

WOLFGANG MEYER ZU RECKENDORF

Diaminozucker, I

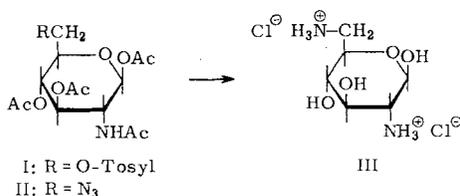
Notiz über eine einfache Synthese der 2.6-Didesoxy-2.6-diamino- β -D-glucose

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, Calif., USA

(Eingegangen am 12. Februar 1963)

Für die Synthese der 2.6-Didesoxy-2.6-diamino-D-glucose (Neosamin C) sind bisher zwei Verfahren mitgeteilt worden. Das ältere¹⁾, über Derivate der D-Glucosaminuronsäure verlaufende, erschien uns als wesentlich zu umständlich, während das zweite bisher nur in einer kurzen Mitteilung²⁾ beschrieben wurde und schwer zugängliches Ausgangsmaterial verwendet. Zudem ergeben beide Synthesen nicht kristallisiertes und zum Teil hygroskopisches Material, wie die Angaben über Infrarotspektren und Drehwerte erkennen lassen.

Als Ausgangsmaterial wählten wir das sehr leicht in großen Mengen zugängliche 1.3.4-Tri-O-acetyl-6-O-tosyl-N-acetyl- β -D-glucosamin³⁾. Zweistündiges Erhitzen mit Natriumazid in Dimethylsulfoxyd⁴⁾ auf 100° ergab daraus das Azid II. Die Ausbeute in dieser Stufe war nur mäßig und wird wahrscheinlich durch den Verlust von Acetylgruppen während der Reaktion erniedrigt. Die leichte Zugänglichkeit von I gleicht diesen Nachteil jedoch wieder aus.



Hydrierung des Azids II mit Palladium/Kohle in Methanol ergab ein teilweise entacetyliertes Produkt, das ohne weitere Reinigung zum freien Zucker III hydrolysiert wurde. III kristallisierte aus 95-proz. Äthanol mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser und bildete ein nicht hygroskopisches, farbloses Kristallpulver. Es war chromatographisch einheitlich und zeigte in Nujol ein detailreiches IR-Spektrum. Die beobachtete schwache Mutarotation läßt auf das Vorliegen der β -Form im Kristall schließen. Der Rotationsendwert, wie auch das Verhalten beim Erhitzen, stimmen mit Literaturangaben überein.

¹⁾ H. WEIDMANN und H. K. ZIMMERMAN, Liebigs Ann. Chem. **639**, 198 [1961]; ebenda **641**, 132, 138 [1961]; ebenda **644**, 127 [1961]; Angew. Chem. **72**, 750 [1960].

²⁾ K. L. RINEHART JR., M. HICHENS, K. STRIEGLER, K. R. ROVER, T. P. CULBERTSON, S. TATSUOKA, S. HORII, T. YAMAGUCHI, H. HITOMI und A. MIYAKE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2964 [1961].

³⁾ CH. J. MOREL, Helv. chim. Acta **41**, 1501 [1958].

⁴⁾ Dimethylsulfoxyd ist nach unseren Erfahrungen anderen für diese Reaktion benutzten Lösungsmitteln überlegen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3.4-Tri-O-acetyl-6-azido-N-acetyl- β -D-glucosamin (II): 1.0 g 1.3.4-Tri-O-acetyl-6-O-tosyl-N-acetyl- β -D-glucosamin (I)³⁾ wird mit 1.0 g Natriumazid in 30 ccm Dimethylsulfoxyd 2 Stdn. auf 100° erhitzt, die Lösung abgekühlt und in Eiswasser gegeben. Nach Extraktion mit Chloroform und Umkristallisation aus Isopropylalkohol erhält man 200 mg (27%) Produkt, das dünnschichtchromatographisch rein ist (Silicagel G, Laufmittel Äthylacetat/10% Petroläther, Sprühreagenz Cer(IV)-sulfat/Schwefelsäure)⁵⁾. Schmp. 163–164°; $[\alpha]_D^{25}$: +16.4° ($c = 1.1$, in Dimethylsulfoxyd).

$C_{14}H_{20}N_4O_8$ (372.3) Ber. C 45.16 H 5.41 N 15.05 Gef. C 45.34 H 5.70 N 15.12

2.6-Didesoxy-2.6-diamino- β -D-glucose-dihydrochlorid (III): 1.2 g Azid II werden mit 0.6 g 10-proz. Palladiumkohle in 80 ccm Methanol 1 Stde. hydriert. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit 80 ccm verd. Salzsäure (1:1) 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen, Entfärben mit Kohle und Entfernen von Wasser durch Kodestillation mit absol. Äthanol erhitzt man den Rückstand mit 95-proz. Äthanol, wobei Kristallisation eintritt. Ausb. 720 mg (89%). Das erhaltene Produkt ist analytisch und dünnschichtchromatographisch rein (Cellulose MN 300 G, Laufmittel nach F. G. FISCHER und H. NEBEL⁶⁾, Ninhydrin). Die Substanz verkohlt beim Erhitzen ab 150° ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D^{25}$: +63.5° (nach 5 Min.) \rightarrow +68.9° (nach 24 Stdn.) ($c = 2.6$, in Wasser).

$C_6H_{14}N_2O_4 \cdot 2 HCl \cdot 1/2 H_2O$ (260.1) Ber. C 27.68 H 6.58 N 10.76
Gef. C 27.69 H 6.71 N 11.06

$C_6H_{14}N_2O_4 \cdot 2 HCl$ (251.1) (nach 48stdg. Trocknen bei 50°) Ber. C 28.70 H 6.42
Gef. C 28.62 H 6.60

⁵⁾ W. MEYER ZU RECKENDORF und W. A. BONNER, Tetrahedron [London] (im Druck).

⁶⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 302, 10 [1955].

© Verlag Chemie, GmbH. 1963 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Postfach 129/149 · Fernsprecher Sammel-Nr. 3635 · Fernschreiber 04—65 516 chemieverl wnh. · Telegramm-Adresse: Chemie Verlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 190. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. — Banken: Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., 694 Weinheim, Deutsche Bank AG., 694 Weinheim. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.