

Hans Paulsen und Klaus Todt

Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring, XII¹⁾

Über Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Siebenring

Aus dem Institut für Organische Chemie, Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg

(Eingegangen am 1. August 1966)

6-Amino-6-desoxy-D-glucose (**21**) und 6-Amino-6-desoxy-D-galaktose (**25**) lassen sich durch katalytische Hydrierung in die entsprechenden siebengliedrigen 1.6-Imino-1.6-didesoxy-hexite **24** und **28** überführen. Hiermit wird bewiesen, daß beide Hexosen einen geringen Anteil an Azaseptanose-Formen **22** und **26** ausbilden, welche durch die hydrierende Abfangreaktion stets aus dem Gleichgewicht entfernt werden. 1.6-Imino-6-desoxy-L-idopyranose (**5**) liefert bei hydrogenolytischer Spaltung 1.6-Imino-1.6-didesoxy-L-idit (**8**). 6-Amino-5.6-didesoxy-D-xylohexose liegt bevorzugt in der Furanoseform **18** und der bicyclischen 1.6-Imino-furanoseform **15** vor. Ein geringer Anteil an Azaseptanose **17** ermöglicht die Hydrierung zum 1.6-Imino-1.5.6-tridesoxy-D-xylohexit **20**.

5-Amino-aldosen bilden infolge der erhöhten Nucleophilität der freien Aminogruppe und der günstigen Stereochemie des Sechsrings bevorzugt Piperidinoseformen vor sauerstoffhaltigen Fünf- und Siebenringen aus²⁾. Wir versuchten jetzt, bei 6-Amino-aldosen stickstoffhaltige Azaseptanoseformen aufzufinden. Die Ausbildung derartiger Siebenringe dürfte am ehesten bei 6-Amino-zuckern mit freier primärer Aminogruppe zu erwarten sein und nicht an 6-Acetamino-zuckern, bei denen infolge der abgeschwächten Nucleophilität des Stickstoffs ein Ringschluß, wie bisherige Untersuchungen gezeigt haben, nicht möglich ist³⁾.

Infolge der ungünstigen sterischen Verhältnisse des Siebenringes werden Septanosen bei freien Hexosen normalerweise nicht beobachtet⁴⁾. Einige Hexosen können bei einer die 1C-Konformation fördernden konfigurativen Anordnung 1.6-Anhydro-pyranosen bilden, die als intramolekulare Septanoside aufzufassen sind⁵⁾. Auch 1.6-Anhydro-furanosen sind bekannt⁶⁾. Unverbrückte Septanoside werden nur erhalten, wenn durch entsprechende Blockierung ein Ausweichen zur Furanose- oder Pyranoseform verhindert wird. Das gleiche gilt auch für die Darstellung von Thioseptanosen und Thioseptanosiden, die ohne entsprechende Blockierung die 1.6-Anhydro-furanose⁻⁷⁾ oder 1.6-Anhydro-pyranoseform⁸⁾ ausbilden.

¹⁾ XI. Mitteil.: H. Paulsen und F. Leupold, Carbohydrate Research, im Druck.

²⁾ H. Paulsen, Angew. Chem. **78**, 501 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 495 (1966).

³⁾ W. A. Szarek und J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. **43**, 2345 (1965).

⁴⁾ F. Micheel und F. Suckfüll, Liebigs Ann. Chem. **502**, 85 (1933); E. Bayer und R. Widder, Liebigs Ann. Chem. **686**, 181 (1965).

⁵⁾ N. K. Richtmyer, Arch. Biochem. Biophysics **78**, 376 (1958).

⁶⁾ B. H. Alexander, R. J. Dimler und C. L. Mehlretter, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4658 (1951).

⁷⁾ R. L. Whistler und B. Urbas, J. org. Chemistry **30**, 2721 (1965).

⁸⁾ J. M. Cox und L. N. Owen, Chem. Commun. **1965**, 513; R. L. Whistler und C. S. Campbell, J. org. Chemistry **31**, 816 (1966); M. Akagi, S. Tejima und M. Haga, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **11**, 58 (1963).

Zucker mit stickstoffhaltigem Ring besitzen am C-Atom 1 eine *N,O*-Acetalgruppierung, welche durchaus die typischen Reaktionen der Carbinolamine aufweist. α -Hydroxymethylamine⁹⁾, Oxazolidine¹⁰⁾ oder bicyclische *N,O*-Acetalanordnungen¹¹⁾ werden bei der katalytischen Hydrierung in der Regel an der C—O-Bindung reaktiv gespalten, während die C—N-Bindung dabei erhalten bleibt. Entsprechende Gruppierungen in der Kohlenhydratchemie findet man bei *N*-Glykosiden, Piperidinen und den bicyclischen Idosan-Derivaten mit stickstoffhaltigen Ringen 1 und 5, die daher ebenfalls einer selektiven hydrogenolytischen Spaltung zugänglich sein sollten. Ein Beispiel dafür, daß diese Reaktion wirklich so abläuft, ist die katalytische Hydrierung der *N*-Glykoside von Hexosen, die zu 1-Amino-1-desoxy-hexiten führt¹²⁾.

1,6-Anhydro-L-idopiperidinose¹³⁾, die im Gleichgewicht mit den Formen 2 und 3 fast vollständig in der Form 1 vorliegt, läßt sich durch eine schnell ablaufende Hydrierung mit Pd-Katalysator in kristallisierten 1,5-Imino-1,5-didesoxy-L-ident (4) überführen. Die Struktur 4 ergibt sich aus den Befunden, daß 4 als Piperidin-Derivat eine *N*-Nitrosoverbindung bildet und ein Pentaacetat liefert, welches im IR-Spektrum keine Amid II-Bande und im Massenspektrum die erwarteten Fragmente aufweist.

Die Hydrierung der 1,6-Imino-6-desoxy-L-idopyranose¹³⁾, die im Gleichgewicht mit den Formen 6 und 7 ebenfalls nahezu vollständig in der Form 5 vorliegt, erfolgt deutlich langsamer. Bei 60° und Normaldruck ergibt die hydrogenolytische Spaltung in 22 Stdn. 1,6-Imino-1,6-didesoxy-L-ident (8) als einziges Spaltprodukt. Der stickstoffhaltige Siebenring in 8 läßt sich durch folgende Reaktionen beweisen: Die Nitrosierung von 8 liefert das *N*-Nitrosoprodukt 11. Die *N*-Acetylierung führt zum *N*-Acetat 10, welches im IR-Spektrum keine Amid II-Bande aufweist. Die Perjodatspaltung von 10 zeigt einen Verbrauch von 3 Moläquiv. Perjodat unter Freisetzung von 2 Moläquiv. Ameisensäure und 1 Moläquiv. Acetiminodiacetaldehyd. Die Charakterisierung des Dialdehyds erfolgte durch Reduktion mit NaBH₄ und Peracetylierung zu 9, das mit einer authentischen Probe peracetylierten Diäthanolamins identisch war. Die Peracetylierung von 8 liefert ein Pentaacetat, welches im Massenspektrum einen (M+1)-Peak und die für einen Siebenring charakteristischen Fragmente zeigt.

Nicht zu entscheiden ist, ob die Hydrierung zu 8 durch direkte C—O-Spaltung der bicyclischen Form 5 erfolgt, oder ob die cyclische Schiffische Base 7, welche mit der Azaseptanose 6 im Gleichgewicht steht, hydriert wird. α -Aminoalkylierungen verlaufen offenbar je nach den Reaktionsbedingungen in der Regel über Schiffische Basen bzw. Imonium-Ionen, aber auch eine direkte Substitution des Mannichbasen-Derivates ist nachgewiesen worden⁹⁾. Für die katalytische Hydrierung bleiben somit beide Reaktionswege möglich. Zu bemerken ist jedoch, daß die C=N-Doppelbindung der oftmals mit Oxazolidinen im Gleichgewicht stehenden Schiffischen Basen¹⁰⁾ relativ leicht hydriert wird.

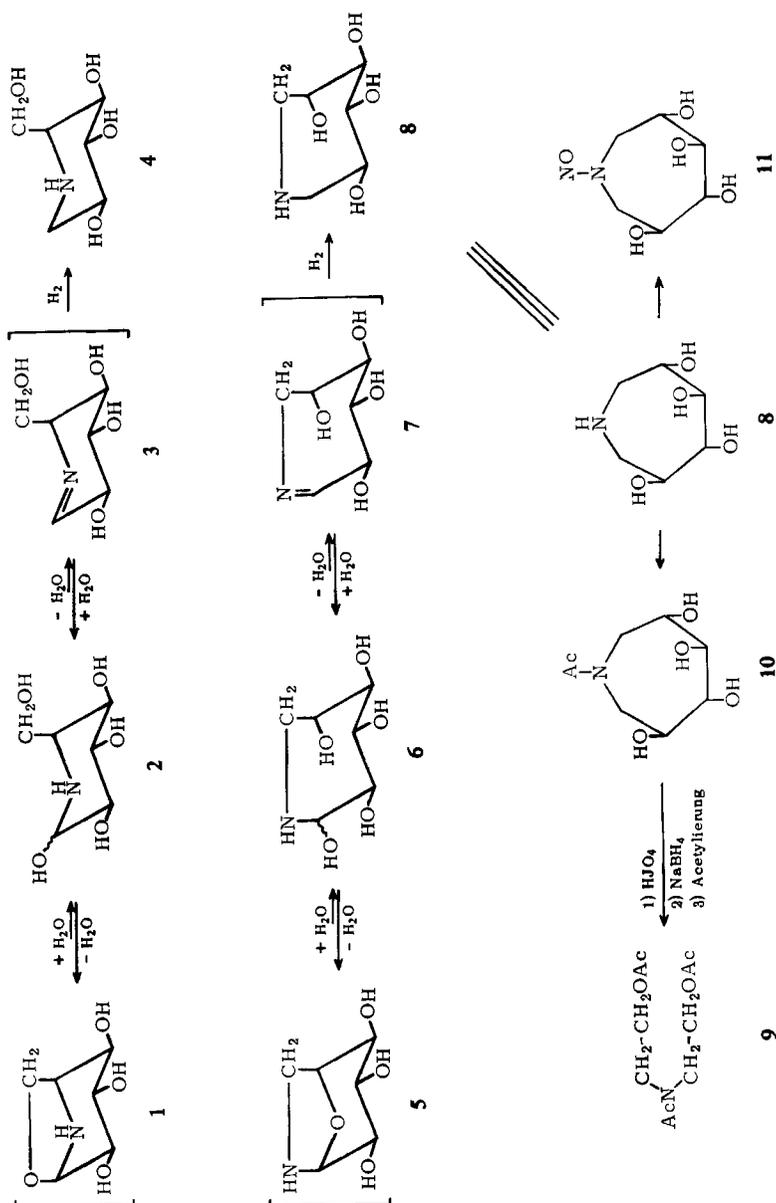
⁹⁾ H. Hellmann und G. Opitz, α -Aminoalkylierung, S. 83, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

¹⁰⁾ E. D. Bergmann, Chem. Reviews 53, 309 (1953).

¹¹⁾ W. Schneider und B. Müller, Arch. Pharmaz. 295, 571 (1962); R. Partch, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1361.

¹²⁾ H. Dorn, H. Welfe und R. Liebig, Chem. Ber. 99, 812, 1208 (1966).

¹³⁾ H. Paulsen und K. Todt, Angew. Chem. 77, 589 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 592 (1965); Chem. Ber. 99, 3450 (1966).

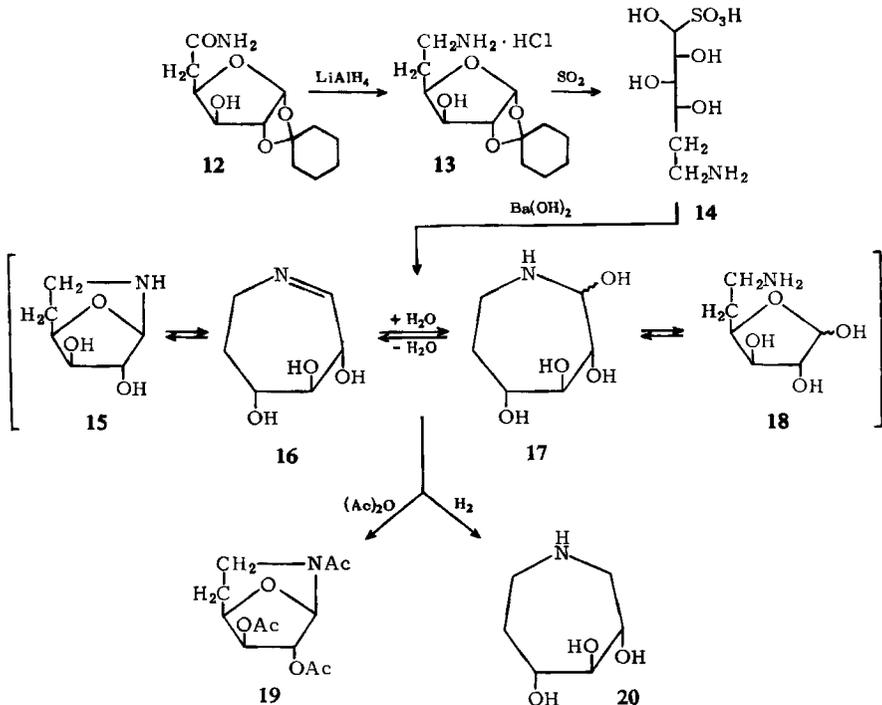


Die Schiffsche Base 7 sollte sich auf Grund ihres asymmetrischen C=N-Chromophors durch einen Cotton-Effekt zu erkennen geben¹⁴⁾. Eine Lösung von 5 zeigt einen sehr kleinen positiven Cotton-Effekt bei 300–310 m μ , was auf einen nur geringen Anteil an 7 und damit auch an Azepanose 6 hindeutet.

¹⁴⁾ H. Paulsen, F. Leupold und K. Todt, Liebigs Ann. Chem. 692, 200 (1966).

Eine Begünstigung der Azaseptanoseform erwarteten wir von einem 6-Aminozucker, bei dem durch Blockierung der 5-Stellung die Ausbildung einer Pyranose nicht möglich ist. Zu diesem Zweck wurde die 6-Amino-5.6-didesoxy-D-xylohexose wie folgt synthetisiert: Das durch Fragmentierung von 1.2-O-Cyclohexyliden-5-O-mesyl-D-glucufuranuronsäurehydrazid erhältliche 5-Desoxy-hexuronsäureamid **12**¹⁵⁾ ist mit LiAlH_4 in das Amin **13** überführbar, das durch hydrolytische Spaltung mit schwefliger Säure die offenkettige Sulfonsäure **14** liefert. Die alkalische Hydrolyse von **14** ergibt den freien 6-Amino-5.6-didesoxy-zucker, welcher in den Formen **15**–**18** im Gleichgewicht vorliegen kann.

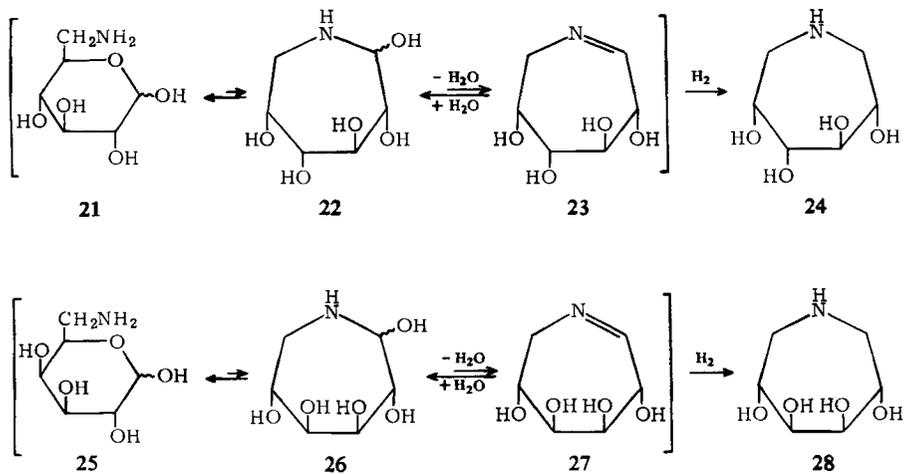
Die so erhaltene Lösung von **15**–**18** weist ebenfalls nur einen sehr kleinen positiven Cotton-Effekt bei 310 $\text{m}\mu$ auf, was darauf hindeutet, daß der Anteil an **16** und wahrscheinlich auch an Azaseptanose **17** durch die Blockierung der Pyranoseform nicht merklich erhöht wird. Das Molekül weicht offensichtlich, ebenso wie die entsprechende 6-Mercapto-5.6-didesoxy-D-xylohexose⁷⁾, auf die Furanoseformen **15** und **18** aus. Die Peracetylierung des Gemisches **15**–**18** liefert im wesentlichen zwei Acetylierungsprodukte, von denen sich das schneller laufende durch säulenchromatographische Trennung in 10-proz. Ausbeute gewinnen ließ. Es besitzt, wie sich aus Analyse, IR- und Massenspektren ergibt, die Struktur des bicyclischen Triacetats **19**. Damit ist gezeigt, daß die 1.6-Imino-5.6-didesoxy-D-xylohexofuranose **15** einen merklichen Anteil am Gleichgewicht **15**–**18** besitzt. Das zweite Acetylierungsprodukt konnte nicht rein erhalten werden. Der Sirup zeigt im IR-Spektrum eine deutliche Amid II-Bande.



¹⁵⁾ H. Paulsen und D. Stoye, Chem. Ber. **99**, 908 (1966).

Die katalytische Hydrierung des Gemisches **15**–**18** liefert als nahezu einheitliches Produkt 1.6-Imino-1.5.6-trideoxy-D-xylohexit (**20**). Die Struktur **20** ergibt sich aus Analyse, IR- und Massenspektren des kristallisierten Tetraacetats von **20**. Der einheitliche Verlauf der Hydrierung ist bemerkenswert, da **20** nur aus **16** oder auch aus **17** und **15** durch Hydrierung entstehen kann. Die Hydrierung der Furanose **18** oder einer evtl. zu diskutierenden offenen Form des Zuckers sollte dagegen zu 6-Amino-5.6-dideoxy-D-xylohexit führen. Diese Verbindung ließ sich in der Mutterlauge des peracetylierten Ansatzes von **20** selbst nicht in geringen Anteilen auffinden. Im Gleichgewicht **15**–**18** sind **16** und **17** nur in kleiner Menge vorhanden, trotzdem liefert die Hydrierung, wie der Versuch gezeigt hat, nur den Siebenring **20**, da offenbar der Siebenringzucker wesentlich schneller als die Furanose **18** hydriert wird. Es gelingt somit auch bei sehr geringer Konzentration an **16**, die Hauptmenge der Substanz in den Siebenringzucker **20** zu überführen, da **16** stets über die Azaseptanose **17** aus **18** nachgebildet wird und **18** unter den gegebenen Bedingungen gegen eine Hydrierung resistent ist.

Wenn es somit möglich ist, infolge der Selektivität der Hydrierung kleine Gleichgewichtsanteile an Azaseptanose neben großen Mengen sauerstoffhaltiger Halb-acetalformen hydrierend abzufangen, so sollte ein Nachweis von Azaseptanoseformen auch bei 6-Amino-6-desoxy-D-glucose (**21**) und 6-Amino-6-desoxy-D-galaktose (**25**) durchführbar sein. Tatsächlich lassen sich beide Aminozucker **21** und **25** durch Hydrierung in die entsprechenden 1.6-Imino-hexite **24** bzw. **28** überführen.



6-Amino-6-desoxy-D-galaktose (**25**) weist in wäbr. Lösung, wie durch Messung des Circulardichroismus bei pH 7 feststellbar ist, einen geringen negativen Cotton-Effekt bei 300 m μ auf, der auf die Anwesenheit der Form **27** hindeutet. Die Galaktoverbindung **25** zeigt von allen untersuchten 6-Amino-zuckern den größten Cotton-Effekt, jedoch dürfte der Gleichgewichtsanteil an **27** auch hier unter 1% liegen. Beim Ansäuern der Lösung von **25** mit Essigsäure verschwindet der Cotton-Effekt. Die Bildung eines Amadori-Umlagerungs-Produktes läßt sich dabei nicht nachweisen. Offensicht-

lich geht in saurer Lösung der geringe Anteil an Azaseptanose **26** in das 6-Amino-6-desoxy-D-galaktopyranose-acetat über. 6-Amino-6-desoxy-D-glucose (**21**) zeigt in wäßr. Lösung einen gerade noch nachweisbaren positiven Cotton-Effekt, der dem mit der Azaseptanose **22** im Gleichgewicht stehenden Anteil von **23** zukommen sollte.

Die Hydrierungsgeschwindigkeiten von **21** und **25** entsprechen denen der Hydrierung von **5** und **18** bei Anwendung gleicher Reaktionsbedingungen. Der geringe Anteil an Azaseptanose **22** und **26** wird nach der Hydrierung über **23** und **27** aus den Pyranosen **21** und **25** stets nachgeliefert, so daß wesentlich höhere Ausbeuten an Iminohexiten **24** und **28** erhalten werden, als dem Gleichgewichtsanteil der hydrierbaren Formen entspricht. Als hydrierbare Formen sind ferner noch die bicyclischen 1.6-Anhydrosiebenringe von **21** und **25** in Betracht zu ziehen. Das Siebenringamin **28** läßt sich als kristallisiertes Pentaacetat isolieren.

Da das Pentaacetat von **24** nicht kristallisiert erhältlich war, mußte der Hydrierungsansatz zur Entfernung aller Kohlenhydrate mit primärer Aminogruppe mit salpetriger Säure desaminiert und der 1.6-Imino-1.6-didesoxy-D-glucit **24** nach hydrogenolytischer Spaltung seiner gleichfalls gebildeten *N*-Nitrosoverbindung durch Adsorption an einem Kationenaustauscher gereinigt werden. Das so in 46-proz. Ausbeute erhaltene Pentaacetat von **24** und das Pentaacetat von **28** lieferten die zu erwartenden Analysen, IR- und Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

1.5-Imino-1.5-didesoxy-L-ident (**4**): Eine Lösung von 83 mg *1.6-Anhydro-L-idopiperidinose* (**1**) in 7 ccm Wasser wurde aus 134 mg *5-Amino-5-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure* durch Spaltung mit Ba(OH)₂ dargestellt¹³⁾ und anschließend 22 Stdn. bei Raumtemp. und Normaldruck mit 240 mg Pd-Schwarz hydriert. Der nach Filtrieren und Einengen erhaltene farblose, chromatographisch einheitliche Sirup reduziert AgNO₃/NH₃ nicht mehr, er kristallisierte nach mehreren Wochen durch. Ausb. 53 mg (65%). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser/Methanol Schmp. 139–141°. $[\alpha]_D^{20}$: –30.9° (*c* = 1, in Wasser).

C₆H₁₃NO₄ (163.2) Ber. C 44.16 H 8.03 N 8.58 Gef. C 44.51 H 8.25 N 8.47

1.5-Acetimino-2.3.4.6-tetra-O-acetyl-1.5-didesoxy-L-ident: Ein aus 89 mg *5-Amino-5-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure* durch Hydrierung dargestellter, gut getrockneter Sirup von **4** wurde über Nacht bei Raumtemp. mit 2 ccm Pyridin und 1 ccm *Acetanhydrid* behandelt. Nach 3 maligem Abdampfen mit Wasser wurde der Rückstand in 10 ccm CHCl₃ aufgenommen und 2 mal mit je 10 ccm Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Einengen erhaltene, leicht gelbliche Sirup war chromatographisch einheitlich. 90 mg (97%). $[\alpha]_D^{20}$: +6.0° (*c* = 2, in CHCl₃).

Im IR-Spektrum fehlt die Amid II-Bande bei 1540/cm, die Struktur wurde massenspektrometrisch bestätigt.

C₁₆H₂₃NO₉ (373.2) Ber. C 51.49 H 6.22 N 3.76 Gef. C 51.55 H 6.15 N 3.76

1.6-Imino-1.6-didesoxy-L-ident (**8**): 110 mg *1.6-Imino-6-desoxy-L-idopyranose* in 8 ccm Wasser wurden ohne Isolierung aus 179 mg *6-Amino-6-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure* durch Zersetzung mit Ba(OH)₂ hergestellt und unter Zusatz von 320 mg Pd-Schwarz 22 Stdn. bei 60° unter Normaldruck hydriert. Der nach Einengen erhaltene schwach gelbe Sirup war chromatographisch einheitlich und reduzierte AgNO₃/NH₃ nicht. Ausb. 107 mg (96%). $[\alpha]_D^{20}$: +19.9° (*c* = 2, in Wasser).

C₆H₁₃NO₄ (163.2) Ber. C 44.16 H 8.03 N 8.58 Gef. C 43.05 H 7.88 N 7.59

1.6-Acetimino-1.6-didesoxy-L-Idit (10): Eine Lösung von 507 mg **8** in 30 ccm Wasser wurde ohne Isolierung aus 822 mg 6-Amino-6-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure¹³⁾ hergestellt und mit 10 ccm Methanol und 530 mg Triäthylamin versetzt. Nachdem unter Schütteln und Kühlung auf Raumtemp. 720 mg Acetanhydrid eingetropt waren, wurde der Ansatz 15 Min. später eingengt und, in 5 ccm Wasser gelöst, über Amberlite IR-120 (H⁺-Form) und Amberlite IRA-400 (OH⁻-Form) gegeben. Der farblose, chromatographisch einheitliche Sirup (403 mg, ~62%) kristallisierte nach 2 Monaten. Aus heißem Methanol Schmp. 113–114.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +44.5° (*c* = 1, Wasser). Im IR-Spektrum fehlt die Amid II-Bande bei 1540/cm.

C₈H₁₅NO₅ (205.2) Ber. C 46.82 H 7.37 N 6.81 Gef. C 46.90 H 7.63 N 6.71

Perjodatspaltung von 10

a) *Analytisch:* 26.1 mg **10** (Sirup) wurden unter Zusatz von 5 ccm 0.1 *m* KJO₄-Lösung in 25 ccm Wasser gelöst. Jeweils 2 ccm dieser Lösung wurden nach Zugabe von 5 ccm 1 *m* NaHCO₃ und 2 ccm einer 20-proz. KJ-Lösung mit 0.1 *n* Natriumarsenit-Lösung titriert. Endverbrauch an 0.1 *n* KJO₄-Lösung nach 24 Stdn.: 0.622 ccm, dies entspricht 3.05 Mol NaJO₄/Mol. Parallel dazu wurden 2 ccm der Reaktionslösung auf 10 ccm verdünnt und mit 0.01 *n* NaOH auf pH 6.28 titriert. Endverbrauch nach 24 Stdn. 1.896 ccm, dies entspricht 1.86 Mol Ameisensäure/Mol.

b) *Präparativ:* 87 mg **10** (Sirup) wurden in 15 ccm Wasser nach Zusatz von 315 mg NaJO₄ 24 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln stengelassen. Danach wurden 300 mg NaBH₄ hinzugefügt, der Überschuß an Hydrid nach 1 Stde. mit Aceton zerstört und der Ansatz eingengt. Zur Peracetylierung des Reaktionsproduktes wurde mit 5 ccm Pyridin und 2 ccm Acetanhydrid behandelt. Nach einem Tag wurde das Gemisch mehrfach mit Wasser abgedampft und das Spaltungsprodukt mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Nach der Destillation in einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 0.02 Torr wurde ein Öl erhalten, das chromatographisch und IR-spektroskopisch identisch mit peracetyliertem Diäthanolamin war.

1.6-Acetimino-2.3.4.5-tetra-O-acetyl-1.6-didesoxy-L-Idit: 105 mg **8** wurden aus 104 mg 1.6-Imino-6-desoxy-L-idopyranose ohne Isolierung hergestellt und mit 1.5 g Pyridin und 0.8 g Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. behandelt. Nach 5maligem Abdampfen des Ansatzes mit Wasser tritt spontane Kristallisation ein. In drei Fraktionen wurden insgesamt 139 mg (59%) gewonnen. Aus Methanol Schmp. 149–151°. $[\alpha]_D^{25}$: +9.8° (*c* = 1, in Methanol). Das Massenspektrum zeigt die für die Struktur zu erwartenden Fragmente.

C₁₆H₂₃NO₉ (373.2) Ber. C 51.49 H 6.22 N 3.76 Gef. C 51.53 H 6.20 N 3.79

N-Nitroso-1.6-imino-1.6-didesoxy-L-Idit (11): Eine Lösung von aus 800 mg 6-Amino-6-desoxy-L-idose-1-sulfonsäure¹³⁾ hergestelltem **8** in 10 ccm Wasser wurde nach Ansäuern mit 3.00 ccm *n* HCl mit 484 mg AgNO₂ verrührt. Aus dem nach 2 Stdn. abfiltrierten und eingengten Ansatz kristallisierten nach Zusatz einiger Tropfen Methanol in zwei Fraktionen 336 mg (57%) aus. Nach Waschen mit Methanol/Wasser (5:1) wurde das Produkt aus Wasser/Methanol umkristallisiert. Schmp. 162–163.5°, $[\alpha]_D^{25}$: +9.7° (*c* = 1, in Wasser).

C₆H₁₂N₂O₅ (192.2) Ber. C 37.49 H 6.30 N 14.58 Gef. C 37.42 H 6.43 N 14.24

6-Amino-1.2-O-cyclohexyilden-5.6-didesoxy-D-xylohexofuranose-hydrochlorid (13): 5.0 g 1.2-O-Cyclohexyilden-5-desoxy-D-xylohexofuranuronsäureamid (**12**)¹⁶⁾ wurden mit 6.0 g LiAlH₄ in 400 ccm Tetrahydrofuran 5 Tage unter Rückfluß gekocht. Der nach Zersetzung des überschüss. LiAlH₄ mit Essigester und Destillation verbleibende Rückstand wurde in 200 ccm CHCl₃ aufgenommen und mit einer gesätt. Lösung von Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) geschüttelt, bis sich der gebildete Niederschlag fast gelöst hatte. Danach wurde mit 50-proz. Natronlauge pH 9 eingestellt, wobei sich wieder ein voluminöser Niederschlag bildete. Die wäbr. Phase wurde 4mal mit je 100 ccm CHCl₃ ausgeschüttelt und der nach Einengen des

CHCl_3 gewonnene Sirup in methanolischer Lösung mit 2*n* HCl bis pH 6 versetzt. Nach dem Einengen kristallisierte der Sirup: 2.7 g (50%). Aus heißem Äthanol Schmp. 183–185°. $[\alpha]_D^{25}$: -13.5° ($c = 1$, in Methanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{Cl}$ (279.8) Ber. C 51.56 H 7.93 N 5.01 Gef. C 51.78 H 8.11 N 4.94

6-Amino-5,6-didesoxy-D-xylohexose-1-sulfonsäure (**14**): 1.0 g **13** wurden in 25 ccm Wasser, das bei 0° mit SO_2 gesättigt worden war, im Autoklaven 20 Stdn. auf 50° erhitzt. Beim Einengen kristallisierten nach Zusatz von Methanol 550 mg (63%). Aus Wasser/Methanol Schmp. ab 150° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: $+13.1^\circ$ ($c = 1$, in Wasser).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_7\text{S}$ (245.3) Ber. C 29.39 H 6.12 N 5.69 S 13.06
Gef. C 29.28 H 6.06 N 5.20 S 12.86

1,6-Acetimino-2,3,4-tri-O-acetyl-1,5,6-tridesoxy-D-xylohexit (*Acetat von 20*): 500 mg **14** wurden mit 11 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung verrührt, die Lösung durch Einleiten von CO_2 neutralisiert und der abzentrifugierte Niederschlag nochmals mit 11 ccm Wasser gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden mit 600 mg Pd-Schwarz 8 Stdn. bei Raumtemp., danach über Nacht bei 60° hydriert. Nachdem die Hydrierung mit frischen 600 mg Pd-Schwarz nochmals 2 Stdn. bei Raumtemp. und 18 Stdn. bei 60° fortgeführt worden war, wurde das erhaltene, chromatographisch einheitliche, $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ nicht reduzierende Produkt **20** in üblicher Weise mit 15 ccm Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* peracetyliert. Nach 3 Tagen wurde der mehrfach mit Wasser abdestillierte Ansatz in 10 ccm CHCl_3 gelöst, 1 mal mit 5 ccm Wasser ausgeschüttelt und eingengt. Aus dem Sirup kristallisierten 114 mg (18%). Aus Methanol Schmp. 112–114°, $[\alpha]_D^{25}$: $+4.8^\circ$ ($c = 1$, in Methanol). Die Struktur wurde massenspektrometrisch bestätigt. Im IR-Spektrum fehlt die Amid II-Bande bei 1540/cm. Der nicht kristallisierende Restsirup war chromatographisch einheitlich und spektroskopisch mit den Kristallen identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ (315.3) Ber. C 53.34 H 6.66 N 4.45 Gef. C 53.45 H 6.75 N 4.54

1,6-Acetimino-2,3-di-O-acetyl-5,6-didesoxy-D-xylohexofuranose (**19**): 431 mg **14** wurden mit 9 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung versetzt und nach der vorstehend angegebenen Aufarbeitung zum Sirup eingengt, der nochmals zur Trocknung mit Äthanol abgedampft wurde. Der Rückstand wurde, nachdem er sich beim Schütteln mit 13 ccm Pyridin und 6 ccm *Acetanhydrid* bei Raumtemperatur in 1½ Stdn. gelöst hatte, über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der mit 10 ccm Wasser zersetzte Ansatz wurde dreimal mit je 20 ccm CHCl_3 ausgeschüttelt, die CHCl_3 -Phase mit verd. Schwefelsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und eingengt. Der erhaltene Sirup wog 439 mg (ca. 60% Ausb.) und wies dünnschichtchromatographisch zwei Hauptflecken im Intensitätsverhältnis von etwa 1:3 auf. Von der schnell laufenden, in geringer Menge vorhandenen Komponente wurden durch Elution von einer 20-g-Kieselgelsäule mit 500 ccm Essigester 30 mg als Sirup erhalten. Im IR-Spektrum trat keine Amid II-Bande bei 1540/cm auf, das Massenspektrum weist außer dem Molekularpeak die für **19** erwarteten Zerfallsprodukte im oberen Massenbereich auf. $[\alpha]_D^{20}$: $+69.5^\circ$ ($c = 1$, in Methanol).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ (271.3) Ber. C 53.12 H 6.32 N 5.17 Gef. C 52.85 H 6.33 N 5.09

6-Amino-6-desoxy-D-galaktose-1-sulfonsäure: 7.0 g *6-Amino-1,2;3,4-di-O-isopropyliden-6-desoxy-D-galaktopyranose*³⁾ wurden nach Neutralisation mit verd. Salzsäure mit 70 ccm 0.1*n* HCl 130 Min. auf 70° erhitzt, anschließend mit Amberlite IR-45 (OH^- -Form) neutralisiert und zum Sirup eingengt. Nach Zusatz einer Lösung von 2.03 g KOH in 4.6 ccm Wasser, die mit SO_2 gesättigt worden war, kristallisierten über Nacht 4.5 g (64%), die mit Wasser/Methanol gewaschen wurden. Aus Wasser/Methanol Schmp. ab 175° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: $+39.3^\circ$ ($c = 1$, in Wasser).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_8\text{S}$ (261.2) Ber. C 27.60 H 5.74 N 5.36 S 12.28
Gef. C 28.24 H 5.99 N 5.27 S 12.05

1.6-Acetimino-2.3.4.5-tetra-O-acetyl-1.6-didesoxy-D-galaktit (Acetat von 28): Eine Lösung von *6-Amino-6-desoxy-D-galaktose (25)* wurde durch Spaltung aus 1.0 g *6-Amino-6-desoxy-D-galaktose-1-sulfonsäure* mit $Ba(OH)_2$ in der üblichen Weise hergestellt und in 70 ccm Wasser mit 1.82 g Pd-Schwarz 36 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 60° hydriert. Es wurde eingengt und das erhaltene **28** mit 10 ccm Pyridin und 3 ccm *Acetanhydrid* peracetyliert. Der mehrfach mit Wasser abgedampfte Ansatz wurde in 10 ccm $CHCl_3$ gelöst, mit 2 ccm Wasser ausgeschüttelt und eingengt. Nach Zusatz von wenig Methanol und Animpfen kristallisierten 297 mg (21%). Aus heißem Methanol Schmp. $149.5-152^\circ$. Die Impfkristalle wurden nach dem bei der Gewinnung des *1.6-Acetimino-2.3.4.5-tetra-O-acetyl-1.6-didesoxy-D-glucits* beschriebenen Reinigungsverfahrens gewonnen. Im IR-Spektrum fehlt die Amid II-Bande bei $1540/cm$. Das Massenspektrum stimmt mit dem des peracetylierten **8** überein.

$C_{16}H_{23}NO_9$ (373.2) Ber. C 51.49 H 6.22 N 3.76 Gef. C 51.83 H 6.34 N 4.08

6-Amino-6-desoxy-D-glucose-1-sulfonsäure: Eine Lösung von 5.0 g *6-Amino-6-desoxy-D-glucose-hydrochlorid*¹⁶⁾ in 5 ccm H_2O wurde mit einer SO_2 -gesätt. Lösung von 1.45 g KOH in 3.3 ccm H_2O gemischt. Nach 3 tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. konnten 3.9 g (58% Ausb.) abfiltriert werden. Umkristallisiert aus H_2O /Methanol, $[\alpha]_D^{20}$: $+34.8^\circ$ ($c = 0.5$, in H_2O).

$C_6H_{15}NO_8S$ (261.2) Ber. C 27.60 H 5.74 N 5.36 S 12.28

Gef. C 27.43 H 5.84 N 5.13 S 12.08

1.6-Acetimino-2.3.4.5-tetra-O-acetyl-1.6-didesoxy-D-glucit (Acetat von 24): Eine Lösung von *6-Amino-6-desoxy-D-glucose (21)* wurde durch Spaltung aus 1.0 g *6-Amino-6-desoxy-D-glucose-1-sulfonsäure* in der üblichen Weise hergestellt und in 70 ccm Wasser mit 1.5 g Pd-Mohr *) 36 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 3 Stdn. bei 60° hydriert. Der Hydrierungsansatz wurde unmittelbar mit der zentrifugierten Lösung einer Mischung von 0.89 g $AgNO_2$ und 58 ccm $0.1n$ HCl versetzt. Es trat eine geringe Gasentwicklung auf und nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurde weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. hydriert. Der auf etwa 2 ccm eingengte Ansatz wurde über eine Säule mit 8 ccm Amberlite IR-120 (H^+ -Form) gegeben und die Säule anschließend mit 50 ccm Wasser und danach mit 50 ccm $2n$ HCl ausgewaschen. Das saure Eluat, welches **24** enthält, wurde mit NaOH neutralisiert und nach dem Einengen zur Trockne mit 20 ccm Pyridin und 6 ccm *Acetanhydrid* peracetyliert. Der mehrfach mit Wasser abgedampfte Ansatz wurde in 10 ccm $CHCl_3$ gelöst, mit 2 ccm Wasser ausgeschüttelt und eingengt, wobei 650 mg (46%) eines chromatographisch einheitlichen Sirups isoliert wurden, der im IR-Spektrum keine Amid II-Bande bei $1540/cm$ aufwies. Das Massenspektrum stimmt weitgehend mit dem des peracetylierten **8** überein. $[\alpha]_D^{20}$: -7.3° ($c = 1$, in Methanol).

$C_{16}H_{23}NO_9$ (373.2) Ber. C 51.49 H 6.22 N 3.76 Gef. C 52.03 H 6.43 N 3.78

Zur Ermittlung des *Cotton-Effektes* wurde der Circulardichroismus mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen in wäßr. Lösungen (Konz. 15 mg/ccm) bei pH 6–7 gemessen.

*) Auch Raney-Nickel eignet sich als Katalysator.

¹⁶⁾ R. L. Whistler und M. L. Wolfrom, *Methods in Carbohydrate Chem.* I, S. 243, Academic Press, New York 1962.