

Frieder W. Lichtenthaler, Herbert Leinert*) und Tetsuo Suami**)

Eine einfache Synthese von Streptamin und Actinamin

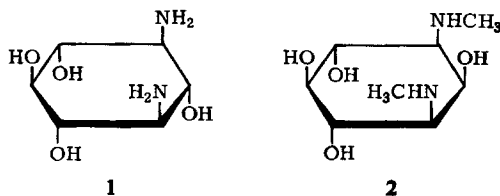
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 4. Februar 1967)

Hexaacetyl-streptamin (9) und Hexaacetyl-actinamin (12) wurden, ausgehend von *myo*-Inosit, in vier- bzw. sechsstufiger Reaktionsfolge synthetisiert.

Streptamin (1), ein Abbauprodukt des Streptomycins und einer Reihe verwandter Antibiotika¹⁾, stellt ein *scyllo*-Inosadiamin-(1.3) dar. Eine Synthese ist bereits mehrmals verwirklicht worden^{2–5)}.

Actinamin (2), ein Bestandteil des von *Streptomyces spectabilis* Actinomyceten gebildeten Antibiotikums Actinospectacin⁶⁾, besitzt aufgrund chemischer Abbaustudien⁷⁾ und NMR-Daten⁸⁾ die Konfiguration eines *N,N'*-Dimethyl-*myo*-inosadiamins-(1.3). Eine Synthese gelang 1965 Nakajima und Mitarbb.⁹⁾, ausgehend von *trans*-5.6-Dihydroxy-cyclohexadien-(1.3) in einer vierzehnstufigen Reaktionsfolge.

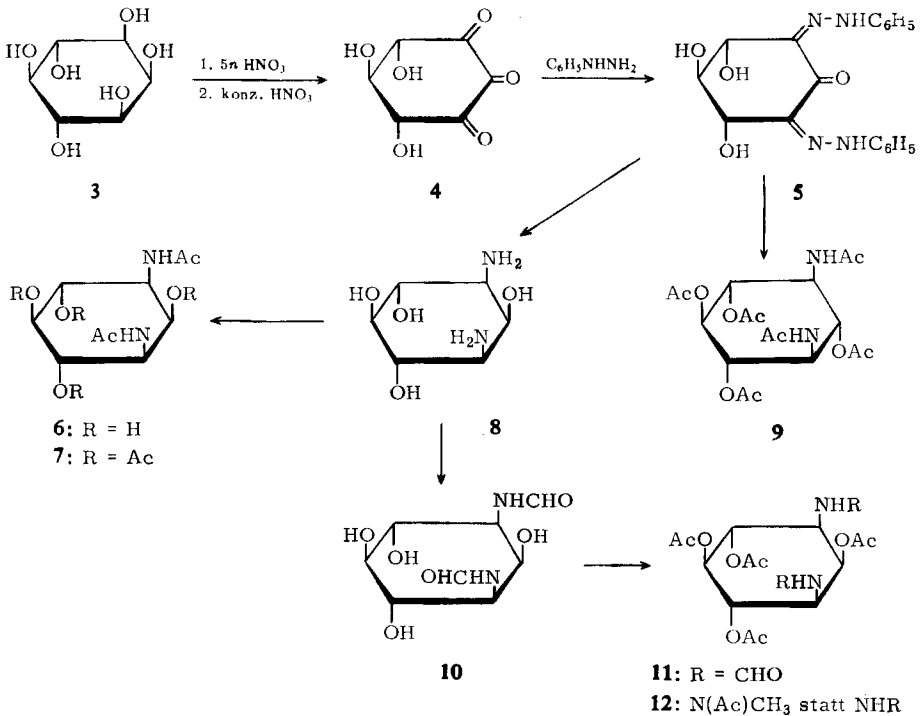


Nachstehend berichten wir über eine einfache Synthese von Streptamin und Actinamin, jeweils ausgehend von *myo*-Inosit.

*) Teil der Dissertat. H. Leinert, Techn. Hochschule Darmstadt 1967.

**) Derzeitige Adresse: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Tokyo.

- 1) R. U. Lemieux und M. L. Wolfrom, *Advances Carbohydrate Chem.* **3**, 337 (1948); E. E. van Tamelen, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* [Wien] **16**, 124 (1958); T. Posternak, „*The Cyclitols*“, S. 212ff., Holden-Day, Inc., San Francisco, Calif. 1965.
- 2) M. L. Wolfrom, S. M. Olin und W. J. Polglase, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1724 (1950).
- 3) K. Heyns und H. Paulsen, *Chem. Ber.* **89**, 1152 (1956).
- 4) T. Suami und S. Ogawa, *Bull. chem. Soc. Japan* **38**, 2026 (1965), *C. A.* **64**, 8277 (1966).
- 5) S. Ogawa und T. Suami, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, im Druck.
- 6) D. J. Mason, A. Dietz und R. M. Smith, *Antibiotics and Chemotherapy* **11**, 118 (1961); M. E. Bergy, T. E. Eble und R. R. Herr, ebenda **11**, 661 (1961).
- 7) P. F. Wiley, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1514 (1962); P. F. Wiley, A. A. Argondelis und H. Hoeksema, ebenda **84**, 3212 (1962); **85**, 2652 (1963).
- 8) G. Slomp und F. S. MacKellar, *Tetrahedron Letters* [London] **1962**, 521; L. D. Colebrook und R. H. Gourlay, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* **48**, 1693 (1962); A. L. Johnson, R. H. Gourlay, D. S. Tarbell und R. L. Antrey, *J. org. Chemistry* **28**, 300 (1963).
- 9) M. Nakajima, N. Kurihara, A. Hasegawa und T. Kurokawa, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 243 (1965).



Oxydation von *myo*-Inositol (3) führt, neben Bildung von DL-*epi*-Inosose-(2), Rhodizonsäure und Tetrahydroxy-*p*-benzochinon in 8–10-proz. Ausbeute zu 1.2.3-Trioxo-*trans*-cyclohexantriol-(4.5.6) (4)¹⁰⁾, das bei Umsetzung mit Phenylhydrazin ein Bis-phenylhydrazone der Struktur 5 liefert¹⁰⁾.

Reduktion von 5 mit Natriumamalgam in Äthanol bei pH 5–6 ergab ein papier-¹¹⁾ und dünnschichtchromatographisch¹³⁾ mit Streptamin gleich wanderndes Produkt. Es wurde nach Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Acetanhydrid/Natriumacetat als Hexaacetat isoliert, das nach Schmelzverhalten (partielles Schmelzen bei 245–250° danach Wiederverfestigung¹⁴⁾), IR- und NMR-Daten mit authentischem Hexaacetyl-streptamin (9) identisch war.

Das NMR-Spektrum in DMSO-d₆ zeigte im 8τ-Gebiet zwei Signale bei 8.10 und 8.27 τ im Intensitätsverhältnis 2 : 1¹⁵⁾, die nach den NMR-Daten analoger Verbindungen

¹⁰⁾ A. J. Fatiadi und H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Stand. **68 A**, 287 (1964), C. A. **63**, 5722 (1965).

¹¹⁾ Papierchromatographie absteigend auf Papier Schleicher & Schüll 2043 b; Laufmittel: Pyridin/Essigester/Eisessig/Wasser (5 : 5 : 1 : 3) mit Pyridin/Essigester/Wasser (11 : 40 : 6) als Bodenflüssigkeit¹²⁾; Laufzeit: 30 Stdn. (Durchlaufchromatogramm).

¹²⁾ F. G. Fischer und H. Doerfel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **301**, 224 (1955).

¹³⁾ Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel HF₂₅₄₊₃₅₆ (E. Merck AG, Darmstadt), Schichtdicke 0.2 mm, mit Pyridin/Äthylacetat/Eisessig/Wasser (10 : 10 : 3 : 6) als Laufmittel.

¹⁴⁾ R. L. Peck, C. E. Hoffhine jr., E. W. Peel, R. P. Graber, F. W. Holly, R. Mozingo und K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **68**, 776 (1946).

¹⁵⁾ Bemerkenswert ist, daß Hexaacetyl-streptamin (9) in CDCl₃ drei Signale gleicher Intensität¹⁶⁾, d. h. eine differenziertere Aufspaltung ergibt.

¹⁶⁾ F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. **96**, 2047 (1963).

dungen in diesem Lösungsmittel (vgl. Tab.) eindeutig vier Acetoxy- und zwei Acetaminogruppen jeweils äquatorialer Orientierung zuzuordnen sind.

Signallagen der Acetyl-methyl-Resonanzen von Hexaacetyl-aminoinositen in DMSO-d₆^{17,18)}

Hexaacetate von	OAc		NHAc	
	axial	äquat.	axial	äquat.
<i>scyllo</i> -Inosadiamin-(1.3) (Streptamin)	—	8.10 (12)	—	8.27 (6)
<i>myo</i> -Inosit	7.85 (3)	8.04 8.06	—	—
<i>myo</i> -Inosamin-(1)	7.84 (3)	8.03 (3) 8.07 (9)	—	8.23 (3)
<i>myo</i> -Inosamin-(2)	—	8.05 (9) 8.10 (6)	8.10 (3)	—
<i>myo</i> -Inosadiamin-(1.2)	—	8.05 (3) 8.08 (9)	8.14 (3)	8.23 (3)
<i>myo</i> -Inosadiamin-(1.3)	7.86 (3)	8.08 (9)	—	8.26 (6)
<i>myo</i> -Inosadiamin-(4.6)	7.86 (3)	8.09 (9)	—	8.25 (6)
<i>neo</i> -Inosamin-(1)	7.87 (6)	8.05 8.07	—	8.24 (3)
<i>neo</i> -Inosadiamin-(1.4)	7.89 (6)	8.11 (6)	—	8.25 (6)
<i>rac</i> -Inosamin-(5)	7.85 (6)	8.07 8.10	—	8.27 (3)
<i>epi</i> -Inosamin-(1) ¹⁹⁾	7.88 (3) 7.90 (3)	8.05 (3) 8.08 (3) 8.13 (3)	—	8.22 (3)
<i>epi</i> -Inosamin-(6) ¹⁹⁾	7.89 (6)	8.10 (9)	—	8.23 (3)
<i>muco</i> -Inosadiamin-(1.5) ²⁰⁾	7.87 (3) 7.90 (6)	8.08 (3)	—	8.21 (3)
<i>cis</i> -Inosatriamin-(1.3.5)	7.91 (9)	—	—	8.25 (9)

Wird **5** dagegen katalytisch hydriert, so entstehen je nach den angewendeten Bedingungen verschiedene Produkte. Über Platin in 5-proz. Schwefelsäure/Methanol (1:1) oder in Wasser/Methanol (1:1), das zwei Moläquivv. Salzsäure enthält, entstehen bei Normaldruck oder 100 at Gemische, die papier-¹¹⁾ und dünnschichtchromatographisch¹³⁾ 2—4 ninhydrin-aktive Flecke aufweisen. Die Hydrierung von **5** über Platin in 20-proz. methanolischer Essigsäure führt zu einem chromatographisch einheitlichen Produkt: *myo*-Inosadiamin-(1.3) (**8**), das aus schwefelsaurer Lösung durch Fällung mit Methanol als Dihydrosulfat isoliert werden kann.

Die ausschließliche Bildung von *myo*-Inosadiamin-(1.3) mit zwei äquatorialen Aminogruppen durch Hydrierung von **5** über Platin in 20-proz. methanolischer Essigsäure ist in-

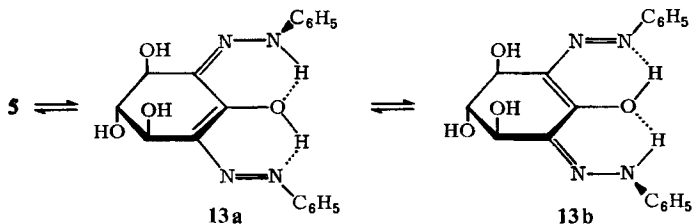
¹⁷⁾ Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

¹⁸⁾ Zur Korrelation zwischen Lage des Acetylsignals im 8 τ -Gebiet und sterischer Orientierung der Acetylgruppe vgl. *F. W. Lichtenthaler* und *H. P. Albrecht*, *Chem. Ber.* **99**, 575 (1966); **100**, 1845 (1967); *F. W. Lichtenthaler*, *T. Nakagawa* und *J. Yoshimura*, ebenda **100**, 1833 (1967).

¹⁹⁾ *T. Suami* und *S. Ogawa*, „Aminocyclitols XIII“, *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, (1967), im Druck.

²⁰⁾ *T. Suami*, *F. W. Lichtenthaler* und *S. Ogawa*, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 170 (1966), *C. A.* **64**, 14251 (1966).

sofern beachtlich, als Phenylhydrazone von Inososen²¹⁾ oder Hexulosen²²⁾ gewöhnlich das Produkt mit axialer Aminogruppe liefern. Der Grund hierfür liegt zweifellos in der Tatsache, daß **5** in organischen Lösungsmitteln nicht in der (gelben) Bis-phenylhydrazon-Form vorliegt, sondern in der tautomeren (roten) Benzolazo-phenylhydrazono-Form (**13a** \rightleftharpoons **13b**)²³⁾.



Bei Betrachtung der sterischen Verhältnisse in **13** — im Kalottenmodell zeigt sich, daß die beiden Benzolkerne nach unten abgewinkelt sind — läßt sich dann auch die Bildung des *cis*-Additionsproduktes (**8**) verstehen: der aktive Wasserstoff wird nach Adsorption des Moleküls aus dem Metall heraus angelagert von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite (der oberen im Formelbild **13**) an der Katalysatoroberfläche. Eine Analogie hierzu besteht in der Bildung von *cis*-Inosatriamin-(1.3.5) aus Triaminophloroglucin²⁴⁾.

Acetylierung mit Acetanhydrid/Natriumacetat ergibt ein kristallisiertes Hexaacetat (**7**) vom Schmp. 270–271° (Lit.⁹⁾: 269°), was auf die *myo*-1.3-Konfiguration hinweist. Ent-*O*-acetylierung von **7** mit methanolischem Ammoniak liefert ein Di-*N*-acetat (**6**), das sich auch direkt aus **8** durch Behandeln mit Methanol/Acetanhydrid darstellen läßt.

Der eindeutige Beweis für die *myo*-Inosadiamin-(1.3)-Konfiguration der Verbindungen **6**–**8** ergab sich aus NMR-spektroskopischen Daten. In CDCl₃ wurden für **7** im 8 τ -Gebiet vier Signale erhalten, deren chemische Verschiebungen mit den von Nakajima et. al.⁹⁾ angegebenen Werten übereinstimmten. Im DMSO-*d*₆-Spektrum von **7** wurden dagegen nur drei Acetylresonanzen im Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 2 gefunden, deren Signallagen (vgl. Tab.) eindeutig im Sinne eines Hexaacetyl-*myo*-inosadiamin-(1.3) interpretiert werden können.

Zur Überführung von *myo*-Inosadiamin-(1.3) (**8**) in die *N,N'*-Dimethyl-Verbindung Actinamin (**2**) erwies sich eine Bis-*N*-Formylierung mit Ameisensäure-essigsäureanhydrid²⁵⁾ zu **10** mit anschließender LiAlH₄-Reduktion des Tetraacetates **11** am einfachsten. Das Actinamin-hexaacetat (**12**) läßt sich so in 23-proz. Ausbeute (bez. auf **8**) isolieren. Die von Nakajima et. al.⁹⁾ zur Bis-*N*-Methylierung herangezogene Methode liefert vergleichsweise nur eine Ausbeute von 8%.

²¹⁾ L. Anderson und H. A. Lardy, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3141 (1950); T. Posternak, Helv. chim. Acta **33**, 1597 (1950).

²²⁾ C. F. J. Chittenden und R. D. Guthrie, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1508.

²³⁾ H. S. Isbell und A. J. Fatiadi, Carbohydrate Res. **2**, 204 (1966).

²⁴⁾ F. W. Lichtenthaler und H. Leinert, Chem. Ber. **99**, 903 (1966).

²⁵⁾ Die formylierende Wirkung von Ameisensäure-essigsäureanhydrid bei Alkoholen ist verschiedentlich beobachtet worden²⁶⁾, wurde jedoch bisher nur in zwei Fällen (Anilin²⁷⁾ und Glucosamin²⁸⁾) zur *N*-Formylierung herangezogen.

²⁶⁾ W. R. Edwards jr. und L. H. Reeves, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1583 (1942); C. D. Hurd, S. S. Drake und O. Fancher, ebenda **68**, 789 (1946); C. Freudenberg und W. Jacob, Chem. Ber. **80**, 325 (1947).

²⁷⁾ C. D. Hurd und A. S. Roe, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3355 (1939).

²⁸⁾ F. Haber, Dissertat. (R. Kuhn), Univers. Heidelberg 1955.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; Herrn Dr. B. Hampel, (E. Merck AG, Darmstadt), sind wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Gastforscher-Stipendium (an T. S.) zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche²⁹⁾

2-Oxo-1.3-bis-phenylhydrazono-trans-cyclohexantriol-(4.5.6) (**5**): Nach der Vorschrift von *Fatiadi* und *Isbell*¹⁰⁾ wurde *myo-Inosit* (**3**) mit *5n HNO*₃ oxydiert, wobei nach Reinigung über das Kaliumsalz 4.5.6-Trihydroxy-cyclohexendiolsäure in 7-proz. Ausbeute (Lit.¹⁰⁾: 7.7 bis 9.2%) erhalten wurde. Nachfolgende Oxydation mit konz. HNO₃ ergab 1.2.3-Trioxo-trans-cyclohexantriol-(4.5.6) (**4**), das bei Umsetzung mit *Phenylhydrazin* **5** lieferte, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 183–184° (Zers.) (Lit.¹⁰⁾: 184–186°). Ausgehend von 200.0 g *myo-Inosit* (**3**) wurden so 12.3 g **5** (3.2%) erhalten.

Hexaacetyl-scylo-inosadiazin-(1.3) (*Hexaacetyl-streptamin*) (**9**): 3.5 g (10 mMol) **5** wurden in 100 ccm Äthanol suspendiert und anteilweise mit 90 g 3-proz. *Natriumamalgam* und *Eisessig* in der Weise versetzt, daß pH 5–6 eingehalten wurde und die Reaktionstemp. 40° nicht überstieg. Die stark dunkel gefärbte Lösung³⁰⁾ wurde vom Quecksilber dekantiert, mit einem Überschuß an konz. Salzsäure versetzt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde 2 Tage über festem Natriumhydroxid getrocknet und mit einem Überschuß an *Acetanhydrid*/Natriumacetat durch 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß acetyliert. Danach zog man das überschüss. Acetanhydrid i. Vak. ab, extrahierte den Rückstand mehrmals mit heißem Chloroform und behandelte die Chloroformauszüge mit Tierkohle. Nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 1.3 g (30%). Die Verbindung zeigte ein dem *Hexaacetyl-streptamin* (**9**) analoges Schmelzverhalten¹⁴⁾: Partielles Schmelzen bei 245–250°, Verfestigung bei weiterem Erhöhen der Temperatur, und zweites Schmelzen oberhalb 350°. Ein Misch-Schmp. mit authent. Hexaacetyl-streptamin blieb ohne Depression. Ebenso ergaben beide Verbindungen übereinstimmende IR- und NMR-Spektren.

myo-Inosadiazin-(1.3)-dihydrosulfat (**8**, H₂SO₄): Zu einer vorhydrierten Suspension von 600 mg PtO₂ in 50 ccm Methanol/Eisessig (4:1) wurde eine Lösung von 3.5 g (10 mMol) **5** in 100 ccm Methanol gegeben und die Hydrierung fortgesetzt. Nach 2 Tagen war die ber. Menge H₂ (1.2 l) aufgenommen. Die braungelbe Lösung wurde vom Katalysator befreit, mit Aktivkohle behandelt und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit verd. *Schwefelsäure* auf pH 3–4 eingestellt und das *Dihydrosulfat* durch Zugabe von Methanol gefällt. Man ließ einige Stdn. im Kühlschrank stehen und filtrierte: 1.75 g einer braunen Substanz, die zur Reinigung noch zweimal in Wasser gelöst, mit Aktivkohle behandelt und wieder mit Methanol gefällt wurde: 1.05 g (37%) farblose, längliche Kristalle, die sich oberhalb 350° zersetzen. Papier-¹¹⁾ und dünnschichtchromatographisch¹³⁾ wurden für **8** R_F-Werte erhalten, die mit denen von *Streptamin* praktisch übereinstimmten.

Hexaacetyl-myoinosadiazin-(1.3) (**7**): 200 mg **8-Dihydrosulfat** wurden mit einem Gemisch aus 100 mg frisch geschmolzenem Natriumacetat und 10 ccm *Acetanhydrid* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das überschüss. Acetanhydrid i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrmals mit heißem Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge hinterließen beim Eindampfen i. Vak. einen kristallisierten Rückstand, der in heißem Methanol gelöst, mit Aktivkohle behandelt und noch heiß filtriert wurde. Beim Kühlen schieden sich Kristalle ab: 150 mg (50% d. Th.); Schmp. 270–271° (Lit.⁹⁾: 269°).

C₁₈H₂₆N₂O₁₀ (430.4) Ber. C 50.23 H 6.09 N 6.51 Gef. C 50.30 H 6.11 N 6.63

²⁹⁾ Alle Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

³⁰⁾ Papier-¹¹⁾ und dünnschichtchromatographisch¹³⁾ zeigten sich zwei ninhydrin-aktive Flecke, die hinsichtlich ihrer R_F-Werte mit Streptamin und Anilin identisch waren.

Di-N-acetyl-myo-inosadiamin-(1.3) (6)

a) *Ent-O-acetylierung von 7*: 180 mg **7** wurden in 5 ccm NH_3 -gesättigtem Methanol gelöst und bei Raumtemp. stehengelassen. Nach kurzer Zeit schieden sich stäbchenförmige Kristalle ab. Umkristallisation aus Wasser ergab 90 mg (82%) **6**. Zers.-P. 310°. Das NMR-Spektrum in $DMSO-d_6$ zeigte für die Methylprotonen der Acetamidogruppen ein Signal bei 8.18 τ .

$C_{10}H_{18}N_2O_6$ (262.3) Ber. C 45.79 H 6.92 N 10.68 Gef. C 45.62 H 7.17 N 10.51

b) *N-Acetylierung von myo-Inosadiamin-(1.3)* (8): 200 mg **8-Dihydrosulfat** wurden durch Behandeln mit Anionenaustauscher Merck III in das freie Amin übergeführt und nach Eindampfen der wäßr. Lösung bei 40° i. Vak. in einer Mischung aus 20 ccm Methanol und 5 ccm *Acetanhydrid* suspendiert. Nach zwei Stdn. war die Substanz in Lösung gegangen. Es wurde noch weitere 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich Kristalle abschieden. Umkristallisation aus Wasser ergab 180 mg (82%) **6**, nach Schmp., IR- und NMR-Spektrum mit der unter a) erhaltenen Substanz identisch.

myo-Inosadiamin-(1.3) (8): 0.75 g **6** wurden in 40 ccm 6*n* HCl 3 Stdn. bei 100° hydrolysiert. Das nach dem Abdampfen erhaltene rohe *Dihydrochlorid* wurde ohne weitere Reinigung in 30 ccm kaltem Wasser gelöst und über eine Anionenaustauschersäule Merck III gegeben. Nach dem Abdampfen des Eluats erhielt man 255 mg (83%) als Nadeln; Schmp. 230° (Zers.).

$C_6H_{14}N_2O_4$ (178.2) Ber. C 40.44 H 7.92 N 15.72 Gef. C 39.97 H 7.89 N 15.35

N,N-Diformyl-myo-inosadiamin-(1.3) (10): 230 mg der freien *Base 8* wurden in 15 ccm Methanol suspendiert und mit 2 ccm *Ameisensäure-essigsäure-anhydrid* versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und dann bei 40° i. Vak. eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes aus wäßr. Äthanol ergab 287 mg (95%) Nadelchen vom Schmp. 265°. Das IR-Spektrum zeigte zwischen 1740 und 1750/cm keine Ester-carbonyl-Bande, das NMR-Spektrum keine Absorption im 8- τ -Gebiet.

$C_8H_{14}N_2O_6$ (234.2) Ber. C 41.02 H 6.03 N 11.96 Gef. C 41.11 H 6.17 N 11.86

N,N'-Diformyl-tetra-O-acetyl-myo-inosadiamin-(1.3) (11): 220 mg **10** wurden in einer Mischung aus 10 ccm absol. Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* suspendiert und über Nacht gerührt. Nach Abdampfen bei 40° i. Vak. erhielt man einen kristallinen Rückstand, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. 360 mg (92%). Schmp. 223–224°.

$C_{16}H_{22}N_2O_{10}$ (402.4) Ber. C 47.76 H 5.51 N 6.96 Gef. C 47.53 H 5.47 N 6.89

NMR (DMSO- d_6): 1.95 (2H-Multiplett: CHO-Protonen); 2.17 (2H-Multiplett: NH); 7.86 (3H-Signal: axiale OAc); 8.05 (6H-Signal: 2 äquat. OAc); 8.09 τ (3H-Signal: äquat. OAc).

N,N'-Dimethyl-hexaacetyl-myo-inosadiamin-(1.3) (*Hexaacetyl-actinamin*) (12): Zu 300 mg **11** in 60 ccm Tetrahydrofuran gab man unter Eiskühlung 1.5 g $LiAlH_4$ und erhitzte 21 Stdn. unter Rückfluß. Nach Zerstörung des überschüss. $LiAlH_4$ mit Eiswasser wurde vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat i. Vak. bei 40° eingedampft und der Rückstand mit 10 ccm absol. Pyridin und 5 ccm *Acetanhydrid* 17 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abziehen des Acetylierungsgemisches i. Vak. wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen, wiederum eingedampft und mit Tierkohle behandelt. Die nun farblose Lösung wurde über eine kleine Aluminiumoxid-Säule gegeben. Nach Eindampfen des Eluats erhielt man einen kristallinen Rückstand (170 mg), aus Äthanol 89 mg (26%) vom Schmp. 195–196°. Der Misch-Schmp. mit authent. Hexaacetyl-actinamin blieb ohne Depression. Ebenso stimmten die IR- und NMR-Spektren überein. [61/67]