

Das IR-Spektrum stimmte mit dem von uns auf anderem Wege erhaltenen *cis*-Hexatrien¹⁾ überein.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.7 H 6.3 Gef. C 93.5 H 6.5

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5)-in-(3) (VIII): 500 mg des *Hexatetraens VII* suspendierten wir in siedendem *tert*-Butanol und ließen THF bis zur Lösung zutropfen. Dann wurde mit ca. 2 g festem *K-tert*-Butanolat versetzt und 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach verdampften wir das Lösungsmittel und extrahierten den Rückstand mit siedendem Benzol. Die Benzollösung schüttelten wir mit Wasser durch und dampften sie nach dem Trocknen ein. Der Rückstand ergab aus Benzol/Benzin lange blaßgelbe Nadelchen (80% d. Th.) vom Schmp. 160°.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.7 H 6.3 Gef. C 93.5 H 6.1

Partialhydrierung von VIII: Sie erfolgte in genau der gleichen Weise wie beim *Hexatetraen VII* und führte ebenfalls zum *cis-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5)*.

FRIEDER W. LICHTENTHALER *)

Konfiguration der bei Cyclisierung von 6-Nitro-D-glucose und -L-idose gebildeten Desoxynitroinosite und ihre Isomerisierungen mit Alkali

Aus dem Department of Biochemistry, University of California, Berkeley, USA
(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Die Cyclisierung der 6-Desoxy-6-nitro-Derivate von D-Glucose und L-Idose mit Bariumhydroxyd ergibt ein Gemisch von drei Desoxynitroinositen im ungefähren Verhältnis 3:1:2, die *scyllo*- („Nitrodesoxyinositol III“¹⁾), *muco*-3- („Nitrodesoxyinositol II“¹⁾) und *myo*-1-Konfiguration besitzen. „Nitrodesoxyinositol I“¹⁾ ist ein Gemisch des *scyllo*- und *myo*-1-Isomeren. Die Zuordnung der Konfigurationen ergab sich aus dem Vergleich der durch Hydrierung erhaltenen Inosamine mit solchen bekannter Struktur und aus dem Verhältnis von axialen und äquatorialen Substituenten im Cyclohexanring, ermittelt aus Kernresonanzspektren. Penta-*O*-mesyl-*N*-acetyl-*scyllo*-inosamin ließ sich durch Behandeln mit Natriumacetat in 2-Methoxy-äthanol, wobei zwei Mesylgruppen unter Waldenscher Umkehr abgespalten werden, in *epi*-Inosamin-(3)-Derivate überführen.

Im Jahre 1948 berichteten J. M. GROSHENTZ und H. O. L. FISCHER¹⁾ über die Synthese gewisser Desoxynitroinosite durch Cyclisierung von 6-Desoxy-6-nitro-D-glucose und 6-Desoxy-6-nitro-L-idose. Durch das Fehlen adäquater Trennungs- und Charakterisierungsmethoden war jedoch damals eine einfache Konfigurationsermittlung nur schwer möglich, weshalb die isolierten Verbindungen als „Nitrodesoxyinositol I, II, und III“ bezeichnet wurden. „Nitrodesoxyinositol III“ konnte später die *scyllo*-Konfiguration zugeordnet werden²⁾, während für die beiden anderen Isomeren

*) Derzeitige Adresse: Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt.

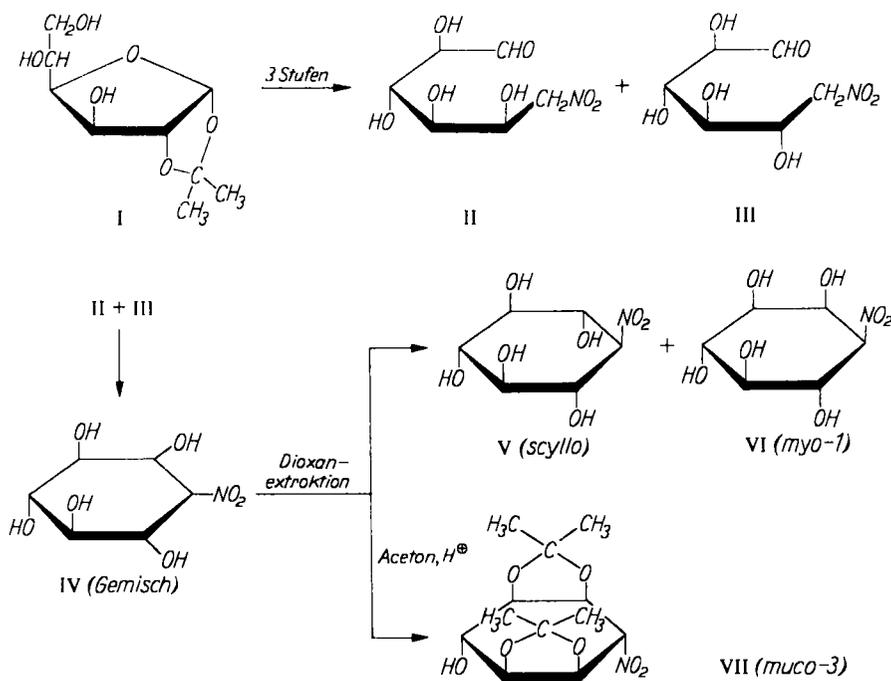
1) J. M. GROSHENTZ und H. O. L. FISCHER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1479 [1948].

2) T. POSTERNAK, *Helv. chim. Acta* **33**, 1957 [1950]; T. POSTERNAK, W. H. SCHOPFER und R. HUGUENIN, ebenda **40**, 1875 [1957].

bisher nur theoretische Betrachtungen angestellt worden sind³⁻⁵). Die vorliegende Arbeit berichtet über die Trennung und Konfigurationszuordnung der einzelnen Isomeren und über Umlagerungen, denen sie in alkalischer Lösung unterliegen.

ISOLIERUNG UND TRENNUNG DER DESOXYNITROINOSITE

Die Darstellung des Desoxynitroinositgemisches (IV) aus 1.2-O-Isopropyliden- β -D-glucufuranose (I)^{1,6} in vier Stufen wurde vereinfacht durch Anwendung von Perjodat⁷) anstelle von Bleitetraacetat in der ersten Stufe und durch Übergehen der langwierigen Isolierung der einzelnen Zwischenstufen. Das anfallende Isomerengemisch (IV) wurde mit Dioxan extrahiert, woraus das darin am schwersten lösliche Isomere, Desoxynitro-*scyllo*-inosit (V), teilweise kristallisierte (6%, bez. auf I). Einengen der Mutterlauge ergab eine Substanz vom Schmp. 150–156° in 12.5-proz. Ausbeute, die sich auf Grund des Chromatogramms als ein Gemisch von V (R_{RH} 0.51)



und 1-Desoxy-1-nitro-DL-*myo*-inosit (VI; R_{RH} 0.49) erwies. Das Filtrat enthielt hauptsächlich 3-Desoxy-3-nitro-*muco*-inosit (R_{RH} 1.05; „Nitrodesoxyinositol II“¹¹), der über die Diacetonverbindung (VII; 3.6% Ausb., bez. auf I) und anschließende Acetonabsplattung rein erhalten wurde.

³) G. E. McCASLAND, J. Amer. chem. Soc. 73, 2245 [1951].

⁴) M. L. WOLFROM, J. RADELL, R. M. HUSBAND und G. E. McCASLAND, J. Amer. chem. Soc. 79, 160 [1957].

⁵) S. J. ANGYAL und L. ANDERSON, Advances Carbohydrate Chem. 14, 142 [1959].

⁶) J. M. GROSHEINTZ und H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 [1948].

⁷) R. SCHAFFER und H. S. ISBELL, J. Res. nat. Bur. Standards 56, 191 [1956].

Das Gemisch der *scyllo*- und *myo*-1-Nitro-inosite (V und VI) ließ sich über die entsprechenden Pentaacetylverbindungen trennen⁸⁾, da der Pentaacetyl-desoxynitro-*scyllo*-inosit (Schmp. 254–256°) praktisch quantitativ (36%) aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte, während die Aufarbeitung des Filtrats Pentaacetyl-1-desoxy-1-nitro-DL-*myo*-inosit (Schmp. 174–176°) in 59-proz. Ausbeute ergab. Die Entacetylierung des letzteren führte zu chromatographisch reinem 1-Desoxy-1-nitro-DL-*myo*-inosit (VI), dessen Hydrierung in saurem Medium⁹⁾ DL-*myo*-Inosamin-hydrochlorid ergab (90%), charakterisiert durch das *N*-Acetat (Schmp. 238–239°) und das Hexaacetat (Schmp. 248–249°¹⁰⁾).

Das *muco*-Inosamin-(3)-hydrochlorid (Schmp. 314–315°¹¹⁾) wurde auf ähnlichem Wege aus 3-Desoxy-3-nitro-*muco*-inosit dargestellt. Durch Acetylierung mit Acetanhydrid wurden zwei Hexaacetate¹²⁾ erhalten, die sich in ihrem Schmp. (209–211° und 175–176°) und IR-Spektrum unterschieden, jedoch bei Entacetylierung identische Inosamine und bei Ent-*O*-acetylierung mit methanolischem Ammoniak identische *N*-Acetate (Schmp. 243–244°) ergaben^{12a)}.

KONSTITUTIONSBEWIS

Die *myo*-1-Konfiguration des Desoxynitroinosits (VI) ergab sich aus folgenden Gründen: 1. Das aus VI durch Hydrierung erhaltene Inosamin war in seinem chromatographischen Verhalten (R_{GA} 0.43) identisch mit dem D-Isomeren des *myo*-Inosamins-(1) von ANDERSON^{13,14)} und unterschied sich von den *scyllo*-, *myo*-2-, DL-*myo*-4- und D-(±)-2-Inosaminen (vgl. Tab. 3, S. 3081). 2. Die Kernresonanzspektren zweier untersuchter Derivate stimmen mit der *myo*-1-Konfiguration überein.

⁸⁾ B. ISELIN und H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3946 [1948].

⁹⁾ Es ist erforderlich, die Hydrierung in saurem Medium durchzuführen, da sonst die Basizität des entstehenden Amins Umlagerungen des noch nicht hydrierten Nitroinosits bewirkt.

¹⁰⁾ ANDERSON (Advances Carbohydrate Chem. 14, 207 [1959]) fand für das D-Isomere des Hexaacetyl-*myo*-inosamins-(1) den Schmp. 206–207°.

¹¹⁾ ISELIN und FISCHER⁸⁾ erhielten bei der Hydrierung von „Nitrodesoxyinositol II“ in neutralem Medium mit nachträglichem Zusatz von Salzsäure ein Inosamin-hydrochlorid, das ein Monohydrat war und bei 265–270° (Zers.) schmolz (nach Sintern bei 255°). Die Hydrierung wurde unter denselben Bedingungen wiederholt und das erhaltene Produkt chromatographiert. Es bestand aus einem Gemisch von *scyllo*-, *myo*-1- und relativ wenig *muco*-3-Inosamin, erstere entstanden durch Isomerisierung des *muco*-3-Nitro-inosits in dem durch das Inosamin basisch gewordenen Hydrierungsgemisch.

¹²⁾ MCCASLAND³⁾ erhielt nur ein einziges Hexaacetat (Nadeln vom Schmp. 233–235°) bei Acetylierung von „Aminodesoxyinositol II“. Da letzteres jedoch von GROSHENTZ und FISCHER¹⁾ dargestellt worden war, besteht dieses Hexaacetat aus einem Gemisch der *scyllo*-, *myo*-1- und *muco*-3-Isomeren (vgl. Zitat¹¹⁾).

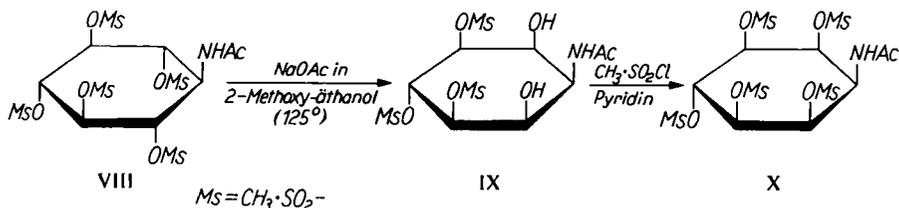
^{12a)} Zusatz b. d. Korr. (18. 9. 1961): Inzwischen haben Prof. Dr. M. NAKAJIMA und Mitarbb. (Agrikulturchemisches Institut der Universität Kyoto, Japan) *muco*-Inosamin-(3) auf anderem Wege (Chem. Ber., im Druck) dargestellt. Ihre Substanz unterschied sich im IR-Spektrum und R_{GA} -Wert nicht von der hierin beschriebenen. Sie erhielten ein Hexaacetat, welches im Schmp. und IR-Spektrum mit dem einen der hierin beschriebenen (Schmp. 175–176°) übereinstimmte. Weiterhin ergab sich, daß bei Acetylierung des hierin beschriebenen *muco*-Inosamins-(3) mit Eisessig/Pyridin anstelle von Eisessig/H₂SO₄ nur das eine Hexaacetat vom Schmp. 175–176° gebildet wird.

Herrn Prof. Dr. NAKAJIMA und seinen Mitarbeitern ist der Autor für die Ausführung der Vergleichsversuche zu Dank verpflichtet.

¹³⁾ G. G. POST, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, 1959; S. J. ANGYAL und L. ANDERSON, Advances Carbohydrate Chem. 14, 207 [1959].

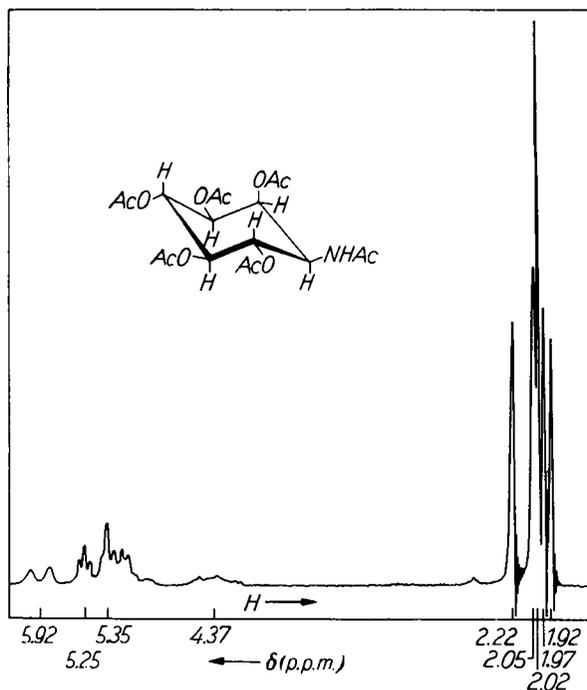
¹⁴⁾ Dr. L. ANDERSON bin ich für die Überlassung einer Probe der *myo*-1- und D-2-Inosamine sehr zu Dank verpflichtet.

„Nitrodesoxyinositol II“ von GROSHEINTZ und FISCHER¹⁾ konnte die *muco*-3-Konfiguration auf Grund folgender Ergebnisse zugeordnet werden: 1. Die Bildung einer Diacetonverbindung (VII) beweist das Vorliegen zweier *cis*-(e,a)-Hydroxylgruppen auf beiden Seiten des Ringes, wodurch alle Konfigurationen außer *epi*-3 und *muco*-3 ausgeschlossen werden können. 2. Penta-*O*-mesyl-*N*-acetyl-*epi*-inosamin-(3) (X), dargestellt aus der entsprechenden *scyllo*-Inosamin-Verbindung (VIII) durch Ent-*O*-



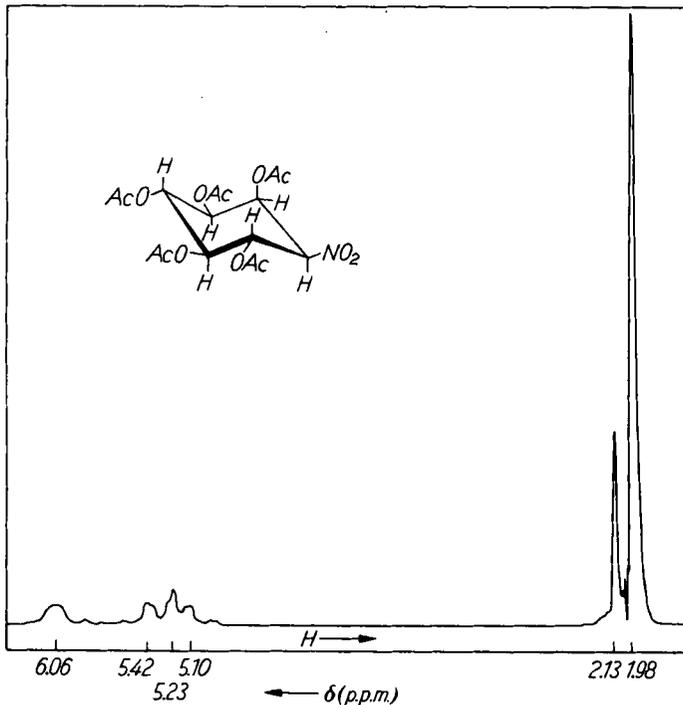
mesylierung¹⁵⁾ zu IX und anschließende Remesylierung, unterschied sich im Schmp. und IR-Spektrum von dem Penta-*O*-mesyl-*N*-acetyl-Derivat des durch saure Hydrierung von „Nitrodesoxyinositol II“ erhaltenen Inosamins. 3. Die kernresonanzspektroskopischen Daten lassen sich nur durch das Vorliegen der *muco*-3-Konfiguration erklären.

PROTONMAGNETISCHE KERNRESONANZSPEKTREN



¹⁵⁾ S. WINSTEIN, L. GOODMAN und T. BOSCHAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2311 [1950]; B. R. BAKER und R. E. SCHAUB, J. org. Chemistry **19**, 646 [1954]; J. Amer. chem. Soc. **77**, 5900 [1955]; A. C. RICHARDSON und H. O. L. FISCHER, ebenda **83**, 1132 [1961].

LEMIEUX und Mitarbb.^{16,17)} haben 1958 erstmals festgestellt, daß bei Inosit-hexa-acetaten die CH₃-Protonen axialer und äquatorialer Acetoxygruppen Signale ergeben, die durch ungefähr 0.2 p.p.m. getrennt sind, und daß sich aus deren Intensität in sehr einfacher Weise das Verhältnis von axialen zu äquatorialen Acetoxygruppen bestimmen läßt. Da weiterhin axiale Ringprotonen bei höherer Frequenz (niedrigen δ -Werten) absorbieren als äquatoriale¹⁸⁾, ist die Kernresonanzspektroskopie ein ausgezeichnetes Mittel, die Konstellation von Inositderivaten zu ermitteln, und wurde auch neuerdings zu deren Strukturermittlung herangezogen^{19,20)}. Die Brauchbarkeit dieser Methode ergibt sich auch aus den im folgenden aufgeführten Spektren.



Abbild. 2. Penta-O-acetyl-1-desoxy-1-nitro-DL-myo-inositol

16) R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN und W. G. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6098 [1958].

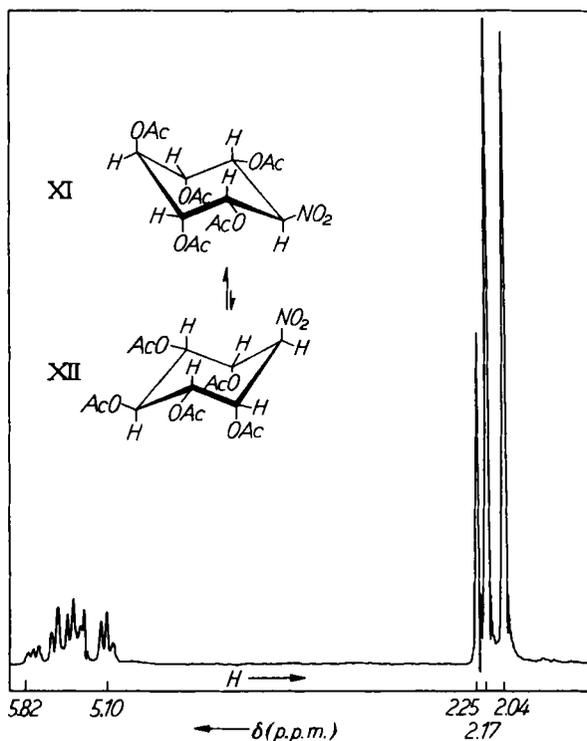
17) J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., New York 1959, S. 394 ff.

18) L. M. JACKMAN, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, London 1959, S. 116 ff.

19) F. W. LICHTENTHALER und H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2005 [1961].

20) J. DALY, R. C. DURANT, S. L. FRIESS, G. F. HOLLAND, H. KNY und B. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5928 [1960].

Das Kernresonanzspektrum²¹⁾ von Hexaacetyl-*myo*-inosamin-(1) (Abbild. 1) ergab die erwarteten scharfen Signale im Gebiet von 2.2–1.9 p.p.m.²²⁾, die eine axiale (2.22 p.p.m.) und vier äquatoriale Acetoxygruppen anzeigen, wobei letztere zusammen mit den Protonen der Acetaminogruppe in ein Quadruplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1:1 fallen²³⁾. Die Ringprotonen ergaben eine Reihe von Linien (5.5–5.0 p.p.m.), herrührend von den fünf axialen Protonen und dem Aminowasserstoff, neben einem Dublett bei 5.92 p.p.m., das auf ein äquatoriales, von zwei axialen flankiertes Proton schließen läßt. Ähnlich lieferte das Spektrum von Pentaacetyl-1-desoxy-1-nitro-*DL*-*myo*-inosit (Abbild. 2) zwei Acetatsignale im Intensitätsverhältnis 1:4, was das Vorliegen einer axialen und vier äquatorialen Acetoxygruppen anzeigt. Beide Spektren beweisen somit die *myo*-1-Konfiguration der beiden Verbindungen.



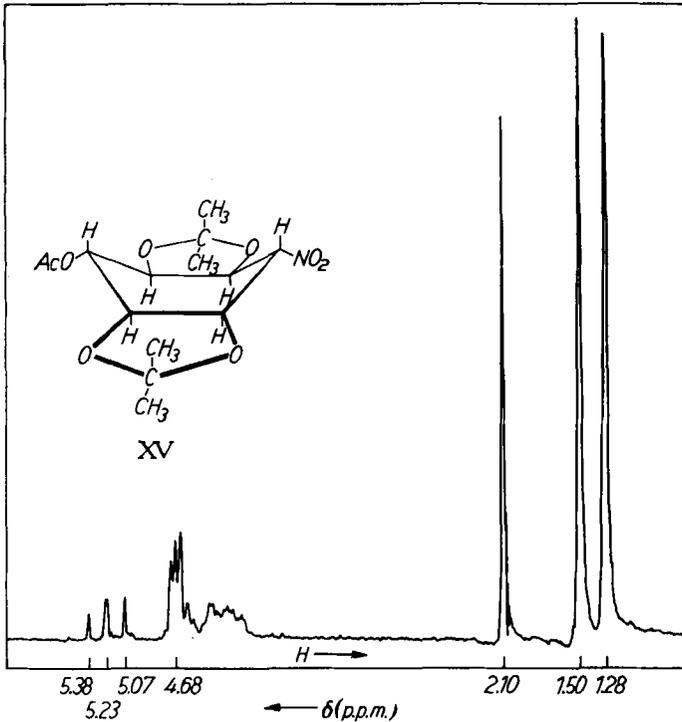
Abbild. 3. Penta-*O*-acetyl-3-desoxy-3-nitro-*muco*-inosit

21) Die Mehrzahl der Spektren wurden von Dr. J. SHOOLERY und Herrn L. JOHNSON (Varian Associates, Palo Alto, California) gemessen und interpretiert. Der Autor ist den Genannten sehr zu Dank verpflichtet.

22) Alle Angaben beziehen sich auf die chemische Verschiebung δ (chemical shift), hier definiert als $10^6 \cdot (H_{SiMe_4} - H) / H_{SiMe_4}$. δ repräsentiert daher den Abstand von Tetramethylsilan ($\delta_{SiMe_4} = 0$) in p.p.m. Diese Einheit wurde der τ -Skala von TIERS (J. phys. Chem. 62, 1151 [1958]) vorgezogen, da das Aufnahmepapier neuerer Geräte in δ -Einheiten geeicht ist.

23) Das Signal der Protonen der äquatorialen Acetaminogruppe liegt wahrscheinlich bei 1.92 p.p.m. (Abbild. 1), kann jedoch nicht mit Sicherheit aus dem Spektrum bestimmt werden.

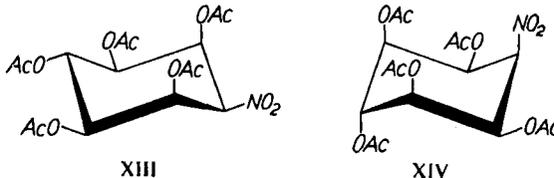
Im Kernresonanzspektrum von Pentaacetyl-3-desoxy-3-nitro-*muco*-inosit (Abbild. 3) fallen von den fünf Acetoxygruppen jeweils zwei zusammen. Da die Signale bei 2.25 und 2.17 p.p.m. auf Grund ihrer δ -Werte (Tab. 1) drei axialen Acetoxygruppen zuzuordnen sind, während das Signal bei 2.04 p.p.m. zwei äquatoriale Acetoxygruppen aufzeigt, liegt die Verbindung in der Konstellation XI vor. In Übereinstimmung mit energetischen Überlegungen ist also die Konstellation mit der relativ großen Nitro- und zwei ihrer benachbarten Acetoxygruppen in axialer Stellung instabiler als XI, worin die Nitrogruppe in der energetisch günstigeren äquatorialen Position vorliegt²⁴⁾.



Abbild. 4. 1,2; 4,5-Di-O-isopropyliden-6-O-acetyl-3-desoxy-3-nitro-*muco*-inosit

Abbild. 1—4. Protonmagnetische Kernresonanzspektren von Inositderivaten, gemessen mit den Varian Spektrometern 4300-C und A-60 bei 60 MHz in Deuteriochloroform (0.3—0.5 molare Lösung) und mit Tetramethylsilan als Referenzstandard

²⁴⁾ Ein Penta-O-acetyl-3-desoxy-3-nitro-*epi*-inosit in der Konstellation XIV könnte dieselben Acetatsignale geben wie in Abbild. 3. Jedoch ist diese Konstellation mit drei Acetoxygruppen und der großen Nitrogruppe in axialer Stellung aus energetischen Gründen äußerst unwahrscheinlich; vielmehr dürfte die Verbindung in Konstellation XIII vorliegen, deren Spektrum drei Acetatsignale im Intensitätsverhältnis 2:1:2 anstelle von 1:2:2 in Abbild. 3 geben würde.



Weitere Schlüsse bezüglich der Konstellation des *muco*-3-Isomeren lassen sich aus dem Spektrum von 1.2; 4.5-Di-*O*-isopropyliden-6-*O*-acetyl-3-desoxy-3-nitro-*muco*-inosit (XV) (Abbild. 4) ziehen, das neben einem Dublett für die Methylgruppen der zwei Dioxolanringe (1.50 und 1.28 p.p.m.) eine äquatoriale Acetoxygruppe aufweist. Die Ringprotonen fallen in ein schwer auflösbares Multiplett (5.4–4.7 p.p.m.), jedoch enthält das Spektrum keine Signale im Gebiet von 6.2–5.5 p.p.m., was auf die Abwesenheit jeglicher äquatorialer Ringprotonen hinweist. Die Verbindung liegt somit in der in Formel XV (Abbild. 4) wiedergegebenen Konstellation mit sechs axialen Ringprotonen und allen anderen Substituenten in äquatorialer Stellung vor²⁵⁾.

Die Kernresonanzabsorptionen von Desoxynitro-*scyllo*-inosit sowie die Daten aller bisher untersuchten Nitro- und Amino-inosit-Derivate sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der Vergleich ergibt eine gute Lagekonstanz der einzelnen Signale, insbesondere für Acetoxygruppen: äquatoriale im Gebiet von 2.05–1.80 p.p.m., axiale bei 2.25 bis 2.12 p.p.m., also um etwa 0.2 p.p.m. in Richtung niedrigerer Feldstärken verschoben.

Tab. 1. Lage der Kernresonanz-Absorptionen von Nitro- und Amino-inosit-Derivaten in δ -Einheiten²²⁾

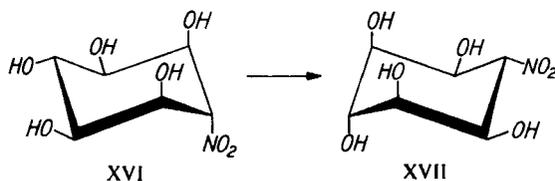
	Ringprotonen		Protonen der Acetoxygruppen*)		Protonen der Acetaminogruppen*)	
	äquatorial	axial	äquatorial	axial	äquatorial	axial
Hexaacetyl- <i>myo</i> -inosamin-(1)	5.92	5.52–5.05	2.05 (1) 2.02 (2) 1.97 (1)	2.22 (1)	1.92 (1)	—
Hexaacetyl- <i>myo</i> -inosamin-(2) ¹⁹⁾	5.97	5.40–5.03	2.03 (2) 2.02 (3)	—	—	2.08 (1)
Hexaacetyl- <i>neo</i> -inosadiamin-(1.4) ¹⁹⁾	?	?	1.92 (2)	2.18 (2)	2.00 (2)	—
<i>N,N'</i> -Dicarbobenzoxy-tetra- <i>O</i> -acetyl- <i>neo</i> -inosadiamin-(1.4)	?	?	1.95 (2)	2.18 (2)	—	—
<i>N,N'</i> -Dicarbobenzoxy-tetra- <i>O</i> -acetyl-streptamin ¹⁹⁾	—	5.3–5.0	1.90 (1) 1.83 (2) 1.77 (1)	—	—	—
Tetra- <i>N</i> -methyl-4.5.6-tri- <i>O</i> -acetyl-2-desoxy-streptamin ²⁰⁾	?	?	2.05 (3)	—	—	—
Penta- <i>O</i> -acetyl-desoxynitro- <i>scyllo</i> -inosit	—	5.35	2.01 (5)	—	—	—
Penta- <i>O</i> -acetyl-1-desoxy-1-nitro- <i>myo</i> -inosit	6.06	5.5–5.1	1.98 (4)	2.13 (1)	—	—
Penta- <i>O</i> -acetyl-3-desoxy-3-nitro- <i>muco</i> -inosit (XI)	5.80	5.5–5.1	2.04 (2)	2.17 (2) 2.25 (1)	—	—
1.2; 4.5-Di- <i>O</i> -isopropyliden-6- <i>O</i> -acetyl-3-desoxy-3-nitro- <i>muco</i> -inosit (XV)	—	5.4–4.7	2.10 (1)	—	—	—
Tetra- <i>O</i> -acetyl-1.4-didesoxy-1.4-dinitro- <i>neo</i> -inosit ¹⁹⁾	6.22	5.98–5.76 5.15–4.95	2.02 (2)	2.12 (2)	—	—

*) In Klammern ist die Anzahl der Acetoxygruppen angegeben.

²⁵⁾ Hätte die Diacetonverbindung *epi*-3-Konfiguration, so müßte im Gebiet von 6.2–5.8 p.p.m. das einem äquatorialen Ringproton entsprechende Signal, und zwar als Dublett, auftreten.

STEREOCHEMISCHE BETRACHTUNGEN UND DIE
ISOMERISIERUNGEN DER NITROINOSITE MIT ALKALI

Bei der alkalischen Cyclisierung der 6-Nitroderivate von D-Glucose und L-Idose und anschließendem Ansäuern der gebildeten *aci*-Nitro-Salze können theoretisch acht Isomere entstehen, nämlich Desoxynitroinosite mit *scyllo*-, *DL-myo*-1-, *myo*-2-, *DL-(±)*-, *muco*-3- und *epi*-3-Konfiguration. Da zu erwarten ist, daß die relativ große Nitrogruppe beim Ansäuern des *aci*-Nitro-Salzes vorzugsweise die äquatoriale Stellung einnimmt, erklärt sich somit leicht das Vorwiegen der *scyllo*- und *myo*-1-Isomeren in Gemisch IV, wobei die Bildung der axialen Hydroxylgruppe in letzterem wahrscheinlich durch Wasserstoffbrückenbindung mit der Nitrogruppe begünstigt wird. Das Auftreten des *muco*-Isomeren in Gemisch IV, das die Nitro- und zwei benachbarte Acetoxygruppen in axialer Stellung hat (XVI), erscheint aus energetischen Gründen überraschend, läßt sich jedoch verstehen durch die Annahme, daß XVI sofort nach seiner Bildung in die energetisch stabilere Konstellation XVII übergeht. Diese Annahme



wird gestützt durch die spektroskopischen Daten des Pentaacetats (Abbild. 3), die das Vorliegen der Formel XVII entsprechenden Konstellation aufzeigen.

Weitere Schlüsse lassen sich aus der chromatographischen Verfolgung der Isomerisierungen ziehen, denen, wie schon früher berichtet¹⁾, die Nitroinosite in alkalischer Lösung unterliegen. Beim Behandeln jedes der reinen Nitroinosite mit der theoretischen Menge Alkali und anschließendem Ansäuern entsteht jeweils ein Gemisch der *scyllo*- und *myo*-1-Nitroinosite.

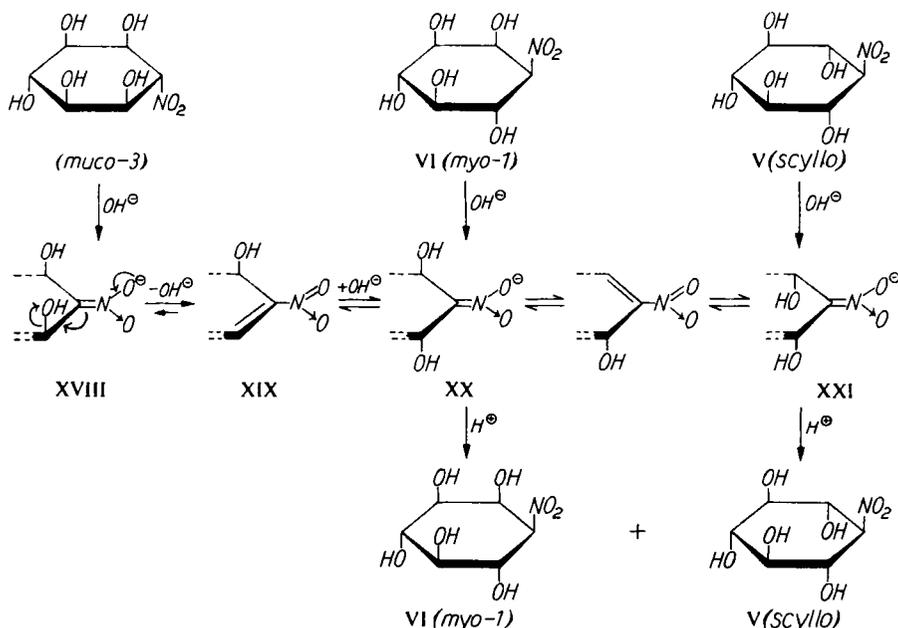
Gleiche Mengen der drei Nitroinosite versetzte man mit der ber. Menge von a) *n* NaOH und b) 0.5 *n* Ba(OH)₂, entnahm zu bestimmten Zeiten Proben, säuerte an und chromatographierte.

Desoxynitro-*scyllo*-inosit (R_{Rh} 0.63) ergab nach sofortigem Ansäuern der alkalischen Lösung ein Gemisch, das neben Ausgangsmaterial ca. 20% des *myo*-1-Isomeren (geschätzt vom Chromatogramm; R_{Rh} 0.57) enthielt, jedoch keine *muco*-3-Verbindung (R_{Rh} 1.05) und keine 6-Nitro-hexosen, die u. U. durch Ringöffnung entstanden sein könnten. Bei längerem Stehenlassen der alkalischen Lösung verschob sich das Gleichgewicht etwas mehr zugunsten des *myo*-1-Isomeren, wobei sich noch Spuren anderer Produkte (R_{Rh} 0.2, 0.8 und 0.9) chromatographisch nachweisen ließen. Ähnliche Ergebnisse ergab 1-Desoxy-1-nitro-*myo*-inosit²⁶⁾.

In einer fünf Min. nach Zugabe von Alkali angesäuerten Lösung von 3-Desoxy-3-nitro-*muco*-inosit ließen sich nur noch Spuren des Ausgangsmaterials chromatographisch nachweisen, neben viel *myo*-1- und wenig *scyllo*-Nitro-inosit. Bei längerem Stehenlassen ergab sich ein Gemisch der *scyllo*- und *myo*-1-Isomeren im ungefähren Verhältnis 1:1.

²⁶⁾ GROSHEINTZ und FISCHER¹⁾ berichteten daß „Nitrodesoxyinositol I“ (Gemisch von *scyllo*-, und *myo*-1-Nitro-inosit) beim Behandeln mit Bariumhydroxyd und nachfolgendem Ansäuern und Acetonieren in 58-proz. Ausb. die Diacetonverbindung des „Nitrodesoxyinositols II“ (*muco*-3) ergibt. Dieser Versuch konnte nicht reproduziert werden.

Dies legt nahe, daß die alkalische Isomerisierung der Nitroinosite nicht über Ringöffnung zu den ursprünglichen 6-Nitro-hexosen und anschließenden Ringschluß verläuft, wie GROSHEINTZ und FISCHER¹⁾ vorgeschlagen hatten, sondern daß es sich bei der Cyclisierung der 6-Nitrohexosen und der Isomerisierung der Nitroinosite um zwei verschiedene Prozesse handelt, sofern Alkali-Überschuß vermieden wird. Die Nitroinosit-Isomerisierungen dürften vielmehr über die Eliminierung eines Hydroxylions aus dem *aci*-Nitro-Salz (XVIII) unter Bildung eines Nitroolefins (XIX) verlaufen, welches durch nucleophilen Angriff des OH[⊖] sich entweder zu XX, oder nach nochmaligem Durchlaufen derselben Reaktionsfolge zu XXI stabilisieren kann. Beim Ansäuern ergibt sich somit ein Gemisch, in dem die energetisch stabilsten Isomeren (*scyllo*- und *myo*-1-) vorherrschen. Auf Grund dieser Überlegungen lassen sich die Isomerisierungsreaktionen der drei Nitroinosite in folgendes Formelschema zusammenfassen, wobei der Schritt XVIII → XIX als praktisch irreversibel anzunehmen ist.



Ähnliche Isomerisierungen dürften sich auch bei der Behandlung des 1,4-Desoxy-1,4-dinitro-*neo*-inosits mit Alkali¹⁹⁾ abspielen, sowie bei der von H. H. BAER und H. O. L. FISCHER²⁷⁾ beobachteten Mutarotation des 3-Desoxy-3-*aci*-nitro- β -D-ribo(xylo)-methylpyranosids in wäßriger Lösung.

Herrn Prof. Dr. E. E. SNELL danke ich für die Erlaubnis, diese Arbeit im Department of Biochemistry der University of California, Berkeley, USA, auszuführen. Ebenso schulde ich Prof. Dr. C. E. BALLOU Dank für sein Interesse und seine Unterstützung. Diese Arbeit wurde ermöglicht durch Mittel des UNITED STATES PUBLIC HEALTH SERVICE (Grant A-2425) und der NUTRITION FOUNDATION, Inc., New York.

²⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 5184 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Papierchromatographie: Die Desoxynitroinosite lassen sich befriedigend trennen mit *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser (4:1:5) (Lösungsmittel A). Die R_F -Werte (36–40 Stdn. Laufzeit bei 30°, absteigend auf Whatman Nr. 1 Papier) wurden bezogen auf L-Rhamnose als Referenzstandard ($R_{RH} = 1$) und sind in Tab. 2 angegeben.

Zur papierchromatographischen Trennung der Inosamine erwies sich das Lösungsmittel nach F. G. FISCHER und H. DÖRFEL²⁸⁾ als sehr befriedigend, bestehend aus Pyridin/Essigester/Essigsäure/Wasser im Verhältnis 5:5:1:3 (Lösungsmittel B). Die R_F -Werte (Whatman Nr. 1 Papier, 30–40 Stdn. Laufzeit bei 30°, absteigend) in Tab. 3 sind Mittelwerte aus einer Reihe von Chromatogrammen und beziehen sich auf Glucosamin als Referenzstandard ($R_{GA} = 1$). Aceton/Wasser-Kombinationen, die als Standardlösungsmittel zur Trennung der Cyclite dienen²⁹⁾, geben bei Inosaminen weniger befriedigende Ergebnisse.

Tabb. 2 und 3. R_F -Werte von Inositderivaten

Tab. 2

-Desoxynitroinosit	R_{RH} -Werte (Lösungsmittel A)
<i>scyllo</i> -	0.63
<i>myo</i> -1-	0.57
<i>muco</i> -3-	1.05
L-Rhamnose	1.00

Tab. 3

-Inosamin	R_{GA} -Werte (Lösungsmittel B)
<i>scyllo</i> -	0.51
<i>DL</i> - <i>myo</i> -1-	0.49
<i>myo</i> -2-	0.55
<i>DL</i> - <i>myo</i> -4-	0.53
<i>neo</i> -2-	0.62
<i>muco</i> -3-	0.82
<i>D</i> -(±)-2-	0.68
Glucosamin	1.00

Darstellung der Desoxynitroinosite: Einer mit Eis gekühlten Lösung von 240 g Natriummetaperjodat in 1.5 l Wasser wurden unter Rühren anteilweise 240 g 1.2-*O*-Isopropyliden-*D*-glucofuranose im Verlauf von 30 Min. zugesetzt. Nach weiterem 1stdg. Rühren wurde der Perjodatüberschuß durch Zugabe einiger Tropfen Glykol entfernt, die Lösung i. Vak. (Badtemperatur < 35°) auf ca. 500 ccm konzentriert und das ausgeschiedene Natriumjodat abgesaugt. Das Filtrat wurde sechsmal mit jeweils 250 ccm Chloroform extrahiert und die organische Phase nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Zu einer Lösung des zurückbleibenden Sirups in 600 ccm 95-proz. Äthanol wurden 250 ccm Nitromethan gegeben und mit 2*n* Natriummethylatlösung gegenüber Lackmuspapier alkalisch gemacht. Nach 12 Stdn. wurde die Lösung mit Eisessig neutralisiert, auf ca. 100 ccm eingedampft und nach Zugabe von 600 ccm Chloroform sechsmal mit Wasser (30-ccm-Portionen) extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde zu einem viskosen Öl konzentriert, das hauptsächlich die 1.2-*O*-Isopropyliden-Derivate der 6-Desoxy-6-nitro-*D*-glucofuranose und 6-Desoxy-6-nitro-*L*-idofuranose („Mixture A“⁽¹⁾) enthielt. Der Sirup wurde in 600 ccm 0.1 *n* H₂SO₄ gelöst, etwas gelbes Öl, das sich absetzte, entfernt, und die klare Lösung 75 Min. auf 80–90° erhitzt. Der noch heißen Lösung wurden 60 ccm *n* Bariumacetatlösung zugesetzt, das ausgeschiedene BaSO₄ unter Zugabe von Tierkohle abfiltriert und das Filtrat zu einer Lösung von 120 g Ba(OH)₂·8H₂O in 3 l Wasser gegeben. Nach 24 Stdn. wurde die braune Lösung, die Kristalle des Bariumsalzes der Nitroinosite enthielt, mit 60 ccm Eisessig angesäuert, dann mit 35 ccm 10 *n* H₂SO₄ behandelt und unter Zusatz von Tierkohle filtriert. Nach Abdampfen des Wassers i. Vak. blieb

²⁸⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 301, 224 [1955].

²⁹⁾ C. E. BALLOU und A. B. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 648 [1953]; T. POSTERNAK, D. REYMOND und W. HAERDI, Helv. chim. Acta 38, 191 [1955]; S. J. ANGYAL, D. J. McHUGH und P. T. GILLIAM, J. chem. Soc. [London] 1957, 1432.

ein Öl, das bei Zugabe von wenig Methanol eine dunkle, kristalline Masse ergab, die nach Überführen in eine Extraktionshülse mit Dioxan in einem Soxhlet-Extraktor 48 Stdn. extrahiert wurde, wobei das Dioxan nach jeweils 12 Stdn. erneuert wurde. Die entsprechenden Dioxanlösungen schieden über Nacht Kristalle aus, die isoliert und über P_4O_{10} getrocknet wurden. Es ergaben sich 16.7 g einer Substanz mit Schmp. 205–215° (Zers.), nach dem Chromatogramm praktisch reiner *Desoxy-nitro-scylo-inosit* (V; „Nitrodesoxyinositol III“⁽¹⁾). Eine Probe ergab aus Dioxan den Schmp. 216–217° (Zers.) (Lit.¹⁾: 218–219°.

$C_6H_{11}NO_7 \cdot \frac{1}{2}C_4H_8O_2$ (253.2) Ber. C 37.95 H 5.97 N 5.53 Gef. C 38.05 H 6.10 N 5.50

Umkristallisation aus Äthanol ergab den freien *Desoxy-nitro-scylo-inosit* mit Schmp. 224–225° (Zers.) (Lit.^{1,2)}: 215° (Zers.).

$C_6H_{11}NO_7$ (209.2) Ber. C 34.45 H 5.30 N 6.70 Gef. C 34.51 H 5.45 N 6.60

Die nach der Isolierung des *scylo*-Isomeren (V) verbliebene Dioxanmutterlauge enthielt nach dem Chromatogramm neben V noch zwei andere Isomere. Die Dioxanlösung hinterließ einen kristallinen Rückstand, der filtriert und mit wenig Dioxan gewaschen wurde und nach Trocknen 34.4 g einer farblosen Substanz mit Schmp. 150–156° (Lit.¹⁾: 147–148° und 162 bis 163° für „Nitrodesoxyinositol I“⁽⁴⁾ lieferte. Nach dem Chromatogramm besteht diese Substanz aus einem Gemisch von V und dem *myo*-1-Isomeren VI.

$C_6H_{11}NO_7 \cdot \frac{1}{2}C_4H_8O_2$ (253.2) Ber. C 37.95 H 5.97 N 5.53 Gef. C 38.10 H 6.09 N 5.45

Die Gesamtausbeute an Nitroinositen ($\frac{1}{2}$ Dioxan) dieser Stufen beträgt somit 51.1 g (18.5% d. Th., bez. auf 1.2-*O*-Isopropyliden-D-glucosfuranose (I)).

Das nach Isolierung der *scylo*- und *myo*-1-Isomeren verbliebene Dioxanfiltrat, das hauptsächlich 3-Desoxy-3-nitro-*muco*-inosit (R_{Rh} 1.05) enthielt, wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 1 l *Aceton*, das 20 ccm konz. Schwefelsäure enthielt, gelöst und nach 24 Stdn. mit konz. NH_3 -Lösung neutralisiert. Das ausgeschiedene Ammoniumsulfat wurde abgesaugt, das Filtrat eingedampft und in Wasser aufgenommen. Der wasserunlösliche Anteil ergab, aus *n*-Butanol umkristallisiert, 12.3 g (3.4% d. Th., bez. auf I) 1.2; 4.5-*Di-O*-isopropyliden-3-desoxy-3-nitro-*muco*-inosit (VII). Schmp. 184–185° (Lit.¹⁾: 186–186.5° für „Diaceton-nitrodesoxyinositol II“⁽⁴⁾.

$C_{12}H_{19}NO_7$ (289.3) Ber. C 49.83 H 6.62 N 4.84 Gef. C 49.70 H 6.65 N 4.76

Die Acetonabspaltung aus VII mit *n* HCl bei 100° ergab 3-Desoxy-3-nitro-*muco*-inosit, der langsam zwischen 190 und 195° schmolz (Lit.¹⁾: 185–186° (Zers.) für „Nitrodesoxyinositol II“⁽⁴⁾.

Pentaacetat des Desoxy-nitro-scylo-inosits und 1-Desoxy-1-nitro-DL-myo-inosits: Das Gemisch der *scylo*- und *myo*-1-Nitroinosite (V und VI; 34 g) wurde durch kurzes Erwärmen in 350 ccm *Acetanhydrid*, das 20 ccm konz. Schwefelsäure enthielt, gelöst. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle ab. Absaugen und Umkristallisieren aus Dioxan ergab 20.3 g (35.9% d. Th.) *Penta-O-acetyl-desoxy-nitro-scylo-inosit* vom Schmp. 254–256° (Lit.^{1,8)}: 258–259°).

$C_{16}H_{21}NO_{12}$ (419.3) Ber. C 45.80 H 5.04 N 3.34 Gef. C 45.75 H 5.10 N 3.20

Die Mutterlauge wurde unter Rühren in Eiswasser eingegossen und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt: nach dem Trocknen 33.5 g (59.3% d. Th.) praktisch reiner *Penta-O-acetyl-1-desoxy-1-nitro-DL-myo-inosit*. Nach zweifachem Umkristallisieren aus Äthanol feine Nadeln vom Schmp. 174–176° (Lit.⁸⁾: 186–188°).

$C_6H_{21}NO_{12}$ (419.3) Ber. C 45.80 H 5.04 N 3.34 Gef. C 45.83 H 5.14 N 3.40

1-Desoxy-1-nitro-DL-myo-inosit (VI): Die Entacetylierung des *Pentaacetyl-1-desoxy-1-nitro-myo-inosits* (17.8 g) mit 5 *n* HCl (100°; 1 Stde.) und anschließendes Abdampfen des Wassers lieferte einen teilweise kristallinen Rückstand, der in wenig heißem Äthanol gelöst

wurde. Beim Abkühlen schieden sich 4.9 g *l-Desoxy-l-nitro-myo-inosit* (VI) ab. Aus der Mutterlauge gewann man weitere 0.9 g (Gesamtausb. 65%). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz die Substanz zwischen 153 und 160° (nach Sintern bei 125°).

$C_6H_{11}NO_7$ (209.2) Ber. C 34.45 H 5.30 N 6.70 Gef. C 34.58 H 5.40 N 6.58

Wird die Verbindung aus wenig Dioxan umkristallisiert, so kristallisiert sie mit $1/2$ Mol. Dioxan und schmilzt scharf bei 145–147° (nach Sintern bei 125°).

$C_6H_{11}NO_7 \cdot 1/2 C_4H_8O_2$ (253.2) Ber. C 37.95 H 5.97 N 5.53 Gef. C 37.86 H 5.91 N 5.41

DL-myo-Inosamin-(1)-hydrochlorid: Zu einer vorhydrierten Suspension von 1 g Platindioxyd in 50 ccm Wasser und 20 ccm *n* HCl wurden 4 g VI gegeben und die Hydrierung fortgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde abgesaugt und zur Trockne eingedampft. Der krist. Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und Äthanol zugefügt, worauf sich Kristalle (3.9 g; 90% d. Th.) ausschieden, die sich ab 270° langsam zersetzten.

$C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$ (215.6) Ber. C 33.42 H 6.54 Cl 16.44 N 6.50
Gef. C 33.52 H 6.62 Cl 16.53 N 6.43

N-Acetyl-DL-myo-inosamin-(1): In eine Lösung von 0.5 g *myo-Inosamin-(1)-hydrochlorid* in 15 ccm Wasser, 15 ccm Äthanol und 2.4 ccm *n* NaOH wurde 30 Min. lang *Keten* eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne eingedampft, und der Rückstand aus Methanol/Äthanol (1:1) umkristallisiert, wobei das *N-Acetyl* in fast quantitat. Ausb. in langen Nadeln vom Schmp. 238–239° anfiel.

$C_8H_{15}NO_6$ (221.2) Ber. C 43.43 H 6.84 N 6.33 Gef. C 43.28 H 6.96 N 6.44

Hexaacetyl-DL-myo-inosamin-(1): *myo-Inosamin-(1)-hydrochlorid* wurde 1 Stde. mit 20 ccm *Eisessig* und 0.2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluß erhitzt. Durch Eindampfen des Gemisches und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol erhielt man 1.7 g (82%) des *Hexaacetates*. Schmp. 248–249°¹⁰⁾.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 N 3.23 Gef. C 50.03 H 5.74 N 3.33

Penta-O-mesyl-N-acetyl-myo-inosamin-(1): Einer Suspension von 0.5 g *N-Acetyl-myo-inosamin-(1)* in 10 ccm Pyridin setzte man bei 0° 0.8 ccm *Methansulfochlorid* zu und rührte das Gemisch 6 Stdn. bei Raumtemperatur. Das überschüss. Mesylchlorid wurde durch Zugabe von Eiswasser zersetzt, die Lösung zur Trockne eingedampft und nach Suspendieren des Rückstandes in Wasser abgesaugt: 0.5 g (40% d. Th.) einer schwach gelblichen Substanz vom Schmp. 152–156°. Nach verlustreichem Umkristallisieren aus Wasser/Methanol (1:1) schmilzt das Produkt bei 155–157° (nach vorherigem Sintern).

$C_{13}H_{25}NO_{16}S_5$ (611.6) Ber. C 25.53 H 4.12 N 2.29 S 26.21
Gef. C 25.60 H 3.98 N 2.32 S 26.10

muco-Inosamin-(3)-hydrochlorid: Zu einer vorhydrierten Suspension von 1 g PtO₂ in 100 ccm Wasser, das 6 ccm *n* HCl enthielt, gab man 6.9 g *3-Desoxy-3-nitro-muco-inosit* und setzte die Hydrierung fort. Nach 6 Stdn. waren 2.31 *Wasserstoff* aufgenommen, worauf die Lösung filtriert und zur Trockne eingedampft wurde. Der Rückstand ergab, in wenig Wasser aufgenommen und mit Äthanol versetzt, 7.2 g (87% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 314–315°¹¹⁾.

$C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$ (215.6) Ber. C 33.42 H 6.54 Cl 16.44 N 6.50
Gef. C 33.60 H 6.65 Cl 16.40 N 6.42

Acetylierung von muco-Inosamin-(3): 4 g *muco-Inosamin-(3)-hydrochlorid* wurden mit 50 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wonach das Gemisch zur Trockne eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit

Wasser digeriert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen, was 2.8 g (35 % d. Th.) einer Substanz vom Schmp. 203–205° ergab. Nach zweifachem Umkristallisieren aus Äthanol rechteckige Blättchen, die bei 218–219° (Kapillarröhrchen) und 209–211° nach Sintern bei 195° (Kofler-Block) schmolzen. Nach Wiederverfestigung schmolz die Substanz scharf bei 208–209° (Kofler-Block)¹²⁾.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 N 3.23 Gef. C 50.14 H 5.73 N 3.09

Das wäßrige Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wenig Äthanol umkristallisiert: 3.3 g (41.4 % d. Th.) farblose Nadeln. Schmp. 175–176° (Kapillarröhrchen und Kofler-Block)¹²⁾.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 N 3.23 Gef. C 49.93 H 6.04 N 3.15

Das IR-Spektrum des letzteren Hexaacetats (Schmp. 175–176°) wies starke Absorptionsbanden bei 1580/cm (NH-Deformationsschwingung), 1670/cm (Amid I-Bande) und 1750/cm (CO-Bande) auf, wie sie in ähnlicher Weise auch die Hexaacetate der *myo*-1-, *myo*-4- und *neo*-2-Inosamine geben. Das Hexaacetat vom Schmp. 208–209° hatte eine ziemlich breite Carbonyl-Absorptionsbande (1745/cm), jedoch fehlte jegliche Absorption im Gebiet um 1550/cm.

Die *Entacetylierung beider Hexaacetate* mit 6*n* HCl bei 100° ergab jeweils ein Inosaminhydrochlorid. Beide stimmten in ihrem Schmp., IR-Spektrum und R_F -Wert mit dem *muco*-Inosamin-(3)-hydrochlorid, durch Hydrierung des 3-Desoxy-3-nitro-*muco*-inosits erhalten, überein.

N-Acetyl-*muco*-inosamin-(3): Beide *muco*-Inosamin-(3)-hexaacetate wurden ent-*O*-acetyliert durch Versetzen von jeweils 1.5 g mit 100 ccm Methanol, gesättigt mit Ammoniakgas bei 5°. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurden die Lösungen zur Trockne eingedampft, die jeweiligen Rückstände mit Äthanol versetzt, abgesaugt und aus einer konz. wäßrigen Lösung durch Zugabe von Äthanol umgefällt. Beide Proben ergaben in 80-proz. Ausb. identische *N*-Acetate vom Schmp. 243–244°.

$C_8H_{15}NO_6$ (221.2) Ber. C 43.43 H 6.84 N 6.33 Gef. C 43.51 H 6.90 N 6.26

Penta-O-mesyl-N-acetyl-muco-inosamin-(3): Der Suspension von 1.1 g *N*-Acetyl-*muco*-inosamin-(3) in 30 ccm Pyridin setzte man bei 0° 3 ccm *Methansulfochlorid* zu, rührte das Gemisch 6 Stdn. bei Raumtemperatur und goß dann in Eiswasser ein. Eindampfen zur Trockne i. Vak. ergab einen Rückstand, der nach Zusatz von Wasser abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausb. 1.6 g (67 % d. Th.). Schmp. 178–180° (nach Sintern ab 170°).

$C_{13}H_{25}NO_{16}S_5$ (611.6) Ber. C 25.53 H 4.12 N 2.29 S 26.21
Gef. C 25.60 H 3.98 N 2.32 S 26.01

Penta-O-mesyl-N-acetyl-scyllo-inosamin (VIII): 3.8 g *N*-Acetyl-*scyllo*-inosamin (dargestellt durch saure Hydrierung von Desoxynitro-*scyllo*-inosit (V) und anschließende *N*-Acetylierung mit Keten, wie für *N*-Acetyl-*myo*-inosamin-(1) beschrieben) wurden mit 70 ccm Pyridin und 6 ccm *Methansulfochlorid* in der üblichen Weise mesyliert. Aufarbeitung des Gemisches durch Zugabe von Wasser, Eindampfen und Absaugen des Rückstandes nach erneuter Zugabe von Wasser ergab 7.3 g (70 % d. Th.) vom Schmp. 189–190°. Umkristallisieren einer Probe aus sehr viel Wasser erhöhte den Schmp. auf 198–199°.

$C_{13}H_{25}NO_{16}S_5$ (611.6) Ber. C 25.53 H 4.12 N 2.29 S 26.21
Gef. C 25.60 H 4.15 N 2.41 S 25.97

1.5.6-Tri-O-mesyl-N-acetyl-epi-inosamin-(3) (IX): 2 g des *Pentamesylats VIII* und 2 g Natriumacetat wurden in 200 ccm 2-Methoxy-äthanol, das 5 ccm Wasser enthielt, 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und danach zur Trockne eingedampft. Der resultierende krist. Rück-

stand wurde in Wasser gelöst (die Wasserlöslichkeit beweist die Abwesenheit von Ausgangsmaterial), mit Tierkohle filtriert und wieder zur Trockne eingedampft. Ausziehen dieses Rückstandes mit siedendem Aceton (sechsmal mit jeweils 50 ccm), Eindampfen der Acetonlösung, Digerieren des öligen Rückstandes mit Äthanol und Absaugen des ausgeschiedenen Niederschlages lieferte 0.31 g (21% d. Th.) einer farblosen Substanz vom Schmp. 235–236° (Zers.).

$C_{11}H_{21}NO_{12}S_3$ (455.8) Ber. C 29.01 H 4.65 S 21.03 Gef. C 29.12 H 4.73 S 20.95

Penta-O-mesyl-N-acetyl-epi-inosamin-(3) (X): 130 mg IX wurden mit 5 ccm Pyridin und 0.4 ccm *Methansulfocchlorid* mesyliert. Beim Versetzen des Gemisches mit Eiswasser und Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak. hinterblieb ein wasserunlöslicher Rückstand, der in wenig heißem Methanol gelöst wurde; beim Abkühlen schieden sich 140 mg (80% d. Th.) lange Nadeln vom Schmp. 205–206° ab.

$C_{13}H_{25}NO_{16}S_5$ (611.6) Ber. C 25.53 H 4.12 N 2.29 S 26.21
Gef. C 25.42 H 4.21 N 2.40 S 25.98

Der Misch-Schmp. dieser Substanz mit Pentamesyl-*N*-acetyl-*muco*-inosamin-(3) (Schmp. 178–180°) zeigte eine Depression auf 161–163°. Auch die IR-Spektren der beiden Verbindungen waren verschieden.

HEINZ DANNENBERG und HANS-GÜNTER NEUMANN

Dehydrierung von Steroiden, V¹⁾

Dehydrierung von 4-Methyl- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -19-nor-cholestatrien mit Chloranil

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

Bei der Dehydrierung von 4-Methyl- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -19-nor-cholestatrien (I) mit Chloranil in siedendem *p*-Xylol entsteht in einer Ausbeute von 38% 8.3'-Dimethyl-3'-isooctyl- $\Delta^{1'-1.2}$ -cyclopentadieno-phenanthren (II), dessen Konstitution durch Selendehydrierung des Hydrierungsproduktes zum 8.3'-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthren (IV) und durch Oxydation mit Ozon bzw. Osmiumtetroxyd bewiesen werden konnte. Kohlenwasserstoffe mit 1.2-Cyclopentadieno-phenanthren-Struktur, die auch bei der Chloranil-Dehydrierung von Cholesterin entstehen, stellen einen neuen, bisher unbekanntenen Dehydrierungstyp von Steroiden dar.

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Chloranil in siedendem Xylol entstehen²⁾, war auf Grund von Untersuchungen an Modellverbindungen geschlossen worden, daß es sich dabei um Ver-

¹⁾ IV. Mitteil.: H. DANNENBERG und H.-G. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 646, 148 [1961].

²⁾ H. DANNENBERG, H. SCHEURLEN und D. DANNENBERG-VON DRESLER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 303, 282 [1956].