

Di- und Polyaminozucker, XX<sup>1)</sup>

## Synthese der 2,3,4,6-Tetraamino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-glucose

Wolfgang Meyer zu Reckendorf\* und Niobe Wassiliadou-Micheli

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

Eingegangen am 12. Dezember 1973

---

Die Titelverbindung wurde durch Einführung von zwei Stickstoff-Funktionen in die 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose dargestellt. Anstelle des freien Zuckers erhielten wir hauptsächlich das Pyrrolidin 17.

Di- and Polyamino Sugars, XX<sup>1)</sup>

### Synthesis of 2,3,4,6-Tetraamino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-glucose

The title compound has been prepared by introduction of two amino functions into the molecule of 2,3-diamino-2,3-dideoxy-D-glucose. Instead of the free sugar we obtained mainly the pyrrolidine 17.

---

Nach der von uns beschriebenen Synthese der 2,3,4,6-Tetraamino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-galactose<sup>2)</sup> sind keine weiteren Polyaminozucker bekannt geworden. Da uns die Eigenschaften des entsprechenden Glucose-Derivates besonders interessierten, beschäftigten wir uns anschließend mit der Synthese dieses Zuckers, die sich jedoch als wesentlich schwieriger erwies.

Als Ausgangsmaterial wurden Derivate der 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose gewählt, die gut zugänglich sind<sup>3)</sup> und über eine Inversion am C-4 zur *galacto*-Verbindung in die Glucose-Konfiguration zurückverwandelt werden können. Auf diesem Wege wurde das Benzyl-2,3-diacetamido-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (**1**) über das Mesylat **2**, eine Inversion mit Natriumacetat in Äthylenglycolmonomethyläther zu **3**, erneute Mesylierung zu **4** und Reaktion mit Natriumazid in DMSO zum Diazid **5** des gesuchten Zuckers umgesetzt<sup>4)</sup>.

Eine ähnliche Reaktionsfolge ließ sich mit dem **1** entsprechenden 3-Azid **6**<sup>3)</sup> durchführen. Nach Mesylierung zu **7** erfolgte die Inversion zum *galacto*-Derivat **8** mit Natriumbenzoat in siedendem Dimethylformamid (fehlende Nachbargruppenbeteiligung). Dabei wurde jedoch die Azidgruppe teilweise angegriffen und in das Benzamid

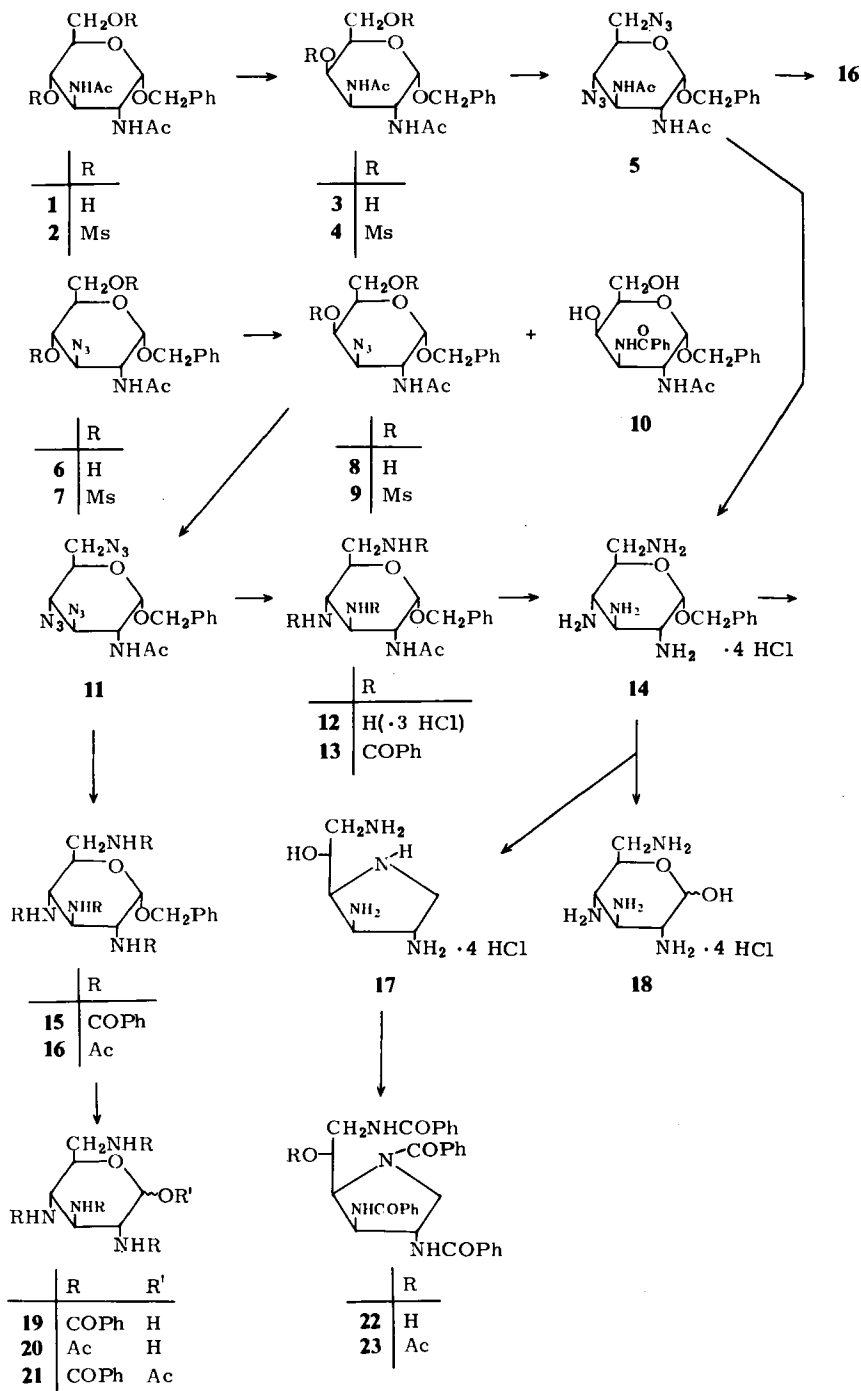
---

1) XIX. Mitteil.: W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, N. Wassiliadou-Micheli und L. Rolf, Tetrahedron Lett. **1972**, 3461.

2) W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **104**, 1976 (1971).

3) W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **102**, 4207 (1969); s. a. in R. L. Whistler und J. N. BeMiller, Methods in Carbohydrate Chemistry, Bd. VI, S. 266, Academic Press, New York 1972.

4) Vorläufige Mitteil.: W. Meyer zu Reckendorf, Tetrahedron Lett. **1970**, 287.



10 übergeführt. Es ist unklar geblieben, wie die Reduktion der Azidgruppe bei der Inversionsreaktion erfolgt ist. Die Konstitution von 10 konnte leicht durch Hydrierung von 8 und Benzoylierung bewiesen werden. Mesylierung des Galactose-Derivates 8 zu 9 und Umsetzung mit Natriumazid in DMSO gab das *gluco*-Triazid 11, dessen Konfiguration durch eine ausführliche NMR-Analyse gesichert wurde<sup>5)</sup> (s. exp. Teil).

Die Azidgruppen des Triazids 11 ließen sich leicht hydrieren. Das entstandene Triamin wurde als Hydrochlorid 12, Tribenzamid 13 und Tetraacetat 16 charakterisiert. Durch Reduktion der Azid- und Verseifung der Acetylgruppen entstand aus 5 das Tetraamin 14, 12 lieferte die gleiche Verbindung. Sie war auch als Hydrochlorid nicht analysenrein erhältlich, wurde jedoch durch das kristalline Tetrabenzoat 15 charakterisiert. Durch längere Hydrierung in Wasser/Methanol erhielten wir aus dem Benzamid 15 und dem Acetamid 16 die entsprechenden Derivate 19 und 20 des freien Tetraaminozuckers. 19 wurde zum Beweis der Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe zu 21 acetyliert. Die 2,3,4,6-Tetraacetamido-2,3,4,6-tetra-desoxy-D-glucose (20) zeigte die erwartete Mutarotation. Das Tetrabenzamid 19 konnte nur in Pyridinlösung gemessen werden und zeigte keine Änderung der Drehung.

Durch katalytische Hydrierung des Tetrahydrochlorids 14 in schwach saurer, wäßriger Lösung erhielten wir ein Produkt, das fast nicht reduzierend wirkte. Das nach schichtchromatographischer Reinigung in niedriger Ausbeute erhaltene kristalline Produkt reduzierte Tetrazoliumblau überhaupt nicht. Es ließ sich in ein Tetrabenzamid überführen, das eine acetylierbare Hydroxylgruppe enthielt. In Analogie zu den Beobachtungen bei der Synthese der 2,4-Diamino-2,4-didesoxy-D-glucose<sup>6)</sup> nehmen wir auch hier die Bildung eines Pyrrolidinringes (17, 22 und 23) an, der sich durch Hydrierung einer als Zwischenprodukt zu denkenden Schiffschen Base bildet. Es ist auffällig, daß die entsprechenden Galactose-Derivate dieses Verhalten nicht zeigen. Leider waren wir nicht in der Lage, die sehr komplexen NMR-Spektren der Pyrrolidine zu deuten, da Entkopplungsversuche scheiterten.

Aus der Mutterlauge des Pyrrolidins erhielten wir in geringer Menge ein reduzierendes Produkt, das eine höhere optische Drehung zeigte. Nach Zersetzungspunkt und Verbrennungsanalyse handelt es sich dabei um den gesuchten freien Zucker 18, ein farbloses, amorphes, hygroscopisches Pulver.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Benzyl-2,3-diacetamido-2,3-didesoxy-4,6-bis-O-methansulfonyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (2): 14 g *Benzyl-2,3-diacetamido-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid* (1)<sup>3)</sup> werden in 300 ml Pyridin suspendiert, unter Eiskühlung 11 ml Methansulfonylchlorid zugetropft und der Ansatz nach Aufbewahren über Nacht im Eisschrank mit Eiswasser zersetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 14.9 g (65%); Schmp. 206–207°C;  $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO).

$C_{19}H_{28}N_2O_{10}S_2$  (508.6) Ber. C 44.95 H 5.54 N 5.50 Gef. C 45.17 H 5.84 N 5.94

<sup>5)</sup> Herrn Dr. J. C. Jochims, Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, danken wir für Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums.

<sup>6)</sup> W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. 105, 2998 (1972), und dort zitierte Arbeiten.

*Benzyl-2,3-diacetamido-2,3-didesoxy- $\alpha$ -D-galactopyranosid (3)*: 1.5 g **2** werden in 40 ml Äthylenglycolmonomethyläther (5% Wasser) mit 1.5 g Natriumacetat (wasserfrei) 48 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und die entstandene Lösung 16 h mit Chloroform perforiert. Das im Chloroform enthaltene Produkt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (50%); Schmp.: Bei 238–242°C Umwandlung zu Nadeln, die bei 250–252°C schmelzen;  $[\alpha]_D^{20} = +186.5^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO).

$C_{17}H_{24}N_2O_6$  (352.4) Ber. C 57.94 H 6.87 N 7.95 Gef. C 57.49 H 7.04 N 8.00

*Benzyl-2,3-diacetamido-2,3-didesoxy-4,6-bis-O-methansulfonyl- $\alpha$ -D-galactopyranosid (4)*: 1.0 g **3** wird in 10 ml Pyridin mit 2 ml Methansulfonylchlorid umgesetzt, wie für **2** beschrieben. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man 1.4 g (97%). Schmp. 234–235°C;  $[\alpha]_D^{20} = +159^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO).

$C_{19}H_{28}N_2O_{10}S_2$  (508.6) Ber. C 44.95 H 5.54 N 5.50 Gef. C 44.48 H 5.62 N 5.33

*Benzyl-2,3-diacetamido-4,6-diazo-2,3,4,6-tetradesoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (5)*: 4 g **4** werden mit 4 g Natriumazid in 120 ml DMSO 10 h auf 100°C erhitzt. Bei Zusatz von Wasser fällt das Produkt aus und wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (89%); Schmp. 248 bis 249°C;  $[\alpha]_D^{20} = +223^\circ$  ( $c = 1$  in DMSO).

$C_{17}H_{22}N_8O_4$  (402.4) Ber. C 50.70 H 5.50 N 27.82 Gef. C 50.61 H 5.82 N 27.68

*Benzyl-2-acetamido-3-azido-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (6)*: 10 g Benzyl-2-acetamido-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>3)</sup> werden in 120 ml Essigsäure (80proz.) 60 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen wird mit Wasser und anschließend Äthanol nachgedampft, in Methanol aufgelöst und mit 0.1 N methanol. Natriummethylatlösung zur Verseifung entstandener Acetate alkalisch gemacht. Nach 60 min bei Raumtemp. wird mit Kationenaustauscher neutralisiert, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. quantitativ; Schmp. 195–197°C;  $[\alpha]_D^{20} = +128^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ /Methanol 1:1).

$C_{15}H_{20}N_4O_5$  (336.3) Ber. C 53.56 H 5.99 N 16.66 Gef. C 53.26 H 6.20 N 16.40

*Benzyl-2-acetamido-3-azido-2,3-dideoxy-4,6-bis-O-methansulfonyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (7)*: 2.5 g **6** werden in 20 ml Pyridin unter Eiskühlung mit 1.5 ml Methansulfonylchlorid versetzt, der Ansatz über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann in Eiswasser gegeben. Das ausgefallene Produkt wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (84%); Schmp. 116 bis 117°C;  $[\alpha]_D^{20} = +95.5^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ /Methanol 1:1).

$C_{17}H_{24}N_4O_9S_2$  (492.4) Ber. C 41.50 H 4.92 N 11.39 S 13.01  
Gef. C 41.72 H 4.96 N 11.19 S 13.09

*Benzyl-2-acetamido-3-azido-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-galactopyranosid (8)*: 50 g **7** werden mit 30 g Natriumbenzoat in 800 ml Dimethylformamid 9 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit Wasser gefällt, getrocknet, in 1.5 Liter absol. Methanol mit 0.1 N methanol. Natriummethylatlösung verseift (über Nacht Raumtemp.), die Lösung mit Kationenaustauscher neutralisiert und durch Filtrieren über Kieselgur geklärt. Nach dem Eindampfen erhält man 25 g Produkt (71%; aus Äthanol). Schmp. 174–176°C;  $[\alpha]_D^{20} = +197^\circ$  ( $c = 1$  in  $CHCl_3$ /Methanol 1:1).

$C_{15}H_{20}N_4O_5$  (336.3) Ber. C 53.56 H 5.99 N 16.66 Gef. C 53.38 H 5.93 N 16.57

Durch schichtchromatographische Auftrennung der Mutterlauge (Kieselgel, Chloroform/10% Methanol) erhält man das schneller laufende *Benzyl-2-acetamido-3-benzamido-2,3-dideoxy- $\alpha$ -D-galactopyranosid (10)*, das auch aus **8** durch Hydrierung (Methanol, Palladium/

Kohle) und Benzoylierung (Benzoessäureanhydrid/Methanol) erhältlich ist. Schmp. 257 bis 259°C;  $[\alpha]_D^{20} = +155^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3/\text{Methanol } 1:1$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$  (414.4) Ber. C 63.75 H 6.32 N 6.76 Gef. C 63.60 H 6.34 N 6.76

*Benzyl-2-acetamido-3-azido-2,3-didesoxy-4,6-bis-O-methansulfonyl- $\alpha$ -D-galactopyranosid (9)*: 18.5 g **8** werden in 140 ml Pyridin mit 11 ml Methansulfonylchlorid mesyliert, wie bereits beschrieben. Ausb. 22.1 g (81%); Schmp. 189–190°C;  $[\alpha]_D^{20} = +118^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3/\text{Methanol } 1:1$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_2$  (492.4) Ber. C 41.50 H 4.92 N 11.39 Gef. C 41.39 H 4.81 N 11.01

*Benzyl-2-acetamido-3,4,6-triazido-2,3,4,6-tetradeseoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (11)*: 10 g **9** werden mit 10 g Natriumazid in 250 ml DMSO 9 h auf 130°C erwärmt. Nach Zugabe von Wasser wird mit Chloroform extrahiert und das Produkt aus Äthanol/Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (75%); Schmp. 117–118°C;  $[\alpha]_D^{20} = +230^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3/\text{Methanol } 1:1$ ).

NMR (100 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{DMSO-d}_6$  4:1;  $\delta$  in ppm): 1-H, 4.94; 2-H, 4.40; 3-H, 3.96; 4-H, 3.45; 5-H, 3.73; 6,6'-H, 3.33;  $J_{1,2} = 3.5$  Hz;  $J_{2,3} = 11$  Hz;  $J_{3,4} = 9.5$  Hz;  $J_{4,5} = 9.5$  Hz;  $J_{5,6,6'} = 3-4$  Hz;  $J_{\text{NH},2} = 8.5$  Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_3$  (386.4) Ber. C 46.60 H 4.69 N 36.25 Gef. C 46.58 H 4.69 N 36.10

*Benzyl-2-acetamido-3,4,6-triamino-2,3,4,6-tetradeseoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid-trihydrochlorid (12)*: 4 g **11** in 80 ml Methanol werden mit 0.8 g 10proz. Palladium/Kohle 2 h im Wasserstoffstrom hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Ausb. 3.2 g (100%). Dieses Produkt ist amorph (schaumartig) und läßt sich aus keinem Lösungsmittel kristallisieren. Die wäßr. Lösung von 1 g wird mit 2.5 ml 2 N HCl angesäuert, zur Trockne eingedampft, zweimal mit Wasser und einmal mit Äthanol nachgedampft und der Rückstand mit Äthanol abgesaugt. Ausb. 1 g (75%); Schmp. über 200°C (Zers.; aus Methanol/Äther);  $[\alpha]_D^{20} = +126^\circ$  ( $c = 0.5$  in Wasser).

$[\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_3]\text{Cl}_3$  (417.8) Ber. C 43.12 H 6.52 Cl 25.46 N 13.41  
Gef. C 42.02 H 6.85 Cl 27.55 N 13.25

*Benzyl-2-acetamido-3,4,6-tribenzamido-2,3,4,6-tetradeseoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (13)*: 0.3 g **12** (Base) werden in 10 ml Methanol mit 1.8 g Benzoessäureanhydrid versetzt. Nach mehreren Stunden bei Raumtemp. wird die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Äther abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Durch schichtchromatographische Reinigung (Kieselgel, Chloroform/5% Methanol) erhält man 462 mg (68%). Schmp. 318–320°C (aus Äthanol);  $[\alpha]_D^{20} = +140^\circ$  ( $c = 0.25$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

IR (Nujol): 3250 (NH); 1640, 1540 (Amid I, II), 695  $\text{cm}^{-1}$  (Aromaten).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6$  (620.7) Ber. C 69.65 H 5.84 N 9.02 Gef. C 69.15 H 5.84 N 8.76

*Benzyl-2,3,4,6-tetraamino-2,3,4,6-tetradeseoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid-tetrahydrochlorid (14)*: 1.2 g **12** werden in 25 ml Wasser mit 1 g Natriumhydroxid 12 h unter Rückfluß erhitzt und die alkalische Lösung 20 h mit Chloroform perforiert. Der erhaltene Sirup (0.97 g, 95%) wird in Wasser gelöst, mit 3.5 ml 2 N HCl neutralisiert, die Lösung bis zur Trockne eingedampft und mit Wasser und anschließend mit Äthanol nachgedampft. Durch Umfällung aus wenig Äthanol/Äther erhält man ein hygroskopisches Pulver, das dünnschichtchromatographisch nicht vollständig rein ist. Ausb. 1.15 g (87%);  $[\alpha]_D^{20} = +88^\circ$  ( $c = 0.5$  in Wasser). Das gleiche Produkt erhält man durch Hydrierung und anschließende Verseifung von **5**.

*Benzyl-2,3,4,6-tetrabenzamido-2,3,4,6-tetradeseoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (15)*: 0.2 g **14** (Base) werden in 10 ml Methanol mit 1 g (ca. 90% Überschuß) Benzoessäureanhydrid bei Raumtemp. versetzt. Nach ca. 30 min tritt Kristallisation des Benzamids ein. Nach einigen Stunden

wird abgesaugt und mit Methanol/Äther gewaschen. Ausb. 400 mg (80%); Schmp. 325 bis 327°C (aus Methanol);  $[\alpha]_D^{20} = +158^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$  3:1).

$\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$  (682.7) Ber. C 72.13 H 5.61 N 8.20 Gef. C 71.58 H 5.23 N 8.04

*Benzyl-2,3,4,6-tetraacetamido-2,3,4,6-tetradesoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid (16)*: 800 mg Azid 5 werden mit 300 mg Palladium/Kohle (10proz.) in 50 ml Methanol 60 min im  $\text{H}_2$ -Strom hydriert. Nach Filtrieren werden 760 mg Acetanhydrid zugegeben, nach einigen Stunden eingedampft, mit Wasser nachgedampft und der feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert (gelartig). Ausb. 800 mg (92%); Schmp. 351–352°C;  $[\alpha]_D^{20} = +135^\circ$  ( $c = 0.5$  in DMSO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$  (434.5) Ber. C 58.05 H 6.96 N 12.90 Gef. C 57.73 H 7.03 N 12.66

Das gleiche Produkt erhält man durch Hydrierung des Triazids 11 und Acetylierung.

*2,3,4,6-Tetraacetamido-2,3,4,6-tetradesoxy-D-glucose (20)*: 400 mg 16 werden in 20 ml Wasser mit 200 mg Palladium/Kohle 24 h hydriert. Nach erneuter Zugabe von 100 mg Katalysator und weiteren 24 h ist die Hydrierung vollständig. Nach Filtrieren und Eindampfen kristallisiert das Produkt und wird aus viel Äthanol umkristallisiert. Ausb. 250 mg (79%); Schmp. 273–274°C;  $[\alpha]_D^{20} = +55^\circ$  (n. 5 min)  $\rightarrow +33.5^\circ$  (n. 24 h;  $c = 1$  in Wasser).

NMR (100 MHz): 4 N–COCH<sub>3</sub> bei 2.72 ppm (gesätt. DMSO-Lösung).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6$  (344.4) Ber. C 48.83 H 7.03 N 16.27 Gef. C 48.90 H 7.36 N 16.40

*2,3,4,6-Tetrabenzamido-2,3,4,6-tetradesoxy-D-glucopyranose (19)*: 70 mg 15 werden in 70 ml Methanol/Wasser (9:1) mehrere Tage mit 35 mg 10proz. Palladium/Kohle hydriert. Mit fortschreitender Reaktion wird der Wasseranteil zur Beschleunigung der Hydrierung erhöht. Nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle wird filtriert, eingedampft und auf Kieselgel chromatographiert. Ausb. 35 mg (69%); Schmp. 275–285°C (Zers.; aus Äthanol);  $[\alpha]_D^{20} = +68^\circ$  ( $c = 0.5$  in Pyridin).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$  (592.6) Ber. C 68.90 H 5.44 N 9.45 Gef. C 68.74 H 5.69 N 9.60

*1-O-Acetyl-2,3,4,6-tetrabenzamido-2,3,4,6-tetradesoxy-D-glucopyranose (21)*: 33 mg 19 in 2 ml Pyridin werden mit 0.5 ml Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch besteht aus vier Flecken, von denen der oberste das Hauptprodukt darstellt, welches durch präparative Schichtchromatographie isoliert wird. Ausb. 17 mg (50%); Schmp. 258–260°C (aus Äthanol);  $[\alpha]_D^{20} = +85^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$  1:1).

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_7$  (634.7) Ber. C 68.12 H 5.40 N 8.83 Gef. C 68.27 H 5.20 N 9.30

*1,2,3,6-Tetraamino-1,4-anhydro-1,2,3,6-tetradesoxy-D-glucit-tetrahydrochlorid (17)*: 0.9 g 14 werden in 30 ml Wasser mit 0.1 g 10proz. Palladium/Kohle 20 h hydriert. Der Katalysator wird erneuert, die wäbr. Lösung mit 1 Tropfen 2 N HCl bis pH 3 angesäuert und weitere 60 h hydriert. Der Katalysator wird zum zweiten Male erneuert und die Lösung weitere 16 h hydriert. Dann zeigt das Dünnschichtchromatogramm vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials. Nach dem Entfernen des Katalysators, Eindampfen der Lösung, Nachdampfen mit Wasser und Äthanol wird der feste amorphe Rückstand mit Äthanol abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 0.56 g (79%) eines hygroskopischen Pulvers;  $[\alpha]_D^{20} = +10^\circ$  ( $c = 2$  in Wasser). Präparative Schichtchromatographie von 0.8 g dieses Pulvers auf Cellulose (Laufmittel: *tert*-Butylalkohol/Eisessig/Wasser, 2:2:3; Elutionsmittel: Methanol/Wasser 1:1) ergibt 0.4 g reines Produkt, aus dem 300 mg Kristalle durch Erwärmen mit Äthanol/Methanol/Wasser 1:4:1 erhalten werden. Schmp. 235–260°C (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$  bis  $+2^\circ$ ;  $[\alpha]_{300}^{20} = -5^\circ$  ( $c = 1$  in Wasser).

$[\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}]_4\text{Cl}_4$  (306.1) Ber. C 23.55 H 6.59 Cl 46.34 N 18.31 O 5.23

Gef. C 23.79 H 6.62 Cl 45.00 N 18.24 O 6.35

**2,3,4,6-Tetraamino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-glucopyranose-tetrahydrochlorid (18):** Die Mutterlauge von **17** wird eingedampft und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Das erhaltene amorphe Pulver zeigt deutliche Reduktionswirkung mit Tetrazoliumblau. Es wird schichtchromatographisch auf Cellulose gereinigt. Ausb. 90 mg. Schmp. 180–185°C (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$  ( $c = 1$  in Wasser).

$C_6H_{20}N_4O_2Cl_4$  (322.1) Ber. C 22.38 H 6.26 N 17.40 Gef. C 22.50 H 6.10 N 17.60

**1,4-Anhydro-1,2,3,6-tetrabenzamido-1,2,3,6-tetradesoxy-D-glucit (22):** 161 mg (0.5 mmol) **17** werden in 8 ml Methanol suspendiert, mit 0.4 ml (2.8 mmol) Triäthylamin und mit einer Lösung von 0.9 g Benzoesäureanhydrid in 5 ml Methanol versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. zeigt das Dünnschichtchromatogramm vollständige Umsetzung. Über Nacht kristallisiert das Benzamid aus. Ausb. 260 mg (91%); Schmp. 275–278°C (aus Methanol/Aceton).  $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$  ( $c = 0.6$  in DMSO);  $+80^\circ$  ( $c = 0.25$  in Pyridin).

IR (Nujol): 3350 (OH); 3270 (NH); 1625, 1525 (Amid I, Amid II); 725, 700, 695  $cm^{-1}$  (Aromaten).

$C_{34}H_{32}N_4O_5$  (576.6) Ber. C 70.80 H 5.60 N 9.73 Gef. C 70.58 H 5.33 N 9.75

**5-O-Acetyl-1,4-anhydro-1,2,3,6-tetrabenzamido-1,2,3,6-tetradesoxy-D-glucit (23):** 115 mg **22** in 1 ml Pyridin werden mit 0.5 ml Acetanhydrid über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Das Acetat wird mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 110 mg (90%); Schmp. 266–267°C (aus Äthanol);  $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$  ( $c = 0.5$  in Methanol).

NMR (220 MHz; Deuterioaceton/DMSO- $d_6$  4:1;  $\delta$  in ppm): 2-, 3-NH, 8.67; 6-NH, 8.40; 4 Phenyl-Reste, 8.00–7.37; O–COCH<sub>3</sub>, 1.70. Ringprotonen: 5.47 (1H); 5.17 (1H); 4.95 (2H); 4.27 (2H); 3.40 (2H).

$C_{36}H_{34}N_4O_5$  (618.7) Ber. C 69.89 H 5.54 N 9.07 Gef. C 69.85 H 5.72 N 9.05

[478/73]