, 291 (1951).
2. FISCHER, E. y LEUCHS, H.; *Ber.*, **35**, 3.787 (1902); **36**, 24 (1903).
3. KUHN, R. y KIRSCHENLOHR, W.; *Angew. Chem.*, **67**, 786 (1955).
4. GIBBS, C. F., WILLIAMS, D. T. y PERRY, M. B.; *Can. J. Chem.*, **47**, 1.479 (1969).
5. GARCIA GONZALEZ, F., FERNANDEZ BOLAÑOS, J. y GALBIS PEREZ, J. A.; *estos ANALES*, **70**, 1.082 (1974).
6. SATOH, C. y KIYOMOTO, A.; *Carbohydr. Res.*, **7**, 145 (1968).
7. WILLIAMS, D. T. y PERRY, M. B.; *Can. J. Chem.*, **47**, 4.493 (1969); **47**, 2.763 (1969).
8. KUHN, R. y KIRSCHENLOHR, W.; *Ann.*, **600**, 115 (1956).
9. HORTON, D.; "The amino sugars". R. W. Jeanloz Ed. Academic Press, New York and London, 1969, pág. 156.
10. GALBIS PEREZ, J. A., FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, J. I. y ARECES BRAVO, P.; *estos ANALES*, **72**, 820 (1976).
11. FERNANDEZ-BOLAÑOS, J., GALBIS PEREZ, J. A. y FERNANDEZ GARCIA-HIERRO, J. I.; resultados sin publicar. JIMENEZ GARAY, R., VILLARES, P., LOPEZ CASTRO, A. y MARQUEZ, R.; *Acta Cryst.*, **B34**, 184 (1978).
12. LEMIEUX, R. U. y STEVENS, J. D.; *Can. J. Chem.*, **43**, 2.059 (1965).
13. ANGYAL, S. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 157 (1969).
14. BHACCA, N. S., HORTON, D. y PAULSEN, H.; *J. Org. Chem.*, **33**, 2.484 (1968).
15. COXON, B.; *Methods in Carbohydr. Chem.*, **VI**, 513 (1972).
16. STACEY, M. y WEBBER, J. M.; *Methods in Carbohydr. Chem.*, **I**, 228 (1962).