

Bausteine von Oligosacchariden, VI¹⁾

Synthese von Streptobiosamin

Hans Paulsen*, Peter Stadler und Folkhard Tödter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 13. August 1976

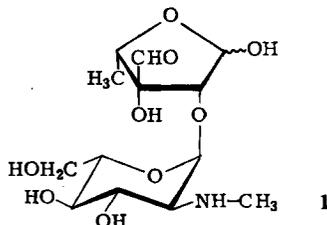
Eine Synthese der 5-Desoxy-2-*O*-(2-desoxy-2-methylamino- α -D-glucopyranosyl)-3-*C*-formyl-D-lyxofuranose (11) (D-Streptobiosamin) wird beschrieben. Die gleiche Synthese wurde auch mit den entsprechenden L-Zuckern durchgeführt. Sie lieferte 5-Desoxy-2-*O*-(2-desoxy-2-methylamino- α -L-glucopyranosyl)-3-*C*-formyl-L-lyxofuranose (1) (L-Streptobiosamin), das den Disaccharidbaustein des Streptomycins darstellt.

Building Units for Oligosaccharides, VI¹⁾

Synthesis of Streptobiosamine

A synthesis of 5-deoxy-2-*O*-(2-deoxy-2-methylamino- α -D-glucopyranosyl)-3-*C*-formyl-D-lyxofuranose (11) (D-streptobiosamine) is described. The same synthesis was repeated with the corresponding L-sugars. It leads to 5-deoxy-2-*O*-(2-deoxy-2-methylamino- α -L-glucopyranosyl)-3-*C*-formyl-L-lyxofuranose (1) (L-streptobiosamine), the disaccharide portion of streptomycin.

Nachdem uns die Synthese der Pseudodisaccharid-Komponente des Streptomycins aus Streptose und Streptidin gelungen war²⁾, haben wir auch die Darstellung der Disaccharid-Komponente, des Streptobiosamins (1)³⁾, das aus *N*-Methyl-L-glucosamin⁴⁾ und L-Streptose⁵⁾ besteht, untersucht. Streptobiosamin (1) oder dessen Derivate sind durch saure Partialhydrolyse aus Streptomycin gewinnbar³⁾, da die Bindung zwischen Streptose und Streptidin leicht sauer gespalten wird. Dihydrostreptobiosamin, das an Stelle der empfindlichen Streptose die Dihydrostreptose enthält, ist kürzlich von Umezawa⁶⁾ synthetisiert worden.



¹⁾ V. Mitteil.: H. Paulsen, F. Tödter, A. Banaszek und P. Stadler, Chem. Ber. 110, 1916 (1977), vorstehend.

²⁾ H. Paulsen, P. Stadler, A. Banaszek und F. Tödter, Chem. Ber. 110, 1908 (1977).

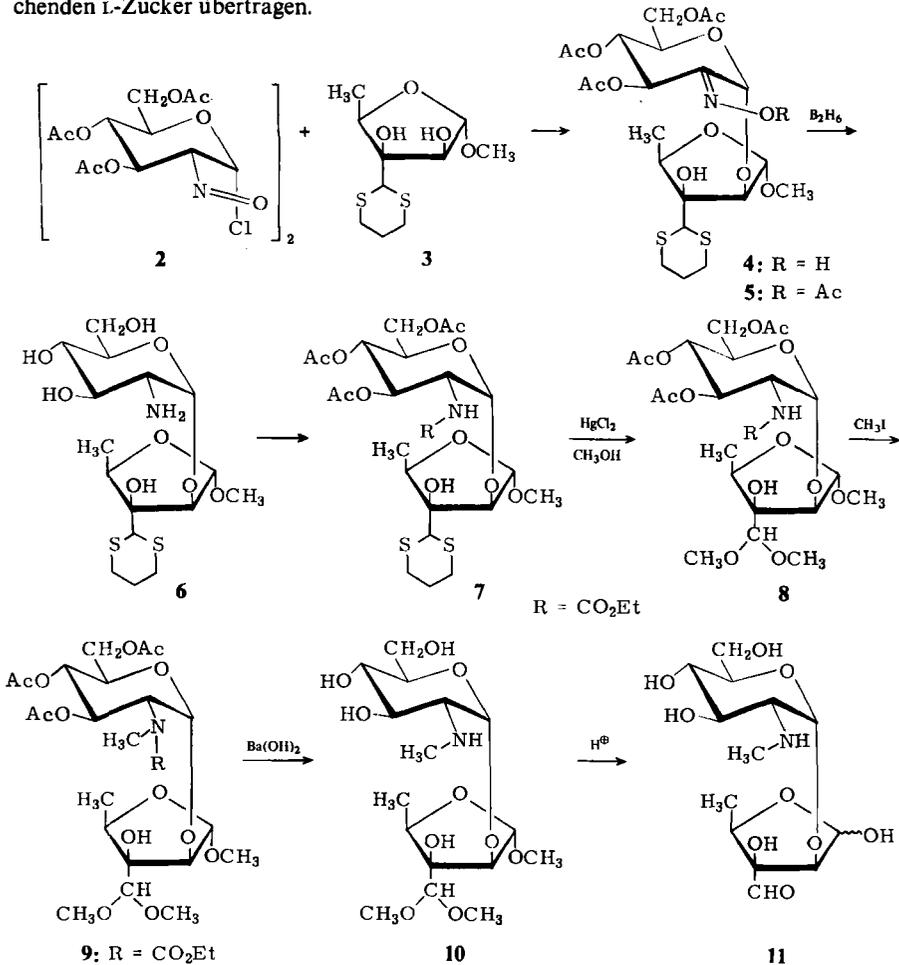
³⁾ J. Fried und O. Wintersteiner, J. Am. Chem. Soc. 69, 79 (1947).

⁴⁾ F. A. Kuehl jr., E. H. Flynn, F. W. Holly, R. Mozingo und K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. 69, 3032 (1947).

⁵⁾ J. R. Dyer, W. E. McGonigal und K. C. Rice, J. Am. Chem. Soc. 87, 654 (1965).

⁶⁾ S. Umezawa, H. Sano und T. Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 556 (1975).

Das Hauptproblem der Synthese des Streptobiosamins ist die Herstellung der α -glycosidischen Verknüpfung des *N*-Methyl-L-glucosamins zur L-Streptose. Prinzipiell sind für eine selektive α -Glycosidsynthese von 2-Amino-Zuckern nur zwei Methoden als befriedigend anzusehen. Die „Nitroso-Methode“ von Lemieux⁷⁾ oder die von uns⁸⁾ kürzlich entwickelte „Azid-Methode“. Will man nur in der D-Reihe α -verknüpfte Aminoglycoside herstellen, so wäre der „Azid-Methode“ der Vorzug zu geben. Ist aber, wie hier beabsichtigt, auch die Synthese der L-Form des Aminoglycosids vorgesehen, so ist die „Nitroso-Methode“ günstiger, da hier das entsprechende Ausgangsprodukt, das 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-L-glucal, gerade noch aus L-Glucose zugänglich ist. Es wurde daher die „Nitroso-Methode“ gewählt. Die Gesamtsynthese wurde zunächst mit den gut zugänglichen Zuckern der D-Reihe durchgeführt und dann in kleineren Mengen auf die entsprechenden L-Zucker übertragen.



⁷⁾ R. U. Lemieux, Y. Ito, K. James und T. L. Nagabushan, *Can. J. Chem.* **51**, 7 (1973).

⁸⁾ H. Paulsen und W. Stenzel, *Angew. Chem.* **87**, 547 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 558 (1975).

Das durch Addition von Nitrosylchlorid an 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-*D*-glucal gewinnbare dimere 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-nitroso- α -*D*-glucopyranosylchlorid (**2**)⁷⁾ wurde in Dimethylformamid mit dem Dithian-Derivat der *D*-Streptose (**3**)^{9, 10)} umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung wurde in 30% Ausbeute das α -Hydroxyimino-Glycosid **4** isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum war mit der Struktur **4** in bester Übereinstimmung. Die positive optische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +74^\circ$ deutete auf eine α -glycosidische Verknüpfung der beiden Zucker hin.

Eine Reihe von Vorversuchen ergab, daß die Reduktion der Hydroxyimino-Gruppe am günstigsten mit Diboran in Tetrahydrofuran¹¹⁾ durchzuführen ist. Für die Reduktion wird das Acetat **5** eingesetzt. Die Reduktion verläuft stereoselektiv und liefert das Amin **6** mit *gluco*-Konfiguration. Der Dithianring bleibt bei der Reduktion unangegriffen. Zur Sicherung der Struktur wurde **6** in ein Tetraacetat übergeführt, dessen 270 MHz-¹H-NMR-Spektrum gut zu analysieren war. Für den Pyranoseteil wurde $J_{2',3'} = 10.2$ Hz gefunden, was eindeutig die *gluco*-Konfiguration beweist. Die Kopplung $J_{1',2'} = 3.7$ Hz entspricht einer äquatorial-axial-Stellung für 1'-H und 2'-H in der Pyranose, womit die gewünschte α -glycosidische Verknüpfung des Amino-Zuckers zur Streptose abgesichert ist. Zur weiteren Synthese wurde **6** direkt mit Chlorameisensäure-ethylester in eine *N*-Ethoxycarbonylverbindung übergeführt, die nach Acetylierung das kristalline Triacetat **7** liefert. Im 270 MHz-¹H-NMR-Spektrum von **7** treten auch die für die *gluco*-Konfiguration und α -Verknüpfung charakteristischen Kopplungen auf.

Da die 1,3-Dithiangruppe durch Alkylierungsmittel gespalten wird, wurde **7** vor der *N*-Methylierung mit Quecksilber(II)-chlorid/Quecksilberoxid in Methanol in das Dimethylacetal **8** übergeführt. Mit Methyljodid/Silberoxid ist dann aus **8** die *N*-Methylverbindung **9** zu erhalten.

Die Entblockierung des *D*-Streptobiosamin-Derivates **9** erfolgt zunächst mit Bariumhydroxid. Hierbei werden die Ethoxycarbonylgruppe und die Acetylgruppen unter Bildung von **10** abgespalten. Das ¹H-NMR-Spektrum von **10** ist identisch mit dem einer entsprechenden Probe der *L,L*-Form, die durch Methanolyse aus Streptomycin¹²⁾ gewonnen worden war. Die saure Hydrolyse von **10** lieferte dann das freie *D*-Streptobiosamin (**11**) (*D,D*-Form) als Hydrochlorid in amorpher Form.

Die gesamte beschriebene Synthese wurde anschließend in allen Teilschritten mit den Zuckern der *L*-Reihe durchgeführt. Hierbei wurde von *L*-Glucose ausgegangen, die in das entsprechende *L*-Produkt von **2** übergeführt wurde. Als zweite Kopplungskomponente wurde die *L*-Form des Streptose-Derivates **3** eingesetzt. Die Synthese lieferte in der Endstufe *L*-Streptobiosamin **1** (*L,L*-Form), das in allen Daten mit einer aus Streptomycin durch Abbau gewonnenen Vergleichsprobe¹³⁾ identisch war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für die Unterstützung bei den Untersuchungen.

⁹⁾ Die Darstellung des *D*-Produktes **3** erfolgte aus *D*-Arabinose in der gleichen Weise wie es bei der entsprechenden *L*-Verbindung beschrieben wurde. Vgl. Lit.¹⁰⁾.

¹⁰⁾ H. Paulsen, V. Sinnwell und P. Stadler, Chem. Ber. **105**, 1978 (1972); H. Paulsen, P. Stadler und F. Tödter, ebenda **110**, 1896 (1977).

¹¹⁾ R. U. Lemieux, K. James und T. L. Nagabushan, Can. J. Chem. **51**, 48 (1973).

¹²⁾ N. G. Brink, F. A. Kuehl und K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2557 (1946).

¹³⁾ F. A. Kuehl, E. H. Flynn, N. G. Brink und K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2096 (1946).

Experimenteller Teil

Allgemeine Methoden: Vergleiche vorhergehende Veröffentlichung¹⁾.

Dimeres 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-nitroso- α -L-glucopyranosylchlorid: Die Darstellung erfolgt aus 2.0 g 3,4,6-Tri-O-acetyl-L-glucal durch Addition von Nitrosylchlorid, wie bei Lemieux et al.⁷⁾ beschrieben. Ausb. 2.1 g (84%). Schmp. 122°C. $[\alpha]_D^{22} = -150^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

Methyl-5-desoxy-3-C-(formyl-trimethylendithioacetal)-2-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-hydroxyimino- α -D-arabino-hexopyranosyl)- α -D-lyxofuranosid (4) sowie das entsprechende L-Disaccharid: 1.1 g (4.15 mmol) **3**^{9,10)} werden in 15 ml absolutiertem Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoff mit 1.6 g (1.3 mmol) **2**⁷⁾ im Dunkeln umgesetzt. Nach 65 h bei Raumtemp. wird das DMF i. Hochvak. abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die organische Phase viermal mit Wasser gewaschen. In dem nach Trocknen und Eindampfen i. Vak. zurückbleibenden Sirup (2.0 g) sind, wie dünnschichtchromatographisch (Toluol/Aceton 5:2) festgestellt wird, zwei Hauptsubstanzen und eine Reihe von Zersetzungsprodukten (mit kleinen R_F -Werten) vorhanden. Zur Auftrennung wird der Sirup auf eine Säule (4 \times 40 cm mit 200 g Kieselgel nach Herrmann) gebracht und mit Ether/Petrolether (60–70°C) (8:1) eluiert. Als erste Substanz isoliert man **2**. Anschließend wird das gewünschte Disaccharid **4** erhalten. Ausb. 700 mg (30%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = +74^\circ$ ($c = 2.0$ in CHCl_3).

¹H-NMR (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.83$ s, 2-H 4.43 s, 3-Formyl-H 3.99 s, 5-H 1.32 d, 1'-H 6.25 s, 3'-H 5.76 d, 4'-H 5.18 t, OCH_3 3.33 s, OAc 2.06 s, 2.09 s, 2.10 s, NOH 9.05 ppm s.

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_{12}\text{S}_2$ (567.6) Ber. C 46.55 H 5.86 N 2.47 S 11.30
Gef. C 46.92 H 6.00 N 2.13 S 11.01

Zur Synthese des entsprechenden L-Disaccharides werden 550 mg (2.08 mmol) Methyl-5-desoxy-3-C-(formyl-trimethylendithioacetal)- α -L-lyxofuranosid wie oben mit 800 mg (1.15 mmol) des Dimeren des 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-nitroso- α -L-glucopyranosylchlorids umgesetzt. Ausb. 367 mg (35%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = -75^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_{12}\text{S}_2$ (567.6) Ber. C 46.55 H 5.86 N 2.47 S 11.30
Gef. C 47.01 H 6.11 N 2.09 S 10.98

Methyl-2-O-(2-acetoxyimino-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-arabino-hexopyranosyl)-5-desoxy-3-C-(formyl-trimethylendithioacetal)- α -D-lyxofuranosid (5) sowie das entsprechende L-Disaccharid: Die Acetylierung von 700 mg **4** in 8 ml Pyridin mit 7 ml Acetanhydrid liefert nach Aufarbeitung einen farblosen Sirup. Ausb. 700 mg (92%). $[\alpha]_D^{22} = +63^\circ$ ($c = 4.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_{13}\text{S}_2$ (609.7) Ber. C 47.28 H 5.79 N 2.30 S 10.51
Gef. C 47.21 H 5.60 N 2.10 S 10.22

Die Acetylierung von 250 mg des entsprechenden L-Disaccharides wird wie oben beschrieben durchgeführt. Ausb. 250 mg (92%) Sirup. $[\alpha]_D^{25} = -65^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_{13}\text{S}_2$ (609.7) Ber. C 47.28 H 5.79 N 2.30 S 10.51
Gef. C 47.55 H 5.93 N 2.07 S 10.03

Methyl-5-desoxy-3-C-(formyl-trimethylendithioacetal)-2-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-ethoxycarbonylamino- α -D-glucopyranosyl)- α -D-lyxofuranosid (7) sowie das entsprechende L-Disaccharid: Zu einer unter N_2 hergestellten Lösung von 200 mg **5** in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man bei -20°C vorsichtig unter gutem Rühren 9 ml einer 1 M Lösung von Diboran in Tetrahydrofuran. Nach 35 h bei Raumtemp. hydrolysiert man das überschüssige Diboran durch vorsichtige Zugabe von 20 ml absol. Methanol. Man dampft i. Vak. ein, nimmt in absol. Methanol auf und dampft erneut ein. Das zurückbleibende Glas wird in 7 ml absol. Methanol gelöst und durch kurzzeitiges Schütteln mit Ionenaustauscherharz (IR-400, OH^- -Form) entionisiert. Durch Filtrieren und Eindampfen des Filtrats wird **6** als farbloser Sirup erhalten. Das Rohprodukt wird

unmittelbar in 6 ml Aceton/Wasser (6:4) gelöst. Nach Zugabe von 250 mg Natriumcarbonat und Kühlen auf 0°C wird unter starkem Rühren tropfenweise mit 0.3 ml Chlorameisensäure-ethylester versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemp., verdünnt mit 15 ml Aceton, filtriert und dampft das Filtrat i. Hochvak. ein. Der Rückstand wird in 10 ml Wasser aufgenommen. Die wäßrige Phase wird mit 1 ml Chloroform gewaschen, abgetrennt und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 3 ml Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid acetyliert. Man arbeitet wie üblich auf und kristallisiert aus Ether/Hexan. Ausb. 100 mg (49%). Schmp. 166–168°C. $[\alpha]_D^{20} = +95^\circ$ ($c = 1.1$ in CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.90$ d, 2-H 4.30 d, 4-H 4.33 q, 5-H 1.32 d, 1'-H 5.29 d, 3'-H 5.25 q, 4'-H 5.12 q, OCH_3 3.37 s, NH 5.68 ppm d. $J_{1,2} = 2.1$, $J_{4,5} = 6.3$, $J_{1',2'} = 3.5$, $J_{2',3'} = 10.6$, $J_{3',4'} = 9.4$ Hz.

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_{13}\text{S}_2$ (625.7) Ber. C 47.99 H 6.28 N 2.23 S 10.24
Gef. C 47.95 H 6.37 N 2.16 S 9.80

Die Darstellung des entsprechenden L-Produktes erfolgt analog. Aus 250 mg L,L-Form von 5 erhält man 110 mg (42%) L,L-Form von 7. Schmp. 163–164°C. $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$ ($c = 0.9$ in CHCl_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_{13}\text{S}_2$ (625.7) Ber. C 47.99 H 6.28 N 2.23 S 10.24
Gef. C 47.88 H 6.30 N 2.10 S 10.00

Methyl-2-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-5-desoxy-3-C-(formyl-trimethylendithioacetal)- α -D-lyxofuranosid: Das Reaktionsprodukt der Diboranreduktion von 450 mg 5 wird in 5 ml Pyridin mit 4 ml Acetanhydrid acetyliert. Man arbeitet wie üblich auf und erhält die Titelverbindung als gelblichen Feststoff. Zur Reinigung wird aus Chloroform/Ether/Hexan kristallisiert. Ausb. 250 mg (57%). Schmp. 189°C. $[\alpha]_D^{20} = +103^\circ$ ($c = 1.55$ in CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.89$ d, 2-H 4.26 d, 3-Formyl-H 4.18 s, 4-H 4.34 q, 5-H 1.32 d, 1'-H 5.24 d, 2'-H 4.42 m, 3'-H 5.23 t, 4'-H 5.14 t, OCH_3 3.36 s, Dithian 4H 2.8–3.0 m, 2H 2.0 bis 2.2 m, NH 6.56 ppm d. $J_{1,2} = 2.0$, $J_{4,5} = 6.2$, $J_{1',2'} = 3.7$, $J_{2',3'} = 10.2$, $J_{3',4'} = 9.9$ Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{NO}_{12}\text{S}_2$ (595.7) Ber. C 48.39 H 6.26 N 2.35 S 10.76
Gef. C 48.44 H 6.27 N 2.22 S 10.80

Methyl-5-desoxy-3-C-(formyl-dimethylacetal)-2-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-ethoxycarbonylamino- α -D-glucopyranosyl)- α -D-lyxofuranosid (8) sowie das entsprechende L-Disaccharid: 50 mg 7 werden in 3 ml absol. Methanol mit 400 mg Quecksilber(II)-chlorid und 400 mg rotem Quecksilberoxid unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 h ist dünnschichtchromatographisch in Toluol/Aceton (1:1) als Laufmittel kein 7 mehr nachzuweisen. Zur Aufarbeitung wird mit 10 ml Chloroform versetzt, filtriert und das Filtrat mit wäßrigem N KI gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und engt i. Vak. zum farblosen Sirup ein. Ausb. 38 mg (82%). $[\alpha]_D^{20} = +108^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.90$ d, 2-H 4.32 d, 4-H 4.20 q, 1'-H 5.12 d, 3'-H 5.20 t, 4'-H 5.13 q, OCH_3 3.58 s, 3.51 s, 3.41 s, NH 5.63 ppm d. $J_{1,2} = 3.4$, $J_{4,5} = 6.3$, $J_{1',2'} = 3.5$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3',4'} = 9.4$ Hz.

$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_{15}$ (581.6) Ber. C 49.56 H 6.76 N 2.40 Gef. C 49.63 H 6.60 N 2.25

Bei der Darstellung der entsprechenden L-Verbindung liefern 51 mg der L,L-Form von 7 30 mg (63%) der L,L-Form von 8 als farblosen Sirup. $[\alpha]_D^{20} = -110^\circ$ ($c = 2.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_{15}$ (581.6) Ber. C 49.56 H 6.76 N 2.40 Gef. C 49.92 H 6.91 N 2.19

Methyl-5-desoxy-3-C-(formyl-dimethylacetal)-2-O-[3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-(N-ethoxycarbonyl-N-methylamino)- α -D-glucopyranosyl]- α -D-lyxofuranosid (9) sowie das entsprechende L-Disaccharid: 100 mg 8 werden in 2 ml DMF mit 240 mg Silberoxid und 0.2 ml Methyljodid 5 h bei Raumtemp. gerührt. Dünnschichtchromatographisch (Essigester/Hexan 5:4) ist die N-Methylierung zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen. Man zentrifugiert, verdünnt das Zentrifugat mit 5 ml Chloroform und wäscht nacheinander mit wäßriger Kaliumcyanidlösung und Wasser. Trocknen

und Eindampfen i. Vak. liefert einen farblosen Sirup. Ausb. 70 mg (68%). $[\alpha]_D^{25} = +106^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1-H $\delta = 4.92$, 2-H 4.46, 5-H 1.25 d, 1'-H 5.20 d, 3'-H 5.55 q, 4'-H 5.26 q, OCH_3 3.42 s, 3.48 s, 3.50 s, NCH_3 2.93 ppm s. $J_{1,2} = 3.6$, $J_{4,5} = 6.0$, $J_{1',2'} = 4.5$, $J_{3',4'} = 8.75$ Hz.

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_{15}$ (595.6) Ber. C 50.42 H 6.94 N 2.35 Gef. C 50.43 H 7.01 N 2.28

Bei der Darstellung des entsprechenden L-Produktes liefert die N-Methylierung von 30 mg L-L-Form von **8** 25 mg (80%) L,L-Form von **9**. Schmp. 81–83°C. $[\alpha]_D^{20} = -106^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_{15}$ (595.6) Ber. C 50.42 H 6.94 N 2.35 Gef. C 50.91 H 7.01 N 2.20

Die Substanz ist in allen Daten mit einer aus Streptomycin gewonnenen Vergleichsprobe identisch¹²⁾.

Methyl-5-desoxy-2-O-(2-desoxy-2-methylamino- α -D-glucopyranosyl)-3-C-(formyl-dimethylacetal)- α -D-lyxofuranosid (10) sowie das entsprechende L-Produkt: 50 mg **9** werden in 5 ml Wasser mit 1.5 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ für 84 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert, fällt die gelösten Bariumsalze mit Kohlendioxid, filtriert und behandelt mit Aktivkohle. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. entfernt. Man fällt als Hydrochlorid aus Methanol mit Ether. Ausb. 20 mg amorphes Produkt (60%). $[\alpha]_D^{22} = +140^\circ$ ($c = 1.1$ in H_2O).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_{10} \cdot \text{HCl}$ (433.9) Ber. C 44.29 H 7.43 N 3.23 Gef. C 44.10 H 7.58 N 3.12

Die Entblockierung des L-Produktes (L,L-Form von **9**) wird entsprechend vorgenommen. $[\alpha]_D^{20} = -145^\circ$ ($c = 2.0$ in H_2O) (Lit.¹²⁾ $[\alpha]_D^{25} = -143^\circ$ ($c = 1.02$ in CH_3OH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_{10}$ (397.4) Ber. C 48.35 H 7.86 N 3.52 Gef. C 48.22 H 7.75 N 3.29

5-Desoxy-2-O-(2-desoxy-2-methylamino- α -D-glucopyranosyl)-3-C-formyl-D-lyxofuranose (11) (D-Streptobiosamin) sowie das entsprechende L-Produkt (1): 20 mg **10** werden in 1.5 ml 3 N HCl für 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Säure wird an der Ölpumpe abdestilliert, der Rückstand in Wasser mit Aktivkohle behandelt und nach Abfiltrieren gefriergetrocknet. Ausb. 13 mg (66%) amorphes **11** (als Hydrochlorid). $[\alpha]_D^{22} = +104^\circ$ ($c = 0.9$ in H_2O).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_9 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (391.9) Ber. C 39.85 H 6.70 N 3.57 Gef. C 40.41 H 6.42 N 3.11

Die saure Entblockierung von 25 mg Methyl- α -L-streptobiosaminid-dimethylacetal unter den gleichen Bedingungen liefert 20 mg (81%) amorphes *L-Streptobiosamin (1)* (als Hydrochlorid). $[\alpha]_D^{22} = -106^\circ$ ($c = 1.3$ in H_2O) [Lit.¹³⁾ $[\alpha]_D^{20} = -106^\circ$ ($c = 1.96$ in H_2O)].

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_9 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (391.9) Ber. C 39.85 H 6.70 N 3.57 Gef. C 39.61 H 6.63 N 3.31

[369/76]