

Glycoside von Aminozuckern, IV¹⁾

Synthese von Disacchariden der 2-Amino-2-desoxy- und der 3-Amino-3-desoxy-D-glucose

Wolfgang Meyer zu Reckendorf*, Bruno Radatus, Eberhard Bischof und Rolf Weber

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster,
D-4400 Münster, Hittorfstraße 58–62

Eingegangen am 23. November 1973

Die *Koenigs-Knorr*-Reaktion zwischen zwei Derivaten der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose (3 und 4) wurde in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht. Die höchste Ausbeute an α -Disaccharid 5 konnte in einem Gemisch von Toluol und 1,2-Dimethoxyäthan erhalten werden. Die Kondensation zweier Derivate der 3-Amino-3-desoxy-D-glucose (11 und 13) unter ähnlichen Bedingungen führte zu den bisher unbekanntenen 1,6-verknüpften α - und β -Disacchariden (15 bzw. 14) dieses Zuckers.

Glycosides of Amino Sugars, IV¹⁾

Synthesis of Disaccharides of 2-Amino-2-deoxy- and 3-Amino-3-deoxy-D-glucose

The solvent dependency of the *Koenigs-Knorr* reaction between two derivatives of 2-amino-2-deoxy-D-glucose (3 and 4) was investigated. The highest yield of the α -disaccharide 5 was obtained in the system toluene/1,2-dimethoxyethane. The condensation of two derivatives of 3-amino-3-deoxy-D-glucose (11 and 13) under similar conditions yielded the 1,6-linked α - and β -disaccharides (15, 14) of this sugar which were unknown until now.

Die Synthese von Glycosiden und Disacchariden der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose ist nach wie vor problematisch und in hohem Maße von den verwendeten Schutzgruppen und den Bedingungen der *Koenigs-Knorr*-Reaktion abhängig. In jüngster Zeit stellte sich heraus, daß nicht nur der dem reagierenden Zentrum benachbarte Substituent, sondern beispielsweise auch die Schutzgruppe des 6-Hydroxyls die Reaktion beeinflussen kann²⁾. In dieser Arbeit untersuchten wir den Einfluß des Lösungsmittels auf die *Koenigs-Knorr*-Reaktion. Als Halogenkomponente wählten wir wiederum das *N*-Dinitrophenyl-Derivat 4, das sich bei ähnlichen Synthesen schon bewährt hat³⁾. Die Verwendung des Dinitrophenyl-(DNP-)Restes zum Schutz der Aminogruppe geht auf Lloyd und Stacey⁴⁾ zurück. Sie erhielten aus dem Bromid 4 in Nitromethan mit Silbercarbonat hauptsächlich β -Glycoside, in

1) III. Mitteil.: W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli und E. Bischof, Chem. Ber. 104, 1 (1971).

2) J. M. Fréchet und C. Schuerch, J. Amer. Chem. Soc. 94, 604 (1972).

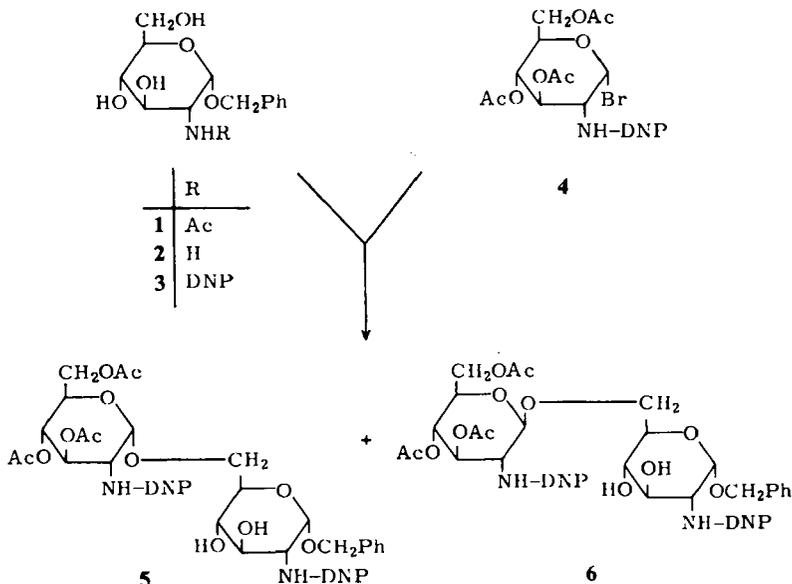
3) W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. 103, 1792 (1970).

4) P. F. Lloyd und M. Stacey, Tetrahedron 9, 116 (1960).

Chloroform mit Pyridin überwiegend α -Anomere⁵⁾. Da wir mit der *Helferich*-Variante der *Koenigs-Knorr*-Reaktion (Zusatz von Quecksilbersalzen⁶⁾) gute Erfahrungen gemacht haben³⁾, benutzten wir sie für unsere Untersuchungen.

Als alkoholische Komponente diente das Benzyl-2-desoxy-2-(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosid (3). Es besitzt eine selektiv substituierbare primäre Alkoholgruppe und leicht entfernbare Schutzgruppen. Seine Synthese erfolgte aus 1⁷⁾, das durch alkalische Hydrolyse zu 2 entacetyliert und anschließend zu 3 dinitrophenyliert wurde.

Die Kondensation von 3 und 4⁴⁾ in Gegenwart von Quecksilbersalzen erwies sich sowohl in Bezug auf das Verhältnis der entstehenden Anomeren als auch auf die Gesamtausbeute als außerordentlich lösungsmittelabhängig.



Eine quantitative Bestimmung der Produkte durch präparative Schichtchromatographie wurde bei den in der Tabelle zusammengestellten Lösungsmitteln durchgeführt. Neben der bereits bekannten bevorzugten Bildung des β -Anomeren in Acetonitril⁸⁾ zeigte sich eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses zugunsten des α -Anomeren in Toluol und Toluol/1,2-Dimethoxyäthan (4:1). Wenn ein zweimolarer Überschuß von 4 in zwei Anteilen zu dem Reaktionsansatz gegeben wurde, war dieser Unterschied noch deutlicher. Sowohl die Gesamtausbeuten als auch die Ausbeuten des α -Anomeren in Toluol/1,2-Dimethoxyäthan bzw. des β -Anomeren in Acetonitril erhöhten sich beträchtlich.

In den Lösungsmitteln Dioxan, Essigester, Tetrahydrofuran, Chloroform und Dichlormethan bildete sich das α -Anomere ebenfalls bevorzugt, jedoch wurden die in der Tabelle angegebenen Ausbeuten nicht erreicht.

⁵⁾ P. F. Lloyd, B. Evans und R. J. Fielder, Carbohydrate Res. **22**, 111 (1972).

⁶⁾ B. Helferich und K. Weis, Chem. Ber. **89**, 314 (1956).

⁷⁾ R. Kuhn, H. H. Baer und A. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. **611**, 236 (1958).

⁸⁾ B. Helferich und W. Ost, Chem. Ber. **95**, 2612 (1962).

Ausbeuten der Disaccharide **5** und **6** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	Ausbeuten (%)		Gesamt
	5	6	
Toluol	34	20	54
1,2-Dimethoxyäthan	17	5	22
Toluol/1,2-Dimethoxyäthan (4:1)	36/60 ^{a)}	10/13 ^{a)}	46/73 ^{a)}
Nitromethan	13	10	23
Acetonitril	8/15 ^{a)}	24/51 ^{a)}	32/66 ^{a)}

^{a)} Nach Zugabe des doppelten Molverhältnisses an **4** in zwei Anteilen.

Bei der Umsetzung in Diäthyläther, Dimethylformamid und Triäthylphosphit bildete sich nur eine Spur des β -Anomeren, während in Diäthylenglycoldimethyläther, Aceton, Dimethylsulfoxid, Hexamethylphosphorsäuretriamid und Pyridin nur Zersetzungsprodukte entstanden.

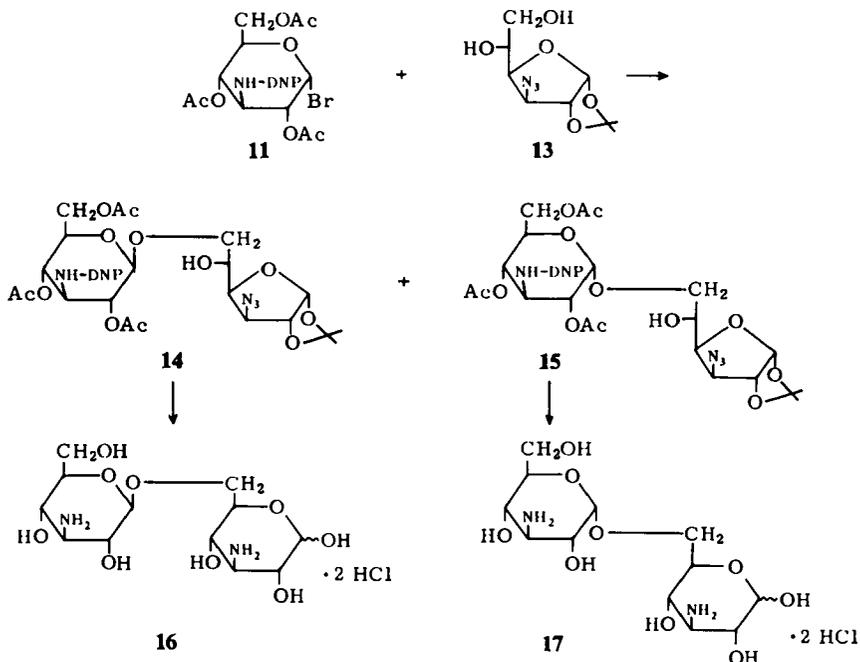
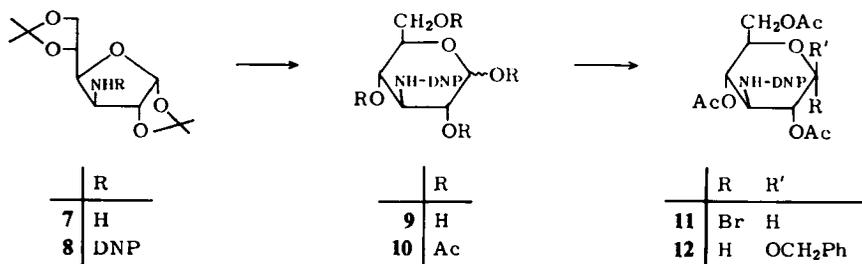
Die α -glycosidische Verknüpfung der beiden Zuckerkomponenten in **5** und die β -glycosidische in **6** sind durch ihre unterschiedlichen spezifischen Drehwerte und durch die Größe der Kopplungskonstanten von 1-H' ($J_{1,2} = 3.5$ bzw. ≥ 6.0 Hz) gesichert.

Unter ähnlichen Bedingungen gelang die Kondensation der Derivate **11** und **13** der 3-Amino-3-desoxy-D-glucose, die zu bisher nicht bekannten Disacchariden dieses Zuckers führte. Für die Darstellung des Bromids **11** gingen wir von dem von uns schon früher beschriebenen Amin **7** aus^{9,10)}, das zu **8** dinitrophenyliert wurde. Die Abspaltung der Isopropylidengruppen mit wäßriger Trifluoressigsäure lieferte das kristalline Produkt **9**, das nach Acetylierung zu **10** in das Bromid **11** übergeführt wurde. Zur Charakterisierung des Bromids diente die Umsetzung mit Benzylalkohol, die in hoher Ausbeute das Benzylglycosid **12** ergab, für das aufgrund der negativen Drehung und des NMR-Spektrums die β -Konfiguration angenommen wurde. Für die Synthese des Disaccharids verwendeten wir als zweite Komponente die Verbindung **13**⁹⁾, die durch ihre Azid-Gruppe in den Reaktionsprodukten leicht erkennbar ist.

Die Glycosidierungsreaktion von **11** mit **13** in Toluol unter Zusatz von Quecksilbersalzen lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung des Disaccharidgemisches die Anomeren **14** und **15** im Verhältnis $1\beta : 1.6\alpha$. Die Gesamtausbeute war am höchsten (74%), wenn die berechnete Menge des Zuckerhalogenids in zwei Anteilen in einigen Stunden Abstand in die siedende Lösung gegeben wurde. Die Zuordnung der α - und β -Konfiguration erfolgte aus den NMR-Spektren und der optischen Drehung der Produkte. Nach Abspaltung der Acetyl- und der DNP-Reste (basischer Ionenaustauscher) und anschließender Hydrierung in 0.1 N wäßriger HCl konnten die freien, bisher unbekanntenen Disaccharide **16** und **17** in Form ihrer Dihydrochloride erhalten werden.

⁹⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **101**, 3802 (1968).

¹⁰⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Angew. Chem. **78**, 1023 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 967 (1966).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. B. R. dankt dem National Research Council of Canada für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Benzyl-2-desoxy-2-(2,4-dinitroanilino)-α-D-glucopyranosid (3): 9.00 g (28.9 mmol) ¹⁷⁾ werden in einer 6proz. wäbr. Natriumhydroxid-Lösung 24 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird wiederholt je 24 h mit Chloroform perforiert und das auskristallisierte Benzyl-2-amino-2-desoxy-α-D-glucopyranosid (2) abgesaugt. Ausb. 5.30 g (68%). Das Amin (19.7 mmol) wird in 95 ml Äthanol unter Zusatz von 5 ml Wasser gelöst und mit 2.05 g (23.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat versetzt. Nach Zugabe von 4.03 g (21.7 mmol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol rührt man 24 h bei Raumtemp., dampft zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in einer größeren Menge Benzol auf. Man wäscht mehrmals mit Wasser und die ver-

einigten Washwässer mit Benzol. Die benzolische Lösung wird nach Trocknen über Natriumsulfat auf ein geringes Volumen eingengt. Das auskristallisierte Produkt ist für die folgenden Reaktionen ohne weitere Reinigungen zu verwenden. Ausb. 5.28 g (42%). Die analytische Probe wurde schichtchromatographisch im System $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ (4:1) (Elution mit Aceton) gereinigt. Schmp. 160–161°C (aus Benzol); $[\alpha]_D^{20} = +85^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_9$ (435.4) Ber. C 52.41 H 4.86 N 9.65 Gef. C 52.07 H 4.77 N 9.52

Benzyl-2-desoxy-2-(2,4-dinitroanilino)-6-O-[3,4,6-tri-O-acetyl-2-(2,4-dinitroanilino)- α - und - β -D-glucopyranosyl]- α -D-glucopyranosid (5 und 6): 200 mg (0.46 mmol) **3** und 200 mg (0.45 mmol) **4**⁴⁾ werden in 10 ml des in der Tabelle angegebenen Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches unter Zusatz von 150 mg HgBr_2 und 200 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 6–8 h zum Sieden erhitzt. Erfolgt die Disaccharidbildung unter Verwendung eines zweifachen Überschusses an **4**, so wird nach erneuter Zugabe von 200 mg **4**, 150 mg HgBr_2 und 200 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ weitere 8 h im Sieden gehalten. Nach Zusatz von Wasser wird mit CHCl_3 extrahiert, die CHCl_3 -Lösung mit gesätt. wäbr. NaCl-Lösung gewaschen und nach Trocknen eingengt. Es wird im System $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ (95:5) schichtchromatographisch aufgetrennt (Elution mit Aceton). Das Chromatogramm zeigt drei Hauptzonen, deren unterste nach spektroskopischen Untersuchungen das Hydrolyseprodukt des Bromids **4** ist.

Obere Zone: α -Disaccharid **5**. Schmp. 136–137°C (aus Methanol); $[\alpha]_D^{20} = +250^\circ$ ($c = 1$; Aceton). — NMR (CDCl_3 ; 220 MHz; δ in ppm): 1-H 4.97 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 3-OH, 4-OH 2.62; CH_2Ph 4.51 und 4.70 ($J = 12$ Hz); C_6H_5 7.27; 1-H' 5.15 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 3-H' 5.18 ($J_{3,2} = 10$; $J_{3,4} = 10$ Hz); 4-H' 5.55 ($J_{4,3} = 10$; $J_{4,5} = 10$ Hz); H (10) 3.64–4.41; NH (2) 8.77 und 8.98 ($J = 9.5$ Hz); 3 CH_3CO 1.79 (s), 1.99 (s), 2.13 (s); DNP-Protonen: 6-H (2) 7.37 und 7.22 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); 5-H (2) 8.12 und 8.23 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H (2) 8.92 und 9.01 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz).

$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20}$ (888.7) Ber. C 50.00 H 4.54 N 9.46

5 Gef. C 49.72 H 4.46 N 9.48

6 Gef. C 50.36 H 4.82 N 9.08

Mittlere Zone: β -Disaccharid **6**. Zur Reindarstellung wird erneut im System Petroläther (30–40°C)/Essigester/Methanol (10:10:2) schichtchromatographiert. Schmp. 115–120°C (amorph aus Methanol); $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$ ($c = 2$; Aceton). — NMR (CDCl_3 ; 220 MHz; δ in ppm): 1-H 4.85 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 3-H 3.05 ($J_{3,2} = 10$; $J_{3,4} = 10$ Hz); 4-H 3.47 ($J_{4,3} = 10$; $J_{4,5} = 10$ Hz); 3-OH, 4-OH 2.27; CH_2Ph 4.42 und 4.59 ($J = 11.5$ Hz); C_6H_5 7.25; 1-H' 4.82 ($J_{1,2} \geq 6$ Hz); 3-H' 5.22 ($J_{3,2} = 10$; $J_{3,4} = 10$ Hz); 4-H' 5.45 ($J_{4,3} = 10$; $J_{4,5} = 10$ Hz); H (8) 3.64–4.36; NH (2) 8.66 und 8.76 ($J = 9.5$ Hz); 3 CH_3CO 1.95 (s), 2.07 (s), 2.12 (s); DNP-Protonen: 6-H (2) 7.36 und 6.94 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); 5-H (2) 8.25 und 8.16 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H (2) 8.97 und 8.93 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz).

3-Desoxy-3-(2,4-dinitroanilino)-1,2;5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (8): 12.0 g (46 mmol) 3-Amino-3-desoxy-1,2;5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**7**)^{9,10)}, 3.85 g (46 mmol) NaHCO_3 und 9.3 g (50 mmol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol werden in einem Gemisch aus 45 ml Wasser und 100 ml Aceton gelöst und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Aceton nachgedampft, in Aceton aufgenommen, vom Salz abfiltriert, das Filtrat eingedampft und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 17.0 g (86%), Schmp. 149–150°C; $[\alpha]_D^{20} = -68^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9$ (425.4) Ber. C 50.82 H 5.45 N 9.88 Gef. C 50.37 H 5.52 N 9.69

3-Desoxy-3-(2,4-dinitroanilino)-D-glucopyranose (9): 14.0 g (34 mmol) **8** werden in 40 ml Trifluoressigsäure und 10 ml Wasser 20 min bei Raumtemp. stehengelassen, anschließend wird eingedampft und mehrmals mit Wasser und Aceton nachgedampft. Das Rohprodukt wird über Nacht über KOH getrocknet und aus Äthanol/Äther/Petroläther (30–40°C) umkristallisiert. Ausb. 9.5 g (83%), Schmp. 194–197°C; $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_9$ (345.3) Ber. C 41.74 H 4.38 N 12.17 Gef. C 41.65 H 5.00 N 11.47

1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-desoxy-3-(2,4-dinitroanilino)-D-glucopyranose (10): 9.5 g (36 mmol) **9** werden über Nacht in 90 ml Pyridin und 60 ml Acetanhydrid bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wird zur Trockne eingedampft, in Chloroform aufgenommen, mit verd. Schwefelsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Äther/Petroläther (30–40°C) umkristallisiert. Ausb. 13.0 g (90%), Schmp. 129–131°C; $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{13}$ (513.4) Ber. C 46.79 H 4.52 N 8.18 Gef. C 46.83 H 4.62 N 8.15

2,4,6-Tri-O-acetyl-3-desoxy-3-(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosylbromid (11): 2.5 g (5 mmol) Acetat **10** werden in 20 ml Methylenchlorid und 7.5 ml HBr/Eisessig 3 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wird i. Vak. eingedampft, in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit NaHCO_3 -haltigem Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus Äther/Petroläther (30–40°C) Ausb. 2.2 g (80%), Schmp. 149–152°C; $[\alpha]_D^{20} = +119^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}_{11}$ (534.3) Ber. C 40.46 H 3.77 N 7.86 Gef. C 40.48 H 3.79 N 7.85

Benzyl-2,4,6-tri-O-acetyl-3-desoxy-3-(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosid (12): 700 mg (1.31 mmol) Bromid **11** und 350 mg $\text{Hg}(\text{CN})_2$ werden in 20 ml Benzylalkohol 20 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Der Benzylalkohol wird durch Wasserdampfdestillation entfernt, die trübe wäbr. Lösung mit NaCl versetzt, dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformphase mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der kristalline Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 630 mg (86%), Schmp. 162–164°C; $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

NMR (CDCl_3 ; 100 MHz; δ in ppm): 1-H 4.68 ($J_{1,2} = 7$ Hz); 2-H 5.21 ($J_{2,1} = 7$; $J_{2,3} = 9.5$ Hz); 4-H 5.28 ($J_{4,3} = 9.5$; $J_{4,5} = 9.5$ Hz); 5-H 3.82; H (3) 4.50–3.95; CH_2Ph 4.65 und 4.90 ($J = 12$ Hz); C_6H_5 7.32; NH 8.59 ($J = 9.5$ Hz); CH_3CO 2.09 (s), 2 CH_3CO 1.87 (s); DNP-Protonen: 6-H 7.13 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); 5-H 8.21 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H 9.03 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_{12}$ (561.5) Ber. C 53.47 H 4.84 N 7.48 Gef. C 53.20 H 4.91 N 7.48

3-Azido-3-desoxy-1,2-O-isopropyliden-6-O-[2,4,6-tri-O-acetyl-3-desoxy-3-(2,4-dinitroanilino)- β - und - α -D-glucopyranosyl]- α -D-glucofuranose (14 und 15): 0.85 g (3.5 mmol) Azid **13**⁹⁾, 1.0 g (1.87 mmol) Bromid **11**, 1.0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 1.0 g HgBr_2 werden in 200 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Nach 3 h werden noch einmal 1.0 g Bromid und 1.0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zugegeben, und weitere 3 h wird unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird mit dem doppelten Volumen Chloroform verdünnt, mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen und i. Vak. eingedampft. Das Glycosidgemisch wird schichtchromatographisch aufgetrennt (Chloroform/10% Aceton). Eine Nachtrennung der Glycoside im gleichen Laufmittel ist erforderlich.

Obere Zone: α -Disaccharid **15**. Ausb. 1.10 g (45%), $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3). — NMR (CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): Furanose: 1-H 5.59 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 2-H 4.58 ($J_{2,1} = 3.5$ Hz); 2 CH_3 (Isopropyliden) 1.35 (s) und 1.13 (s); Pyranose: 1-H 5.88 ($J_{1,2} = 5.5$ Hz); NH 7.25 (d); 3 CH_3CO 2.14 (s), 2.09 (s), 1.80 (s).

Untere Zone: β -Disaccharid **14**. Ausb. 695 mg (28.6%). $[\alpha]_D^{20} = -21.5^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3). -- NMR (CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): Furanose: 1-H 5.86 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 2-H 4.63 ($J_{2,1} = 3.5$ Hz); 2 CH_3 (Isopropyliden) 1.50 (s) und 1.33 (s); Pyranose: 1-H 4.76 ($J_{1,2} = 8$ Hz); NH 7.24 (d); 3 CH_3CO 2.11 (s), 1.95 (s), 1.89 (s).

Beide Glycoside sind dünnstichtchromatographisch reine Sirupe.

3-Amino-6-O-(3-amino-3-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-desoxy-D-glucose-dihydrochlorid(17): 400 mg (0.57 mmol) **15** werden in 40 ml Aceton und 20 ml Wasser mit 1 ml Amberlite IRA 400 OH^- 6 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ionenaustauscher wird abgesaugt und durch die gleiche Menge neuen Austauschers ersetzt. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Nach Filtration wird zum Sirup eingedampft und in 30 ml 0.1 N HCl nach Zusatz von 100 mg 10proz. Palladium/Kohle 3 h im H_2 -Strom hydriert. Nach Eindampfen wird mit Wasser und Äthanol gründlich nachgedampft. Das erhaltene Rohprodukt ist nach dem Dünnstichtchromatogramm nicht rein (Cellulose; *tert*-Butylalkohol, Eisessig, Wasser 2:2:1.5). Es wird auf Cellulose im gleichen System schichtchromatographisch gereinigt. Das sirupöse Produkt wird in Äthanol gelöst und mit Äther/Petroläther (30–40°C) gefällt. Das noch ätherfeuchte Produkt wird im Vakuumexsiccator getrocknet und fällt als hygroskopisches Pulver an. Ausb. 185 mg (78%), $[\alpha]_D^{20} = +42^\circ$ ($c = 0.5$; Wasser).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9]\text{Cl}_2$ (413.3) Ber. C 34.88 H 6.34 N 6.78

17 Gef. C 33.69 H 6.96 N 6.21

16 Gef. C 35.46 H 6.81 N 6.37

3-Amino-6-O-(3-amino-3-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3-desoxy-D-glucose-dihydrochlorid(16): 400 mg (0.57 mmol) **14** werden wie oben umgesetzt und gereinigt. Das β -Disaccharid fällt ebenfalls als hygroskopisches Pulver an. Ausb. 180 mg (76%), $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ ($c = 0.65$; Wasser).

[447/73]