

MINORU NAKAJIMA, NORIO KURIHARA und AKIRA HASEGAWA

Zur Chemie des Benzolglykols, VIII¹⁾

Synthese der Inosamine

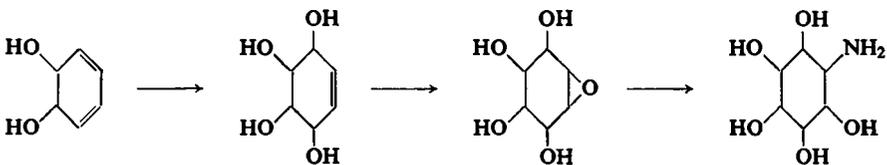
Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Kyoto
(Eingegangen am 23. Juni 1961)

Ausgehend von 5 stereoisomeren Kondurit-epoxyden, werden 8 isomere Inosamine synthetisiert. 5 davon sind neue Stereoisomere (2 optische Isomere davon sind bekannt), deren Konfigurationen aus dem Reaktionsverlauf usw. erschlossen und diskutiert werden.

Vom Inosamin (2.3.4.5.6-Pentahydroxy-cyclohexylamin) gibt es theoretisch 20 Stereoisomere: 8 Mesoformen und 12 Racemate. 8 davon (3 Mesoformen, 3 Racemate und 2 optisch aktive Formen) sind schon bekannt. Isolierung und Charakterisierung von Aminocycliten aus Antibiotika²⁾, z. B. Streptomycin, Neomycin, Hygromycin A, Paromomycin und Kanamycin, regte die Chemiker zu ihrer Synthese an.

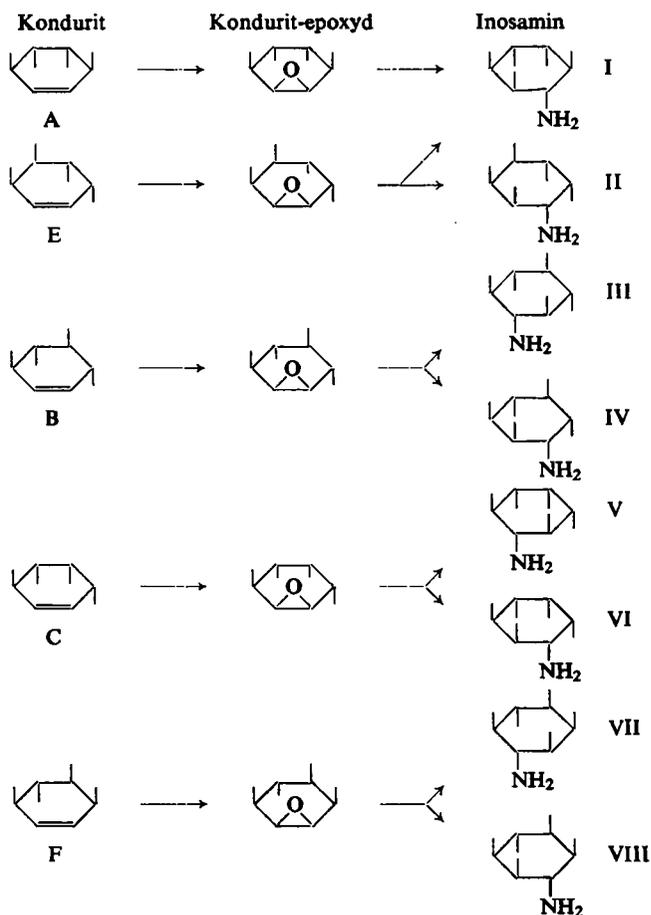
Die Synthese der Isomeren des Inosamins ist nach verschiedenen Methoden versucht worden. Von Inositen ausgehend, wurden über Inososen und ihre Oxime oder Phenylhydrazone (\pm)-*epi*-Inosamin-(2)^{3,4)}, *myo*-Inosamin-(2)⁴⁾, (\pm)-*myo*-Inosamin-(4)⁵⁾, *scyllo*-Inosamin^{4,6)} und *neo*-Inosamin-(2)⁷⁾ synthetisiert. Über Bromdesoxyinosite wurden durch Ammonolyse *scyllo*- und *rac*-Inosamin-(2)⁸⁾ erhalten⁹⁾. J. M. GROSHEINTZ und H. O. L. FISCHER¹⁰⁾ cyclisierten Nitrodesoxyglucose zu Nitrodesoxyinosit und erhielten nach Hydrierung verschiedene Inosamine, z. B. *scyllo*- und *muco*-Inosamin-(3), dessen Konfiguration sie jedoch nicht zuordneten. Später synthetisierte G. R. ALLEN JR.¹¹⁾ L-*neo*-Inosamin-(1) und L-Inosamin-(5) aus L-1.2-Anhydro-3.4; 5.6-di-*O*-isopropyliden-*allo*-inosit durch Ammonolyse und Hydrolyse.

Von Konduriten ausgehend, erhielten wir über ihre Epoxyde und deren Erhitzen mit ammoniak-gesättigtem Methanol im zugeschmolzenen Rohr 8 Stereoisomere des Inosamins.



- 1) VII. Mittel.: M. NAKAJIMA und N. KURIHARA, Chem. Ber. 94, 515 [1961].
- 2) S. J. ANGYAL und L. ANDERSON, Advances Carbohydrate Chem. 14, 135 [1959].
- 3) E. L. MAY und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 14, 1137 [1949].
- 4) H. E. CARTER, R. K. CLARK JR., B. LYTLE und G. E. MCCASLAND, J. biol. Chemistry 175, 683 [1948].
- 5) H. STRAUBE-RIEKE, H. A. LARDY und L. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 649 [1953].
- 6) L. ANDERSON und H. A. LARDY, J. Amer. chem. Soc. 72, 3141 [1950].
- 7) G. R. ALLEN JR., J. Amer. chem. Soc. 78, 5691 [1956].
- 8) In dieser Mitteilung wird für die stereoisomeren Cyclite die Nomenklatur von H. G. FLETSCHER JR., L. ANDERSON und H. A. LARDY, J. org. Chemistry 16, 1238 [1951], benutzt. Bei den Derivaten des DL-Inosits wird das Zeichen „*rac*-“ an Stelle von DL- gebraucht (vgl. l. c. 2)).
- 9) M. L. WOLFROM, J. RADELL, R. M. HUSBAND und G. E. MCCASLAND, J. Amer. chem. Soc. 79, 160 [1957].
- 10) J. Amer. chem. Soc. 70, 1479 [1948], s. l. c. 15). 11) J. Amer. chem. Soc. 79, 1167 [1957].

Aus Kondurit-A-epoxyd wurde *ein* Inosamin (Hexaacetat Schmp. 191°) erhalten. Da das Epoxyd der 2.3-Anhydro-*allo*-inosit ist und die Ammonolyse der Epoxyde von Waldenscher Umkehr begleitet ist^{11,12}), muß unser Produkt das Hexaacetat des *rac*-Inosamins-(5) (I) sein. Die Konfiguration wird dadurch erhärtet, daß das gleiche Isomere auch aus Kondurit-E-epoxyd ((±)-1.2-Anhydro-*allo*-inosit) erhalten wurde. Das andere aus Kondurit-E-epoxyd erhaltene Isomere (Zers.-P. 240°; Hexaacetat Schmp. 242°) muß (±)-*neo*-Inosamin-(1) (II) sein, wie aus der Konfiguration des Epoxyds sowie daraus folgt, daß unser Hexaacetat mit dem von G. R. ALLEN¹¹) gewonnenen Hexaacetyl-*L-neo*-inosamin-(1) ein identisches IR-Spektrum zeigte. (Es kann auf der lockeren Struktur der Kristalle des Racemats beruhen, daß ihr IR-Spektrum in KBr mit dem der optisch aktiven Form übereinstimmte.)



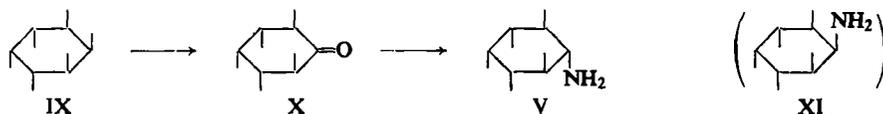
Kondurit-B-epoxyd gab zwei Isomere; eines davon (Hexaacetat Schmp. 276°) ist das bekannte *scyllo*-Inosamin (III). Somit muß das andere Isomere (Hexaacetat Schmp. 157°) *rac*-Inosamin-(2) (IV) sein und mag mit der von M. L. WOLFROM und

¹²⁾ G. E. McCASLAND, R. K. CLARK JR. und H. E. CARTER, J. Amer. chem. Soc. 71, 637 [1949].

Mitarbb.⁹⁾ synthetisierten und als IV angesprochenen Substanz (Hexaacetat Schmp. 157°) identisch sein.

Vom Kondurit-C-epoxyd sind zwei Stereoisomere bekannt¹⁾, von denen nur 1.2-Anhydro-*neo*-inosit mittels NH₃ in Inosamin umgewandelt wurde. In diesem Fall wurden zwei unbekannte Inosamine (Hexaacetat Schmp. 273 und 233°) isoliert, von denen je einer entweder *myo*-Inosamin-(5) (V) oder *allo*-Inosamin-(1) (VI) entsprechen muß.

G. R. ALLEN⁷⁾ synthetisierte *neo*-Inosamin-(2) (XI), ausgehend von *neo*-Inosit (IX) über *myo*-Inosose-(5) (*neo*-Inosose-(2)) (X) und deren Phenylhydrazon.



Nach dieser Methode oxydierten wir IX mit Luft am Platinkatalysator zu X, das ohne Isolierung oximiert wurde. Na-Amalgam-Reduktion des Oxims und Acetylieren gaben rohe Kristalle, die beim Sublimieren in Prismen übergangen. Sie wurden durch Misch-Schmp. und IR-Spektren mit dem Hexaacetat vom Schmp. 273° aus 1.2-Anhydro-*neo*-inosit identifiziert. Daraus ergibt sich, daß dieses Isomere *myo*-Inosamin-(5) (V) sein muß. Denn *neo*-Inosamin-(2) (XI), das andere Isomere, das bei Reduktion des Oxims entstehen könnte, kann aus 1.2-Anhydro-*neo*-inosit nicht hervorgehen. Somit verbleibt für das andere von uns aus dem 1.2-Anhydro-*neo*-inosit erhaltene Inosamin (Hexaacetat Schmp. 233°) die Konfiguration des (\pm)-*allo*-Inosamins-(1) (VI). Auch entspricht die Tatsache, daß die Ausbeute an VI größer als die an V ist, der Regel von Fürst-Plattner¹³⁾.

Vom Kondurit-F-epoxyd gibt es theoretisch zwei Stereoisomere, von denen wir jedoch aus Kondurit-F nur eines erhielten. Bei der Ammonolyse ergab es zwei Inosamine, von denen eines (Hexaacetat Schmp. 236°) IR-spektroskopisch mit dem von H. STRAUBE-RIEKE und Mitarbb.⁵⁾ synthetisierten (\pm)-*myo*-Inosamin-(4) (VII) identifiziert wurde. Daraus geht hervor, daß das zugrundeliegende Epoxyd 2.3-Anhydro-*epi*-inosit ist. Das andere Inosamin (Hexaacetat Schmp. 178°) sollte daher *muco*-Inosamin-(3) (VIII) sein. Die Konfiguration VIII ist einem Isomeren (Schmp. 265°; Hexaacetat Schmp. 215° und 234° (dimorph)) der durch Cyclisierung von Nitrodesoxyglucose synthetisierten Inosamine¹⁰⁾ zugeschrieben worden¹⁴⁾, aber es gab hierfür keinen schlagenden Beweis¹⁵⁾.

Wir sind Herrn Prof. Dr. L. ANDERSON für das Präparat des Hexaacetyl-(\pm)-*myo*-inosamins-(4), und Herrn Dr. G. R. ALLEN JR. und Dr. M. J. WEISS für die der Derivate von L-*neo*-Inosamin-(1) und L-Inosamin-(5) zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir

¹³⁾ A. FÜRST und PL. A. PLATTNER, Auszug XII. Internat. Kongr. Reine und Angew. Chem., N. Y. 1951, S. 405; E. L. ELIEL (Editor M. S. NEWMAN), Steric Effects in Organic Chemistry, S. 130–134, John Wiley & Sons, New York 1956.

¹⁴⁾ G. E. McCASLAND, J. Amer. chem. Soc. 73, 2295 [1951].

¹⁵⁾ Dr. F. W. LICHTENTHALER hat uns vor kurzem (April und Mai 1961) die Isolierung eines Isomeren (Schmp. 315°; 265–270° nach H. O. L. FISCHER) und seiner zwei Acetate (Schmp. 209 und 176°) mitgeteilt. Das IR-Spektrum des Acetats vom Schmp. 176° war mit dem unsrigen (Schmp. 178°) identisch (Vergleich in Berkeley und in Kyoto). Auch die Hydrochloride dieser Inosamine zeigten bei der Papierchromatographie den gleichen R_F-Wert. (Vgl. hierzu auch F. W. LICHTENTHALER, Chem. Ber. 94, 3071 [1961].)

Herrn Dr. F. W. LICHTENTHALER herzlich für die Mitteilung, das *muco*-Inosamin-(3)-hydrochlorid betreffend, für dessen Übersendung sowie dafür, daß er uns Gelegenheit zur Diskussion gab. Auch möchten wir Herrn Prof. Dr. S. J. ANGYAL unseren Dank für seine Mitteilung über ein Isomeres des Inosamins abstatten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmp. sind unkorrigiert.)

Hexaacetyl-rac-inosamin-(5) (entspr. I) aus *Kondurit-A-epoxyd*: 203 mg *Kondurit-A-epoxyd* (Schmp. 111–112°) wurden mit 15 ccm *ammoniak*-gesättigtem absol. Methanol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 85–95° erhitzt. Darauf wurde das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft, der Rückstand getrocknet und mit 4 ccm Pyridin und 4 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Reagenz i. Vak. abgedampft. Der verbliebene zähe Sirup wurde in 3 ccm heißem Wasser gelöst, woraus beim Abkühlen 418 mg *Hexaacetyl-rac-inosamin-(5)* (77.5% d. Th.) in Tafeln kristallisierten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen sie bei 189–191°.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 N 3.25 Gef. C 49.86 H 5.94 N 3.53

Hexaacetyl-scylo-inosamin (entspr. III) und *Hexaacetyl-rac-inosamin-(2)* (entspr. IV): 500 mg *Kondurit-B-epoxyd* (Schmp. 153–154°) wurden mit 30 ccm *ammoniak*-gesättigtem absol. Methanol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Entfernung des Reagenzes wurden 345 mg krist. Rückstand erhalten, der durch Acetylieren und fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthanol 58 mg *Hexaacetyl-scylo-inosamin** (entspr. III) (7% d. Th.) in Nadeln vom Schmp. 275–276° und 525 mg *Hexaacetyl-rac-inosamin-(2)*** (entspr. IV) (67% d. Th.) in Prismen vom Schmp. 156–157° erhalten.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 N 3.25

*Gef. C 50.05 H 5.94 N 3.30 **Gef. C 50.21 H 5.90 N 3.36

N-Salicyliden-scylo-inosamin und *N-Salicyliden-rac-inosamin-(2)*: 420 mg roher krist. Rückstand (*scylo*-Inosamin und *rac*-Inosamin-(2)) in 10 ccm absol. Äthanol wurden mit 2 g *Salicylaldehyd* 24 Stdn. auf 90° erhitzt. Beim Kühlen schieden sich 38 mg *N-Salicyliden-scylo-inosamin*⁶⁾* (5.4% d. Th.) in gelben Tafeln vom Zers.-P. ca. 240° und 358 mg *N-Salicyliden-rac-inosamin-(2)*** (51% d. Th.) in gelben Nadeln vom Schmp. 224–225° aus.

* $C_{13}H_{17}NO_6 \cdot H_2O$ (301.3) Ber. C 51.82 H 6.36 Gef. C 50.41 H 6.37

** $C_{13}H_{17}NO_6$ (283.3) Ber. C 55.12 H 6.05 N 4.95 Gef. C 55.01 H 6.00 N 4.96

N-[O-Acetyl-salicyliden]-penta-O-acetyl-rac-inosamin-(2): 130 mg *N-Salicyliden-rac-inosamin-(2)* wurden in wenig heißem Pyridin gelöst, nach Kühlen mit 350 mg *Acetanhydrid* versetzt, und bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Darauf goß man das Reaktionsgemisch in Eiswasser, nahm in Äther auf und wusch mit 1 n HCl, Wasser, gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und dem Abdampfen des Äthers verblieben Kristalle, die, aus wenigen ccm Äthanol umkristallisiert, 200 mg *N-Acetyl-salicyliden-penta-O-acetyl-rac-inosamin-(2)* (95% d. Th.) in Nadeln vom Schmp. 175–177° gaben.

$C_{25}H_{29}NO_{12}$ (535.5) Ber. C 56.09 H 5.46 N 2.62 Gef. C 56.05 H 5.59 N 2.72

N-Salicyliden-penta-O-acetyl-rac-inosamin-(2): In die Lösung von 170 mg vorstehender Verbindung in 7 ccm Dioxan leitete man 1 Stde. trockenen Chlorwasserstoff ein, konzentrierte das Reaktionsgemisch nach 2 Stdn. und ließ bei Raumtemperatur stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle gaben nach Umkristallisieren aus Äthanol 95 mg *N-Salicyliden-penta-O-acetyl-rac-inosamin-(2)* (63% d. Th.) in Nadeln vom Schmp. 193–194°. $FeCl_3$ -Farbreaktion positiv.

$C_{23}H_{27}NO_{11}$ (493.5) Ber. C 55.97 H 5.52 N 2.84 Gef. C 55.94 H 5.61 N 2.97

Hexaacetyl-myo-inosamin-(5) (entspr. V) und *Hexaacetyl-allo-inosamin-(1)* (entspr. VI) aus 1.2-Anhydro-neo-inosit: 150 mg 1.2-Anhydro-neo-inosit (Kondurit-C-epoxyd) (Schmp. 140.5°) wurden mit 10 ccm ammoniak-gesättigtem absol. Methanol im zugeschmolzenen Rohr 7 Stdn. auf 90–100° erhitzt.

Ließ man bei Raumtemperatur stehen, so schied sich *myo-Inosamin-(5)* (V) in hygroskopischen Nadeln vom Zers.-P. 175–195° aus, die nach Acetylieren und Umkristallisieren aus Äthanol 42 mg (10.5% d. Th.) Prismen* vom Schmp. 271–273° gaben.

Aus der Mutterlauge von V wurde ein Sirup erhalten, der nach Acetylieren und Umkristallisieren 120 mg (30% d. Th.) *Hexaacetyl-allo-inosamin-(1)* in dünnen Tafeln** vom Schmp. 231–233° gab.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84

*Gef. C 50.17 H 5.73 **Gef. C 50.21 H 6.12

Hexaacetyl-myo-inosamin-(5) (entspr. V) aus *neo-Inosit (IX)*: 150 mg *neo-Inosit* wurden in 80 ccm Wasser von 65° suspendiert. Nach Zugabe des Platinkatalysators (hergestellt durch Hydrierung von 150 mg Platindioxyd) wurde unter kräftigem Rühren Luft eingeblasen. Nach 3½ Stdn. war der Reduktionswert nach FEHLING ca. 80%¹⁶⁾. Nun wurde die Reaktion abgebrochen, der Katalysator abgesaugt und die Lösung i. Vak. auf 9 ccm eingeengt. Diese trübe Lösung versetzte man mit 1 ccm einer Lösung von 200 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* und von 250 mg Natriumacetat. Nach 1stdg. Erwärmen auf 50° und Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden unter kräftigem Rühren portionsweise 5 g 3-proz. *Na-Amalgam* hinzugefügt und durch Eisessigzugabe der pH-Wert der Lösung stets auf 6.0–6.5 gehalten (Glaselektrode). Nach dem Abtrennen des Quecksilbers wurde die Lösung mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und i. Vak. eingedampft. Dann wurde der Rückstand getrocknet, mit *Acetanhydrid*/Pyridin 1 Stde. auf 130° erhitzt, und das Reagenz abgezogen. Man fügte sodann 10 ccm Wasser zu, zog mit Äther aus, dampfte die äther. Lösung ein und versetzte mit 3 ccm Äthanol. Beim Erkalten der Lösung schieden sich 20 mg Kristalle vom Schmp. 235° aus. Nach Sublimieren wurde *Hexaacetyl-myo-inosamin-(5)* vom Schmp. 263–269° in Prismen erhalten. Sie zeigten mit dem Hexaacetat von V aus Kondurit-C-epoxyd ein identisches IR-Spektrum und keine Schmelzpunktserniedrigung.

neo-Inosamin-(1) (II) und *rac-Inosamin-(5) (I)*: 600 mg *Kondurit-E-epoxyd* wurden mit 35 ccm ammoniak-gesättigtem absol. Methanol im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. auf 100–105° erhitzt. Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur über Nacht schieden sich 139 mg *neo-Inosamin-(1) (II)* (21% d. Th.) aus, die sich beim Waschen mit Methanol bei 240° zersetzten (hygroskopisch).

Beim Konzentrieren des Filtrats schieden sich 500 mg *rac-Inosamin-(5) (I)* (75% d. Th.) vom Schmp. 180–183° aus (hygroskopisch).

Hexaacetyl-rac-inosamin-(5) (entspr. I): *rac-Inosamin-(5) (I)* (Schmp. 170–180°) wurde mit *Acetanhydrid*/Pyridin 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Abdampfen des Reagenzes und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol lieferte Nadeln vom Schmp. 186–187°.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 Gef. C 50.23 H 5.81

Sie zeigten mit Hexaacetyl-*rac-inosamin-(5)* aus Kondurit-A-epoxyd keine Schmelzpunktserniedrigung.

Hexaacetyl-neo-inosamin-(1) (entspr. II): 50 mg *neo-Inosamin-(1) (II)* wurden mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abdampfen des Reagenzes und Umkristallisieren der rohen Kristalle aus Äthanol wurden 121 mg *Hexaacetyl-neo-inosamin-(1)* (91% d. Th.) in Nadeln vom Schmp. 241–242° erhalten. Sie

¹⁶⁾ Bestimmt nach K. HEYNS und H. PAULSEN, Chem. Ber. 86, 833 [1953].

zeigten ein identisches IR-Spektrum mit dem des von G. R. ALLEN synthetisierten Hexaacetyl-L-*neo*-inosamins-(1)¹¹⁾.

$C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 Gef. C 50.00 H 5.77

N-Salicyliden-*neo*-inosamin-(1): 100 mg *neo*-Inosamin-(1) (II) in 5 ccm Äthanol wurden mit 800 mg Salicylaldehyd 25 Stdn. auf 100–105° erhitzt. Nach Absaugen der unlöslichen Substanz (85 mg II) wurde das Filtrat über Nacht gekühlt. 19 mg *N*-Salicyliden-*neo*-inosamin-(1) schieden sich als gelbe Kristalle vom Zers.-P. 239° aus.

$C_{13}H_{17}NO_6$ (283.3) Ber. C 55.12 H 6.05 Gef. C 54.85 H 6.26

N-Salicyliden-*rac*-inosamin-(5): 180 mg *rac*-Inosamin-(5) (I) in 5 ccm Äthanol wurden mit 1.45 g Salicylaldehyd 25 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich Kristalle ab, die aus 30 ccm Methanol 187.5 mg *N*-Salicyliden-*rac*-inosamin-(5) (74% d. Th.) in gelben Kristallen vom Zers.-P. 228–230° gaben.

Hexaacetyl-muco-inosamin-(3) (entspr. VIII) und Hexaacetyl-myo-inosamin-(4) (entspr. VII) aus Kondurit-F-epoxyd (2.3-Anhydro-*epi*-inosit): 160 mg Kondurit-F-epoxyd wurden mit 12 ccm ammoniak-gesättigtem absol. Methanol im zugeschmolzenen Rohr 5½ Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Abdampfen wurden 170 mg ölige Substanz erhalten, die nicht kristallisierte. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid/Pyridin und Abdampfen des Reagenzes blieb eine bräunliche ölige Substanz, die, aus Äthanol umgelöst, 220 mg Hexaacetyl-muco-inosamin-(3)* (entspr. VIII) (52% d. Th.) in Tafeln vom Schmp. 177–178° gab. Aus dem Filtrat wurden 4 mg Nadeln (1% d. Th.) vom Schmp. 236° erhalten, die mit dem von H. STRAUBE-RIEKE und Mitarbb. synthetisierten Hexaacetyl-myo-inosamin-(4)⁵⁾ (entspr. VII) im IR-Spektrum übereinstimmten.

* $C_{18}H_{25}NO_{11}$ (431.4) Ber. C 50.11 H 5.84 N 3.25 Gef. C 50.29 H 6.09 N 3.14

Beim Erhitzen mit 5 *n* HCl gab das Hexaacetat von VIII Kristalle, die im Papierchromatogramm den gleichen R_F -Wert zeigten, wie das von F. W. LICHTENTHALER¹⁵⁾ aus Nitrodesoxyglucose synthetisierte Inosamin-hydrochlorid (Schmp. 315°).

Die Substanzen wurden über Whatmann No. 1 Papier mit Pyridin/Essigester/Eisessig/Wasser (5:5:1:3) entwickelt und mit Silbernitrat (alkalisch) angefärbt¹⁷⁾. Bei 14-stdg. absteigender Entwicklung liefen die beiden Hexaacetate 10.8 cm. $R_{Glucosamin}$ 0.80.

Die anderen Hexaacetylinosamine wurden ebenfalls mit 5 *n* HCl hydrolysiert und die Produkte gleichartig papierchromatographiert. (Jedoch 15-stdg. Entwicklung.) Es ergaben sich die folgenden $R_{Glucosamin}$ -Werte: *allo*-(1): 0.79, *myo*-(5): 0.46, *neo*-(1): 0.46, *rac*-(2): 0.72, *rac*-(5): 0.64, *scyllo*: 0.47.

Die Hexaacetylinosamine zeigten in KBr die folgenden typischen IR-Banden. Eine unmittelbare Beziehung zwischen ihnen und der Konfiguration bzw. Konstellation war nicht erkennbar.

Charakteristische IR-Frequenzen der Inosamin-hexaacetate in cm^{-1}

Hexaacetat von	ν_{NH}	Amid-I	Amid-II
I	3220	1660	1555
II	3300	1690	1540
III	3400	1695	1520
IV	3220	1660	1550
V	3350	1700	1550
VI	3200	1660	1570
VII	3300	1670	1535
VIII	3230	1660	1560

¹⁷⁾ W. E. TREVELYAN, D. P. PROCTER und J. S. HARRISON, Nature [London] 166, 444 [1950].