

Wolfgang Meyer zu Reckendorf

Diaminozucker, IX<sup>1)</sup>

## Synthese der 3-Amino-3-desoxy- und 3.6-Diamino-3.6-didesoxy-D-glucose \*)

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

(Eingegangen am 20. Mai 1968)

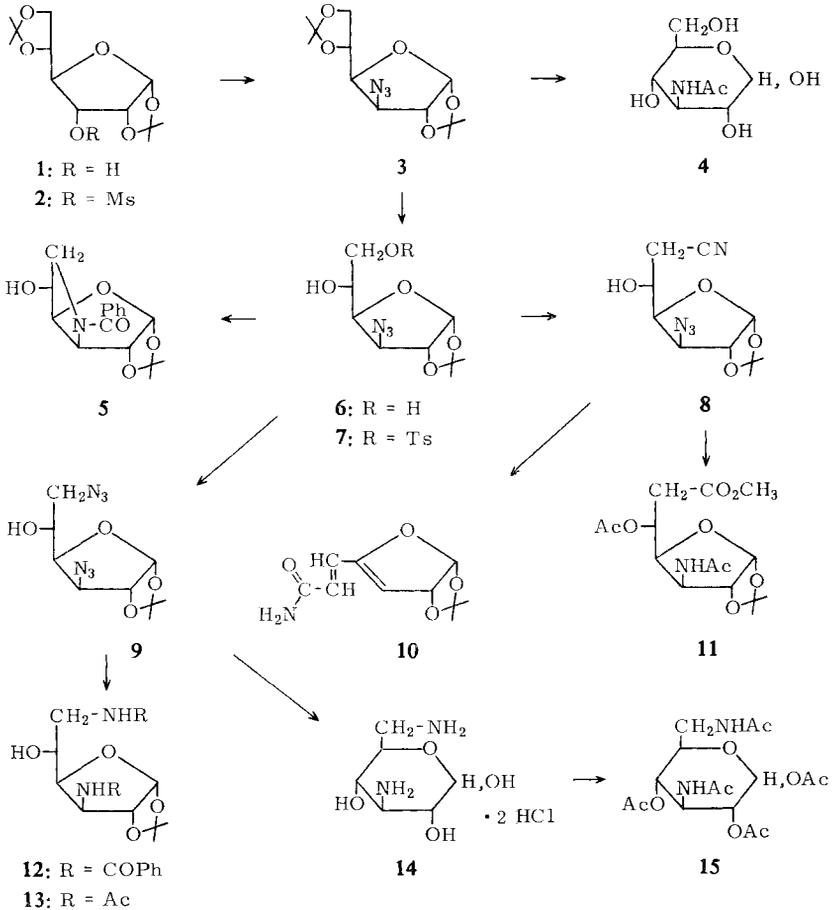
Die Synthese der beiden Aminozucker erfolgt durch Substitution am C-3 des D-Allose-Derivates **2** unter Konfigurationsumkehr und anschließende Einführung der zweiten Stickstofffunktion am C-6 über das 6-Tosyl-Derivat **7**. Eine Cyclisierung zum 3.6-Imin **5** und eine Kettenverlängerung zur Hepturonsäure **11** werden beschrieben.

Die 3-Amino-3-desoxy-D-glucose (Kanosamin) stellt einen der drei Bausteine des Kanamycins dar<sup>2,3)</sup> und wurde nach der Isolierung aus diesem Antibiotikum bereits durch Cyanhydrinsynthese aus 2-Acetamino-2-desoxy-D-arabinose<sup>4)</sup> und später durch eine Nitromethansynthese<sup>5)</sup> dargestellt. Die 3.6-Diamino-3.6-didesoxy-D-glucose war bisher nicht bekannt. Eine Synthese von Derivaten dieses Aminozuckers und ihre Bildung durch Substitution im intakten Kanamycin sind bereits beschrieben worden<sup>6,7)</sup>.

Die im folgenden beschriebene Synthese<sup>8)</sup> beruht auf der erst in den letzten Jahren gefundenen Möglichkeit zur Epimerisierung am C-3 der D-Glucose. Die durch Dehydrierung der 1.2;5.6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucosfuranose mit Dimethylsulfoxid<sup>9)</sup> leicht zugängliche 1.2;5.6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexosfuranos-3-ulose läßt sich mit Natriumborhydrid stereoselektiv zum *allo*-Derivat **1** reduzieren<sup>10)</sup>, dessen 3-O-Mesylderivat **2** im Gegensatz zu der entsprechenden *gluco*-Verbindung<sup>11,12)</sup> sehr

\*) Aus der Habilitationsschrift *W. Meyer zu Reckendorf*, Univ. Münster 1968.

- 1) VIII. Mittel.: *W. Meyer zu Reckendorf* und *N. Wassiliadou-Micheli*, Chem. Ber. **101**, 2294 (1968).
- 2) *M. J. Cron*, *D. L. Evans*, *F. M. Palermi*, *D. F. Whitehead*, *I. R. Hooper*, *P. Chu* und *R. U. Lemieux*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4741 (1958).
- 3) *M. J. Cron*, *O. B. Fardig*, *D. L. Johnson*, *H. Schmitz*, *D. E. Whitehead*, *J. R. Hooper* und *R. U. Lemieux*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2342 (1958).
- 4) *R. Kuhn* und *G. Baschang*, Liebigs Ann. Chem. **628**, 206 (1959).
- 5) *H. H. Baer*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1882 (1961).
- 6) *S. Inouye*, Chem. Pharmac. Bull. [Tokyo] **14**, 902 (1966).
- 7) *S. Inouye*, J. Antibiotics [Tokyo] A **20**, 6 (1967).
- 8) Vorläufige Mittel.: *W. Meyer zu Reckendorf*, Angew. Chem. **78**, 1023 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 967 (1966).
- 9) <sup>9a)</sup> *P. J. Beynon*, *P. M. Collins* und *W. G. Overend*, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 342; <sup>9b)</sup> *K. Onodera*, *S. Hirano* und *N. Kashimura*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4651 (1965); <sup>9c)</sup> *V. M. Parikh* und *J. K. N. Jones*, Canad. J. Chem. **43**, 3452 (1965); <sup>9d)</sup> *P. J. Beynon*, *P. M. Collins*, *P. T. Doganges* und *W. G. Overend*, J. chem. Soc. [London] (C) **1966**, 1131; <sup>9e)</sup> *J. D. Albright* und *L. Goldman*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2416 (1967); <sup>9f)</sup> *W. Sowa* und *G. H. S. Thomas*, Canad. J. Chem. **44**, 836 (1966).
- 10) *O. Theander*, Acta chem. scand. **18**, 2209 (1964).
- 11) *K. Freudenberg* und *A. Doser*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1243 (1923).
- 12) *M. L. Wolfrom*, *J. Bernsmann* und *D. Horton*, J. org. Chemistry **27**, 4505 (1962).



leicht nucleophil substituiert werden kann. Durch Umsetzung von **2** mit Natriumazid in Dimethylformamid entsteht **3** in hoher Ausbeute. Nach katalytischer Hydrierung, *N*-Acetylierung und Säurehydrolyse liefert es kristallisiertes *N*-Acetyl-kanosamin (**4**), das mit einer authentischen Probe<sup>13)</sup> identisch war. Eine ähnliche Synthese ist später von zwei weiteren Arbeitskreisen<sup>14, 15)</sup> beschrieben worden. Unsere Ergebnisse stimmen überein.

Durch vorsichtige Säurehydrolyse des Azides **3** gelingt die Entfernung der 5,6-*O*-Isopropyliden-Gruppe unter Bildung des kristallinen Derivates **6**, das sich selektiv zu **7** tosylieren läßt. Bei der katalytischen Hydrierung dieser Verbindung tritt ein spontaner Ringschluß zum 3,6-Iminoderivat **5** (nach *N*-Benzoylierung) ein, der zum Beweis der Konstitution des Aminozuckers dienen kann. Dieses Ergebnis entspricht

<sup>13)</sup> Herrn Prof. H. H. Baer, Ottawa, danke ich für die Überlassung der Vergleichsprobe.

<sup>14)</sup> D. T. Williams und J. K. N. Jones, *Canad. J. Chem.* **45**, 7 (1967).

<sup>15)</sup> J. S. Brimacombe, J. G. H. Bryan, A. Husain, M. Stacey und M. S. Tolley, *Carbohydrate Res.* **3**, 318 (1967).

früheren Beobachtungen an der 2,3-Diamino-2,3-didesoxy-D-glucose<sup>16)</sup>. Da damals ein erheblicher Unterschied in der Bildungstendenz fünf- und sechsgliedriger Ringe über den Furanose- und Pyranose-Ring hinweg festgestellt wurde<sup>17)</sup>, haben wir versucht, an **6** einen Sechsring anzugliedern.

Das Tosylat **7** wurde deshalb unter Kettenverlängerung<sup>18)</sup> in das Nitril **8** übergeführt und dieses alkalisch verseift. Ein großer Teil des Nitrils erlitt dabei jedoch eine Eliminierung unter Bildung des Dienamids **10**, dessen Konstitution aus Analyse und NMR-Spektrum folgt (s. exp. Teil). Die gleichzeitig entstandene Azidocarbonsäure wurde mit Diazomethan verestert, schichtchromatographisch gereinigt und katalytisch hydriert. Es gelang nicht, mit dem erhaltenen Aminosäure-ester eine intramolekulare Aminolyse zu einem 3,7-Lactam durchzuführen. Nach Erhitzen in organischen Lösungsmitteln wie auch in Imidazol<sup>19)</sup> ließ sich dünn-schichtchromatographisch keine Reaktion feststellen. Infolge der schwierigen Zugänglichkeit des Materials wurden weitere Versuche nicht unternommen. Der nicht kristallisierende Aminosäure-ester wurde als Diacetat **11** charakterisiert.

Zur Synthese der 3,6-Diamino-3,6-didesoxy-D-glucose diente ebenfalls das Tosylat **7**. Umsetzung mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid lieferte das Diazid **9**, das nach Hydrierung und Acylierung die kristallinen Derivate **12** und **13** ergab. Bei der Säurehydrolyse dieser Verbindungen entstand nach dem Dünnschichtchromatogramm ein mehrere Komponenten enthaltendes Gemisch, aus dem die Isolierung des reinen Zuckers nicht möglich war. Wir haben deshalb das Hydrierungsprodukt von **9** unter Vermeidung der bei Amidien notwendigen Hydrolysebedingungen mit nur einem geringen Überschuß stark verdünnter Salzsäure hydrolysiert und erhielten das 3,6-Diamino-3,6-didesoxy-D-glucose-dihydrochlorid (**14**) in kristalliner Form und sehr guter Ausbeute. Es zeigt eine starke Mutarotation zu höher positiven Drehwerten. Der freie Zucker wurde zur Charakterisierung peracetyliert und das im ungefähren Verhältnis 1:1 erhaltene Anomerengemisch schichtchromatographisch getrennt. Analyse, optische Drehung und NMR-Spektren ließen die Festlegung der Konfigurationen am C-1 der beiden Anomeren zu.

Herrn Prof. Dr. K. E. Schulte danke ich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. J. C. Jochims, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, danke ich für Aufnahme und Interpretation der 100 MHz-NMR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

*1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-3-O-methansulfonyl- $\alpha$ -D-allofuranose (2)*: 52 g *1,2;5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose* werden in 80 ccm *Dimethylsulfoxid* vorsichtig mit 17 g  $P_2O_5$  versetzt und die Lösung 2 Tage bei 60° aufbewahrt. Nach Zugabe von 400 ccm Chloroform wird von der ausgeschiedenen Phosphorsäure dekantiert, je 3 mal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und zum Sirup eingedampft. Die Lösung des Sirups (41 g) in 1,5 l Methanol wird unter Kühlung und Rühren nach und nach mit 20 g  $NaBH_4$  versetzt, dann eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit

<sup>16)</sup> W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **97**, 1275 (1964).

<sup>17)</sup> W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **98**, 93 (1965).

<sup>18)</sup> R. Grewe und G. Rockstroh, Chem. Ber. **86**, 536 (1953).

<sup>19)</sup> Th. Wieland und K. Vogeler, Liebigs Ann. Chem. **680**, 125 (1964).

Chloroform ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und zum Sirup (38 g) eingedampft, der in 120 ccm *Pyridin* mit 20 ccm *Methansulfonylchlorid* unter Eiskühlung umgesetzt wird. Die Mischung wird über Nacht bei 0° aufbewahrt und dann in Eis und Wasser eingerührt. Das Produkt kristallisiert aus und wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 36 g (bräunlich gefärbt, 28%); Schmp. 130–131°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +80.0° ( $c = 1.0$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}$  (338.4) Ber. C 46.15 H 6.54 Gef. C 46.09 H 7.02

*3-Azido-3-desoxy-1.2;5.6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose* (3): 10 g *allo-Mesylat 2* werden mit 6 g *Natriumazid* in 50 ccm Dimethylformamid 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und die Lösung zur Trockne verdampft. Man dampft je dreimal mit Wasser und Äthanol nach, nimmt den Sirup in Äther auf und versetzt mit viel Petroläther. Vom ausgeschiedenen Ausgangsmaterial und einigen Verunreinigungen wird abfiltriert und die Lösung zum Sirup eingedampft, der dünnstschichtchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/2% Methanol) rein ist. Ausb. 7.4 g (88%).

*3-Acetamino-3-desoxy-D-glucose (N-Acetyl-kanosamin)* (4): 2.0 g voranstehendes *Azid 3* werden in 40 ccm Methanol mit 0.6 g 10proz. *Palladium/Kohle* 2 Stdn. im  $\text{H}_2$ -Strom hydriert. Nach Filtrieren wird mit 1 ccm *Acetanhydrid* versetzt, die Lösung eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und 1 Stde. mit ca. 10 ccm Amberlite IR 120  $\text{H}^\oplus$  auf 90° erhitzt. Die Lösung wird mit Amberlite IRA 400  $\text{OH}^\ominus$  entsäuert, filtriert und eingedampft. Der kristalline Rückstand wird aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (78%); Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material<sup>13)</sup> 203–204°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +20.5° → +53.0° ( $c = 1.0$ ; Wasser) (Lit.<sup>5)</sup>:  $[\alpha]_D^{20}$ : +18.6° → +52.7°).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_6$  (221.2) Ber. C 43.43 H 6.84 N 6.33 Gef. C 43.11 H 6.85 N 6.37

*3-Azido-3-desoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose* (6): 128 g 3 werden in 1 l Äthanol mit 100 ccm 1 n *HCl* versetzt und 16 Stdn. bei 50° aufbewahrt. Die Lösung wird mit Amberlite IRA 400  $\text{OH}^\ominus$  neutralisiert, eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und polares Material mit Petroläther ausgefällt. Von den Schmierien wird dekantiert und das Produkt durch Zusatz von weiterem Petroläther zur Kristallisation gebracht. Aus wenig Äthanol/Äther/Petroläther Ausb. 55 g (50%); Schmp. 84–85°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –30° ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$  (245.2) Ber. C 44.08 H 6.17 N 17.14 Gef. C 44.31 H 6.30 N 17.42

*3-Azido-3-desoxy-1.2-O-isopropyliden-6-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-glucofuranose* (7): 2.1 g 6 in 10 ccm *Pyridin* werden unter Eiskühlung mit 2.1 g *p-Toluolsulfochlorid* in 5 ccm Chloroform versetzt. Nach Aufbewahren bei Raumtemp. wird über Nacht eingedampft, mit Eiswasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Ausb. 4.0 g Rohsirup.

*3.6-Benzoylimino-3.6-didesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose* (5): 2 g sirupöses 7 werden in 50 ccm Methanol mit 0.4 g 10proz. *Palladium/Kohle* 1 Stde. im  $\text{H}_2$ -Strom hydriert. Nach Filtrieren wird eingedampft, in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 1 g wasserfreiem *Natriumacetat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Methanol gelöst, 2 g *Benzoessäureanhydrid* werden zugegeben und wieder eingedampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und das im Chloroform befindliche Produkt aus Äther/Petroläther kristallisiert. Ausb. 700 mg (46%); Schmp. 154–155°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –122.5° ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$  (305.3) Ber. C 62.94 H 6.27 N 4.59 Gef. C 63.14 H 6.16 N 4.68

*3-Azido-3.6-didesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-gluco-heptofuramronsäurenitril* (8): 48 g sirupöses *Tosylat 7* werden mit 10 g *KCN* in 250 ccm absol. Äthanol und 50 ccm Äther 24 Stdn. bei 50° gerührt. Die Lösung wird noch 2 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt, mit Äther zu 1 l aufgefüllt, abgesaugt und zum Sirup eingedampft. Die erhaltenen 24 g Rohprodukt werden

schichtchromatographisch auf Kieselgel PF<sub>254</sub> (Merck, Darmstadt) im System Chloroform/1% Methanol gereinigt und ergeben 10.3 g (29%) kristallines Produkt, das aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden kann. Schmp. 107°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-31.5^\circ$  ( $c = 1$ ; CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (254.2) Ber. C 47.24 H 5.55 N 22.04 Gef. C 47.03 H 5.86 N 21.98

*trans-3.5.6-Tridesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glycero-hepta-3.5-dieno-furanuronamid (10)*: 2.0 g Nitril **8** werden mit 0.6 g NaOH in 25 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt. Die Lösung wird mit Chloroform gründlich ausgeschüttelt und der Chloroformrückstand (ca. 1 g) schichtchromatographisch gereinigt (Chloroform/10% Methanol). Die Zone mit intensivster UV-Absorption lieferte 200 mg kristallines Produkt, umkristallisierbar aus Chloroform/Petroläther. Schmp. 121–122°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-168^\circ$  ( $c = 0.5$ ; CHCl<sub>3</sub>).

NMR (100 MHz; in CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$  ppm): 2 C–CH<sub>3</sub>, 1.45 und 1.48; H-2, 5.35 (Quadruplett); H-1, 5.49 (d); NH<sub>2</sub>, 5.9 (austauschbar); H-3, 6.12 (d); H-5, 6.35 (d); H-6, 7.06 (d).  $J_{1,2} = 2.4$  Hz;  $J_{2,3} = 5.3$  Hz;  $J_{5,6} = 15$  Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (211.2) Ber. C 56.86 H 6.20 N 6.63

Gef. C 56.86 H 6.38 N 6.33 Mol.-Gew. 211 (massenspektrometr.)

*3-Acetamino-5-O-acetyl-3.6-didesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-gluco-heptofuranuronsäuremethylester (11)*: Die alkalische Mutterlauge des voranstehend beschriebenen Verseifungsansatzes wird mit Lewatit S 100 H<sup>®</sup> (Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) neutralisiert und eingedampft, der Sirup in Chloroform gelöst, mit einem Überschuß äther. Diazomethan-Lösung versetzt und der erhaltene Sirup schichtchromatographisch (Chloroform/2% Methanol) aufgetrennt. Der erhaltene sirupöse Azidoester (1 g) wird in Methanol mit Palladium/Kohle im H<sub>2</sub>-Strom zum Amin hydriert und dieses mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.9 g Produkt, das aus Äthanol/Äther/Petroläther kristallisiert wird. Schmp. 182–183°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-24.5^\circ$  ( $c = 1$ ; CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub> (345.3) Ber. C 52.17 H 6.71 N 4.06 Gef. C 52.58 H 6.34 N 4.22

*3.6-Diazido-3.6-didesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (9)*: 48 g sirupöses Tosylat **7** werden mit 22 g Natriumazid in 200 ccm DMSO 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird mit Chloroform extrahiert. Die erhaltenen 24 g Rohsirup werden schichtchromatographisch (Chloroform/2% Methanol) gereinigt. Ausb. 18.2 g (54%) chromatographisch reiner Sirup.

*3.6-Dibenzamino-3.6-didesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (12)*: 2.3 g rohes, sirupöses Diazid **9** werden in 50 ccm Methanol mit 0.5 g 10proz. Palladium/Kohle 1.5 Stdn. im H<sub>2</sub>-Strom hydriert. Nach Filtrieren werden 4.0 g Benzoessäureanhydrid zugegeben und die Lösung eingedampft. Der Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Äther und wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (61%); Schmp. 231–232°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-15^\circ$  ( $c = 1$ ; DMSO).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (426.5) Ber. C 64.77 H 6.15 N 6.57 Gef. C 64.84 H 6.23 N 6.67

*3.6-Diacetamino-3.6-didesoxy-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (13)*: Darstellung analog **12** mit Acetanhydrid. Ausb. aus reinem **9** quantitativ. Schmp. 116–118°;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+70.0^\circ$  ( $c = 1$ ; CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (302.3) Ber. C 51.64 H 7.34 N 9.27 Gef. C 51.57 H 7.53 N 8.83

*3.6-Diamino-3.6-didesoxy-D-glucose-dihydrochlorid (14)*: 2.5 g reines, sirupöses Diazid **9** werden, wie oben beschrieben, hydriert, das Produkt in 120 ccm Wasser mit einem geringen Überschuß Salzsäure versetzt, die Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Kohle entfärbt und eingedampft. Es wird mehrfach mit Wasser und anschließend mit Äthanol nachgedampft, wobei das Produkt kristallisiert. Aus wenig Wasser unter Zugabe von absol. Äthanol

Ausb. 1.94 g (87 %); Schmp.: Zersetzung bei ca. 160°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +16.0° (nach 1 Min.) → +46.0° (nach 24 Std.) ( $c = 1$ ; Wasser).

$C_6H_{16}N_2O_4Cl_2$  (251.1) Ber. C 28.70 H 6.42 N 11.16 Gef. C 28.21 H 6.86 N 10.92

*Pentaacetyl-Derivate 15*: Bei der Acetylierung von **14** mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* entsteht nach dem Dünnschichtchromatogramm ein 1:1-Gemisch der Anomeren. Es wird schichtchromatographisch (Kieselgel PF<sub>254</sub>; Chloroform/6% Methanol) getrennt. Schneller wandernde Zone:  $\beta$ -*Pentaacetat*. Schmp. 279–280° (aus Isopropylalkohol);  $[\alpha]_D^{20}$ : –15.5° ( $c = 1$ ;  $CHCl_3$ ).

NMR (100 MHz; in  $CDCl_3$ ; ppm): 5  $CH_3CO$ , 1.9–2.1; 2 H-6, 3.5; H-5, 3.76; H-3, 4.40; H-4, 4.73; H-2, 4.91; H-1, 5.72; 2NH, ca. 5.75.  $J_{1,2}=8.1$  Hz;  $J_{2,3}=10.05$  Hz;  $J_{3,4}=9.8$  Hz;  $J_{4,5}=9.8$  Hz.

Langsamere Zone:  $\alpha$ -*Pentaacetat*. Schmp. 260–261° (aus Isopropylalkohol);  $[\alpha]_D^{20}$ : +75.0° ( $c = 1$ ;  $CHCl_3$ ).

NMR (100 MHz; in  $CDCl_3$ ; ppm): 5  $CH_3CO$ , 1.9–2.2; 2 H-6, 3.2–3.8; H-5, 4.06; H-3, H-4, ca. 4.7; H-2, 4.98; NH-3, 5.65; NH-6, 5.86; H-1, 6.23.  $J_{1,2} = 3.4$  Hz;  $J_{2,3} = ca. 10$  Hz.

$C_{16}H_{24}N_2O_9$  (388.4) Ber. C 49.48 H 6.23 N 7.21

$\alpha$  Gef. C 49.34 H 6.21 N 7.22

$\beta$  Gef. C 49.49 H 6.21 N 7.32

[207/68]