

Monosaccharide mit stickstoffhaltigem Ring, XXXI¹⁾

Synthese und Reaktionen von 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure

Hans Paulsen* und Eberhard Mäkel

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg, Papendamm 6

Eingegangen am 15. Januar 1973

5-Benzylamino-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- β -L-idofuranuronitril (**1a**) läßt sich mit Wasser zum Amid **4** oder zur Säure **2** hydrolysieren, von der eine Reihe von Derivaten dargestellt wurden. Hydrogenolyse von **2** liefert 5-Amino-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-L-idofuranuronsäure (**10**), aus der über die Benzyloxycarbonylverbindung **16** freie 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure gewinnbar ist. Diese liegt bevorzugt im Gleichgewicht von Furanose-Form **24** und Piperidin-Form **27** vor, in dem die letztere Form erheblich überwiegt.

Monosaccharides Containing Nitrogen in the Ring, XXXI¹⁾

Synthesis and Reactions of 5-Amino-5-desoxy-L-iduronic Acid

5-Benzylamino-5-desoxy-1,2-*O*-isopropylidene- β -L-idofuranuronitrile (**1a**) can be hydrolyzed with water to give the amide **4** or the acid **2**, from which derivatives were synthesized. Hydrogenolysis of **2** leads to the formation of 5-amino-5-desoxy-1,2-*O*-isopropylidene-L-idofuranuronic acid (**10**), from which the free 5-amino-5-desoxy-L-iduronic acid is prepared by way of the benzyloxycarbonyl compound **16**. The free acid exists in an equilibrium of the furanose form **24** and piperidine form **27**. The latter six-membered ring form **27** predominates.

5-Aminouronsäuren besitzen aus verschiedenen Aspekten erhebliches Interesse. So ist 5-Amino-5-desoxy-D-alluronsäure der zentrale Baustein des Nucleosid-Antibiotikums Polyoxin²⁾, das gegenüber Pilzkrankheiten der Reispflanze eine hohe fungizide Wirkung aufweist. Freie 5-Aminouronsäuren, die bisher nicht dargestellt werden konnten, stellen α -Aminosäuren mit einem Zuckerrrest dar. Bei ihnen kann eine zwitterionische Furanoseform mit einer Pyranoseform konkurrieren, die den Stickstoff im Halbacetalring³⁾ enthält. In der vorliegenden Untersuchung wird versucht, diese Fragen an der 5-Amino-5-desoxy-iduronsäure zu klären.

Als Ausgangsprodukt wählten wir das 5-Benzylamino-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- β -L-idofuranuronitril (**1a**)⁴⁾. Durch Acetylierung kann es in das Diacetat **1b** übergeführt werden, dessen NMR-Spektrum dann voll analysiert werden kann (s. Tab.). Eine selektive Verseifung der Nitrilgruppe in **1a** gelingt weder mit Basen noch mit Säuren. Bei Behandlung mit Alkali tritt ein weitgehender Abbau des Moleküls ein, mit Säuren wird als Reaktionsprodukt 1-Benzyl-2-cyan-5-hydroxypyridinium-

¹⁾ XXX. Mittel.: H. Paulsen, H. Koebnick und H. Schönherr, Chem. Ber. **105**, 1515 (1972).

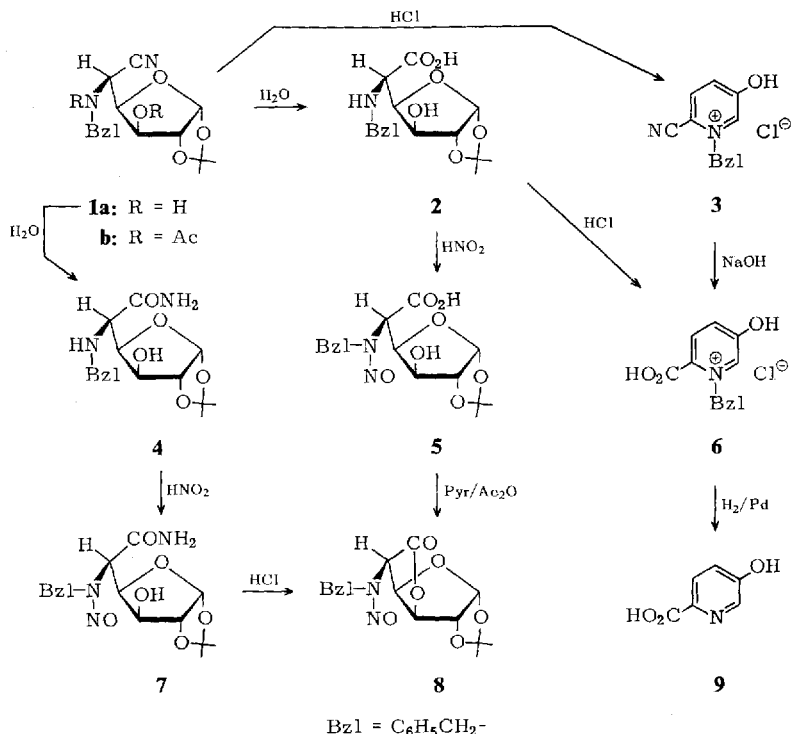
²⁾ K. Isono und S. Suzuki, Tetrahedron Lett. **1968**, 203, 1133; K. Isono, K. Asahi und S. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7490 (1969).

³⁾ H. Paulsen und K. Todt, Advan. Carbohyd. Chem. **23**, 115 (1968).

⁴⁾ H. Paulsen und K. Todt, Chem. Ber. **99**, 3450 (1966).

chlorid (**3**) isoliert⁵⁾. Die Nitrilgruppe bleibt hierbei somit unangetastet. Die Bildung der Pyridinium-Verbindung **3** läßt sich wie folgt erklären: Primär wird bei **1a** die Isopropylidengruppe abgespalten. Die freie Furanose reagiert unter Ringerweiterung zur Pyranose mit Stickstoff im Ring. Diese spaltet in saurer Lösung stets drei mol Wasser ab und ergibt das Pyridiniumsystem **3**³⁾.

1a läßt sich jedoch mit Wasser in verdünnter neutraler Lösung bei 20°C zum Amid **4** verseifen. Eine weitere Verseifung der Amidgruppe war ohne einen Abbau des Moleküls nicht möglich. **4** war gegenüber Säure relativ stabil. Durch Umsetzung des Amids **4** mit salpetriger Säure erhält man die Nitrosoverbindung **7**. Die Amidgruppe bleibt hierbei unverändert. **7** kristallisiert mit Aceton und liegt als Gemisch von *syn*- und *anti*-Form vor, die sich schnell gegenseitig ineinander umwandeln. In der Nitrosoverbindung **7** läßt sich jetzt die Amidgruppe unter milden Bedingungen mit Säure spalten. Man erhält dabei sofort das Lacton **8**, dessen Bildung durch die sterische Anordnung in der *ido*-Konfiguration gefördert wird.



In konzentrierter Lösung gelingt es auch, das Nitril **1a** direkt zur Säure **2** zu verseifen, die leicht von dem noch beigemengten Amid **4** abgetrennt werden kann. Die Säure **2** reagiert neutral und besitzt daher eine Betain-Struktur. Das IR-Spektrum, in dem die Säure-Carbonyl-Bande (1755 cm^{-1}) fehlt, steht hiermit in guter Übereinstimmung. Unter sauren Bedingungen, unter denen die Isopropylidengruppe abge-

⁵⁾ H. Paulsen, K. Todt und K. Heyns, Liebigs Ann. Chem. **679**, 168 (1964).

spalten wird, erhält man aus **2** 1-Benzyl-2-carboxy-5-hydroxypyridinium-chlorid (**6**). Dessen Bildung erfolgt, wie die Umwandlung von **1a** zu **3**, über eine intermediär gebildete Pyranoseform mit Stickstoff im Ring, die in saurer Lösung drei mol Wasser verliert. Durch Verseifung der Nitrilgruppe ist **6** auch aus **3** erhältlich. Die Hydrierung von **6** liefert die bekannte 5-Hydroxy-2-pyridincarbonsäure (**9**)⁶⁾.

Die Nitrosierung von **2** liefert die stark saure Nitroso-Säure **5**. Bei dem Versuch, hieraus mit Acetanhydrid/Pyridin eine Acetylverbindung zu erhalten, erfolgt sofort Ringschluß zum Lacton **8**. Auch durch Säurebehandlung von **5** entsteht **8**. Die Hydrolyse des Lactons **8** mit 0,5 N HCl führt zur Abspaltung der Isopropylidengruppe. Der nicht völlig rein erhältliche Zucker liegt nach den NMR-Daten in der α -Furanose-Form vor. Durch Hydrierung von **8** mit Palladium oder Raney-Nickel ist nur die Nitrosogruppe, nicht dagegen die Benzylgruppe zu entfernen. Eine entsprechende Resistenz gegenüber Hydrierungen wurde bei der Benzylgruppe der 3,6-Anhydro-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-5-(*N*-nitrosobenzylamino)- β -L-idofuranose beobachtet⁷⁾. Hier ist das Ringsystem dem des Lactons **8** insofern weitgehend ähnlich, als die CO-Gruppe durch eine CH₂-Gruppe ersetzt ist.

Im NMR-Spektrum der Nitroso-Säure **5** findet man an dem anisochronen CH₂-Protonenpaar der Benzylgruppe eine Besonderheit (s. Tab.). Die Differenz der chemischen Verschiebung beider Protonen ($\Delta\delta = 0.67$ ppm) ist sehr hoch, so daß ein reines AX-System erscheint. Das Hochfeldproton (δ 5.17 ppm) zeigt außerdem eine kleine Fernkopplung von 2.8 Hz mit 5-H über den Stickstoff der Nitrosogruppe hinweg. Beide Befunde sprechen dafür, daß hier die Benzylgruppe bevorzugt eine Konformation einnimmt, in der die Anisotropie der Nitrosogruppe⁸⁾ differenziert auf beide Protonen wirkt und in der die sterischen Voraussetzungen (*W*-Anordnung) für die Fernkopplung bei einem der beiden Protonen gegeben sind. In cyclischen Systemen wurden entsprechende Fernkopplungen über den Stickstoff der Nitrosogruppe bei *W*-Anordnung beobachtet⁷⁾.

Bei der Acetylierung der Benzylaminosäure **2** erfolgt sofort ein Ringschluß zum Lacton **11**. Dies zeigt deutlich, daß dann, wenn die Basizität der Aminogruppe, hier durch Amidbildung, stark herabgesetzt wird, die Zwitterionenbildung zur Carboxylgruppe nicht mehr stattfinden kann, so daß dann die Carboxylgruppe stets spontan das 6,3-Lacton bildet. Das Lacton **11** mit der vollständig blockierten Aminogruppe an C-5 läßt sich zum freien Zucker **12** hydrolysieren, der als kristalline α -Furanoseform isoliert wird. Auch in dieser Verbindung ist die *N*-Benzylgruppe am C-5 gegenüber Hydrierung völlig resistent. Mit Raney-Nickel findet eher noch eine Hydrierung am C-1 von **12** statt, denn in geringer Menge konnte aus einem Hydrierungsansatz das Derivat **18** des Idonsäure-1,4-lactons isoliert werden. Die Acetylierung von **12** ergibt ein Di-*O*-acetat **15**, das zu 79% aus der α -Form und zu 21% aus der β -Form besteht. Die NMR-Spektren beider Formen sind nebeneinander zu analysieren (s. Tab.).

Eine hydrierende Abspaltung der *N*-Benzylgruppe gelingt bei der Benzylaminosäure **2** mit Raney-Nickel. Hierbei wird zunächst ein blauer Nickelkomplex⁹⁾ be-

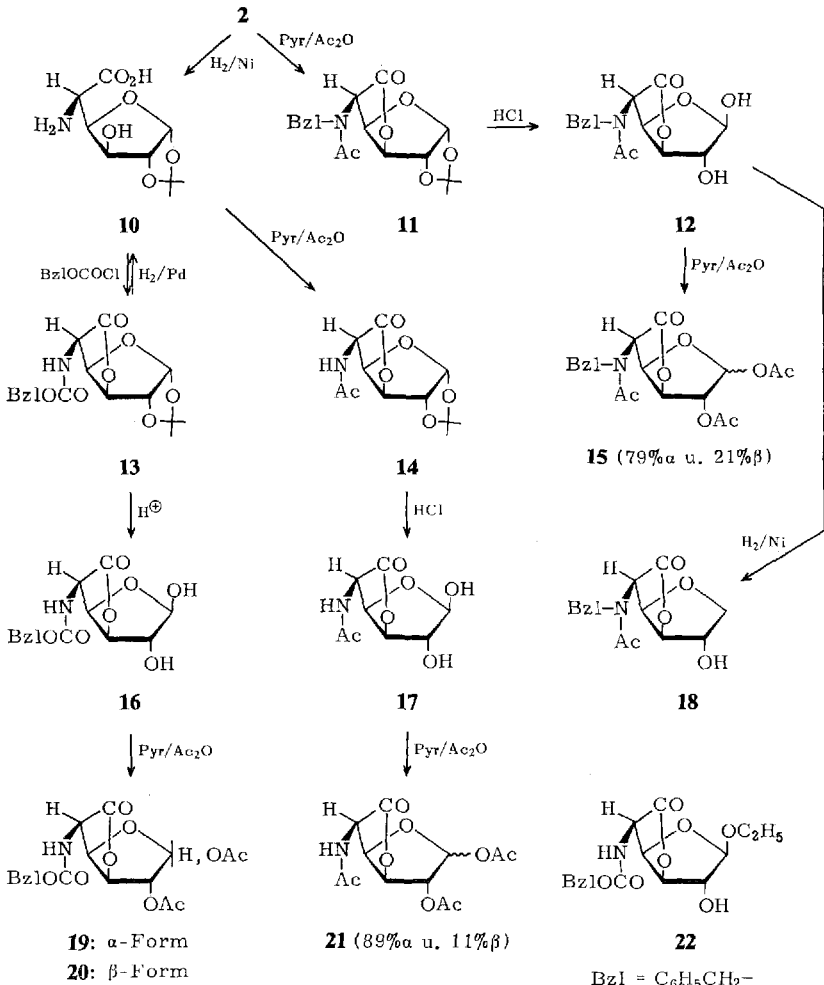
⁶⁾ J. Bellmann, J. Prakt. Chem. (2) **29**, 7 (1884).

⁷⁾ H. Paulsen und E. Mäckel, Chem. Ber. **102**, 3844 (1969).

⁸⁾ H. Paulsen, K. Todt und H. Ripperger, Chem. Ber. **101**, 3365 (1968).

⁹⁾ L. Sahu und A. Mitra, J. Indian Chem. Soc. **48**, 795 (1971).

stehend aus zwei Molekülen der Aminosäure **10** und einem Atom Nickel erhalten. Der Nickelkomplex läßt sich mit Ionenaustauscher leicht spalten, und man erhält die unsubstituierte Aminosäure **10**, die als Zwitterion neutral reagiert. Die milde Hydrolyse von **10** zur freien 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure erwies sich als undurchführbar. Auch die bei anderen 5-Amino-Zuckern bewährte Behandlung mit schwefliger Säure lieferte hier kein isolierbares hydrolysiertes Hydrogensulfitaddukt. Unter sauren Bedingungen, unter denen die Isopropylidengruppe abgespalten wird, wird als Reaktionsprodukt stets 5-Hydroxy-2-pyridincarbonsäure (**9**) isoliert. Das Pyridinderivat **9** wird analog der Reaktion von **1a** zu **3** oder **2** zu **6** über eine Pyranoseform mit Stickstoff im Ring aus **10** gebildet. Die Acetylierung von **10** führt, da die Zwitterionenform aufgehoben wird, sofort zum *N*-Acetylacton **14**. Dieses läßt sich einheitlich zum freien Zucker **17** sauer hydrolysieren, der als kristalline α -Furanoseform



isoliert werden kann. Die Nachacetylierung von **17** mit Acetanhydrid/Pyridin ergibt ein Triacetat **21**, das nach dem NMR-Spektrum aus 89% α -Furanose- und 11% β -Furanoseform besteht (s. Tab.).

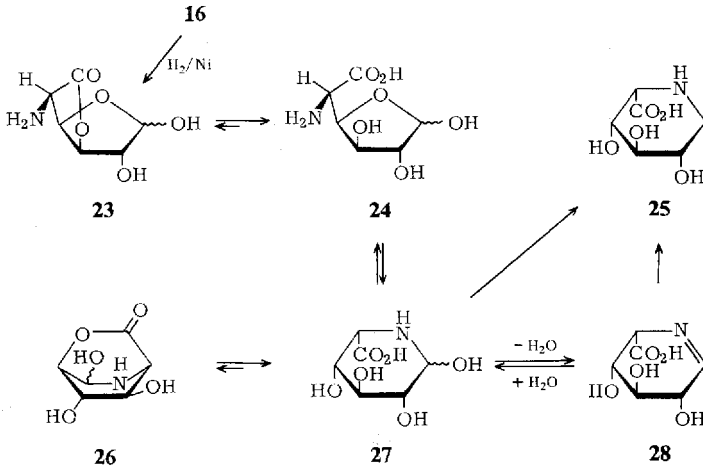
Alle bisher beschriebenen Reaktionswege lassen sich nicht zur freien 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure führen. Die Hydrolyse von **10** liefert Pyridinderivate. Die Hydrolyse der Lactone zu freien Zuckern ist zwar möglich, aber es lassen sich dann nicht mehr die Substituenten an der Aminogruppe, z. B. die *N*-Benzylgruppe, entfernen. Aus diesem Grunde wurde die Aminosäure **10** mit Benzyloxycarbonylchlorid in die Benzyloxycarbonylamino-Verbindung **13** übergeführt. Auch hierbei tritt spontane Ausbildung des Lactonringes ein. Eine hydrogenolytische Abspaltung der Benzyloxycarbonylgruppe von **13** gelingt mit Palladium, wobei die kristalline Aminosäure **10** zurückerhalten wird. Bei Freisetzung der Aminogruppe an C-5 tritt offenbar wieder Lactonspaltung ein, damit sich die günstige Zwitterionform in **10** ausbilden kann. Führt man die Hydrierung von **13** mit Raney-Nickel aus, so wird ein stark basisches Reaktionsgemisch erhalten, das aus dem durch Abspaltung der Benzyloxycarbonylgruppe aus **13** gebildetem Aminolacton und der Aminosäure **10** im Verhältnis 3:1 besteht. Die Nachacetylierung dieses Gemisches liefert, wie zu erwarten, einheitliches Acetaminolacton **14**. Damit ist gezeigt, daß bei dem Lacton **13** die Aminogruppe am C-5 freizusetzen ist.

Das Lacton **13** läßt sich mit Salzsäure zum freien Zucker **16** hydrolysieren, der in der α -Furanoseform kristallisiert. Als Nebenprodukt wird hierbei das Äthylfuranosid **22** isoliert, dessen Struktur sich aus seinem NMR-Spektrum ergibt (s. Tab.). Das Glycosid **22** entsteht aus Äthanol und **16** bei dessen Reinigung. Zur Entfernung von überschüssigem Wasser und Salzsäure wurde **16** mehrmals mit Äthanol abgedampft, wobei bereits teilweise Glycosidierung eintritt. Durch Nachacetylierung von **16** ist ein Di-*O*-acetat als α,β -Gemisch zu erhalten, aus dem sowohl die α -Furanose **19** wie die β -Furanose **20** durch fraktionierte Kristallisation rein abgetrennt werden können.

Das Lacton **16** stellt nun eine geeignete Verbindung dar, aus der freie 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure gewinnbar sein sollte. Mit Palladium ist die Benzyloxycarbonylgruppe in 20 min abspaltbar. Die Lösung reagiert aber sauer, und in geringer Menge ist 5-Hydroxy-2-pyridincarbonsäure (**9**) isolierbar. Das primär bei der Hydrierung von **16** gebildete Lacton **23** spaltet offenbar spontan zur Aminosäure **24**. Diese Umwandlung entspricht vollständig der hydrierenden Spaltung des Lactons **13** zur Aminosäure **10**. Die Aminosäure **24** steht im Gleichgewicht mit der stickstoffhaltigen Sechsringform **27**, die unter den leicht sauren Bedingungen, wie sie offenbar bei der Palladium-Hydrierung vorliegen, in geringer Menge bereits drei mol Wasser abspaltet unter Bildung des Pyridinderivates **9**¹⁰⁾.

Günstiger ist eine Hydrogenolyse von **16** mit Raney-Nickel. Nach 15 min ist die Benzyloxycarbonylgruppe abgespalten. Die Lösung reagiert neutral. Das stark basisch reagierende Lacton **23** ist somit vollständig in die Aminosäure **24** umgewandelt, die mit **27** im Gleichgewicht steht. Bei längerer Hydrierungszeit wird weiterhin

¹⁰⁾ H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **665**, 166 (1963).



Wasserstoff aufgenommen, wobei offensichtlich Weiterhydrierung von **27** bzw. **28** zu **25** erfolgt, wie sie bei 5-Amino-Zuckern allgemein beobachtet wird^{11,12}. Es ist daher wichtig, die Hydrogenolyse von **16** sofort abzubrechen, sobald alles **16** umgesetzt ist. Das Chromatogramm der Spaltungslösung ist dem der Palladium-Hydrierung sehr ähnlich. Es tritt ein breiter polarer Hauptfleck auf. Als Nebenprodukt wird in kleiner Menge ein schnell laufendes Lacton beobachtet, dessen Eigenschaften nicht mit **23** vereinbar sind. Das NMR-Spektrum der Hydrierungssubstanz ist äußerst kompliziert und liefert keine Informationen.

Das als Nebenprodukt auftretende Lacton läßt sich schichtchromatographisch abtrennen. Seine Carbonylbande im IR-Spektrum bei 1740 cm^{-1} spricht für ein δ -Lacton. Nach Acetylierung wird eine Amid I-, jedoch keine Amid II-Bande gefunden. Die Aminogruppe sollte demnach als sekundäre Aminogruppe vorliegen. Die wahrscheinliche Formel **26** für das Lacton würde die Befunde am besten erklären.

Die Raney-Nickel-Hydrierungslösung von **16** ergibt mit *o*-Aminobenzaldehyd eine intensive Rotfärbung, die für Piperidin-Zucker vom Typ **27** oder **28** charakteristisch ist¹¹. Im Circular dichroismus wird bei 300 nm kein Cotton-Effekt beobachtet, was anzeigt, daß der Anteil des Piperideins **28** am Gleichgewicht $\text{27} \rightleftharpoons \text{28}$ nur klein ist, denn **28** sollte sich durch einen entsprechenden Cotton-Effekt zu erkennen geben¹¹. Ein Amadori-Umlagerungsprodukt¹³ oder die Pyridinverbindung **9** sind in der neutralen Lösung nicht nachweisbar. Der sehr labile Piperidin-Zucker **27** ist wie bei anderen 5-Amino-Zuckern nicht rein, sondern nur in stark angereicherter Form zu isolieren. Das Produkt zeigt im IR-Spektrum eine intensive Betainbande zwischen 1600 und 1630 cm^{-1} .

Eine Acetylierung des Hydrierungsproduktes nach Abtrennung des Nebenproduktes **26** ergibt ein Acetatgemisch, wie es bei einem Piperidin-Zucker **27** erwartet werden muß. Die Furanoseform **24** sollte bei der Acetylierung das Lacton **21** liefern. Im Acetat-

¹¹) H. Paulsen, F. Leupold und K. Todt, Liebigs Ann. Chem. **692**, 200 (1966).

¹²) H. Paulsen und F. Leupold, Carbohyd. Res. **3**, 47 (1966).

¹³) H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **683**, 187 (1965).

Chem. Verschiebungen (δ -Werte in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) aus den NMR-Spektren. Innerer Standard TMS

Subst.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	Benzyl- CH ₂	Isopr-/ AthyI	NH	N-Ac O-Ac	Lösungs- mittel	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,NH}	J _{CH₂}
1a	5.96 d	4.49 d	3.95 d	4.39 d	4.29 m	4.11 d 3.83 d	1.47 s 1.29 s	4	—	CDCl ₃	4.3	<0.5	3.5	<0.5	—	16.0
1b	5.88 d	4.49 d	5.30 d	5.20 d	4.7 m	4.87 d 4.57 d	1.27 s	—	2.16 s 2.10 s	CDCl ₃	3.8	<0.5	3.0	<0.5	—	18.0
1b	5.88 d	4.5	5.69 d	4.5	4.5	4.89 d 5.99 d	1.35 s 1.21 s	—	1.85 s	C ₆ D ₆	3.4	<0.5	3.0	<0.5	—	9.2
5	5.91 d	4.55 d	4.7	4.7	4.5	5.84 d 5.17 q	1.37 s 1.27 s	—	—	CD ₃ COCD ₃	3.6	<0.5	—	—	—	15.6
8	5.80 d	4.72 d	5.10 d	4.36 q	3.87 d	5.34 d 5.51 d	1.37 s 1.30 s	—	—	CDCl ₃	3.8	<0.5	4.2	0.6	—	14.8
10	5.96 d	4.48 d	4.10 d	4.32 q	3.52 d	—	1.45 s 1.30 s	5.3 m	—	DMSO-d ₆	4.0	<0.5	3.0	8.0	—	—
11	5.90 d	4.8	5.23 d	4.8	3.68 s	4.61 d 4.80 d	1.47 s 1.30 s	—	2.16 s	CDCl ₃	3.8	<0.5	4.4	<0.5	—	16.0
11	5.73 d	4.64 d	5.57 d	4.93 d	3.81 s	4.18 d 4.39 d	1.53 s 1.30 s	—	1.87 s	C ₆ D ₆	3.8	<0.5	4.4	<0.5	—	17.6
13	5.90 d	4.80 d	5.2	5.2	3.90 d	5.16 s	1.33 s	5.90 d	—	CDCl ₃	4.0	—	—	<0.5	8.0	—
13	6.04 d	4.94 d	5.06 d	4.86 d	4.04 d	5.14 s	1.45 s 1.33 s	8.35 d	—	DMSO-d ₆	4.0	<0.5	4.4	<0.5	8.0	—
14	5.99 d	4.8	5.30 d	4.8	3.84 d	—	1.48 s 1.35 s	6.60 d	2.03 s	CDCl ₃	3.8	<0.5	4.2	<0.5	7.2	—
15	α 6.17 s β 6.41 d	5.25 s	5.15 d	4.93 q	α 3.69 d β 3.77 d	4.69 s	—	—	2.15 s 2.05 s 1.88 s	CDCl ₃	α <0.5 β 4.0	<0.5	6.0	α 1.6 β 2.4	—	—
19	6.20 s	5.30 s	5.1	5.1	3.86 q	5.10 s	—	5.70 d	2.03 s	CDCl ₃	<0.5	<0.5	—	7.6	—	
20	6.40 d	5.15 d	5.1	4.92 q	3.96 q	5.05 s	—	6.00 d	2.05 d	CDCl ₃	4.4	<0.5	5.2	2.0	7.6	—
21	α 6.26 s β 6.50 d	5.39 s	5.27 d	5.04 q	α 3.93 q β 4.14 q	—	—	7.62 d	2.06 s 2.03 s	CDCl ₃	α 0.5 β 4.0	<0.5	5.6	α 1.6 β 2.4	7.2	—
22	5.0	4.35 s	5.0	5.0	3.87 d	5.10 s	3.52 q 1.13 t	5.70 d	—	CDCl ₃	<0.5	<0.5	—	7	—	—

gemischt ist **21** auch deutlich, aber in erheblich kleinerer Menge chromatographisch nachweisbar. Dies zeigt, daß im Gleichgewicht $\mathbf{24} \rightleftharpoons \mathbf{27}$ die Form **24** den kleineren Anteil ausmacht. Dieser Schluß ist gestattet, da bei einer möglichen Verschiebung des Gleichgewichts bei der Acetylierung diese in dem Sinne erfolgen müßte, daß die Menge des in sehr kleinen Anteilen gefundenen Produktes **21** ansteigen würde. Das IR-Spektrum des Acetylierungsgemisches zeigt eine starke Amid I- und eine schwache Amid II-Bande, die von **21** herrührt. Im wesentlichen liegen also Verbindungen mit sekundärer Aminogruppe vor, die sich von **27** ableiten. Es wird ferner eine γ -Lactonbande bei 1790 cm^{-1} gefunden. Dies deutet darauf hin, daß in dem Acetylierungsgemisch evtl. 1,6-Lactone von **27** vorhanden sind. Ein 1,6-Ringschluß ist in der *ido*-Reihe auch am leichtesten möglich.

Insgesamt lassen sich die Befunde wie folgt deuten: Freie 5-Amino-5-desoxy-L-iduronsäure liegt vor allem in einem Gleichgewicht der beiden Formen $\mathbf{24} \rightleftharpoons \mathbf{27}$ vor, von denen die Piperidin-Form **27** erheblich bevorzugt eingenommen wird.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel G (nach *Stahl*) verfolgt. Für Säulentrennungen wurde Kieselgel nach *Hermann* benutzt. Laufmittel: Benzol/Äthanol (4:1), Benzol/Äthanol (2:1), Benzol/Äthanol (1:2) mit 10% Wasser und Methanol/Wasser (1:1). Anfärbung mit Anilin/Diphenylamin in äthanolischer Phosphorsäure und mit Joddampf. 5-Hydroxypyridine wurden mit diazotierter Sulfanilsäure und Nachsprühen mit NaOH identifiziert. IR-Spektren: KBr, Perkin-Elmer Spektrometer IR 257, optische Drehungen: 1-ml-Küvetten Perkin-Elmer Polarimeter 141, Circulardichroismus: Roussel-Joan-Dichrograph, NMR-Spektren: Varian T 60, Entkopplungsversuche nach der „frequency sweep“-Methode.

3-O-Acetyl-5-(N-acetylbenzylamino)-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -L-idofuranurononitril (**1b**): 200 mg 5-Benzylamino-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -L-idofuranurononitril (**1a**)⁴⁾ in 50 ml trockenem Pyridin werden mit 10 ml Acetanhydrid 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird bei 50°C eingeengt, mehrmals mit Toluol abgedampft, in Chloroform aufgenommen, mit Aktivkohle geklärt und zur Trockne eingeengt. Der farblose, chromatographisch einheitliche Sirup ist nicht zur Kristallisation zu bringen. Ausb. 276 mg (95%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -32.0^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (388.4) Ber. C 61.80 H 6.21 N 7.21 Gef. C 59.52 H 6.13 N 6.58

5-Benzylamino-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -L-idofuranuronsäureamid (**4**): 1.0 g Nitril **1a** werden in Wasser 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die klare, gelbe Lösung wird mit Aktivkohle entfärbt und bei $35-40^\circ\text{C}$ i. Vak. eingedampft. Der gelbe Sirup wird in Methanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geklärt und erneut eingedampft. Beim Anreiben mit Methanol kristallisiert der Sirup: 300 mg gelbliche Kristalle (30%), aus Methanol 89 mg farblose Kristalle (8.5%), Schmp. 170°C (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20.2^\circ$ ($c = 0.7$ in Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ (322.4) Ber. C 59.60 H 6.86 N 8.78 Gef. C 59.74 H 6.83 N 8.32

5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-(N-nitrosobenzylamino)- β -L-idofuranuronsäureamid (**7**): 348 mg des Amids **4** in 75 ml N HCl werden mit einem großen Überschuß (15 g) NaNO_2 versetzt und ca. 30 min in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Zur Entfernung der überschüss.

salpetrigen Säure wird am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt und fünfmal mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird zum Sirup eingengt und der Sirup in wenig Aceton aufgenommen. Nach Versetzen mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung wird in die Kühltruhe gestellt: 347 mg (79%) Kristalle vom Schmp. 72–74°C. Im Chromatogramm zeigen diese einen Doppelfleck von *syn*- und *anti*-Form. $[\alpha]_D^{20} = +16.5^\circ$ ($c = 2$ in CHCl_3). — IR: 1450 cm^{-1} (Nitroso).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (409.5) Ber. C 55.70 H 6.65 N 10.27 Gef. C 55.29 H 6.47 N 10.49

Die acetonfreie Verbindung läßt sich als amorphes Pulver durch eintägiges Trocknen i. Hochvak. bei 50°C erhalten. Schmp. 108–109°C, $[\alpha]_D^{20} = +18.2^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ (351.4) Ber. C 54.70 H 6.01 N 11.98 Gef. C 54.32 H 5.90 N 11.33

5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-(N-nitrosobenzylamino)- β -L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (**8**): 483 mg Nitroso-Amid **7** werden in 2 ml 2 N HCl bei Raumtemp. gerührt. Dabei beginnt nach einigen h ein feiner weißer Niederschlag auszufallen. Die Reaktion ist nach etwa 2 Tagen beendet. Der Niederschlag wird filtriert, mit kaltem Petroläther gewaschen und getrocknet. Aus heißem Petroläther feine farblose Nadeln vom Schmp. 130°C, Ausb. 82%, $[\alpha]_D^{20} = +95.4^\circ$ ($c = 1$ in CHCl_3). — IR: 1785 cm^{-1} (γ -Lacton).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (334.3) Ber. C 57.50 H 5.43 N 8.38 Gef. C 57.25 H 5.37 N 8.24

Durch Acetylierung von **5** mit Acetanhydrid/Pyridin wird ebenfalls **8** erhalten. Die Hydrierung von **8** mit Pd oder Raney-Ni liefert ein teilweise verunreinigtes Produkt, das nach dem NMR-Spektrum die Benzylgruppe noch enthält.

5-Benzylamino-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -L-idofuranuronsäure (**2**): 50.0 g Nitril **1a** werden in einem 10-Liter-Planschiffkolben in etwa 9 Liter entsalztem Wasser suspendiert und bis zur vollständigen Lösung bei Raumtemp. heftig gerührt (4 Tage). Man erhält eine leicht gelbe Lösung, die bei 50°C zur Trockne eingengt und zur Entfernung des restlichen Wassers mehrmals mit Äthanol abgedampft wird. Darauf wird der gelbe feste Rückstand zweimal mit 0.5 Liter Äthanol kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Dabei geht das Amid **4** in Lösung, während die Säure im Rückstand verbleibt. Man erhält 28.0 g (53%) Rohsäure. Diese wird zweimal aus 1 Liter siedendem Wasser umkristallisiert: 16.0 g (30%) Kristalle, die chromatographisch einheitlich und frei vom Amid **4** sind. Schmp. 184°C, $[\alpha]_D^{20} = -30.1^\circ$ ($c = 0.6$ in DMSO). — IR: 1640 cm^{-1} (Betain).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (323.4) Ber. C 59.49 H 6.54 N 4.33 Gef. C 59.37 H 6.75 N 4.35

1-Benzyl-2-carboxy-5-hydroxypyridinium-chlorid (**6**): 1.0 g der Säure **2** wird in 200 ml 0.5 N HCl bei 40–50°C 2 h gerührt. Dann wird bis fast zur Trockne eingengt. Dabei fällt ein Kristallinat an, das abfiltriert, getrocknet und aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert wird. Man erhält 310 mg (38%) einer bei 174°C schmelzenden Substanz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{]Cl}$ (265.7) Ber. C 58.80 H 4.56 N 5.28 Cl 13.37

Gef. C 58.89 H 4.63 N 5.06 Cl 14.09

Die Reaktion ist unter gleichen Bedingungen mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 (H^\oplus) in 4 h durchführbar. Zur Salzbildung fügt man dann die entsprechende Menge an 0.1 N HCl hinzu. Aus dem nach Lit.⁵⁾ aus **1a** dargestellten **3** ist **6** auch durch Hydrolyse mit N NaOH in der Hitze und anschließende Überführung in das Chlorid zu erhalten.

5-Hydroxy-2-pyridincarbonsäure (**9**): 200 mg der Aminosäure **10** werden in 20 ml Wasser mit 2 ml Ionenaustauschharz Dowex 50 (H^\oplus) 3 h bei 50°C gerührt. Der von der Lösung abgetrennte Ionenaustauscher wird fünfmal mit je 60 ml 60°C heißem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingengt. Dabei fällt bereits das Pyridin-Derivat kristallin an. Aus heißem Wasser Schmp. 258°C, Ausb. 70 mg (59%) (Lit.⁶⁾: Schmp. 258°C).

5-Desoxy-1,2-O-isopropyliden-5-(N-nitrosobenzylamino)-β-L-idofuranuronsäure (5): 5.0 g der Säure **2** werden in der Kälte in 50 ml 2 N HCl gelöst und unter starkem Rühren portionsweise mit 10.0 g NaNO₂ versetzt. Bei heftiger Gasentwicklung und Schaumbildung fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach Beendigung der NaNO₂-Zugabe sofort abgutscht und trocken gesaugt wird. Aus Äthanol/Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 165°C, Ausb. 3.3 g (61%). **5** zersetzt sich bei Raumtemp. langsam und sollte im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden. $[\alpha]_D^{20} = +63.1^\circ$ ($c = 0.5$ in Aceton). — IR: 1755 cm⁻¹ (Carboxyl).

C₁₆H₂₀N₂O₇ (352.4) Ber. C 54.50 H 5.71 N 7.95 Gef. C 54.52 H 5.66 N 7.95

5-(N-Acetylbenzylamino)-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden-β-L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (11): 2.0 g der Säure **2** in 400 ml trockenem Pyridin läßt man mit 40 ml Acetanhydrid 4 h bei Raumtemp. stehen, engt dann bei 40–50°C ein, dampft fünfmal mit Toluol ab, nimmt in Chloroform auf und fügt Petroläther zu. Beim Animpfen kristallisiert die Substanz in langen Nadeln vom Schmp. 90–92°C, Ausb. 2.1 g (98%), $[\alpha]_D^{20} = +93.5^\circ$ ($c = 0.7$ in CHCl₃). — IR: 1780 (γ-Lacton), 1660 cm⁻¹ (Amid I).

C₁₈H₂₁NO₆ (347.4) Ber. C 62.25 H 6.09 N 4.03 Gef. C 62.49 H 6.26 N 4.14

5-(N-Acetylbenzylamino)-5-desoxy-α-L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (12): 500 mg des Lactons **11** werden bei 50°C in 100 ml 0.5 N HCl gerührt, bis alle Substanz in Lösung gegangen ist (60 min). Dann wird bei 50°C eingengt, mehrfach zur Vertreibung der Salzsäure mit Wasser und schließlich mit Äthanol abgedampft, bis ein weißes Pulver ausfällt. Dieses gibt aus Äthanol/Petroläther 300 mg (68%) einer bei 121–124°C schmelzenden Substanz, $[\alpha]_D^{20} = +101.5^\circ$ ($c = 0.7$ in Methanol). — IR: 1790 (γ-Lacton), 1625 cm⁻¹ (Amid I).

C₁₅H₁₇NO₆ (307.3) Ber. C 58.65 H 5.58 N 4.56 Gef. C 57.97 H 5.65 N 4.28

1,2-Di-O-acetyl-5-(N-acetylbenzylamino)-5-desoxy-L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (15): 100 mg Lacton **12** werden in 50 ml trockenem Pyridin und 5 ml Acetanhydrid 60 min acetyliert. Danach wird bei 30–40°C eingengt, mehrfach mit Toluol abgedampft, in Chloroform aufgenommen, mit Aktivkohle geklärt und wiederum zum Sirup eingengt. Man erhält 114 mg (89%) farblosen Sirup. Im Dünnschichtchromatogramm sind zwei nahezu gleich schnell laufende Substanzen im Verhältnis 4:1 zu beobachten. Aus dem Integral der NMR-Signale von 1-H_α und 1-H_β geht hervor, daß die α-Form zu 79% und die β-Form zu 21% vorliegt. $[\alpha]_D^{20} = +87.6^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl₃). — IR: 1790 (γ-Lacton), 1755 (Acetylcarbonyl), 1650 cm⁻¹ (Amid I).

C₁₉H₂₁NO₈ (391.4) Ber. C 58.40 H 5.40 N 3.58 Gef. C 58.51 H 5.33 N 3.15

2-(N-Acetylbenzylamino)-3,6-anhydro-2-desoxy-L-idonsäure-1,4-lacton (18): 280 mg **12** werden in 100 ml Wasser mit 10 g Raney-Nickel (feucht) in einer Schüttelente hydriert. Die Wasserstoffaufnahme (55 ml) ist nach 2 h beendet. Nach Aufarbeitung erhält man 185 mg eines Sirups, aus dem in der Tiefkühltruhe 30 mg Kristalle (11%) aus methanolischer Lösung erhalten werden. Aus Petroläther/Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 173–174°C, $[\alpha]_D^{20} = +88.9^\circ$ ($c = 0.1$ in Methanol). — IR: 1740 (Carbonyl), 1640 cm⁻¹ (Amid I).

C₁₅H₁₇NO₅ (291.3) Ber. C 61.90 H 5.88 N 4.82 Gef. C 61.33 H 6.66 N 4.61

5-Amino-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden-β-L-idofuranuronsäure (10): 5.0 g der Säure **2** werden unter Erwärmen in 725 ml Wasser gelöst und in einer 1-Liter-Schüttelente mit 20 g Raney-Nickel (feucht) hydriert. Die Wasserstoffaufnahme ist in 7 h (430 ml) beendet. Die Lösung wird vom Katalysator abgetrennt, das Raney-Nickel mehrfach mit Wasser ausgewaschen, und die vereinigten Filtrate werden bei 50°C eingengt. Die intensiv blaue Lösung wird mit wenig Dowex 50 bei 40°C innerhalb einiger min vollständig entfärbt. Man trennt schnell vom Ionenaustauscher ab, wäscht diesen gründlich mit Wasser aus und dampft die vereinigten

Lösungen zur Trockne ein. Der Rückstand wird aus Wasser unter Zusatz von wenig Aceton umkristallisiert: feine farblose Nadeln, Schmp. 195°C, Ausb. 2.7 g (75%), $[\alpha]_D^{20} = -43.3^\circ$ ($c = 0.5$ in DMSO). — IR: 1610 cm^{-1} (Betain).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6$ (233.2) Ber. C 46.40 H 6.48 N 6.00 Gef. C 45.61 H 6.61 N 6.04

Nickelkomplex von 10: Versetzt man die konzentrierte blaue Hydrierungslösung vor dem Entfärben mit Dowex 50 mit wenig Methanol und bewahrt sie über Nacht im Kühlschrank auf, so kristallisiert ein blaues, körniges Produkt aus. Nach der Elementaranalyse handelt es sich dabei um einen Komplex aus zwei Molekülen **10** und einem Atom Nickel. $[\alpha]_D^{20} = -135.5^\circ$ ($c = 1$ in DMSO).

$\text{Ni}[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6]_2$ (525.2) Ber. C 41.15 H 5.75 N 5.34 Gef. C 40.14 H 5.83 N 5.39

5-Acetamino-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -1-idofuranuronsäure-6,3-lacton (14): 500 mg der Säure **10** in 100 ml trockenem Pyridin werden mit 20 ml Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wird eingengt und fünfmal mit Toluol zur Trockne abgedampft. Darauf werden die Toluolreste mit Chloroform entfernt, der Sirup wird in Chloroform gelöst, die Lösung mit Aktivkohle geklärt, eingengt und mit Petroläther versetzt. Man erhält 442 mg farblose Nadeln vom Schmp. 161–163°C, Ausb. 81%, $[\alpha]_D^{20} = +141.0^\circ$ ($c = 0.6$ in CHCl_3). — IR: 1770 (γ -Lacton), 1665 und 1530 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_6$ (257.3) Ber. C 51.40 H 5.88 N 5.45 Gef. C 51.40 H 5.96 N 5.58

5-Acetamino-5-desoxy- α -L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (17): 400 mg einer Suspension des Lactons **14** in 70 ml 0.5 N HCl werden bei 40–50°C 4 h gerührt. Dann ist alles **14** in Lösung gegangen. Das Hydrolysat wird zum Sirup eingengt und dieser fünfmal mit je 50 ml Wasser zur Trockne eingedampft, zweimal mit Äthanol eingengt und durch Anreiben die Kristallisation eingeleitet. Aus Äthanol/Petroläther 254 mg (70%), Schmp. 172°C, $[\alpha]_D^{20} = +103.5^\circ$ ($c = 0.5$ in Methanol). — IR: 1765 (γ -Lacton), 1640 und 1540 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_6$ (217.2) Ber. C 44.25 H 5.10 N 6.45 Gef. C 43.89 H 5.07 N 6.33

5-Acetamino-1,2-di-O-acetyl-5-desoxy-L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (21): 233 mg des Lactons **17** in 50 ml trockenem Pyridin werden mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 1 h färbt sich die Lösung rötlich-braun. Die Reaktion wird abgebrochen und die Lösung bei 30–40°C zum Sirup eingengt. Man dampft mehrmals mit Toluol zur Trockne und nimmt in Chloroform auf, klärt mit Aktivkohle und engt wiederum zum Sirup ein. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man einen farblosen, blasigen Sirup. Ausb. 294 mg (91%). Nach dem NMR-Spektrum [Aufspaltung der Signale von 1- H_α (s) und 1- H_β (d)] besteht der Sirup zu 89% aus der α -Form und zu 11% aus der entsprechenden β -Acetyl-Verbindung. $[\alpha]_D^{20} = +57.2^\circ$ ($c = 0.4$ in CHCl_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_8$ (301.3) Ber. C 47.85 H 5.02 N 4.65 Gef. C 46.08 H 4.84 N 4.24

5-(Benzyloxycarbonylamino)-5-desoxy-1,2-O-isopropyliden- β -L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (13): 2.0 g der Säure **10** werden in 100 ml Wasser gelöst und 2.0 g NaHCO_3 zugefügt. Darauf werden unter heftigem Rühren tropfenweise 4.0 ml Benzyloxycarbonylchlorid über eine Dauer von 60 min zugefügt. Weitere 10 h wird heftig gerührt, dann der entstandene Kristallbrei abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Das farblose, nach Benzyloxycarbonylchlorid riechende Rohprodukt wird aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 147–149°C, $[\alpha]_D^{20} = +85.5^\circ$ ($c = 0.4$ in CHCl_3). — IR: 1775 (γ -Lacton), 1710 und 1520 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ (349.4) Ber. C 58.50 H 5.48 N 4.02 Gef. C 58.50 H 5.43 N 4.06

5-(Benzyloxycarbonylamino)-5-desoxy- α -L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (16): 1.5 g einer Suspension von **13** in 600 ml 0.5 N HCl wird bei 45°C 2 Tage heftig gerührt. Darauf wird die

klare Lösung bei 40–50°C eingeeengt und mehrmals mit Wasser und schließlich mit Äthanol zum Sirup abgedampft, bis dieser zu kristallisieren beginnt und 1.0 g farbloses Rohprodukt (77%) ergibt. Aus Äthanol/Petroläther Ausb. 0.73 g (55%), Schmp. 154°C, $[\alpha]_D^{20} = +73.4^\circ$ ($c = 0.2$ in Methanol). — IR: 1780 (γ -Lacton), 1690 und 1525 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ (309.3) Ber. C 54.45 H 4.89 N 4.54 Gef. C 54.22 H 5.11 N 4.40

Äthyl-5-(benzyloxycarbonylamino)-5-desoxy- α -L-idofuranosiduronsäure-6,3-lacton (22): Die Mutterlauge der Hydrolyse-Ansätze von **13** enthalten neben **16** das erheblich unpolarere Äthylglycosid **22**. Die Abtrennung erfolgt mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄, 2 mm Schichtdicke, Benzol/Äthanol 4:1). Man erhält einen farblosen, chromatographisch einheitlichen Sirup. $[\alpha]_D^{20} = +9.0^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3). — IR: 1790 (γ -Lacton), 1610 und 1520 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ (337.3) Ber. C 57.00 H 5.67 N 4.16 Gef. C 57.36 H 6.01 N 3.86

1,2-Di-O-acetyl-5-(benzyloxycarbonylamino)-5-desoxy- β -L-idofuranuronsäure-6,3-lacton(20): 110 mg des Lactons **16** werden in 50 ml trockenem Pyridin mit 5 ml Acetanhydrid acetyliert. Die Lösung färbt sich nach 1 h dunkel und wird anschließend bei 30–40°C zum Sirup eingeeengt, dieser mehrmals mit Toluol abgedampft und in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle geklärt, mit Petroläther versetzt und in die Kühltruhe gestellt. Man erhält feine farblose Kristalle vom Schmp. 153°C. Ausb. 46 mg (33%), $[\alpha]_D^{20} = +142.9^\circ$ ($c = 0.3$ in CHCl_3). — IR: 1775 (γ -Lacton), 1715 und 1540 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_9$ (393.4) Ber. C 55.00 H 4.87 N 3.56 Gef. C 55.84 H 5.00 N 3.51

1,2-Di-O-acetyl-5-(benzyloxycarbonylamino)-5-desoxy- α -L-idofuranuronsäure-6,3-lacton (19): Aus der Mutterlauge von **20** kristallisiert nach einigen Tagen in der Tiefkühltruhe die α -Form **19** aus. Schmp. 106°C, Ausb. 22 mg (16%), $[\alpha]_D^{20} = +13.0^\circ$ ($c = 0.1$ in CHCl_3). — IR: 1790 (γ -Lacton), 1750 (Acetylcarbonyl), 1710 und 1515 cm^{-1} (Amid I und II).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_9$ (393.4) Ber. C 55.00 H 4.87 N 3.56 Gef. C 55.05 H 5.16 N 3.49

5-Amino-5-desoxy-L-idopyranuronsäure (27): Die Lösung von 360 mg des Lactons **16** in 200 ml Wasser wird mit 2 Tropfen NH_3 ganz schwach alkalisch gemacht. Darauf werden 10 g Raney-Nickel (feucht) zugefügt und 15 min wird unter Schütteln hydriert (Wasserstoffaufnahme 35 ml). Nach Aufarbeitung erhält man 140 mg (69%) Sirup. Das schnell laufende Nebenprodukt (vermutlich **26**) entfernt man mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄, Schichtdicke 2 mm, Benzol/Äthanol (4:2 + 10% H_2O)). Man erhält einen farblosen, neutral reagierenden Sirup, der nach scharfem Trocknen i. Hochvak. als labile amorphe Substanz anfällt. Ausb. 71 mg (35%), $[\alpha]_D^{20} = -15.6^\circ$ ($c = 0.5$ in Wasser). IR: 1630 cm^{-1} (Betain).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_6$ (193.2) Ber. C 37.30 H 5.74 N 7.25 Gef. C 35.66 H 5.86 N 6.91

Das Nebenprodukt (vermutlich **26**) ergibt einen Sirup. — IR: 1740 cm^{-1} (δ -Lacton). — Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin liefert einen Sirup. — IR: 1740 (Acetylcarbonyl), 1630 cm^{-1} (Amid I), keine Amid II-Bande.

Die Aminosäure **27** wird mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. Es ergibt sich ein Sirup, der eine Reihe von Produkten im Chromatogramm aufweist. In kleiner Konzentration ist deutlich **21** nachzuweisen. Die Amid I-Bande (1640 cm^{-1}) ist stark, die Amid II-Bande (1540 cm^{-1}) sehr schwach, es wird ferner eine schwache Bande bei 1790 cm^{-1} (γ -Lacton) gefunden.