

Glycoside von Aminozuckern, V¹⁾

Synthese von Disacchariden der 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose, I

Wolfgang Meyer zu Reckendorf* und Rolf Weber

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

Eingegangen am 12. März 1974

2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose-dihydrochlorid liefert bei der Dinitrophenylierung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol überwiegend das 1,2,3-Trisubstitutionsderivat **5**, dessen Konstitution auf mehreren Wegen bewiesen wurde. Das über das Glycosid **17** erhältliche *N,N'*-Dinitrophenylderivat **2** konnte in das Bromid **19** übergeführt und dieses mit einem Derivat der 3-Azido-3-desoxy-D-glucose **24** zum α - und β -Disaccharid **25** bzw. **27** verknüpft werden.

Glycosides of Amino Sugars, V¹⁾

Synthesis of Disaccharides of 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose, I

On dinitrophenylation with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene 2,3-diamino-2,3-dideoxy-D-glucose preponderantly yields the 1,2,3-trisubstituted derivative **5** the structure of which was proved by several methods. The *N,N'*-dinitrophenyl derivative **2** could be obtained from the glycoside **17** and was converted into the bromide **19**. On reaction with a derivative of 3-azido-3-deoxy-D-glucose (**24**) **19** yielded the α - and β -disaccharides **25** and **27**.

Die Aminoglycosid-Antibiotika vom Typ des Kanamycins lassen sich vereinfachend als Trisaccharide auffassen. Kürzlich zusammengefaßte Struktur-Wirkungs-Beziehungen²⁾ zeigen deutlich, daß die antibiotische Wirkung entscheidend von Zahl und Stellung der Aminogruppen in diesen Antibiotika abhängt. Versuche zum Einbau unnatürlicher Aminozucker sind deshalb von pharmakologischem Interesse.

Untersuchungen der Resistenzbildung bei Kanamycinen liefern weitere Hinweise für synthetische Arbeiten. Wie Umezawa und Mitarbb.^{3,4)} fanden, wird in einer enzymatischen Reaktion die 3-Hydroxylgruppe der 6-Amino-6-desoxy-D-glucose, der 2,6-Diamino-2,6-dideoxy-D-glucose und der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose phosphoryliert und dadurch das Aminoglycosid-Antibiotikum inaktiviert. Synthetische Ab-

¹⁾ IV. Mitteil.: W. Meyer zu Reckendorf, B. Radatus, E. Bischof und R. Weber, Chem. Ber. 107, 869 (1974).

²⁾ D. J. Cooper, Pure Appl. Chem. 28, 455 (1971).

³⁾ H. Umezawa, Progr. Antimicrob. Anticancer Chemother., Proc. Int. Congr. Chemother., 6th 1969, Bd. 2, S. 567–571, Univ. Park Press, Baltimore 1970.

⁴⁾ H. Umezawa, M. Okanishi, S. Kondo, K. Hamana, R. Utahara, K. Maeda und S. Mitsuhashi, Science 157, 1559 (1967).

wandlungsprodukte des Kanamycins, die die 3-Hydroxylgruppe nicht aufweisen (3'-Desoxykanamycin und 3',4'-Didesoxykanamycin B), zeigen diese Resistenzerscheinung nicht^{5,6)}.

Es lag deshalb nahe, die Inaktivierung an dieser Stelle durch eine Aminogruppe zu verhindern. Eine Möglichkeit dazu bietet der Ersatz der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose im Kanamycin C durch die 2,3-Diamino-2,3-didesoxy-D-glucose. Da die Reaktionen von Diaminozuckern bisher nicht untersucht worden sind, war es das Ziel dieser Arbeit, zunächst Glycoside und Disaccharide dieses Zuckers darzustellen. Um dem Kanamycin-Typ möglichst nahe zu kommen, wurde die Synthese von α -Disacchariden genauer untersucht. Wie einige Beispiele zeigen (Paromamin, Neamin, Trehalosamin⁷⁻⁹⁾), kann eine antibiotische Wirkung bereits auf der Disaccharidstufe auftreten.

Zur Blockierung der Aminogruppen wählten wir wiederum¹⁾ den 2,4-Dinitrophenylrest¹⁰⁾, jedoch lieferte die Reaktion der 2,3-Diamino-2,3-didesoxy-D-glucose (**1**)^{11,12)} mit einer äquivalenten Menge 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) unter Zusatz von Natriumhydrogencarbonat nach dünnenschichtchromatographischer Auftrennung zwei Hauptprodukte, die sich als das Disubstitutionsprodukt **2** und als das trisubstituierte Derivat **5** erwiesen. Zwar konnte die Bildung des Tri-DNP-Produktes durch Erhöhung des FDNB-Überschusses und des Wasseranteiles im Lösungsmittelgemisch verstärkt werden, jedoch war es nicht möglich, **2** als Hauptprodukt zu erhalten. Wie die dünnenschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion zeigte, schien allerdings die Bildung von **5** über das Disubstitutionsprodukt zu verlaufen.

Der Strukturbeweis von **2** und **5** erfolgte sowohl auf chemischem als auch auf spektroskopischem Wege. So konnte **2** mit FDNB in **5** übergeführt werden, während aus **5** durch Säurehydrolyse das Disubstitutionsprodukt **2** und 2,4-Dinitrophenol entstanden. Wurde die Dinitrophenylierung mit einem an C-1 blockierten Derivat der 2,3-Diamino-2,3-didesoxy-D-glucose durchgeführt (**9** bzw. **11**, die aus **7**¹¹⁾ leicht erhältlich sind), verliefen die Umsetzungen unter Bildung nur eines Hauptproduktes (**10** bzw. **12**). **10** wurde in **12** übergeführt, dessen Säurehydrolyse zu **2** jedoch erst unter verschärften Bedingungen (5 N HCl/Methanol-Lösung, 36 h Sieden) gelang. Infolge Bildung von Nebenprodukten betrug die Ausbeute an **2** nach dünnenschichtchromatographischer Aufarbeitung nur 50%. Das Disubstitutionsprodukt **2** zeigte Reduktionswirkung gegenüber Tetrazoliumblau, das Tri-DNP-Derivat **5** nicht. Die von **5** dampfdruckosmometrisch bestimmte Molekülmasse von 664 (ber. 676) entspricht der angegebenen Konstitution. Mit diesen chemischen Strukturbeweisen

⁵⁾ S. Umezawa, T. Tsuchiya, R. Muto, Y. Nishimura und H. Umezawa, J. Antibiot. **24**, 274 (1971).

⁶⁾ H. Umezawa, S. Umezawa, T. Tsuchiya und Y. Okazaki, J. Antibiot. **24**, 485 (1971).

⁷⁾ T. H. Haskell, J. C. French und Q. R. Bartz, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3480 (1959).

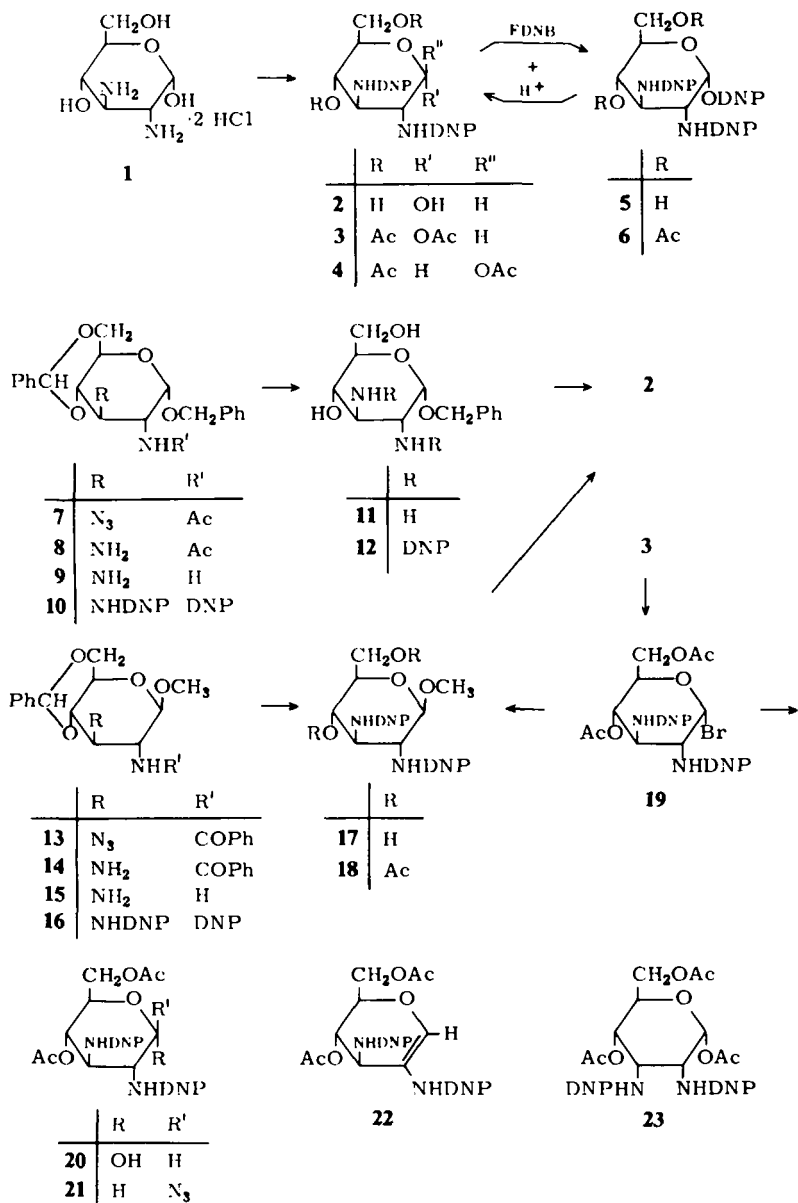
⁸⁾ R. L. Peck, C. E. Hoffhine, Jr., P. Gale und K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2590 (1949), und **75**, 1018 (1953).

⁹⁾ F. Arcamone, G. Canevazzi und M. Ghione, Giorn. Microbiol. **2**, 205 (1956).

¹⁰⁾ P. F. Lloyd und M. Stacey, Tetrahedron **9**, 116 (1960).

¹¹⁾ 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.

¹²⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. **97**, 1275 (1964).



sind die physikalischen in Einklang. Die im NMR-Spektrum von **6** auffallende paramagnetische Verschiebung der Protonen eines DNP-Restes, die Anwesenheit beider NH-Protonen sowie von nur zwei Acetyl-Gruppen stimmen mit der angegebenen Struktur überein. Die Konstitutionen der anomeren Acetate **3** und **4** entsprechen ebenfalls ihren NMR-Spektren. Das Verhalten des freien Zuckers **1** bei der Dinitrophenylierung war damit geklärt. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit des 1-OH

gegenüber FDNB führen wir auf den gemeinsamen elektronischen und sterischen Einfluß zweier DNP-Gruppen zurück. Allerdings ist eine Verallgemeinerung bisher nicht möglich. Während 2,4-Diamino-2,4-didesoxy-D-glucose und 2,6-Diamino-2,6-didesoxy-D-glucose ebenfalls trisubstituierte Derivate¹³⁾ liefern, entsteht aus 2,3-Diamino-2,3-didesoxy-D-allose¹²⁾ nur das *N,N'*-Disubstitutionsprodukt, das bereits früher¹²⁾ beschrieben wurde. Nach Peracetylierung erhielten wir daraus allerdings neben dem Hauptprodukt **23**, das wir nach den Spektren für das α -Pyranose-Acetat halten, ein isomeres Nebenprodukt mit sehr ähnlichen NMR- und Massenspektren, insbesondere gleicher Kopplungskonstanten $J_{1,2} = 4$ Hz. Da sich die möglicherweise infrage kommenden Furanose-Derivate im NMR-Spektrum beträchtlich von den Pyranosen unterscheiden¹⁴⁾, müssen wir die Konstitution z. Zt. ungeklärt lassen.

Zur Herstellung von größeren Mengen des benötigten Acetates **3** waren die beschriebenen Synthesewege infolge der schwierigen säurehydrolytischen Spaltung der Glucoside **5** und **12** nicht geeignet. Einfacher erwies sich die Synthese ausgehend vom β -Methylglucosid **13**¹²⁾, das nach Hydrierung zu **14** durch alkalische Hydrolyse in das Diamin **15** übergeführt wurde. Dinitrophenylierung zu **16**, Abspaltung des Benzylidenrestes (**17**) und säurehydrolytische Spaltung lieferte das gesuchte **2** in guter Ausbeute. Nach Acetylierung zu **3** und **4** und Umsetzung mit HBr/Eisessig (20 h Raumtemp.) erhielten wir daraus das für Glycosidsynthesen gesuchte, allerdings sehr instabile Bromid **19**. Auch bei schneller Aufarbeitung des Bromids bildete sich in geringer Menge eine polare Verbindung, das Hydrolyseprodukt **20**. Es konnte leicht aus **19** durch Lösen in wäßrigem Aceton erhalten werden. Umsetzung von **20** mit FDNB ergab das Tri-DNP-Derivat **6** und lieferte damit einen weiteren Beweis für dessen Konstitution. Durch Acetylierung war **20** erwartungsgemäß wieder in **3** überführbar.

Zur Charakterisierung des Bromids **19** wurde es mit Methanol in Nitromethan¹⁵⁾ umgesetzt. Neben **20** erhielten wir das β -Methylglucopyranosid **18**, das mit dem Acetylierungsprodukt von **17** identisch war. Umsetzung von **19** mit Natriumazid in Acetonitril¹⁶⁾ lieferte das Azid **21** und das Olefin **22**.

Für die Synthese eines Disaccharides der 2,3-Diamino-2,3-didesoxy-D-glucose wählten wir als zweite Monosaccharidkomponente die 3-Azido-3-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**24**)¹⁷⁾, da sie bereits bei mehreren Disaccharidsynthesen erfolgreich eingesetzt wurde^{1,18)}. Die Gegenwart der im IR-Spektrum leicht erkennbaren Azidbande sowie die durch ihre gelbe Farbe feststellbare DNP-Komponente erleichterten die Identifizierung der Reaktionsprodukte. Außerdem ist eine schrittweise, schonende Überführung von **24** in den freien 3-Aminozucker möglich. Bei der Umsetzung von **19** mit **24** in Toluol/Äthylenglycoldimethyläther (4:1)¹⁾

¹³⁾ W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, N. Wassiliadou-Micheli und L. Rolf, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3461.

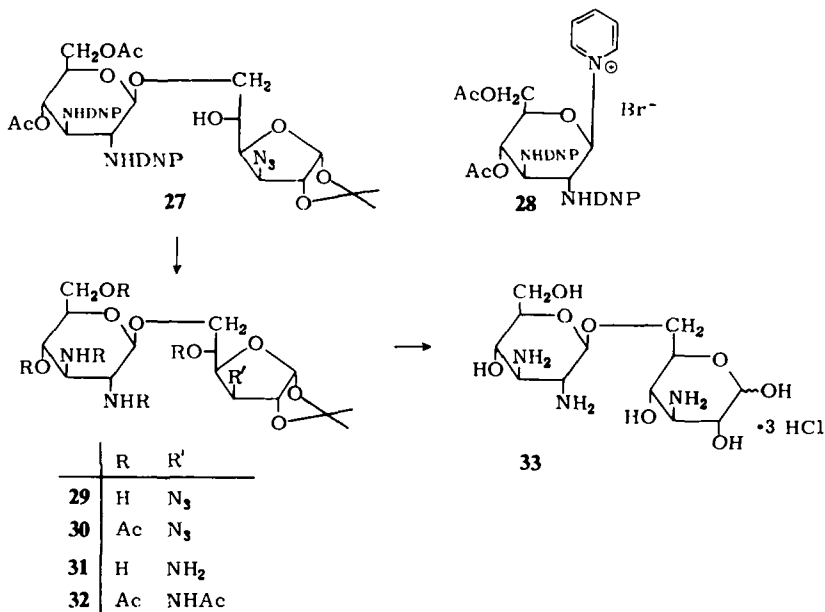
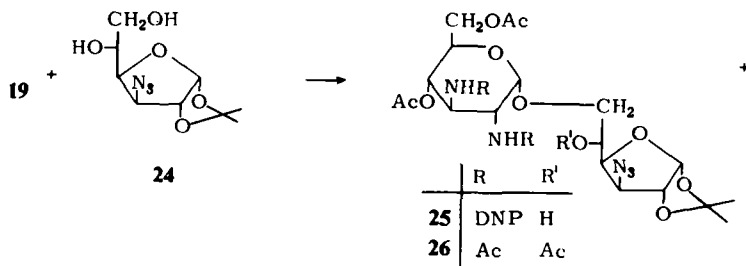
¹⁴⁾ S. J. Angyal und V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **25**, 1695 (1972).

¹⁵⁾ P. F. Lloyd und G. P. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2962.

¹⁶⁾ A. Bertho und A. Révész, *Liebigs Ann. Chem.* **581**, 161 (1953).

¹⁷⁾ W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **101**, 3802 (1968).

¹⁸⁾ W. Meyer zu Reckendorf und N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **103**, 1792 (1970).



unter Zusatz von Quecksilbersalzen¹⁹⁾ entstanden vier Reaktionsprodukte. Nach mehrfacher präparativer Schichtchromatographie konnten das Hydrolyseprodukt **20**, die anomeren Disaccharide **25** und **27** sowie das Olefin **22** erhalten werden. Die Unterscheidung der Konfiguration von **25** und **27** war durch ihre stark unterschiedlichen Drehwerte, vor allem aber durch ihre NMR-Spektren möglich. Hiernach war **25** α -konfiguriert, während **27** als das entsprechende β -Anomere anzusehen war. Durch vorheriges Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Zusatz eines Trockenmittels (1.5 h) und Verwendung von frisch hergestelltem Bromid **19** wurde die Bildung des Hydrolyseproduktes **20** weitgehend zurückgedrängt. Die Gesamtausbeute an Glycosidgemisch konnte dadurch bis auf 70% gesteigert werden, jedoch war die Bildung des β -Disaccharids im Gegensatz zu Glycosidsynthesen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen^{1,18)} immer bevorzugt ($1\alpha:2.2\beta$). Um die *Koenigs-Knorr*-Reaktion in die Richtung des erwünschten α -Disaccharides zu lenken, wurden die

¹⁹⁾ B. Helferich und K. Weis, Chem. Ber. **89**, 314 (1956).

Glycosidierungsbedingungen vielfach variiert. Unterschiedliche Lösungsmittelgemische von Toluol und Äthylenglycoldimethyläther sowie die reinen Lösungsmittel zeigten keinen Einfluß auf das Verhältnis von **25** und **27**. Auch in Toluol/Nitromethan (1:1) oder Acetonitril²⁰⁾ war eine verstärkte Bildung des α -Anomeren nicht zu beobachten. Die Verringerung der Katalysatormenge hatte nur eine geringe Auswirkung ($1\alpha:2.1\beta$). Umsetzungen von äquivalenten Mengen **19** und **24** (das Bromid wurde in zwei Anteilen in einigen Stunden Abstand in die siedende Lösung gegeben¹⁾) ergab ein Anomerenverhältnis von $1\alpha:2.4\beta$. Bei allen Reaktionen war die Bildung der Nebenprodukte **20** und **22** zu beobachten. Weitere Versuche, die Glycosidierungsreaktion zu beeinflussen, bestanden im Ersatz der Quecksilbersalze durch andere Katalysatoren. Bei Anwendung der vor kurzem von *Anderson*²¹⁾ bei einer Disaccharidsynthese erfolgreich eingesetzten Silbersalze (Silbercarbonat, Silberperchlorat) bildete sich trotz Drierite-Zusatz als Hauptkomponente das Hydrolyseprodukt **20**. Die Disaccharide **25** und **27** fielen nur in geringer Menge im Verhältnis $1\alpha:4\beta$ an. Bei Verwendung von Pyridin als Katalysator nach einer Methode von *Lloyd* und *Mitarb.*²²⁾ bildeten sich neben den Disacchariden **25** und **27** die Nebenprodukte **20** und **22** sowie eine fünfte Komponente, das Pyridiniumsalz **28**. Auch bei dieser Variante war die Bildung des β -Anomeren **27** bevorzugt ($1\alpha:2.9\beta$).

Behandlung von **25** und **27** mit basischem Ionenaustauscher und anschließende Acetylierung ergaben die Acetate **26** und **30**. Die Anomeren besaßen entsprechend ihrer Konfiguration eine positive (**26**) bzw. negative (**30**) optische Drehung.

Auf Grund der vorliegenden, geringen Menge des α -Disaccharides **25** sowie durch das labile Verhalten nach Abspaltung der DNP- und Acetyl-Gruppen bei der anschließenden Hydrierung konnte **25** nicht in das entsprechende freie Disaccharid übergeführt werden. Die Hydrierung von **29** in Methanol (1/2 h, 10proz. Palladium/Kohle) lieferte **31**, das durch das Acetat **32** charakterisiert wurde. **32** war auch aus **30** durch Hydrierung und anschließende Acetylierung zu erhalten. Um eine weitgehende Zersetzung bei der folgenden Isopropylidenabspaltung zu vermeiden, erwies sich die Überführung von **31** in das entsprechende Trihydrochlorid als zweckmäßig. Die Entfernung des Isopropylidenrestes erfolgte dann in wäßriger Trifluoressigsäure²³⁾. Nach Behandlung mit basischem Ionenaustauscher, Neutralisation mit Salzsäure und schichtchromatographischer Aufarbeitung fiel das Disaccharid **33** als amorphes, hygroskopisches Pulver an. Es zeigte eine schwach positive optische Drehung. Die Reduktionswirkung gegenüber Tetrazoliumblau bestätigte das Vorliegen des freien Zuckers.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

²⁰⁾ *B. Helferich* und *W. Ost*, Chem. Ber. **95**, 2612 (1962).

²¹⁾ *P. J. Pfäffli*, *S. H. Hixson* und *L. Anderson*, Carbohydrate Res. **23**, 195 (1972).

²²⁾ *P. F. Lloyd* und *G. P. Roberts*, J. Chem. Soc. **1965**, 6910.

²³⁾ *J. E. Christensen* und *L. Goodman*, Carbohydr. Res. **7**, 510 (1968).

Experimenteller Teil

Reaktion der 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose (1) mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol: 250 mg (1 mmol) des Diaminozuckers **1**^{11,12)} in 4 ml Wasser werden mit 16 ml Äthanol versetzt. Zu der Lösung werden 500 mg Natriumhydrogencarbonat (50proz. Überschuß) und 600 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (60proz. Überschuß) gegeben und unter Lichtausschluß bei Raumtemp. 48 h gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Nach Einengen auf ein geringes Volumen wird filtriert und zu der erwärmten Acetonlösung wenig heißes Wasser gegeben. Es kristallisiert 480 mg (2,4-Dinitrophenyl)-2,3-dideoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosid (**5**). Die Mutterlauge wird schichtchromatographisch im System $\text{CHCl}_3/20\%$ Methanol aufgetrennt. Die obere Hauptzone liefert weitere 80 mg (Ges.-Ausb. 83%) an **5**, die untere Hauptzone 77 mg (15%) 2,3-Dideoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranose (**2**). Aus Wasser fällt **2** amorph an.

Tri-DNP-Produkt 5: Schmp. 173–175°C, $[\alpha]_D^{20} = +686^\circ$ ($c = 1$; Aceton). — NMR (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.45 ($J_{1,2} = 2.5$ Hz); OH, 5.75; OH, 4.37–4.87 (D_2O -austauschbar); NH, 8.82 ($J = 10$ Hz); NH, 8.50–8.73.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{16}$ (676.5) Ber. C 42.61 H 2.98 N 16.56

Gef. C 42.68 H 3.36 N 16.70

Mol.-Masse 664 (dampfdruckosmometr.)

Di-DNP-Produkt 2: Schmp. 156–158°C; $[\alpha]_D^{20} = +663^\circ$ ($c = 1$; Aceton). — NMR (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 5.2–5.6 überlagert von OH; nach Austausch mit D_2O : 1-H, 5.28 ($J_{1,2} = 2$ Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (510.4) Ber. C 42.36 H 3.55 N 16.47 Gef. C 42.63 H 3.62 N 16.60

Reaktion von 2,3-Dideoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranose (2) mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol: 75 mg (0.15 mmol) **2** werden in 16 ml Äthanol gelöst. Nach Zusatz von 4 ml Wasser, 30 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (10proz. Überschuß) und 15 mg Natriumhydrogencarbonat (20proz. Überschuß) wird 30 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Es wird zur Trockne eingedampft, mit Aceton extrahiert, filtriert und die Acetonlösung auf ein geringes Volumen eingeeengt. Nach Zusatz von wenig Wasser kristallisiert die Verbindung bereitwillig. Ausb. nach chromatographischer Auftrennung der Mutterlauge 70 mg (71%) **5**. Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum stimmen überein.

Säurehydrolyse von 5: 102 mg (0.15 mmol) **5** werden in einer Mischung von 5 ml Äthanol, 5 ml Isopropylalkohol und 20 ml 2 N HCl 36 h unter Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen wird durch Kodestillation mit Wasser die Säure entfernt, in Aceton aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Der eingeengte Acetonextrakt wird schichtchromatographisch im System $\text{CHCl}_3/20\%$ Methanol aufgetrennt. Das Chromatogramm zeigt drei Hauptzonen.

Oberste Zone: Extraktion mit Aceton. Ausb. 18 mg Ausgangsverbindung **5**.

Mittlere Zone (Hauptzone): Extraktion mit Aceton. Ausb. 55 mg (71%) **2**, identisch mit obigem Produkt.

Untere Zone: Extraktion mit Methanol. Nach dem Eindampfen wird in Wasser aufgenommen und die gelbe Lösung mit 2 N HCl angesäuert. Die farblose Lösung wird mit CHCl_3 mehrmals extrahiert, bis die wäbr. Phase nach Zugabe von 2 N NaOH farblos bleibt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird die CHCl_3 -Lösung eingedampft. Ausb. 20 mg (72%) 2,4-Dinitrophenol, nach Schmp. (113–114°C aus Wasser), IR- und UV-Spektren mit der Vergleichssubstanz übereinstimmend.

1,4,6-Tri-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α - und - β -*D*-glucopyranose (**3** und **4**): 1.73 g (3.39 mmol) **2** werden in einem Gemisch von 50 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid über Nacht acetyliert. Es wird in Eiswasser eingerührt, abgenutscht und gründlich mit Wasser gewaschen. Rohausb. 1.91 g (89%). Nach Umkristallisieren aus Essigester 1.28 g, aus der Mutterlauge 0.25 g an α -Verbindung (**3**). Die verbliebene Restlauge wird chromatographisch aufgetrennt (Petroläther 60–90°C/Essigester 1:1; zweimaliges Entwickeln), die Zonen werden noch feucht mit $\text{CHCl}_3/20\%$ Methanol extrahiert. Die obere Zone liefert 210 mg β -Verbindung **4**, die untere Zone 110 mg α -Verbindung **3**. Ausb. an **3** 1.64 g (76%); **4** 0.21 g (10%).

α -Verbindung **3**: Schmp. 238–240°C (Essigester); $[\alpha]_D^{20} = +389^\circ$ ($c = 1$; Aceton). — NMR (in CD_3COCD_3 ; 220 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.41 ($J_{1,2} = 3$ Hz); 2-H, 5.39 ($J_{2,1} = 3$; $J_{2,\text{NH}} = 10$; $J_{2,3} = 10$ Hz); 3-H, 5.02 ($J_{3,2} = 10$; $J_{3,\text{NH}} = 10$; $J_{3,4} = 10$ Hz); 4-H, 5.62 ($J_{4,3} = 10$; $J_{4,5} = 10$ Hz); 5-H, 4.45 (Multipllett, gespalten, $J \approx 10$ Hz); 6-H, 4.33 ($J_{6,5} = 4$; $J_{6,6'} = 12$ Hz); 6'-H, 4.10 ($J_{6',5} = 1$; $J_{6',6} = 12$ Hz); NH (2), 8.7 (überlagert von 3-H der DNP-Gr.); 3 CH_3CO , 1.82 (s); 2.00 (s); 2.30 (s); DNP-Protonen: 6-H, 7.64 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.17 ($J_{5,3} = 3$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.70 ($J_{3,5} = 3$ Hz); 6-H, 7.81 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.17 ($J_{5,3} = 3$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.75 ($J_{3,5} = 3$ Hz).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{15}$ (636.5) Ber. C 45.28 H 3.80 N 13.21 Gef. C 45.26 H 3.86 N 13.12

β -Verbindung **4**: Schmp. 206–207°C ($\text{CHCl}_3/\text{Äthanol}$ oder Essigester/Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = +223^\circ$ ($c = 1$; Aceton). — NMR (in CD_3CN ; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.17 ($J_{1,2} = 8$ Hz); 4-H, 5.47 ($J_{4,3} = 9$; $J_{4,5} = 9$ Hz); H (5), 4.0–5.2; NH (2), 8.56 ($J = 9.5$ Hz); 3 CH_3CO , 2.10; 1.98; 1.85; DNP-Protonen: 6-H (2), 7.47 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); 5-H (2), 8.28 ($J_{5,3} = 3$, $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H (2), 8.78 ($J_{3,5} = 3$ Hz).

Gef. C 45.41 H 3.79 N 13.19

(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-di-*O*-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -*D*-glucopyranosid (**6**): 500 mg (0.74 mmol) **5** werden in 20 ml Pyridin unter Zusatz von 10 ml Acetanhydrid 24 h bei Raumtemp. acetyliert. Es wird in ca. 300 ml Eiswasser gegeben, das ausgefallene Produkt abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Aceton/Äthanol oder Acetonitril/Wasser ergibt 450 mg (80%); Schmp. 252–255°C; $[\alpha]_D^{20} = +560^\circ$ ($c = 1$; Aceton). — NMR (in CD_3COCD_3 ; 220 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.59 ($J_{1,2} = 3$ Hz); 2-H, 5.54 ($J_{2,1} = 3$; $J_{2,\text{NH}} = 10$; $J_{2,3} = 10$ Hz); 3-H, 5.09 ($J_{3,2} = 10$; $J_{3,4} = 10$; $J_{3,\text{NH}} = 10$ Hz); 4-H, 5.76 ($J_{4,5} = 10$; $J_{4,3} = 10$ Hz); 5-H, 4.47 (Multipllett, gespalten $J = 10$ Hz); 6-H, 4.32 ($J_{6,5} = 5$ Hz; $J_{6,6'} = 12.5$ Hz); 6'-H, 4.15 ($J_{6',6} = 12.5$; $J_{6',5} = 2.5$ Hz); NH, 8.81 ($J = 10$ Hz); NH, 8.88 ($J = 10$ Hz); 2 CH_3CO , 1.87 (s); 1.98 (s); DNP-Gruppe am NH: 6-H, 7.55 ($J_{6,5} = 9$ Hz); 5-H, 8.29 ($J_{5,3} = 2$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 3-H, 8.69 ($J_{3,5} = 2$ Hz); DNP-Gruppe am NH: 6-H, 7.86 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.18 ($J_{5,3} = 2$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.70 ($J_{3,5} = 2$ Hz); Glucosidische DNP-Gruppe: 6-H, 7.90 ($J_{6,5} = 9$ Hz); 5-H, 8.64 ($J_{5,3} = 3$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 3-H, 8.97 ($J_{3,5} = 3$ Hz).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{18}$ (760.5) Ber. C 44.22 H 3.18 N 14.73 Gef. C 44.28 H 3.28 N 14.91

Benzyl-2-acetamido-3-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy- α -*D*-glucopyranosid (**8**): 15.0 g (35.3 mmol) Azid **7**¹¹) werden in 1700 ml Methanol unter Zusatz von 5.0 g 10proz. Palladium/Kohle im H_2 -Strom 4 h hydriert. Das Produkt fällt aus allen gebräuchlichen Lösungsmitteln als Gel an. Ausb. 9.2 g, aus der Mutterlauge 1.9 g (79%); Schmelzverhalten: das Gel wandelt sich ab 195°C in Kristallbüschel um, Schmp. 247–250°C; $[\alpha]_D^{20} = +92^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ (398.4) Ber. C 66.32 H 6.57 N 7.03 Gef. C 66.56 H 6.21 N 7.72

Benzyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy- α -*D*-glucopyranosid (**9**): 12.0 g (30.1 mmol) **8** werden zu einer heißen Lösung von 45.0 g Kaliumhydroxid in 150 ml Äthanol gegeben und

20 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt vorsichtig in 1000 ml heißes Wasser und bewahrt zur Kristallisation über Nacht bei 4°C auf. Rohausb. 9.70 g (91%). Man löst das Rohprodukt in 300 ml Methanol, behandelt mit Kohle, filtriert und engt ein. Nach Zusatz von Wasser kristallisiert das Produkt. Ausb. 7.0 g; aus der Mutterlauge 0.89 g (74%). Die analytische Probe wurde schichtchromatographisch im System $\text{CHCl}_3/15\%$ Methanol nochmals gereinigt. Schmp. 106–108°C; $[\alpha]_D^{20} = +95^\circ$ ($c = 1$; Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (356.4) Ber. C 67.39 H 6.79 N 7.86 Gef. C 67.75 H 7.00 N 7.75

Benzyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosid (10): 1.78 g (5 mmol) des Diamins **9** werden in 350 ml Aceton und 70 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 2.5 g 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (35proz. Überschuß) und 1.15 g Natriumhydrogencarbonat (35proz. Überschuß) wird 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Das Aceton wird i. Vak. abgedampft und der wäbr. Rückstand mit Petroläther (30–40°C) ausgezogen, bis das überschüssige 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol fast vollständig entfernt ist. Der Rückstand wird zur Trockne eingedampft, in Aceton aufgenommen und in der Wärme auf ein geringes Volumen eingengt. Beim Erkalten kristallisiert die Verbindung unter Einschluß von 1 Mcläquiv. Aceton. Ausb. 2.51 g; aus der Mutterlauge unter Zusatz von Petroläther (30–40°C) 400 mg; aus der verbliebenen Restlauge durch chromatographische Auftrennung 170 mg. Ges.-Ausb. 3.08 g (90%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{12} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (746.7) Ber. C 56.30 H 4.59 N 11.26
Gef. C 56.60 H 4.43 N 11.20

Das bei der Kristallisation eingeschlossene Aceton ist durch 1 stdg. Erhitzen der gepulverten Substanz i. Vak. auf 150–160°C ohne Zersetzung der Verbindung zu entfernen. Schmp. 236–238°C; $[\alpha]_D^{20} = +455^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (688.6) Ber. C 55.81 H 4.10 N 12.21 Gef. C 56.00 H 4.45 N 12.08

Benzyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosid (12)

a) *Aus 10*: 1.0 g (1.34 mmol) rohes **10** wird in 400 ml 80proz. Essigsäure 45 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird zur Trockne eingedampft, bis zur Säurefreiheit mit Wasser und anschließend mit Äthanol nachgedampft. Umkristallisation aus Essigester/Petroläther (30–40°C). Ausb. 660 mg. Durch chromatographische Auftrennung der Mutterlauge waren weitere 120 mg reines **12** erhältlich. Ges.-Ausb. 780 mg (97%). Schmp. 226–228°C (Essigester/Petroläther 30–40°C); $[\alpha]_D^{20} = +655^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (600.5) Ber. C 50.00 H 4.03 N 13.99 Gef. C 49.97 H 4.10 N 13.81

b) *Aus 11*: 817 mg (3 mmol) der Benzylverbindung **11**, 750 mg Natriumhydrogencarbonat (50proz. Überschuß), 1.6 g 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol werden in 50 ml Aceton unter Zusatz von 10 ml Wasser 24 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Es wird eingedampft und mit Aceton extrahiert. Der Rückstand wird erneut mit 400 mg Natriumhydrogencarbonat und 800 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 60 ml Aceton/Wasser (5:1) umgesetzt. Nach Eindampfen und Extrahieren werden die vereinigten Acetonlösungen schichtchromatographisch im System $\text{CHCl}_3/20\%$ Methanol aufgetrennt. Ausb. 1.50 g (81%). Das Produkt ist mit der aus **10** dargestellten Verbindung identisch (Schmp., Misch-Schmp., $[\alpha]_D^{20}$, IR-Spektrum).

Säurehydrolyse von 12: 200 mg (0.33 mmol) der Benzylverbindung **12** werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 50 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 100 ml konz. Salzsäure wird 36 h unter Rückfluß und vor Licht geschützt erhitzt. Nach Eindampfen wird durch Kodestillation mit Wasser die Säure entfernt, in Aceton aufgenommen, vom Unlöslichen

abfiltriert und die Lösung schichtchromatographisch im System $\text{CHCl}_3/20\%$ Methanol aufgetrennt. Das Chromatogramm zeigt eine Hauptzone und mindestens sechs Nebenzonen. Die Hauptzone liefert 85 mg (50%) eines einheitlichen Produktes. Es ist mit **2** identisch.

Methyl-3-amino-2-benzamido-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- β -D-glucopyranosid (14): 6.0 g (14.6 mmol) Azid **13**¹² werden, in 1200 ml Methanol suspendiert, unter Zusatz von 2.0 g 10proz. Palladium/Kohle im H_2 -Strom 5 h hydriert. Es wird heiß abfiltriert und der Katalysator mehrmals mit heißem Methanol ausgewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt, das ausgefallene Produkt durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und zur Kristallisation über Nacht bei 4°C aufbewahrt. Ausb. 4.4 g; aus der Mutterlauge 0.7 g (91%); Schmp. 282 bis 283°C, Sublimation ab 185°C; $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$ ($c = 1$; DMSO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ (384.4) Ber. C 65.61 H 6.29 N 7.29 Gef. C 65.24 H 6.39 N 7.03

Methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy- β -D-glucopyranosid (15): 6.0 g (15.6 mmol) **14** werden mit einer Mischung von 75 ml Diäthylenglycol und 75 ml Hydrazinhydrat versetzt. Nach Zugabe von 7.5 g NaOH wird unter Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren erhitzt. Nach 24stdg. Sieden wird mit 800 ml Wasser versetzt und viermal mit je 150 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird auf 100 ml eingeeengt und zur Kristallisation mit Äther versetzt. Ausb. 4.0 g (91%); Schmp. 176–177°C, Sublimation ab 130°C; $[\alpha]_D^{20} = -79^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3). Die analytische Probe wird durch Vak.-Sublimation bei 140–145°C gereinigt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ (280.3) Ber. C 59.98 H 7.19 N 9.99 Gef. C 59.75 H 7.17 N 9.85

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosid (16): 2.0 g (7.15 mmol) des Diamins **15** werden in 200 ml Aceton mit einer Lösung von 1.35 g Natriumhydrogencarbonat (16.1 mmol; 10proz. Überschuß) in 60 ml Wasser und 3.5 g 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (18.8 mmol; 30proz. Überschuß) in 40 ml Aceton versetzt. Man rührt 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. Es wird eingedampft und der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen 1-Fluor-2,4-dinitrobenzols mehrmals mit Petroläther (30–40°C) ausgezogen. Man nimmt das Reaktionsgemisch in wenig Aceton auf und saugt von den unlöslichen Salzen ab. Zur Isolierung des Produktes wird in der Wärme mit Isopropylalkohol versetzt. Ausb. 2.27 g. Die Mutterlauge wird eingeeengt und das ausgefallene Rohprodukt abgenutscht. In der Restlauge verbleibt die Hauptmenge des sich bei der Reaktion bildenden 2,4-Dinitrophenols. Das Rohprodukt aus der Mutterlauge wird heiß in Isopropylalkohol gelöst und durch vorsichtiges Abkühlen zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.75 g; Ges.-Ausb. 4.02 g (91%). Schmp. 155–156°C (aus Äthanol); $[\alpha]_D^{20} = +250^\circ$ ($c = 1$, Aceton).

NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm); 1-H, 4.73 ($J_{1,2} = 7$ Hz); H (6), 3.67–4.60; CH_3O , 3.53 (s); =CH–Ph, 5.60 (s); C_6H_5 , 7.32; NH (2), 8.63 ($J = 8$ Hz); DNP-Protonen: 3-H, 8.97 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz); 3-H, 8.93 ($J_{3,5} = 3.0$ Hz); 5-H, 8.28 ($J_{5,3} = 3$, $J_{5,6} = 8$ Hz); 5-H, 8.19 ($J_{5,3} = 3$, $J_{5,6} = 8.5$ Hz); 6-H, 7.36 und 7.40 ($J > 6$ Hz, überlagert von C_6H_5).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (612.5) Ber. C 50.98 H 3.95 N 13.72 Gef. C 50.98 H 4.38 N 13.60

Methyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosid (17): 3.0 g (4.9 mmol) der Benzylidenverbindung **16** werden in 400 ml 80proz. Essigsäure 45 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Wasser nachgedampft. Aus Essigesteig unter Zusatz von Isopropylalkohol fallen 2.03 g, aus der Mutterlauge nochmals 0.23 g (88%). Schmp. 145–148°C; $[\alpha]_D^{20} = +406^\circ$ ($c = 1$, Aceton).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{12}$ (524.4) Ber. C 43.52 H 3.84 N 16.03 Gef. C 43.47 H 4.15 N 16.29

Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosid (18): 500 mg (0.95 mmol) **17** werden in 20 ml Pyridin unter Zusatz von 5.0 ml Acetanhydrid 20 h bei Raumtemp. acetyliert. Es wird in Eiswasser gegeben und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Rohausb. 525 mg (91%). Nach Umkristallisation aus CHCl_3 /Petroläther (30 bis 40°C) Schmp. 128–129°C; $[\alpha]_D^{20} = +270^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

NMR (in CD_3CN ; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 4.80 ($J_{1,2} = 7.5$ Hz); 4-H, 5.35 ($J_{4,3} = 9$; $J_{4,5} = 9$ Hz); H (5), 3.73–4.73; CH_3O , 3.48 (s); NH (2), 8.48 ($J \approx 10$ Hz); CH_3CO , 1.82 (s); CH_3CO , 2.08 (s); DNP-Protonen: 3-H (2), 8.81 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz); 5-H, 8.22 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 5-H, 8.26 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 6-H, 7.37 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 6-H, 7.40 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz). – NMR (in CDCl_3): CH_3CO , 2.00 (s); CH_3CO , 2.12 (s).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_{14}$ (608.5) Ber. C 45.39 H 3.98 N 13.81 Gef. C 44.90 H 4.08 N 13.60

2,3-Didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucose (2) aus 17: 1.1 g (2.1 mmol) Methylglucosid **17** werden in 250 ml 2 N HCl 5 h unter Rückfluß vor Licht geschützt erhitzt. Es wird eingedampft und bis zur Säurefreiheit mehrmals mit Wasser nachgedampft. Der Rückstand wird in Aceton aufgenommen, filtriert und der präparativen Dünnschichtchromatographie unterworfen (CHCl_3 /20% Methanol). Das Dünnschichtchromatogramm zeigt mehrere Zonen.

Obere Zone (Hauptzone): Ausb. 890 mg (83%) **2**. Die Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid liefert mit **3** und **4** identische Produkte.

Untere Zone: Ausb. 20 mg 2,4-Dinitrophenol; aufgearbeitet wie bei der Säurehydrolyse von **5**.

4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosylbromid (19): 1.0 g (1.57 mmol) **3** werden mit 100 ml Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Nach 4 stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. unter öfterem Umschwenken entsteht eine klare Lösung. Man fügt nochmals 50 ml Bromwasserstoff in Eisessig hinzu und läßt weitere 16 h vor Licht geschützt bei Raumtemp. stehen. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren in 1000 ml Eiswasser und 100 ml CHCl_3 eingetragen. Nach Abtrennen der CHCl_3 -Phase wird die wäbr. Phase zweimal mit je 100 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen werden unter Eiskühlung bis zur Säurefreiheit mit eisgekühlter 5proz. wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Es wird vom Salz abfiltriert, bei möglichst tiefer Temperatur auf ca. 20 bis 30 ml eingeengt und sofort unter kräftigem Rühren in ca. 1000 ml Petroläther (30–40°C) gegeben. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und noch ätherfeucht über $\text{CaCl}_2/\text{NaOH}$ i. Vak. getrocknet. Ausb. 960 mg (93%); Schmp. 126–128°C; $[\alpha]_D^{20} = +374^\circ$ ($c = 1$; CH_2Cl_2).

IR (Nujol): keine OH-Schwingung. – NMR (in CDCl_3 ; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.75 ($J_{1,2} \leq 1.5$ Hz); 4-H, 5.53 ($J_{4,3} = 9$; $J_{4,5} = 9$ Hz); H (5), 3.97–5.07; NH, 8.62 ($J = 10$ Hz); NH, 8.75 ($J \approx 10$ Hz); 2 CH_3CO , 1.97 (s), 2.15 (s); DNP-Protonen: 6-H, 7.25 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); 5-H, 8.24 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 3-H, 8.87 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz); 6-H, 7.30 ($J_{6,5} = 9$ Hz); 5-H, 8.30 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 3-H, 8.90 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BrN}_6\text{O}_{13}$ (657.4) Ber. C 40.20 H 3.22 Br 12.16 N 12.78
Gef. C 40.66 H 3.47 Br 11.23 N 12.71

4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucose (20): 100 mg (0.15 mmol) **19** werden in einer Lösung von 10 ml Aceton und 1 ml Wasser 15 min bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Das Reaktionsprodukt wird durch Petroläther (30–40°C) ausgefällt. Ausb. 70 mg (78%). Schmp. 140–142°C (aus Isopropylalkohol); $[\alpha]_D^{20} = +503^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

NMR (in CD₃CN; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 4-H, 5.13–5.83 (unaufgelöst; überlagert von 1-OH, 5.65); nach D₂O-Austausch 1-H, 5.43 ($J_{1,2} = 2.5$ Hz); H (5), 4.03–4.83; NH (2), 8.4–8.8, überlagert von 3-H der DNP-Gr.; 2 CH₃CO, 1.87 (s); 2.10 (s); DNP-Protonen: 6-H, 7.33 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.08 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.67 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz); 6-H, 7.42 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.13 ($J_{5,3} = 2$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.65 ($J_{3,5} = 2.0$ Hz).

C₂₂H₂₂N₆O₁₄ (594.5) Ber. C 44.45 H 3.73 N 14.14 Gef. C 44.57 H 4.18 N 14.29

Acetylierung von **20** in Pyridin/Acetanhydrid führt zu einem mit **3** identischen Produkt.

Umsetzung von 20 mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol: 120 mg (0.20 mmol) **20** werden in einer Mischung von 8 ml Aceton und 2 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 20 mg Natriumhydrogencarbonat (20proz. Überschuß) und 40 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (10proz. Überschuß) wird 20 h bei Raumtemp. vor Licht geschützt gerührt. Nach dem Eindampfen löst man in wenig Aceton, filtriert von den Salzen ab und versetzt mit Äthanol bis zur beginnenden Kristallisation. Ausb. 130 mg (85%). Das Produkt ist nach Schmp., $[\alpha]_D^{20}$ und IR-Spektrum mit (2,4-Dinitrophenyl)-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosid (**6**) identisch.

Umsetzung von 19 mit Methanol: Zur Lösung von 80 mg (0.12 mmol) **19** in 5.2 ml Nitromethan werden 0.2 g Drierite, 0.8 ml Methanol (200% Überschuß) und 340 mg Silbercarbonat gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. und Lichtausschluß ist die Reaktion beendet. Man filtriert durch Kieselgur und trennt das Reaktionsgemisch schichtchromatographisch im System CHCl₃/5% Methanol.

Obere Zone (Hauptzone): 62 mg (84%) Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosid, identisch mit **18**.

Untere Zone (Nebenzonen): 9 mg (12%) eines mit **20** identischen Produktes.

Umsetzung von 19 mit Natriumazid: 50 ml Acetonitril, 250 mg Natriumazid und 1.0 g Molekularsieb²⁴⁾ werden 30 min unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 620 mg (0.94 mmol) **19** wird das Reaktionsgemisch weitere 2.5 h im Sieden gehalten. Die Lösung wird eingedampft, in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Waschen mit Wasser erfolgt unter Zugabe von wenig CHCl₃ zur besseren Trennung der Phasen. Nach Einengen wird schichtchromatographisch aufgetrennt (Essigester/Petroläther 60–90°C, 5:6; zweimalige Entwicklung). Das Chromatogramm zeigt neben mehreren Verunreinigungen zwei Hauptzonen.

Die obere Zone liefert 4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosylazid (21). Ausb. 280 mg (48%); Schmp. 143–144°C (Acetonitril/Äther/Petroläther 30–40°C); $[\alpha]_D^{20} = +184^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

IR (Nujol): 2130 cm⁻¹ (N₃). – NMR (in CD₃COCD₃; 60 MHz; δ in ppm): H (3), 4.0–4.6; H (4), 4.7–5.9; NH (2), 8.5–8.9 (überlagert von 3-H der DNP-Gr.); 2 CH₃CO, 1.90 (s); 2.10 (s); DNP-Protonen: 6-H, 7.63 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.22 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H, 8.73 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz); 6-H, 7.73 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.27 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H, 8.77 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz). – NMR (in CD₃CN): 1-H, 5.28 ($J_{1,2} = 8$ Hz); 4-H, 5.40 ($J_{4,3} = 9.5$; $J_{4,5} = 9.5$ Hz).

C₂₂H₂₁N₉O₁₃ (619.5) Ber. C 42.65 H 3.42 N 20.35 Gef. C 42.83 H 3.60 N 20.21

Die untere Zone liefert 4,6-Di-O-acetyl-1,2,3-tridesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)-D-arabino-1-hexenopyranose (22). Ausb. 165 mg (31%); Schmp. 113–118°C (Methanol); $[\alpha]_D^{20} = +180^\circ$ ($c = 0.5$; Aceton).

²⁴⁾ Molekularsieb 4 Å; E. Merck AG, Darmstadt.

IR (Nujol): keine N_3 -Bande. — NMR (in $CDCl_3$; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 7.00 (s); 4-H, 5.53 ($J_{4,3} = 6$, $J_{4,5} = 6$ Hz); H (4), 4.1–4.9; 3-NH, 8.55 ($J = 8$ Hz); 2-NH, 9.12 (s); DNP-Protonen: 6-H (2), 7.24 und 7.36 ($J_{6,5} \approx 9$ Hz; von $CDCl_3$ teilweise überlagert); 5-H, 8.22 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 5-H, 8.30 ($J_{5,3} = 3$; $J_{5,6} = 9$ Hz); 3-H, 8.95 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz); 3-H, 8.98 ($J_{3,5} = 3$ Hz).

$C_{22}H_{20}N_6O_{13}$ (576.4) Ber. C 45.84 H 3.50 N 14.58 Gef. C 45.65 H 3.58 N 14.40

1,4,6-Tri-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-allopyranose (**23**): 310 mg (0.57 mmol) 2,3-Didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)-D-allose¹²⁾ werden in 10 ml Pyridin und 3 ml Acetanhydrid 18 h bei Raumtemp. acetyliert. Das in Eiswasser ausgefällte Acetylierungsprodukt wird in $CHCl_3$ /Essigester 10:1 (zweimalige Entwicklung) schichtchromatographiert. Als Hauptprodukt können 233 mg (65%) **23** gewonnen werden. Schmp. 185–186°C (aus Essigester/Äther); $[\alpha]_D^{25} = -145^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

NMR (in CD_3CN ; 100 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.31 ($J_{1,2} = 4$ Hz); H (6), 5.5–4.0; NH, 8.70 ($J = 9.5$ Hz); NH, 9.40 ($J = 10$ Hz); 3 CH_3CO , 1.79, 2.02, 2.32; DNP-Protonen: 6-H, 7.05 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz) und 7.34 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); 5-H, 8.18 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz) und 8.30 ($J_{5,3} = 2.5$; $J_{5,6} = 9.5$ Hz); 3-H, 8.86 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz) und 8.98 ($J_{3,5} = 2.5$ Hz).

$C_{24}H_{24}N_6O_{15}$ (636.5) Ber. C 45.28 H 3.80 N 13.21 Gef. C 45.04 H 3.90 N 12.91

Als Nebenprodukt können 97 mg isoliert werden. Schmp. 156–157°C (aus Äthanol); $[\alpha]_D^{25} = -105^\circ$ ($c = 0.6$; Aceton).

NMR (in CD_3CN ; 100 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.46 ($J_{1,2} = 4$ Hz); H (6), 5.4–4.0; NH, 8.71 ($J = 10$ Hz); NH, 9.02 ($J = 10$ Hz); 3 CH_3CO , 1.90, 2.12, 2.21; DNP-Protonen: 6-H, 7.11 ($J_{6,5} = 10$ Hz) und 7.28 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.09 ($J_{5,3} = 3$; $J_{5,6} = 10$ Hz) und 8.30 ($J_{5,3} = 3$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.79 ($J_{3,5} = 3$ Hz) und 8.89 ($J_{3,5} = 3$ Hz).

Gef. C 45.46 H 3.87 N 12.95

Umsetzung von 4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosylbromid (**19**) mit 3-Azido-3-desoxy-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**24**)

A) Unter Verwendung von $Hg(CN)_2$ und $HgBr_2$: 680 mg (2.77 mmol) des Azids **24**¹⁷⁾ werden in 32 ml Toluol und 8 ml Äthylenglycoldimethyläther unter Zusatz von 900 mg $Hg(CN)_2$, 450 mg $HgBr_2$ und 1.0 g Drierite 1.5 h unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 900 mg (1.40 mmol) des frisch hergestellten Bromids **19** erhitzt man weitere 16 h vor Licht geschützt. Nach dem Erkalten wird mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt, filtriert und dreimal mit konz. NaCl-Lösung unter Zusatz von wenig $CHCl_3$ zur besseren Trennung der Phasen ausgeschüttelt. Nach Einengen wird schichtchromatographisch im System $CHCl_3$ /4% Methanol aufgearbeitet (zweimalige Entwicklung). Das Chromatogramm zeigt vier gelbe, dicht zusammenlaufende Zonen (Zone 1–4), nach Detektion mit Ammoniummolybdat-Lösung²⁵⁾ eine weitere, fünfte Zone (Azid **24**). Zur vollständigen Reinigung der einzelnen Reaktionsprodukte wird erneut in folgenden Fließmitteln schichtchromatographiert: 1. (unterste) Zone in Essigester/ $CHCl_3$ /Methanol 10:10:1; 2. Zone und 3. Zone in Petroläther (60–90°C)/Essigester 1:1 (zweimalige Entwicklung); 4. Zone in Petroläther (60–90°C)/Essigester 6:5 (zweimalige Entwicklung).

1. Zone: 86 mg (11%) **20**. Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid liefert **3**.

2. Zone: 533 mg (48%) 3-Azido-3-desoxy-6-O-[4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosyl]-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**27**): Schmp. 128 bis 130°C (Essigester/Äther); $[\alpha]_D^{25} = +184^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

²⁵⁾ W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. 97, 325 (1964).

IR (Nujol): 3490 (OH); 3330 (NH); 2115 (N₃); 1745 (Ester); 1620, 1600 (aromat. C=C); 1525, 1515 (aromat. C—C, NH, NO₂); 1340 cm⁻¹ (NO₂). — NMR (in CDCl₃; 220 MHz; δ in ppm): Furanose-Protonen: 1-H, 5.79 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 2-H, 4.58 ($J_{2,1} = 3.5$ Hz); 5-OH, 3.19 (mit D₂O austauschbar); Isopropyliden-H (3), 1.28 (s) und -H (3) 1.40 (s); Pyranose-Protonen: 1-H, 4.94 ($J_{1,2} = 7$ Hz); 4-H, 5.30 ($J_{4,3} = 8$; $J_{4,5} = 8$ Hz); NH, 8.74 ($J = 8$ Hz); NH, 8.78 ($J = 8$ Hz); CH₃CO, 1.94 (s); CH₃CO, 2.09 (s); DNP-Protonen: 6-H, 7.32 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 6-H, 7.35 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H (2), 8.20 ($J_{5,3} = 2$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H (2), 8.88 ($J_{3,5} = 2$ Hz).

C₃₁H₃₅N₉O₁₈ (821.6) Ber. C 45.32 H 4.29 N 15.34 Gef. C 45.30 H 4.11 N 15.35

3. Zone: 240 mg (22%) 3-Azido-3-desoxy-6-O-(4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- α -D-glucopyranosyl)-1,2-O-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**25**): Schmp. 130 bis 133°C (amorph aus Methanol); $[\alpha]_D^{20} = +380^\circ$ ($c = 1$; Aceton).

IR (Nujol): 3500 (OH); 3330 (NH); 2105 (N₃); 1745 (Ester); 1620, 1595 (aromat. C=C); 1525, 1510 (aromat. C—C, NH, NO₂); 1340 cm⁻¹ (NO₂). — NMR (in CDCl₃; 220 MHz; δ in ppm): Furanose-Protonen: 1-H, 5.88 ($J_{1,2} = 3.5$ Hz); 2-H, 4.70 ($J_{2,1} = 3.5$ Hz); 5-OH, 3.08; Isopropyliden-H (3), 1.35 (s) und -H (3), 1.55 (s); Pyranose-Protonen: 1-H, 5.15 ($J_{1,2} = 2$ Hz); 4-H, 5.37 ($J_{4,3} = 10$; $J_{4,5} = 10$ Hz); NH, 8.59 ($J = 8$ Hz); NH, 8.90 ($J = 8$ Hz); CH₃CO, 1.88 (s); CH₃CO, 2.13 (s); DNP-Protonen: 6-H, 7.16 ($J_{6,5} = 10$ Hz); 5-H, 8.08 ($J_{5,3} = 2$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.78 ($J_{3,5} = 2$ Hz); 6-H, 7.25 ($J_{6,5} > 5$ Hz, CHCl₃ überlagert); 5-H, 8.14 ($J_{5,3} = 2$; $J_{5,6} = 10$ Hz); 3-H, 8.78 ($J_{3,5} = 2$ Hz).

Gef. C 45.42 H 4.47 N 15.26

4. Zone: 40 mg (6%) an mit **22** identischem Produkt.

B) Unter Verwendung von Ag₂CO₃ und AgClO₄: 80 mg (0.32 mmol) Azid **24**, 730 mg (2.65 mmol) Ag₂CO₃, 8 ml Toluol, 1 ml Äthylenglycoldimethyläther und 1.0 g Drierite werden 1 h vor Licht geschützt und unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 220 mg (0.33 mmol) des Bromids **19**, gelöst in 1 ml Äthylenglycoldimethyläther, und 10 mg (0.048 mmol) AgClO₄ läßt man weitere 6 h sieden. Es wird mit CHCl₃ verdünnt, abgenutscht und der Rückstand mehrmals mit CHCl₃ behandelt. Die Aufarbeitung erfolgt schichtchromatographisch wie unter A). Ausb. 88 mg (45%) **20**; 40 mg (15%) **27**; 10 mg (4%) **25**.

C) Unter Verwendung von Pyridin: 950 mg (3.87 mmol) Azid **24** und 800 mg Drierite werden 1 h in 8 ml Toluol und 2 ml trockenem Äthylenglycoldimethyläther unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach Zusatz von 60 mg (0.76 mmol) Pyridin und 250 mg (0.38 mmol) Bromid **19**, gelöst in 1 ml Äthylenglycoldimethyläther, wird weitere 20 h erhitzt. Nach Verdünnen mit CHCl₃ wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Auszüge werden schichtchromatographisch wie unter A) aufgearbeitet und liefern 20 mg (9%) **20**, 49 mg (16%) **27**, 17 mg (6%) **25** und 20 mg (10%) **22**. Der mit CHCl₃ ausgezogene Rückstand wird mehrmals heiß mit Methanol extrahiert, die methanolische Lösung anschließend mit Kohle behandelt, filtriert und heiß auf ein kleines Volumen eingengt. Es kristallisieren 43 mg (16%) 4,6-Di-O-acetyl-2,3-didesoxy-2,3-bis(2,4-dinitroanilino)- β -D-glucopyranosylpyridiniumbromid (**28**). Schmp. 156–157°C (Methanol); $[\alpha]_D^{20} = +68^\circ$ ($c = 0.5$; DMSO).

IR (Nujol): 3270 (NH); 1750 (Ester); 1620, 1600 (aromat. C=C); 1530, 1515 (aromat. C—C, NH, NO₂); 1340 (NO₂); 750, 725 (subst. Aromat); 685 cm⁻¹ (Pyridinium).

NMR (in [D₆]DMSO; 60 MHz; δ in ppm): 1-H, 6.87 ($J_{1,2} = 7$ Hz); H (3), 4.0–4.7; H (3), 5.1–6.0; CH₃CO, 1.92 (s); CH₃CO, 2.13 (s); DNP-6H, 7.17 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); DNP-

6H, 7.61 ($J_{6,5} = 9.5$ Hz); H (9), 7.8–9.0 [DNP-5-H (2); DNP-3-H (2); NH (2); Pyr-3-H, -4-H, -5-H]; Pyr-2-H und -6-H, 9.17 ($J = 5$ Hz).

[C₂₇H₂₆N₇O₁₃]Br (736.5) Ber. C 44.03 H 3.56 N 13.31 Gef. C 43.38 H 3.68 N 13.37

5-O-Acetyl-3-azido-3-desoxy-6-O-[2,3-diacetamido-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-glucopyranosyl]-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose (30): 390 mg (0.47 mmol) des β-Disaccharides **27** werden in 25 ml Aceton und 12.5 ml Wasser gelöst. Nach Zusatz von 12 ml Amberlite IRA 400 OH[⊖] wird bei Raumtemp. 24 h gerührt, filtriert und nochmals 8 h unter Zusatz von 5 ml Ionenaustauscher gerührt. Nach Filtration und Auswaschen des Ionenaustauschers wird die fast farblose Lösung unter Zusatz von Äthanol zum Sirup eingedampft und ergibt ein dünnschichtchromatographisch einheitliches Produkt (Cellulose, Laufmittel nach Fischer und Nebel²⁶), Ninhydrin). Ausb. 170 mg (88%) *3-Azido-3-desoxy-6-O-[2,3-diamino-2,3-didesoxy-β-D-glucopyranosyl]-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose (29)*. Das IR-Spektrum (Nujol) zeigt starke OH-, NH-Banden im Bereich 3500–3100; N₃-Schwingung bei 2120 cm⁻¹; keine Ester-, NO₂- und Aromaten-Banden. Das Rohprodukt wird in 12 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid 18 h bei Raumtemp. acetyliert, unter Zusatz von Toluol eingedampft und mehrmals mit Toluol nachgedampft. Aus CHCl₃/Äther fällt die Verbindung **30** als Gel an, ein großer Teil verbleibt in der Mutterlauge. Ausb. 95 mg (33%, bezogen auf **27**). Schmp. 162–163°C; $[\alpha]_D^{20} = -57^\circ$ ($c = 1$; CHCl₃).

IR (Nujol): 3290 (NH); 2110 (N₃); 1745 (Ester); 1655, 1550 cm⁻¹ (Amid I, II).

C₂₅H₃₇N₅O₁₃ (615.6) Ber. C 48.77 H 6.06 N 11.38 Gef. C 48.61 H 6.31 N 11.30

5-O-Acetyl-3-azido-3-desoxy-6-O-[2,3-diacetamido-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-α-D-glucopyranosyl]-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose (26): Die Entfernung der Schutzgruppen aus dem α-Disaccharid **25** und die anschließende Acetylierung erfolgen in der gleichen Weise wie bei der Darstellung von **30** aus dem β-Disaccharid **27**. Ausb. 95 mg (51%, bezogen auf **25**); Schmp. 208–209°C (Äthanol/Äther/Petroläther 30–40°C); $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$ ($c = 1$; Äthanol).

IR (Nujol): 3350, 3310 (NH); 2120 (N₃); 1750 (Ester); 1655 (Amid I); 1545, 1530 cm⁻¹ (Amid II).

Gef. C 48.48 H 6.05 N 11.28

3-Acetamido-5-O-acetyl-3-desoxy-6-O-[2,3-diacetamido-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-β-D-glucopyranosyl]-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose (32): 420 mg (0.51 mmol) **27** werden in der angegebenen Weise zu **29** umgesetzt. Das Rohprodukt wird in 40 ml Methanol unter Zusatz von 100 mg 10proz. Palladium/Kohle 1/2 h im H₂-Strom hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators dampft man zur Trockne ein, trocknet kurze Zeit i. Vak. und acetyliert das Rohprodukt **31** in 5 ml Pyridin unter Zusatz von 2 ml Acetanhydrid. Nach 18 h bei Raumtemp. wird unter Zusatz von Toluol zur Trockne eingedampft und mehrmals mit Toluol nachgedampft. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgt schichtchromatographisch im System CHCl₃/12% Methanol. Ausb. 130 mg (41%). Schmp. 280–282°C, Sublimation ab 245°C; $[\alpha]_D^{20} = -5^\circ$, $[\alpha]_{300}^{20} = -69^\circ$ ($c = 1$; Äthanol).

IR (Nujol): 3360 (NH); 1750 (Ester); 1665, 1545 cm⁻¹ (Amid I, II).

Das Produkt **32** entsteht auch durch Hydrierung des Azids **30** und anschließende Acetylierung in Pyridin/Acetanhydrid.

C₂₇H₄₁N₃O₁₄ (631.6) Ber. C 51.34 H 6.54 N 6.65 Gef. C 50.86 H 6.76 N 6.56

²⁶ F. G. Fischer und H. J. Nebel, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **302**, 10 (1955).

3-Amino-3-desoxy-6-O-[2,3-diamino-2,3-dideoxy-β-D-glucopyranosyl]-D-glucose-trihydrochlorid (33): Von 425 mg (0.52 mmol) **27** werden in der angegebenen Weise die Schutzgruppen mit Ionenaustauscher entfernt und anschließend wird zu **31** hydriert. Nach Filtration und Einengen der Lösung auf ca. 2 ml wird mit 0.1 N HCl neutralisiert, zur Trockne eingedampft und mit 10 ml Wasser nachgedampft. Man nimmt den Rückstand in 1.5 ml Wasser auf, versetzt mit 5.0 ml Trifluoressigsäure und läßt bei Raumtemp. 2 h stehen. Anschließend wird eingedampft, mit Wasser nachgedampft, in 10 ml Wasser aufgenommen und zur Entfernung der Säurereste mit Amberlite IRA 400 OH[⊖] kurzzeitig behandelt. Nach Filtration wird die Base mit 0.1 N HCl genau neutralisiert. Das nach dem Eindampfen erhaltene Produkt ist nach dem Dünnschichtchromatogramm nicht rein (Cellulose, *tert*-Butylalkohol/Eisessig/Wasser 1:1:1, Ninhydrin). Es wird auf Cellulose im gleichen System schichtchromatographisch gereinigt. Nach Extraktion mit Methanol/Wasser 1:1, Abdampfen und Trocknen fällt ein farbloses, hygroscopisches Pulver an, das zur Analyse 12 h bei 110° C i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 97 mg (42%); $[\alpha]_D^{20} = +4^\circ$ ($c = 1$; Wasser; keine Mutarotation).

C₁₂H₂₅N₃O₈ · 3 HCl (448.7) Ber. C 32.12 H 6.29 N 9.36 Gef. C 32.23 H 6.49 N 9.08

[94/74]