

Das *Benzoat des 6-Hydroxy-thionaphthens*, nach SCHOTTEN-BAUMANN hergestellt, wurde aus Äthanol und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und zur Analyse i. Hochvak. sublimiert. Schmp. 90°.

$C_{15}H_{10}O_2S$ (254.3) Ber. C 70.84 H 3.96 S 12.61 Gef. C 70.40 H 4.14 S 13.04

6-Methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (III): 1.40 g IX wurden wie zuvor mit *n-Butyllithium* metalliert und anschließend carboxyliert. Ausb. 594 mg III²⁵⁾, Schmp. (aus Aceton/Benzol) 248.5—249°.

$C_{10}H_8O_3S$ (208.2) Ber. C 57.68 H 3.87 S 15.40 Äquiv.-Gew. 208
Gef. C 57.79 H 3.94 S 15.58 Äquiv.-Gew. 207

p-Brom-phenacylester: Schmp. 160°.

$C_{18}H_{13}BrO_4S$ (405.3) Ber. C 53.34 H 3.23 Br 19.72 S 7.91
Gef. C 53.58 H 3.32 Br 19.83 S 8.11

²⁵⁾ Wiederholte Versuche ergaben schwankende Ausbeuten.

FRITZ MICHEEL und HARRO PETERSEN

Über die Reaktionen des D-Glucosamins, XI¹⁾

Darstellung und Reaktionsweise einer echten Acetobromverbindung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. September 1958)

Die Darstellung der echten Acetobromverbindung des D-Glucosamins (1- α -Brom-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin) (I) wird beschrieben. Diese lagert sich in Gegenwart von Wasser in das bekannte 1.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucosamin-hydrobromid (VIII) um. Während als Zwischenprodukt bei der Umwandlung des 1- α -Brom-*N*-benzoyl-Derivates des D-Glucosamins das Salz eines Oxazolinderivates²⁾ isoliert werden konnte, wurde beim *N*-Acetyl-Produkt mit einem Überschuß von Bromwasserstoff/Eisessig als kristallines Zwischenprodukt das Salz eines Oxazolidinderivates (III) erhalten. Für letzteres ist auch die Formel eines *N*-Hydrobromids der Acetobromverbindung (VI) in Betracht zu ziehen. Aus diesem Salz des Oxazolidinderivates entstehen mit Alkoholen Glykoside und mit Pyridin das Pyridiniumsalz VII. Letzteres kann auch aus I mit Pyridin erhalten werden.

Die von R. C. MOGGRIDGE und A. NEUBERGER³⁾ beschriebene Acetobromverbindung des D-Glucosamins wurde von F. MICHEEL, F. P. VAN DE KAMP und H. WULFF⁴⁾ als

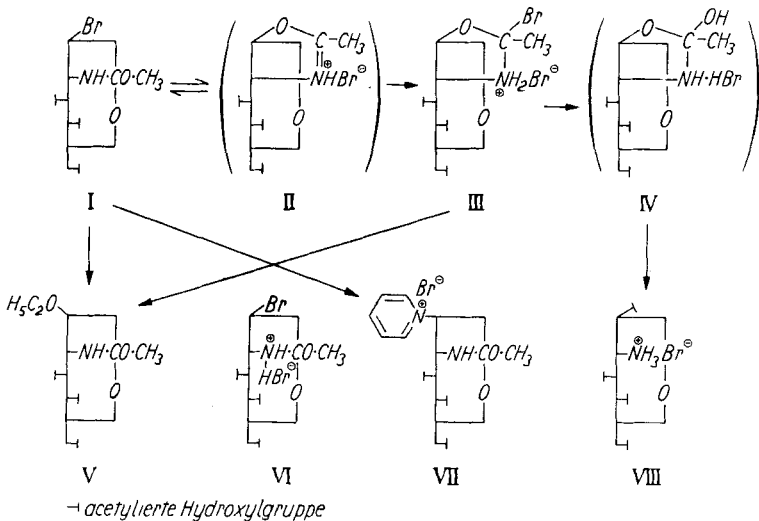
¹⁾ X. Mittel.: F. MICHEEL und H. KÖCHLING, Chem. Ber. **91**, 673 [1958].

²⁾ F. MICHEEL, F. P. VAN DE KAMP und H. PETERSEN, Chem. Ber. **90**, 521 [1957].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1938**, 745. ⁴⁾ Chem. Ber. **88**, 2011 [1955].

das Hydrobromid des 1.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucosamins (VIII) erkannt. Bei einigen Umsetzungen des Hydrobromids wurden jedoch Derivate erhalten, die den eintretenden Substituenten nicht am Stickstoff, sondern am C-1-Atom tragen. Daraus wurde bei diesen Reaktionen auf die intermediäre Bildung eines Oxazolinderivates geschlossen, das unter Aufspaltung des Ringes die am C-1 substituierten Derivate ergibt⁵⁾. Die Darstellung eines solchen Oxazolinderivates, des 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- Δ^2 -oxazolin-hydrobromids und seiner freien Base²⁾ und die Umsetzungen dieser beiden Verbindungen^{1,2)} bewiesen den Reaktionsmechanismus.

1.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucosamin-hydrobromid (VIII) wird entweder durch Umsetzung von *N*-Acetyl-D-glucosamin mit Acetylbromid⁵⁾ oder von Pentaacetyl-D-glucosamin mit Eisessig/HBr hergestellt³⁾. Bei der Aufarbeitung der amorphen Reaktionsprodukte erhält man zunächst eine in Chloroform lösliche Zwischenstufe, die sich in Gegenwart von Wasser in das Hydrobromid VIII umlagert, das in Chloroform schwer



löslich ist. Es gelang nicht, das chloroformlösliche Primärprodukt nach der üblichen Arbeitsweise, bei welcher der Säureüberschuß durch Ausschütteln der Reaktionslösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung entfernt wird, kristallin zu isolieren. Um einen Anhaltspunkt für die Struktur dieses Stoffes zu erhalten, wurde ein IR-Spektrum des chloroformlöslichen Sirups in absol. Chloroform aufgenommen. Dieses Spektrum zeigt im Bereich der N-H-Valenzschwingung ausgeprägte Banden und ferner die Amid-I- und Amid-II-Banden; Salzbanden fehlen. Die Lage dieser Banden deckt sich mit den entsprechenden Banden des von MICHEEL und BARTLING⁶⁾ dargestellten 1- α -Fluor-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamins und des von MICHEEL und Mitarbb.²⁾ synthetisierten 1- α -Chlor-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamins. Die chloroformlös-

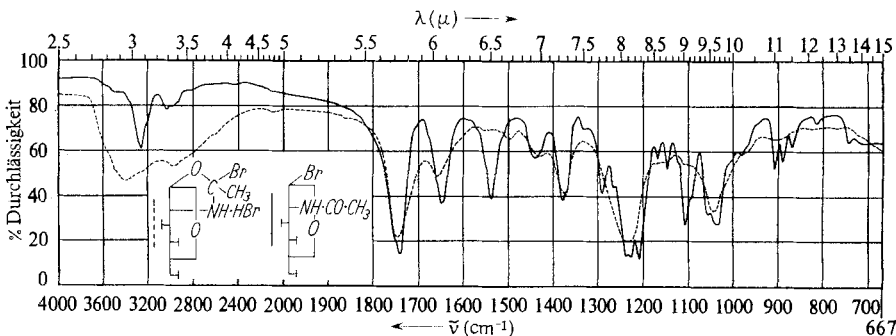
⁵⁾ F. MICHEEL und W. LENGSELD, Chem. Ber. **89**, 1246 [1956].

⁶⁾ F. MICHEEL und H. WULFF, Chem. Ber. **89**, 1521 [1956]; zuerst dargestellt Diplomarbeit D. BARTLING, Münster 1953.

liche Verbindung läßt sich in Gegenwart von Silbercarbonat oder $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in absol. Äthanol in β -Glucosaminide überführen^{2,7)}. Alle diese Befunde weisen auf das Vorliegen einer echten Acetobromverbindung im amorphen Rohprodukt hin. Aus dem kristallinen Umwandlungsprodukt VIII lassen sich auf diesem Wege natürlich keine Glucosaminide darstellen⁴⁾.

Um zu einer *kristallinen* echten Acetobromverbindung des D-Glucosamins zu gelangen, wurde eine völlig wasserfreie Aufarbeitung des Reaktionsproduktes von Pentaacetyl-D-glucosamin mit Eisessig/HBr vorgenommen, weil Wasser die Umlagerung zum Oxazolinderivat hervorruft. Nachdem das Pentaacetyl-D-glucosamin mit einer *äquimolekularen* Menge Eisessig/HBr bei Raumtemperatur unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt war, entfernte man den Säureüberschuß durch Vakuumdestillation und brachte den verbleibenden Sirup mit absol. Äther zur Kristallisation.

Diese labile Substanz läßt sich aus wenig absol. Essigester unter Zusatz von etwas absol. Äther umkristallisieren; sie ist in Chloroform löslich und zeigt in ihrem IR-Spektrum (in KBr aufgenommen) (s. Abbild.) die für ein 1- α -Brom-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I) charakteristischen N-H-Valenzschwingungs-, Amid-I- und Amid-II-Banden. In diesen Bereichen deckt sich das Spektrum mit denen von 1- α -Fluor-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin⁶⁾ und 1- α -Chlor-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin²⁾. Das IR-Spektrum von I in absol. Chloroform ist mit dem IR-Spektrum des amorphen Rohproduktes identisch. Der Drehwert und der Schmelzpunkt liegen in der für die α -Acetobromverbindung zu erwartenden Größenordnung. I setzt sich, wie zu erwarten, mit absol. Äthanol in Gegenwart von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in hoher Ausbeute zu dem betreffenden N-Acetyl-3.4.6-triacetyl-1- β -äthyl-D-glucosaminid (V) um. Dagegen erfolgt in wäßrigen Lösungsmitteln eine sehr rasch verlaufende Umwandlung in VIII, analog der des N-Benzoyl-Derivates²⁾.



IR-Spektren von 1- α -Brom-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I) (—) und von 2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromid (III) (---) (fest in KBr)

Die Umwandlung kann auch hier über die intermediäre Bildung eines Oxazolinderivates erklärt werden. Die Atomgruppierungen an C-1 und C-2 von I entsprechen der eines β -Bromäthyl]-acetamids, aus dem schon S. GABRIEL und H. HEYMANN⁸⁾ durch Umsetzung mit Acetanhydrid das Salz des 2-Methyl-oxazolins isolieren konnten. Dieses lagert sich mit Wasser in

⁷⁾ R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR, Chem. Ber. 86, 1331 [1953].

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2502 [1890]; 22, 2221 [1889].

das Salz des Aminoäthylacetates um. Versuche, auf diesem Wege aus der 1-Brom-*N*-acetyl-Verbindung des D-Glucosamins ein Oxazolinderivat zu isolieren, schlugen jedoch fehl.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurde nun versucht, das dem 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- Δ^2 -oxazolin von MICHEEL und Mitarbb.²⁾ entsprechende 2-Methyl-oxazolin-Derivat darzustellen. Wir haben deshalb α - bzw. β -Pentaacetyl-D-glucosamin in einem sehr großen Überschuß von Eisessig/HBr gelöst und bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Stdn. stehengelassen. Aus dieser Lösung scheidet sich bereits nach einem Tag im Eisschrank eine kristalline Substanz aus. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man dieser Lösung etwa die gleiche Menge absol. Äther zusetzt und anschließend im Eisschrank auskristallisieren läßt.

Das Produkt läßt sich aus wenig Eisessig unter Zusatz von absol. Äther umkristallisieren. Das IR-Spektrum dieser Substanz (in KBr aufgenommen) (s. Abbild.) weist starke Salzbanden auf, die Amid-II-Bande fehlt. Dagegen tritt im Bereich der Amid-I-Bande bzw. der C=N-Doppelbindung eine schwache Absorption auf. Die Analyse des Produktes ergibt einen Gehalt von 32,8% Brom. Es müssen demnach zwei Bromatome im Molekül enthalten sein. Auf Grund der C-, H- und Bromwerte kommen für diese Verbindung zwei Konstitutionsmöglichkeiten in Frage: die eines 2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromids (III) oder des Hydrobromids eines Acetobrom-D-glucosamins (VI) (1- α -Brom-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin); III wäre ein Orthoesterderivat.

Die Substanz ist in Chloroform, Äthanol, Essigester, Eisessig, Acetanhydrid und Wasser leicht löslich. Bei der Aufarbeitung der wäßrigen Lösung erfolgte erwartungsgemäß Umwandlung in VIII. Behandelt man die Verbindung III mit wenig kaltem absol. Äthanol, so löst sie sich zunächst, Kurz danach fällt ein kristallines Produkt aus, das bei längerem Stehenlassen wieder in Lösung geht. Das zwischendurch auftretende Produkt konnte durch IR-Spektrum, Schmelzpunkt, Drehwert und Analyse als 1- α -Brom-*N*-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I) identifiziert werden. Aus der alkoholischen Lösung von III läßt sich in Gegenwart von Silbercarbonat und Drierite das β -Äthyl-D-glucosaminid (V) gewinnen. III geht schon beim Aufbewahren in Chloroformlösung in I über, wobei HBr abgespalten wird. Das IR-Spektrum von III ist deshalb in Chloroform identisch mit dem von I (jedoch nicht in KBr, siehe oben).

Die Entscheidung zwischen den Formeln III und VI ist schwer zu treffen, da der Stoff sehr labil ist. Für III spricht das Fehlen der Amid-II-Bande im IR-Spektrum und der ausgeprägte Salzcharakter der Verbindung. Für die Bildung dieses Orthoesterderivates III kommt folgender Weg in Frage: Zunächst entsteht aus dem α - bzw. β -Pentaacetyl-D-glucosamin bei der Umsetzung mit Eisessig/HBr die echte Acetobromverbindung I, die mit dem 2-Methyl-oxazolin-hydrobromid (II) im Gleichgewicht steht.

Da die Aufarbeitung zu dem oben beschriebenen Zwischenprodukt III nur in stark bromwasserstoffhaltigem Milieu möglich ist, ist zu folgern, daß sich an die C=N-Doppelbindung des Oxazolins II Bromwasserstoff anlagert unter Bildung des Oxazolinderivats III. Daß die Bildung eines entsprechenden Oxazolidinderivates bei dem von MICHEEL und Mitarbb.²⁾ erhaltenen 2-Phenyl-oxazolin-Derivat ausbleibt, kann darin seinen Grund haben, daß hier die C=N-Doppelbindung infolge der Konjugation zum benachbarten Phenylring stabilisiert wird. Gegen Formel VI spricht das IR-

Spektrum und die verhältnismäßig große Beständigkeit. Man kann den Stoff aus Eisessig/Äther umkristallisieren. Die III zugrundeliegende Base dürfte wesentlich stärker sein als die VI entsprechende. Die weitere Umwandlung des Orthoesterderivates III in wasserhaltigen Lösungsmitteln zum 1.3.4.6-Tetraacetyl- α -D-glucosamin-hydrobromid (VIII) dürfte zunächst über das durch Verseifung der Bromverbindung gebildete Orthoesterderivat IV führen, das sich zum Endprodukt VIII umlagert.

Versucht man, aus dem Oxazolidinsalz III durch Umsetzung mit absol. Pyridin die III entsprechende freie Base zu gewinnen, so erhält man statt dessen das Pyridiniumsalz VII. Bei dem früher beschriebenen Oxazolinderivat⁹⁾ erhält man auf diesem Wege ohne Schwierigkeiten die freie Base. Der Oxazolidinring in III ist sicher leichter zu öffnen als ein Oxazolinring. Jedoch könnte die Bildung der Pyridiniumverbindung auch im Sinne der Formel VI gedeutet werden. VII ist ein Salz, das in seinen übrigen Eigenschaften und seinem IR-Spektrum der angegebenen Formel entspricht. Man kann es auch durch direkte Umsetzung von I mit absol. Pyridin gewinnen. Es entspricht bezüglich seiner Konstitution dem von F. MICHEEL und H. MICHEEL¹⁰⁾ dargestellten Hydrochlorid des β -Glucosamino-trimethylammoniumchlorids, das aus 1- α -Brom-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin-hydrobromid mit Trimethylamin und durch anschließende Verseifung der Acetylreste erhalten wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1- α -Brom-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I)

a) *Aus Pentaacetyl-D-glucosamin*: 5 g Pentaacetyl-D-glucosamin (α - oder β -Form) werden in 5 ccm Eisessig/HBr (enthaltend 1 g HBr) eingetragen und die Lösung 24 Stdn. bei Raumtemperatur unter völligem Feuchtigkeitsausschluß stehengelassen. Dieser viskosen Lösung werden 50ccm absol. Chloroform zugesetzt und das Lösungsgemisch zur Entfernung des Säureüberschusses i. Vak. über Kaliumhydroxyd eingedampft. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis nur noch geringe Mengen an Essigsäure im Sirup verbleiben. Beim Verreiben des Rückstandes mit absol. Äther tritt nach kurzer Zeit Kristallisation ein. Nach dem Absaugen werden die Kristalle mehrmals mit absol. Äther gewaschen und aus wenig absol. Essigester unter Zusatz von etwas absol. Äther umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (30% d. Th.), Schmp. 90° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: +148° ($c = 1$, in Chlf.).

$C_{14}H_{20}BrNO_8$ (410.2) Ber. C 41.00 H 4.91 Br 19.48 Gef. C 39.96 H 5.11 Br 19.41

b) *Aus 2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromid (III)*: 10 g III werden mit 7ccm absol. Äthanol übergossen. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein, und bald darauf fällt die Acetobromverbindung (I) kristallin aus. Das Produkt muß sofort abfiltriert werden. Durch Waschen mit Äther entfernt man den überschüss. Bromwasserstoff. Falls notwendig, kann das Präparat aus absol. Essigester unter Zusatz von absol. Äther umkristallisiert werden. Ausb. 5.2 g (62% d. Th.); Schmp. 90° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: +148.5° ($c = 1$, in Chlf.).

2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromid (III): 5 g feinpulverisiertes α - oder β -Pentaacetyl-D-glucosamin werden mit 20ccm bei 0° gesätt. Eisessig/HBr-Lösung 5–6 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Es wird unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet.

⁹⁾ F. MICHEEL und H. KÖCHLING, Chem. Ber. 90, 1597 [1957].

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 257 [1932].

Das Pentaacetyl-D-glucosamin löst sich während dieser Zeit vollständig. Die Aufarbeitung kann nach folgenden Methoden geschehen:

a) Man läßt die sirupöse Lösung 24 Stdn. im Eisschrank bei -5° stehen. Dabei kristallisiert das Produkt in derben sechskantigen Prismen aus. Die Ausbeuten sind nach diesem Verfahren gering, das Produkt läßt sich aber nach dem Absaugen und gründlichem Waschen mit absol. Äther sehr rein gewinnen. Es ist im dunklen Exsikkator i. Vak. über Kaliumhydroxyd ca. 2 Wochen ohne Verfärbung haltbar.

b) Größere Ausbeuten werden erhalten, wenn man zu der sirupösen Reaktionslösung etwa die gleiche Menge absol. Äther hinzugibt (es darf noch keine Trübung eintreten) und die Substanz im Eisschrank über Nacht auskristallisieren läßt. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlages mit absol. Äther werden 4.5 g des Produktes erhalten.

c) Für viele Umsetzungen läßt sich das Rohprodukt verwenden, das man durch direkte Fällung der sirupösen Lösung mit einem großen Überschuß von absol. Äther (ca. 150ccm) erhält. Das Produkt fällt zunächst amorph aus, kristallisiert aber in einem Zeitraum von ca. 6 Stdn. vollkommen durch. Die Ausbeuten liegen bei 5.5 g (87% d. Th.).

Das reine Produkt hat folgende Eigenschaften: Schmp. $85-88^{\circ}$ (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: $+122^{\circ}$ ($c = 1$, in Chlf.).

$C_{14}H_{20}BrNO_8 \cdot HBr$ (491.1) Ber. C 34.24 H 4.31 Br 32.6 N 2.86
Gef. C 34.27 H 4.62 Br 32.8 N 2.79

Bei der Umsetzung von β -Pentaacetyl-D-glucosamin ist die Ausb. etwas geringer als bei der α -Form. IR-Spektrum, Drehwert, Schmelzpunkt und Analyse stimmen bei beiden Produkten überein. III läßt sich aus Eisessig unter Zusatz von absol. Äther umkristallisieren.

α -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromid (VIII)

a) aus *1- α -Brom-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I)*: 1 g I wird in 10ccm 96-proz. Äthanol gelöst. Nach 5 Min. wird diese Lösung mit Äther versetzt, bis eine Trübung erfolgt und die Kristalle von VIII ausfallen. Sie werden abfiltriert, mit wenig Chloroform gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausb. 700 mg (67% d. Th.); Schmp. 180° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: $+118^{\circ}$ ($c = 1$, in Eisessig).

Das IR-Spektrum ist mit denen der nach den Methoden von MOGGRIDGE³⁾ bzw. MICHEEL¹⁾ dargestellten Präparate identisch.

b) aus *2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromid (III)*: 5 g III werden in 50ccm 96-proz. Äthanol gelöst und $1/2$ Stde. stehengelassen. Nach dieser Zeit kann das Umwandlungsprodukt mit Äther ausgefällt werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausb. 3 g (69% d. Th.). Schmp. 180° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: $+118^{\circ}$ ($c = 1$, in Eisessig). IR-Spektrum und sonstige Eigenschaften stimmen mit dem nach a) gewonnenen Präparat überein.

N-Acetyl-3.4.6-triacetyl-1- β -äthyl-D-glucosaminid (V)

a) aus *1- α -Brom-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I)*: 3 g I werden in einem Gemisch von 50ccm absol. Benzol, 10ccm absol. Äthanol und 5g gepulvertem $Hg(CN)_2$ 5 Stdn. bei Raumtemperatur auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung wird mit 50ccm Chloroform verdünnt und mehrmals mit wenig Wasser ausgewaschen, bis keine Fällung mit $AgNO_3$ mehr eintritt. Die Benzol/Chloroformlösung wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. eingedampft. Der krist. Rückstand kann aus Methanol unter Zusatz von etwas Äther umkristallisiert werden. Ausb. 1.9 g (69% d. Th.). Schmp. 167° ; $[\alpha]_D^{20}$: -25° ($c = 1$, in Methanol). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem nach R. KUHN und W. KIRSCHENLOHR⁷⁾ hergestellten Präparat.

b) aus 2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromid (III): 5 g III werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und 6 Stdn. mit 10 g trockenem Silbercarbonat und 5 g wasserfreiem Calciumsulfat (Drierite) geschüttelt. Der Rückstand wird abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Umkristallisiert aus absol. Äthanol unter Zusatz von absol. Äther. Ausb. 2.2 g (58% d. Th.). Schmp. 167°; $[\alpha]_D^{20}$: -25° ($c = 1$, in Methanol).

Pyridiniumsalz VII

a) aus 2-Brom-2-methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]-oxazolidin-hydrobromid (III): 5 g III werden in 10 ccm absol. Pyridin gelöst. Das fast augenblicklich ausfallende Pyridiniumbromid wird abgesaugt und die Lösung 2 Tage im Eisschrank stehengelassen. Die abgeschiedenen Kristalle von VII werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus absol. Äthanol unter Zusatz von absol. Äther umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (56% d. Th.). Schmp. 158°; $[\alpha]_D^{20}$: -20° ($c = 4$, in Methanol). Das IR-Spektrum ist mit demjenigen des nach b) gewonnenen Produktes identisch.

b) aus 1- α -Brom-N-acetyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin (I): 1 g I wird in 5 ccm absol. Pyridin gelöst und 2 Tage stehengelassen. Während dieser Zeit fällt VII in derben Kristallen aus. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Äther. Aus dem Filtrat läßt sich durch Eindampfen i. Vak. eine weitere Menge VII erhalten. Umkristallisiert aus absol. Äthanol unter Zusatz von absol. Äther. Ausb. 800 mg (76% d. Th.). Schmp. 158–159°; $[\alpha]_D^{20}$: -20.5° ($c = 4$, in Methanol).

$C_{19}H_{25}N_2O_8Br$ (489.3) Ber. C 46.64 H 5.15 Br 16.3 N 5.72
Gef. C 46.31 H 5.50 Br 16.6 N 5.65

FRITZ MICHEEL und ARMIN FROWEIN

Synthese von Amadori-Derivaten der Aminosäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 29. September 1958)

Entsprechend unserer früheren Beobachtung¹⁾, daß die 4.6-Benzalderivate der N-D-Glucoside besonders gut die Amadori-Umlagerung eingehen, wurden die N-D-Glykoside der 4.6-Benzal-D-glucose mit mehreren Aminosäureestern dargestellt. Sie lassen sich zu den entsprechenden reinen kristallinen Amadori-Derivaten umlagern.

Amadori-Derivate von Aminosäuren sind vom chemischen wie auch vom biochemischen²⁾ Standpunkte aus von besonderem Interesse. Bis auf ein Amadori-Derivat des Sarkosin-N-D-glucosids und -D-mannosids³⁾ gelang es jedoch bisher nicht, reine kristallisierte Stoffe dieses Typs zu gewinnen, die sich von Aminosäuren herleiten. Auf Grund unseres früheren Befundes¹⁾, daß 4.6-Benzalderivate der D-Glucose die Ama-

¹⁾ F. MICHEEL und A. FROWEIN, Chem. Ber. **90**, 1599 [1957].

²⁾ A. ABRAMS, P. H. LOWY und H. BORSOOK, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4794 [1955]; J. biol. Chemistry **215**, 111 [1955].

³⁾ A. KLEMER und F. MICHEEL, Chem. Ber. **89**, 1242 [1956].