

DERIVADOS DEL PIRROL. XXIII. REACCION DE
2-AMINO-2-DESOXI-HEPTOSAS CON BENZOILACETALDEHIDO (*) (**)

POR

F. GARCIA GONZALEZ

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Sevilla.

M. GOMEZ GUILLEN, J. A. GALBIS PEREZ, P. ARECES BRAVO y
E. ROMAN GALAN

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

Recibido el 14 de julio de 1979

RESUMEN.—Por reacción de benzilacetaldehído con 2-amino-2-desoxi-heptosas de configuraciones *D-glicero-D-talo* (Ib) y *D-glicero-D-ido* (Ic), se ha obtenido 4-benzil-2-(*D-mano*-pentitol-1-il)pirrol (IIa) y 4-benzil-2-(*D-gluco*-pentitol-1-il)pirrol (IIIa), respectivamente. Por otra parte, la reacción entre 2-amino-2-desoxi-*D-glicero-L-gluco*-heptosa (Ia) y benzilacetaldehído ha conducido a la obtención de 2-[(2-benzilvinil) amino]-2-desoxi-*D-glicero-α-L-gluco*-heptopiranososa (V). La asignación de las estructuras de estos compuestos se basa en el análisis elemental, datos polarimétricos, valoración oxidante con metaperyodato sódico, datos espectroscópicos (UV, IR, H-RMN) y preparación de derivados.

SUMMARY.—By reaction of benzilacetaldehyde with 2-amino-2-deoxy-heptoses, having *D-glycero-D-talo* (Ib) and *D-glycero-D-ido* (Ic) configurations, 4-benzyl-2-(*D-manno*-pentitol-1-yl)pyrrole (IIa) and 4-benzyl-2-(*D-gluco*-pentitol-1-yl)pyrrole (IIIa), are obtained, respectively. On the other hand, the reaction between 2-amino-2-deoxy-*D-glicero-L-gluco*-heptose (Ia) and benzilacetaldehyde gives 2-[(2-benzylvinyl) amino]-2-deoxy-*D-glicero-α-L-gluco*-heptopyranose (V). The structures of these compounds are assigned on the basis of the elemental analyses, polarimetric measurements, oxidative evaluation of the polyhydroxyl chains with sodium metaperiodate, spectral data (UV, IR, and H-NMR), and the preparation of derivatives.

INTRODUCCION

En comunicaciones anteriores de esta misma serie (1, 2) se ha descrito la preparación de pentahidroxipentil-pirroles por reacción de 2-amino-2-desoxi-heptosas con compuestos β-dicarbonílicos. El interés de las sustancias obtenidas radica en la fácil anhidrización de su cadena pentahidroxipentílica (1, 3, 4), que conduce directamente a C-glicósidos, de gran analogía estructural con otros compuestos de este tipo que presentan propiedades antivirásicas y antitumorales (5).

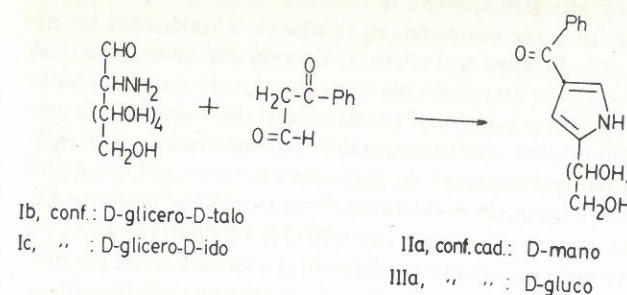
En el presente trabajo se describen las reacciones entre 2-amino-2-desoxi-*D-glicero-L-gluco*-heptosa (Ia), 2-amino-2-desoxi-*D-glicero-D-talo*-heptosa (Ib) y 2-amino-2-desoxi-*D-glicero-D-ido*-heptosa (Ic) con benzilacetaldehído.

(*) Parte XXII: Fernández-Bolaños, J.; Fuentes Mota, J.; Cert Ventulá, A. y Martín Calero, M.^a J.; estos ANALES, en prensa.

(**) Comunicado en parte, en el congreso conmemorativo del 75 Aniversario de la Real Sociedad Española de Física y Química; Madrid, Octubre de 1978.

RESULTADOS Y DISCUSION

Por reacción de las 2-amino-2-desoxi-heptosas Ib y Ic con benzilacetaldehído se han obtenido el 4-benzil-2-(*D-mano*-pentitol-1-il)pirrol (IIa) y el 4-benzil-2-(*D-gluco*-pentitol-1-il)pirrol (IIIa). Las reacciones se efectuaron en etanol-agua, a pH neutro y a temperatura ambiente. Los pirroles IIa y IIIa dieron reacción positiva en frío con el reactivo de Ehrlich, comportamiento característico de pirroles con una o las dos posiciones α libres (6). La existencia del núcleo de pirrol se puso asimismo de manifiesto por oxidación degradativa con metaperyodato sódico de la cadena pentahidroxipentílica de los compuestos IIa y IIIa, que condujo en ambos casos al 4-benzilpirrol-2-carbaldehído (IV), cuya estructura se demostró por comparación de sus propiedades (IR, H-RMN y p.f. mixto) con las de una muestra auténtica (7). En esta oxidación se consumieron 4 moles de metaperyodato por mol de sustancia, lo que demostró la existencia de 5 hidroxilos continuos en las cadenas de estos compuestos. La asignación de las configuraciones *D-mano* y *D-gluco* a las cadenas de los compuestos IIa y IIIa, respectivamente, se basa en las configuraciones de los aminoazúcares de partida, y

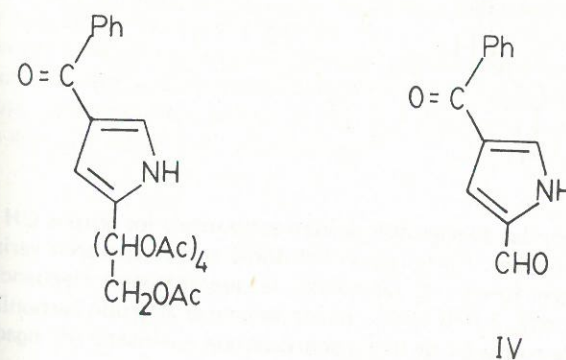


Ib, conf.: *D-glicero-D-talo*
Ic, " : *D-glicero-D-ido*

IIa, conf. cad.: *D-mano*
IIIa, " : *D-gluco*

están de acuerdo con el poder rotatorio específico observado para estos compuestos (2). Estas estructuras se confirmaron por espectroscopias UV e IR (ver PARTE EXPERIMENTAL), de acuerdo con los datos existentes en la bibliografía sobre sustancias análogas (7).

El tratamiento con anhídrido acético en piridina de los compuestos IIa y IIIa condujo a sus derivados pentaacetilados IIb y IIIb, respectivamente, cuyas estructuras están de acuerdo con sus análisis elementales y datos espectroscópicos de IR y H-RMN. A partir de los espectros de H-RMN registrados para estas sustancias (Tabla I) se ha podido asignar la conformación preferente en disolución de las



IIb, conf. cad.: *D-mano*

IIIb, " : *D-gluco*

cadenas pentaacetoxipentílicas. El compuesto IIb (configuración *D-mano*) muestra constantes de acoplamiento $J_{1',2'}$ y $J_{3',4'}$ cuyos valores están de acuerdo con una disposición "anti" para H-1' y H-2' y para H-3' y H-4'; en cambio, el valor de la constante de acoplamiento $J_{2',3'}$ indica una disposición "gauche" para estos protones. Los valores de $J_{4',5'}$ y $J_{4',5''}$ no se corresponden claramente con una disposición "gauche" o "anti" entre H-4' y H-5' ó H-5''. Este hecho, unido a la mayor libertad de giro que debe presentar el enlace entre C-4' y C-5', nos hace pensar que debe existir un equilibrio entre las dos conformaciones a y b (Figura 1) y, por lo tanto, las constantes de acoplamiento observadas deben ser el valor promedio de las constantes de acoplamiento existentes en ambos con-

fórmeros. En el compuesto IIIb (configuración *D-gluco*), los valores de las constantes de acoplamiento $J_{1',2'}$ y $J_{3',4'}$ también apoyan una disposición "anti" para estos protones, mientras que la constante de acoplamiento $J_{2',3'}$ indica que H-2' y H-3' se encuentran en disposición "gauche". Esto apoya que la conformación preferente en disolución no es la extendida en zig-zag en un plano

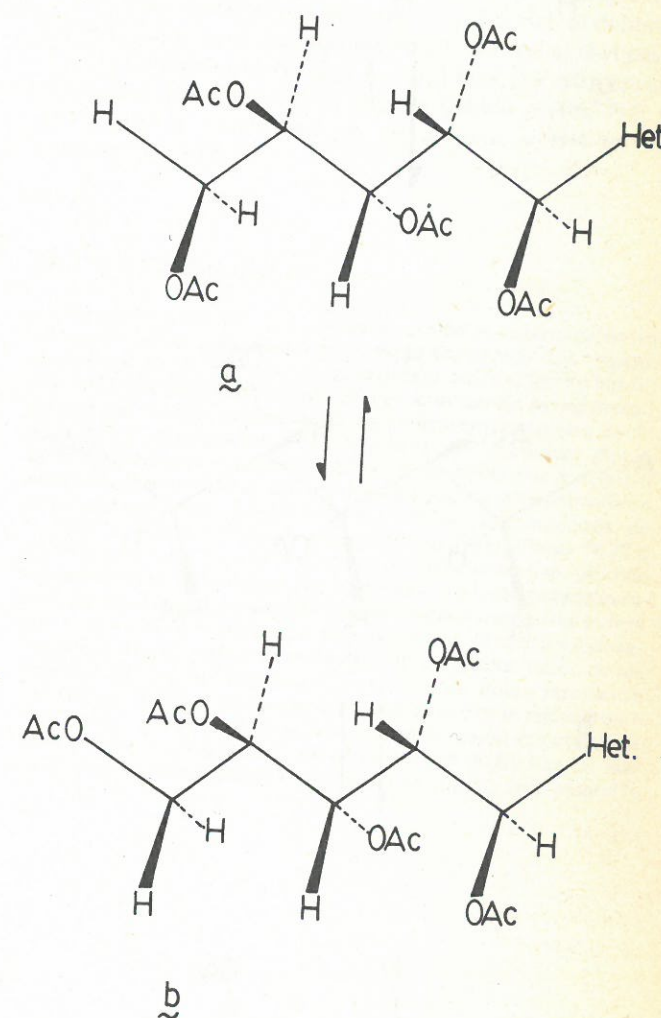
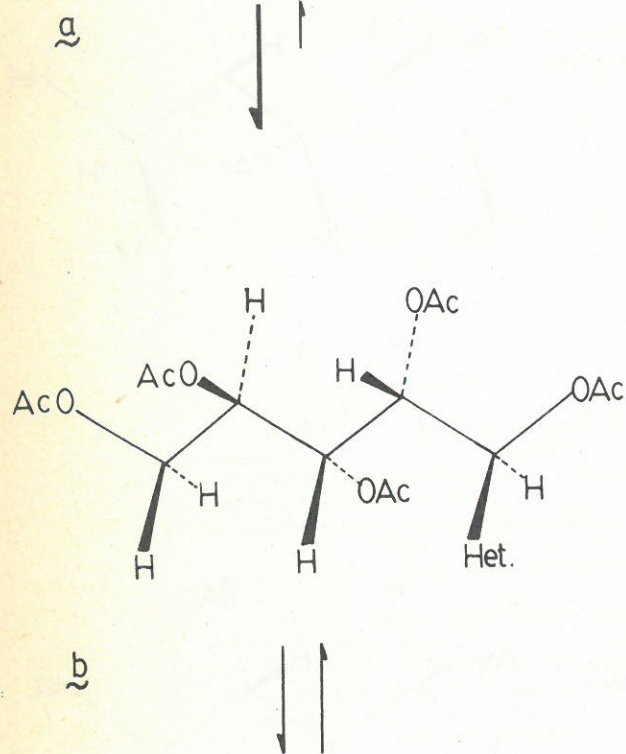
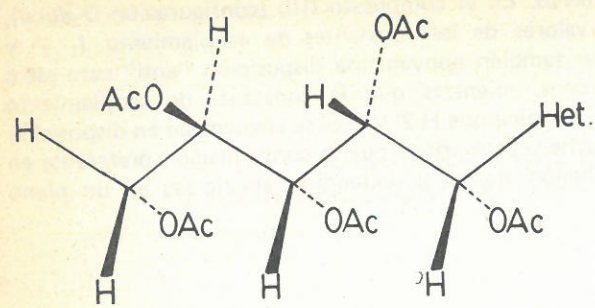


Figura 1

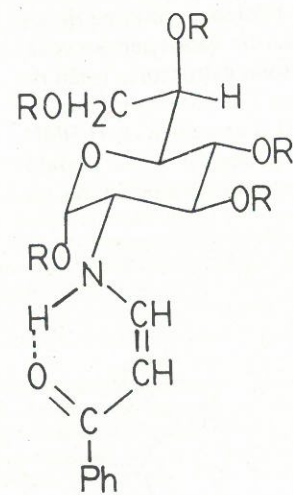
Conformaciones en zig-zag de la cadena pentaacetoxipentílica de configuración *D-mano* (compuesto IIb).

representada por a (Figura 2), sino que, como en el caso anterior y por las mismas razones apuntadas entonces, debe existir un equilibrio entre los conformeros b y c, en los que han desaparecido las interacciones 1,3-dipolares existentes en a entre los acetoxilos situados sobre C-1', C-3' y C-5'. Conformaciones análogas a éstas han sido también asignadas como preferentes en otros pentaacetoxipentil-heterociclos de configuraciones *D-gluco* y *D-mano* (2,8,9).

La reacción entre la heptosamina Ia y benzilacetaldehído no condujo al pentahidroxipentil-pirrol esperado, sino a la 2-[(2-benzilvinil) amino]-2-desoxi-D-



Se asignó la estructura del compuesto V sobre la base de su análisis elemental, propiedades físicas y químicas y datos espectroscópicos de IR, UV y de H-RMN, que se detallan a continuación. El producto V reduce los reactivos de Fehling y Tollens y además da color rojo con cloruro férrico, como sería de esperar de acuerdo con la estructura propuesta. El tratamiento de la enamina V con ácido diluido produce su hidrólisis, habiéndose detectado cromatográficamente su descomposición en la heptosamina Ia y benzoiacetaldehído. El espectro UV presenta dos máximos de absorción (ver PARTE EXPERIMENTAL) a longitudes de onda muy diferentes a las obtenidas para los máximos de absorción de los pentahidroxipentil-pirroles descritos anteriormente (IIa y IIIa). En cambio, estas longitudes de onda son similares a las de otras enaminas de estructura semejante ya descritas (7). El espectro de absorción en el IR muestra bandas que apoyan la estructura propuesta. Entre 3.290 y 3.200 cm^{-1} aparecen una serie



V, R = H

VI, R = Ac

de bandas fuertes que pueden atribuirse a los grupos OH y NH ligados. En la región del doble enlace aparecen varias bandas fuertes de las cuales, la que aparece a frecuencia más alta, 1.620 cm^{-1} , puede asignarse al grupo carbonilo de la forma *cis* de una β -aminocetona α,β -insaturada ligada intramolecularmente (7).

El espectro de H-RMN registrado en DMSO- d_6 (Tabla II), apoya asimismo la estructura asignada. A δ 10,22 ppm aparece el protón unido al nitrógeno como un doble doblete, por acoplamiento con el protón vinílico H-1' y con H-2. El hecho de que aparezca a campo tan bajo indica una fuerte asociación por puentes de hidrógeno con el carbonilo cetónico, lo que apoyaría la configuración *cis* asignada al doble enlace vinílico. Los protones vinílicos H-1' y H-2' aparecen como doble doblete y como doblete respectivamente. La constante de acoplamiento $J_{1',2'}$ 7,5 Hz está asimismo de acuerdo con una configuración *cis* para dicho doble enlace. Por otra parte, el protón anomérico aparece como doblete a δ 6,74 ppm, $J_{1,2}$ 4,0 Hz; del valor de esta constante de acoplamiento se deduce que es el anómero α el que existe casi exclusivamente en disolución en DMSO- d_6 .

Por acetilación de V con anhídrido acético en piridina se obtuvo su derivado pentaacetilado (VI), cuyo análisis elemental está de acuerdo con la estructura propuesta. El espectro IR presenta bandas características, similares a las otras enaminas de estructura análoga (7).

Figura 2
Conformaciones en zig-zag de la cadena pentaacetoxipentilica de configuración D-gluco (compuesto IIIb).

-glicero- α -L-gluco-heptopiranososa (V). Enaminas de este tipo han sido consideradas como intermedios de reacción en las síntesis de polihidroxialquil-pirroles a partir de aminoazúcares y compuestos β -dicarbonílicos (7,10).

El espectro de H-RMN registrado en Cl_3CD (Tabla II) también apoya dicha estructura. A δ 10,08 ppm aparece un ancho triplete que se asigna al protón sobre el nitrógeno. El gran desplazamiento paramagnético se atribuye al fuerte enlace de hidrógeno intramolecular con el carbonilo cetónico. La multiplicidad de esta señal se atribuye a constantes de acoplamiento casi idénticas con H-2 ($J_{\text{NH},2}$ 10,0 Hz) y con el protón vinílico H-1' ($J_{\text{NH},1'}$ 12,0 Hz). Este protón aparece como un doble doblete por acoplamiento con el protón antes indicado y con H-2' ($J_{1',2'}$ 8,0 Hz), que aparece como doblete a campo algo más alto. El valor de $J_{1',2'}$ indica una disposición *cis* para estos protones. El protón anomérico aparece como doblete ($J_{1,2}$ 3,5 Hz) a δ 6,24 ppm, lo que apoya una disposición ecuatorial indicativa de la configuración anomérica α asignada a esta sustancia. A campo ligeramente más alto, aparecen como tripletes los protones H-3 y H-4. La multiplicidad de estas señales se explica por la similitud entre las distintas constantes de acoplamiento $J_{2,3}$, $J_{3,4}$ y $J_{4,5}$ que resultan ser aproximadamente de 10,0 Hz. El valor de esta constante de acoplamiento está de acuerdo con una disposición *trans*-diaxial para estos protones, lo que indica que la conformación preferente en disolución (Cl_3CD) es la 4C_1 . Oculta por las resonancias de H-3 y H-4 aparece la señal de H-6 que no se ha podido estudiar; los protones H-5, H-7 y H-7' dan lugar a un multiplete complejo a δ 4,20 ppm; el desplazamiento químico de H-5 a campo relativamente alto está de acuerdo con la estructura piranosica asignada. El protón H-2 es el que aparece a campo más alto de los del azúcar, como era lógico prever y da origen a un triplete doblete, al presentar constantes de acoplamiento similares con H-3 y N-H ($J_{2,3} = J_{\text{NH},2} = 10,0$ Hz) y una constante de acoplamiento algo menor con H-1 ($J_{1,2}$ 3,5 Hz). La configuración anomérica α se ve apoyada asimismo por el hecho de que a 2,29 ppm aparece una señal asignada al grupo acetoxilo axial en C-1. Los grupos acetoxilos restantes aparecen entre 1,98 y 2,09 ppm.

La interpretación de este espectro se facilitó mediante desacoplamiento spin-spin, empleando la técnica de doble resonancia, modalidad "barrido de frecuencia". Así, al irradiar con una segunda frecuencia la señal correspondiente al N-H, la señal asignada a H-1' se transforma en un doblete ($J_{1',2'}$ 8,0 Hz) y la debida a H-2 en un doblete ($J_{2,3}$ 10,0 Hz, $J_{1,2}$ 3,5 Hz); esto confirma las asignaciones realizadas. Asimismo, al irradiar la señal de H-1, H-2 se transforma en un triplete ($J_{2,3} = J_{\text{NH},2} = 10,0$ Hz). Al irradiar la señal de H-2, el triplete originado por H-3 se transforma en doblete (H-2, el triplete originado de H-1 queda como un agudo singlete, y la señal N-H pasa a ser un ancho doblete ($J_{\text{NH},1'}$ 12,0 Hz). Por otra parte, al irradiar el centro del multiplete debido a H-5, H-7 y H-7', H-6 se transforma en un singlete, y H-4 en un doblete ($J_{3,4}$ 9,5 Hz).

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 de ultravioleta se efectuaron en un espectrofotómetro Pye-Unicam SP-8000 de doble haz y registro automático; se utilizaron disoluciones acuosas de concentraciones comprendidas entre 5×10^{-5} y 5×10^{-4} M. Los espectros de H-RMN se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer R-32 a 90 MHz, empleando como disolventes deuterio, dimetil sulfóxido hexadeuterado y acetona hexadeuterada; los valores de desplazamientos químicos (δ , ppm) se dan referidos al tetrametilsilano (TMS) ó 4,4-dimetil-4-silapentano-1-sulfonato sódico (DSS). La interpretación de los espectros se facilitó empleando la técnica de doble resonancia (modalidad "barrido de frecuencia"); los espectros se registraron a 35,5° y las constantes de acoplamiento se midieron directamente sobre el espectro registrado con una amplitud de barrido de 300 Hz. Como método analítico cualitativo se empleó cromatografía

Tabla I
Desplazamientos químicos (δ , ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los compuestos IIb y IIIb a 90 MHz^a

Comp. n°	Cadena						Heterociclo				
	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-5''	-OAc	H-1	H-3	H-5	Ph-CO-het.
IIb ^b	5,90 d $J_{1',2'} 8,0$	5,62 m $J_{2',3'} 2,0$	5,62 m $J_{3',4'} 9,5$	5,12 m	4,20 m	4,20 m	2,08 s (3H) 2,06 s (9H)	9,39 s ^c $J_{1,3} = 1$	6,78 m	7,36 dd $J_{3,5} = 1$	7,31-7,90 m (5H)
IIIb ^d	6,32 d $J_{1',2'} 9,0$	6,10 dd $J_{2',3'} 1,8$	5,91 dd $J_{3',4'} 9,0$	5,46 m $J_{4',5'} 3,0$ $J_{4',5''} 5,0$	4,48 dd $J_{5',5''} 12,0$	4,30 dd	2,06 s (3H) 2,02 s (3H) 1,98 s (3H)	2,00 s (3H) $J_{1,5} 2,5$			
IIIb ^b	5,86 d $J_{1',2'} 8,6$	5,67 dd $J_{2',3'} 2,0$	5,26 dd $J_{3',4'} 7,5$	5,12 m $J_{4',5'} 3,0$ $J_{4',5''} 5,3$	4,25 dd $J_{5',5''} 12,0$	4,05 dd	1,93 s (3H) 2,13 s (3H) 2,11 s (3H) 2,07 s (3H) 2,02 s (3H) 1,99 s (3H)	9,82 s ^c $J_{1,3} = 1$ $J_{1,5} 3,0$	6,77 m	7,55 dd $J_{3,5} 1,5$	7,90-7,40 m (5H)

^a Multiplicidad: (s) singlete, (d) doblete, (dd) doble doblete, (m) multiplete. ^b Registrado en Cl_3CD . ^c Presenta el ensanchamiento típico de H unido a N. ^d Registrado en piridina- d_5 .

TABLA II

Desplazamientos químicos (δ , ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los compuestos V y VI a 90 MHz^a

Comp. n°	N-H	H-1'	H-2'	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-7'	-OAc	Ph-
V ^b	10,22 dd ^c J _{NH,1'} 13,0 J _{NH,2} 9,2	7,11 dd J _{1',2'} 7,5	5,72 d	6,74 d J _{1,2} 4,0	←-----→			5,20-3,00					7,95-7,40 m
VI ^d	10,08 t ^c J _{NH,1'} 12,0 J _{NH,2} 10,0	6,80 dd J _{1',2'} 8,0	5,75 d	6,24 d J _{1,2} 3,5	3,55 td J _{2,3} 10,0 J _{2,NH} 10,0	5,36 t J _{3,4} 9,5	5,06 t J _{4,5} 9,5	4,0-4,4 m	5,25 m-	4,0-4,4 m		2,29 s (3H) 2,09 s (3H) 2,02 s (6H) 1,98 s (3H)	7,90-7,35 m

a) Multiplicidad: (s) simplete, (d) doblete, (dd) doble doblete, (t) triplete, (td) triple doblete, (m) multiplete. b) Registrado en DMSO-d₆. c) Presenta el ensanchamiento típico de H unido a N. d) Registrado en Cl₃CD.

sobre capa fina de gel de sílice (Merck GF₂₅₄), utilizando como desarrollador acetato de etilo-etanol (3:1), y como reveladores luz ultravioleta y vapores de yodo. También se usó la cromatografía ascendente sobre papel Whatman número 1, empleando como desarrollador butanol-piridina-agua (1:1:1) y como revelador nitrato de plata-hidróxido sódico. El número de hidroxilos contiguos en los pentahidroxipentil-pirroles se determinó mediante valoración del consumo de ion metaperiodato, según el método descrito por García González y col. (11), basado en el procedimiento de Fleury y Lange (12).

4-Benzoil-2-(D-glucopentitol-1-il)pirrol (IIIa).—Una disolución del hidrocloreto de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-D-ido-heptosa (Ic) (14) (7,36 g, 30 mmol) en agua (30 ml) se neutralizó con carbonato sódico y se trató con benzoiacetaldéhidro (15, 16) (4,4 g, 30 mmol). La mezcla de reacción se dejó estar a temperatura ambiente durante diez días. Al cabo de este tiempo, se extrajo con cloroformo (4 x 25 ml) y con acetona (4 x 25 ml). La capa acetónica se separó y se concentró hasta un aceite espeso que se cristalizó de etanol, obteniéndose así un sólido blanco cristalino. Rto. 14%. Recristalizado de agua, presentó p.f. 193-195°; $[\alpha]_D^{25} + 17,2^\circ$ (c, 0,5 en agua); $\lambda_{\text{máx}}$ 255, 300^h nm (ϵ 12350, 6950); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 3500-3320 (NH, OH), 1600 (C=O), 1555 y 1495 (C=C aromático) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₁₆H₁₉NO₆: C, 59,81; H, 5,91; N, 4,36. Encontrado: C, 59,83; H, 5,79; N, 4,25. Consumo de IO₄: 4,0 moles.

2-(Penta-O-acetil-D-glucopentitol-1-il)4-benzoilpirrol (IIIb).—4-Benzoil-2-(D-glucopentitol-1-il)pirrol (IIIa) (0,1 g, 0,31 mmol) se disolvió en una mezcla de piridina (1 ml) y anhídrido acético (0,5 ml). La mezcla de reacción se dejó estar 24 horas en el frigorífico, al cabo de las cuales se añadió sobre agua-hielo (15 ml) y se agitó con una varilla de vidrio hasta que cristalizó. El producto cristalino se filtró y se lavó con agua fría. Rto. 73%. Recristalizado de etanol-agua (1:1), presentó p.f. 162-164° (desc.); $[\alpha]_D^{23} + 111,20^\circ$ (c, 0,5 en piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 3210 (NH), 1735 (C=O éster), 1605 (C=O cetónico), 1565 y 1495 (C=C aromático) cm⁻¹; H-RMN: Tabla I.

Análisis.—Calculado para C₂₆H₂₉NO₁₁: C, 58,76; H, 5,46; N, 2,64. Encontrado: C, 58,74; H, 5,64; N, 2,78.

4-Benzoil-2-(D-mano-pentitol-1-il)pirrol (IIIa).—2-Amino-2-desoxi-D-glicero-D-talo-heptosa (Ib) (14) (7,36 g, 30 mmol) se trató con benzoiacetaldéhidro por un procedimiento análogo al utilizado en la síntesis de IIIa. La mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente durante ocho días, al cabo de los cuales se extrajo con cloroformo (3 x 20 ml) y con acetona (5 x 30 ml). La capa acetónica se concentró hasta un aceite espeso que se cristalizó de etanol. Rto. 10%. Recristalizado de metanol-agua, presentó p.f. 196-198° (desc.); $[\alpha]_D^{19} - 28,9^\circ$ (c, 0,46 en piridina); $\lambda_{\text{máx}}$ 255, 300^h nm (ϵ 9100, 4900); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 3460-3230 (NH, OH), 1605 (C=O), 1545 y 1495 (C=C aromático) cm⁻¹.

Análisis.—Calculado para C₁₆H₁₉NO₆: C, 59,81; H, 5,91; N, 4,36. Encontrado: C, 60,08; H, 6,02; N, 4,50. Consumo de IO₄: 3,9 moles.

2-(Penta-O-acetil-D-mano-pentitol-1-il)4-benzoilpirrol (IIIb).—Se obtuvo a partir de 4-benzoil-2-(D-mano-pentitol-1-il)pirrol (IIIa) por el procedimiento descrito en la preparación de IIIb. Rto. 72%. El producto cromatográficamente puro presentó p.f. 62-64°; $[\alpha]_D^{19}$

- 29,0° (c, 0,51 en piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 3300 (NH), 1750 (C=O éster), 1635-1625 (C=O cetónico), 1565 y 1500 (C=C aromático) cm⁻¹; H-RMN: Tabla I.

Análisis.—Calculado para C₂₆H₂₉NO₁₁: C, 58,76; H, 5,46; N, 2,64. Encontrado: C, 58,79; H, 5,65; N, 2,67.

4-Benzoilpirrol-2-carbaldehído (IV).—Este compuesto se preparó a partir de IIIa ó IIIa empleando el siguiente procedimiento: Una disolución de metaperiodato sódico (0,55 g, 2,5 mmol) en agua (2 ml) enfriada a 0°, se adicionó gota a gota y con agitación sobre otra disolución, también a 0°, del compuesto (IIIa ó IIIa) (0,46 g, 0,5 mmol) en agua (4 ml). Inmediatamente, la disolución se coloreó de amarillo y se observó la aparición de un precipitado blanco voluminoso. La suspensión, una vez terminada la adición, se continuó agitando durante media hora, pasada la cual se filtró el producto, que se lavó sobre el filtro con agua a 0° hasta que las aguas de lavado no precipitaron al añadir unas gotas de nitrato de plata. Rto. 77%. Recristalizado de etanol-agua (1:1), presentó p.f. 128-130°. Este compuesto se identificó por comparación de sus propiedades con las de una muestra auténtica (7) (IR, H-RMN y p.f. mixto).

2-(2-Benzoilvinil)amino-2-desoxi-D-glicero- α -L-glucopentopirranosa (V).—Una disolución del hidrocloreto de 2-amino-2-desoxi-D-glicero-L-glucopentosa (Ia) (13,14) (7,36 g, 30 mmol) en agua (40 ml) se neutralizó con carbonato sódico (1,59 g, 15 mmol) hasta pH 7, y se adicionó sobre benzoiacetaldéhidro (4,4 g, 30 mmol). Inmediatamente se separó un sólido blanco cristalino que se filtró a las dos horas y se lavó con etanol absoluto. Rto. 52%. Recristalizado de etanol absoluto, presentó p.f. 159-160°; $[\alpha]_D^{19} - 254,7^\circ$ (c, 0,46 en piridina); $\lambda_{\text{máx}}$ 248, 342 nm (ϵ 7800, 20200); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 3400-3290 (NH, OH), 1620 (C=O), 1570 y 1495 (fenilo) cm⁻¹; H-RMN: Tabla II.

Análisis.—Calculado para C₁₆H₂₁NO₇: C, 56,64; H, 6,19; N, 4,12. Encontrado: C, 56,81; H, 6,46; N, 3,96.

1,3,4,6,7-Pentaacetoxipentil-2-(2-benzoilvinil)amino-2-desoxi-D-glicero- α -L-glucopentopirranosa (VI).—Se obtuvo a partir de 2-(2-benzoilvinil)amino-2-desoxi-D-glicero- α -L-glucopentopirranosa (V) por el procedimiento descrito en la preparación de IIIb. Rto. 75%. Recristalizado de etanol-agua, presentó p.f. 203-204° (desc.); $[\alpha]_D^{19} - 104,0^\circ$ (c, 0,5 en piridina); $\bar{\nu}_{\text{máx}}$ 1730 (C=O éster), 1620 (C=O cetónico), 1570 y 1535 (fenilo) cm⁻¹; H-RMN: Tabla II.

Análisis.—Calculado para C₂₆H₃₁NO₁₂: C, 56,85; H, 5,64; N, 2,54. Encontrado: C, 56,77; H, 5,76; N, 2,37.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. Dr. J. Calderón por los microanálisis elementales incluidos, realizados bajo su dirección en el Instituto de Química Orgánica General (C.S.I.C.), Madrid.

BIBLIOGRAFIA

- GARCIA GONZALEZ, F.; FERNANDEZ-BOLAÑOS, J. y GALBIS PEREZ, J. A.; *estos ANALES*, 70, 1082 (1974).
- GOMEZ GUILLEN, M.; GALBIS PEREZ, J. A. y ARECES BRAVO, P.; *estos ANALES*, 75, 756 (1979).
- GOMEZ GUILLEN, M.; GALBIS PEREZ, J. A.; ROMAN GALAN, E. y ESPINOSA GARCIA, J.; *estos ANALES*, en 75, 745 (1979).
- GARCIA GONZALEZ, F.; GOMEZ GUILLEN, M.; GALBIS PEREZ, J. A. y ROMAN GALAN, E.; *Carbohyd. Res.*, 80, 37 (1980).
- HANESSION, S. y PERNET, A. G.; *Advan. Carbohyd. Chem. and Biochem.*, 33, 111 (1976).
- ALAN JONES, R. y GERRIT, P. B.; "The Chemistry of Pyrroles". Academic Press. London (1977), pág. 166-167.
- GOMEZ SANCHEZ, A.; GOMEZ GUILLEN, M. y SCHEIDEGGER, U.; *Carbohyd. Res.*, 3, 486 (1967).
- SELDES, A. M.; GROSS, E. G.; THIEL, I. M. y DEFERRARI, J. O.; *Carbohyd. Res.*, 39, 11 (1975).
- ROMAN GALAN, E.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Extremadura (1978).
- GARCIA GONZALEZ, F. y GOMEZ SANCHEZ, A.; *Advan. Carbohyd. Chem.*, 20, 303 (1965).
- GARCIA GONZALEZ, F.; FERNANDEZ-BOLAÑOS, J. y PRADERA DE FUENTES, M. A.; *estos ANALES*, 70 57 (1974).
- FLEURY, P. F. y LANGE, J.; *J. Pharm. Chim.*, 17, 196 (1933).
- KUHN, R. y KIRSCHENLOHR, W.; *Ann.*, 600, 115 (1956).
- GALBIS PEREZ, J. A.; PINTO CORRALIZA, R. M.; ROMAN GALAN, E. y GOMEZ GUILLEN, M.; *estos ANALES*, 75, 387 (1979).
- BULOW, C. y VON SICHERER, W.; *Ber.*, 34, 3889 (1901).
- GOMEZ GUILLEN, M.; *Anales de la Universidad Hispalense*, Serie: Ciencias, n.º 3 (1969).