

SUMMARY

On methylation with $\text{CH}_3\text{I-KOH}$ cholestan-1,3-dione (II) yielded 2,2-dimethyl-cholestan-1,3-dione (V) as the main product and 1-methoxy- Δ^1 -cholesten-3-one (I), 3-methoxy- Δ^2 -cholesten-1-one (III) and 2-methyl- Δ^1 -cholesten-3-one (IV) as minor products.

4,4-dimethyl-cholestan-1,3-dione (XIV) was synthesized starting from 4,4-dimethyl-cholestan-3-one (VII). The first intermediates were the Δ^1 -3-ketone X and the $1\alpha,2\alpha$ -epoxy-3-ketone XI. LiAlH_4 -reduction of the latter gave the $1\alpha,3\alpha$ -diol XII and the $1\alpha,3\beta$ -diol XIII in the ratio of 9:1 in favour of the epimer with the axial 3α -hydroxyl group. The configuration and conformation of the two isomers existing as chair forms was proven by IR.-spectroscopy. The β -diketon XIV was obtained by CrO_3 -oxidation of the diols XII and XIII. The equilibrium between the keto and the enol form of XIV in the solid state and in solution was determined from the IR.- and UV.-spectra.

Methylation of 4,4-dimethyl-cholestan-1,3-dione (XIV) with diazomethane yielded the O-methylated derivatives XV and XVI whereas the reaction with $\text{CH}_3\text{I-KOH}$ led mainly to 2,2,4,4-tetramethyl-cholestan-1,3-dione (XVII). Bromination of XIV gave the 2,2-dibromo-derivative XVIII.

Flexible conformations are postulated for the substituted 1,3-diketones from the analysis of the molecular models. The 2,2-substituted derivatives possess the twist conformation. It is very likely that the twist form is the preferred conformation also for the 2,2,4,4-tetrasubstituted 1,3-diketons XVII and XVIII. The conformation of 4,4-dimethyl-cholestan-1,3-dione appears to be the same as that of 4,4-dimethyl-cholestan-one-(3) (VII) which is still open to discussion.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

26. Präparative Herstellung von krist. 6-Desoxy-6-amino-D-glucosehydrochlorid und Konstitution einiger Zwischenprodukte

von E. Hardegger, G. Zanetti und K. Steiner

(6. XII. 62)

6-Desoxy-6-amino-D-glucose ist als Baustein des Antibiotikums Kanamycin von Interesse und kann daraus durch Hydrolyse mit Salzsäure als krist. Hydrochlorid III gewonnen werden¹⁾.

Versuche zur Herstellung der Verbindung III aus D-Glucose wurden schon von FISCHER & ZACH²⁾ beschrieben, die über die « α -Aceto-1,6-dibrom-glucose» mit Methanol und Silberoxid und dann mit Ammoniak zum 6-Desoxy-6-amino- β -methylglucosid (IX) gelangten. Das Hydrolysat des 6-Aminoglucosids IX war stark redu-

¹⁾ M. J. CRON, O. B. FARDIG, D. L. JOHNSON, H. SCHMITZ, D. F. WHITEHEAD, I. R. HOOPER & R. U. LEMIEUX, J. Amer. chem. Soc. 80, 2342 (1958); G. ZANETTI, Dissertation E.T.H. Zürich 1962, Prom. Nr. 3241.

²⁾ E. FISCHER & K. ZACH, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 132 (1911).

zierend, doch konnte daraus offenbar kein reines oder kristallisiertes 6-Desoxy-6-amino-glucose-hydrochlorid (III) gewonnen werden. Ähnlichen Schwierigkeiten scheinen OHLE & v. VARGHA³⁾ begegnet zu sein, als sie versuchten, aus 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-D-glucofuranose (Ib) über die 6-Desoxy-6-amino-1,2-isopropyliden-Verbindung Ia zur 6-Desoxy-6-amino-D-glucose zu gelangen. OHLE & v. VARGHA³⁾ beschrieben zwar ein krist. Pikrat IIIa der 6-Desoxy-6-amino-glucose, das sie aus der Monoaceton-Verbindung Ia erhielten, doch glauben CRAMER und Mitarb.⁴⁾, dass dessen Konstitution nicht völlig gesichert sei, da die Reaktion des Tosylats Ib mit Ammoniak über eine Anhydro-Verbindung verlaufe, deren Umsetzung mit Ammoniak keine strenge Ableitung der Konstitution des erhaltenen Amins Ia erlaube.

Die ebenfalls von OHLE⁵⁾ durchgeführte Umsetzung der aus dem Tosylat Ib erhältlichen 1,2-3,5-Diisopropyliden-Verbindung Va mit Ammoniak zur 6-Desoxy-6-amino-1,2-3,5-diisopropyliden-glucose Vb kann nicht über ein Epoxid verlaufen. Das Diaceton-amin Vb trägt demnach mit Sicherheit die Aminogruppe in 6-Stellung und besitzt am C-5 eine Sauerstoff-Funktion, die konfigurativ dem 5-Hydroxyl der D-Glucose entspricht. Da GROSSHEINTZ & FISCHER⁶⁾ die beiden Amine Ia & Vb von OHLE dadurch miteinander verknüpften, dass eines (Ic) der beiden Kondensationsprodukte Ic und VII des 1,2-Isopropyliden-D-xylo-trihydroxy-glutar-dialdehyds (IV) – hergestellt aus Monoacetonglucose I mit Bleitetraacetat – und Nitromethan nach Reduktion mit 6-Desoxy-6-amino-1,2-isopropyliden-glucose Ia, bzw. nach Acetonierung und Reduktion mit 6-Desoxy-6-amino-1,2-3,5-diisopropyliden-glucose Vb identisch war, sind die Konstitutionen der erwähnten Verbindungen (Ia, Vb, ferner Ic, Vc, VII) gesichert und die Einwände von CRAMER und Mitarb.⁴⁾ hinfällig.

Wir haben in diesem Zusammenhang auch 1,2-3,5-Diisopropyliden-6-desoxy-6-chlor-glucose (Vd), welche durch Umlagerung aus 1,2-5,6-Diisopropyliden-glucose (VIII) mit Phosphorpentachlorid zugänglich war⁷⁾ und in der die 6-Stellung des Chlors von SMITH⁸⁾ bewiesen wurde, über das 6-Hydrazin-Derivat zu der von OHLE⁵⁾ beschriebenen 1,2-3,5-Diisopropyliden-6-desoxy-6-amino-glucose (Vb) umgesetzt, womit die Furanoid-Struktur des Chlorids Vd erstmals festgelegt wurde. Das Amin Vb wurde als N-Acetyl-Derivat V, als Pikrat, als SCHIFF'sche Base mit Benzaldehyd und durch Hydrolyse des N-Acetyl-Derivats zu der bereits bekannten¹⁾ 6-Desoxy-6-acetamido-D-glucose (III b) charakterisiert.

Erstmals scheint das 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid (III) in krist. Form synthetisch von REIST, SPENCER & BAKER⁹⁾ aus 6-Tosyl-1,2-isopropyliden-3,5-benzyliden-D-glucofuranose (II) mit methanolischem Ammoniak und nachfolgender Hydrolyse der 6-Amino-Verbindung IIa erhalten worden zu sein. Wir konnten aber auf diesem Wege kein 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid (III) erhalten

³⁾ H. OHLE & L. v. VARGHA, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1203 (1928).

⁴⁾ F. CRAMER, H. OTTERBACH & H. SPRINGMANN, Chem. Ber. 92, 384 (1959).

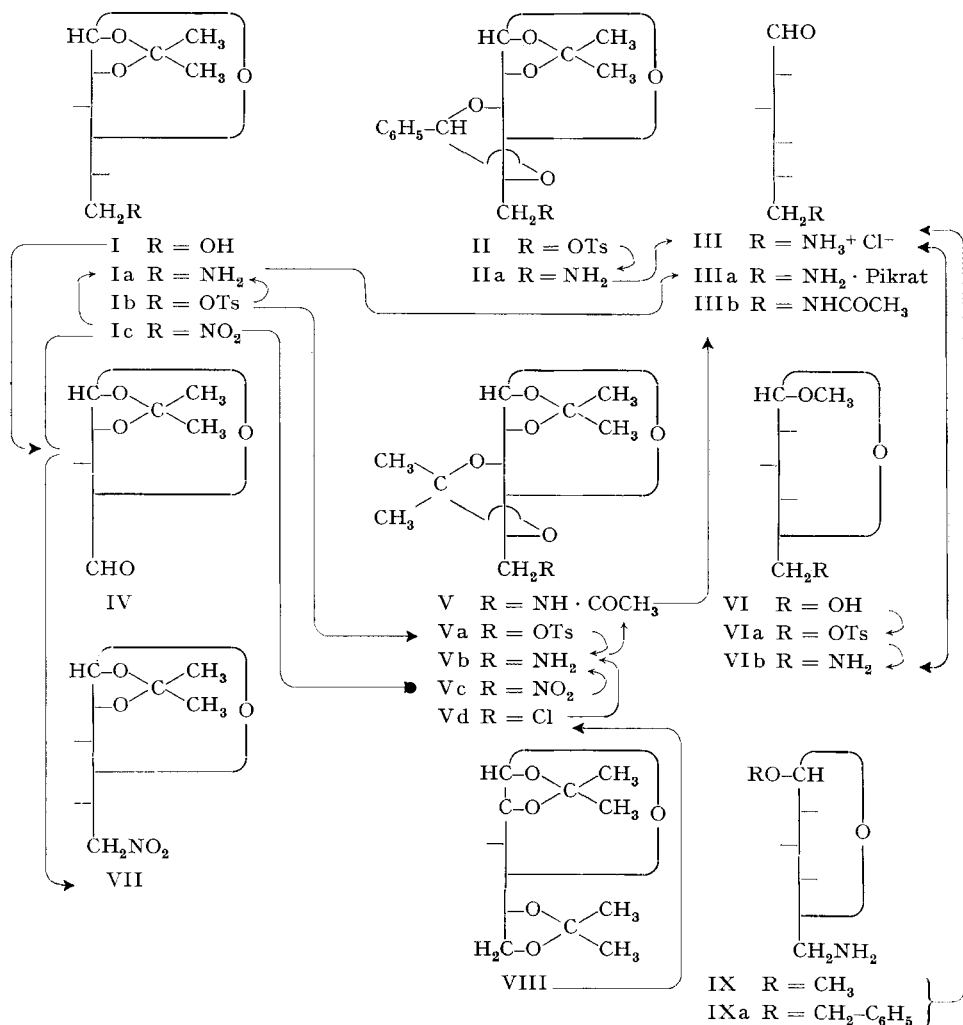
⁵⁾ H. OHLE & L. v. VARGHA, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 2425 (1929).

⁶⁾ J. M. GROSSHEINTZ & H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1948).

⁷⁾ J. B. ALLISON & R. M. HIXON, J. Amer. chem. Soc. 48, 406 (1926).

⁸⁾ D. C. C. SMITH, J. chem. Soc. 1956, 1244 Vgl. auch N. K. KOCHETKOV, L. J. KUDRIASHOV. & A. J. Usov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 133, 1094 (1960).

⁹⁾ E. J. REIST, R. R. SPENCER & B. R. BAKER, J. Amer. chem. Soc. 82, 2025 (1960).



und ausserdem wäre die Methode wegen der umständlichen Beschaffung der Ausgangsprodukte (II, IIa) präparativ nicht interessant.

Der wegen der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials präparativ geeignetste Weg zur Herstellung des 6-Glucosamin-hydrochlorids III aus α -Methylglucosid (VI) wurde von CRAMER⁴⁾ beschrieben. Er führte über das 6-Tosylat VIa zum 6-Desoxy-6-amino- α -methyl-glucosid (VIb)¹⁰⁾, wobei der Ersatz des Tosylat-Rests durch die Aminogruppe einstufig mit Ammoniak oder über die Reduktion des 6-Azids erfolgte. CRAMER⁴⁾ ermittelte die Versuchsbedingungen, unter denen das 6-Desoxy-6-amino- α -methyl-glucosid (VIb) mit verd. Salzsäure fast quantitativ hydrolysiert wurde. Trotzdem war CRAMER⁴⁾¹¹⁾ nicht in der Lage, aus dem Hydro-

¹⁰⁾ Vgl. dazu H. OGAWA, T. ITO, S. KONDO & S. INOUE, Bull. agr. chem. Soc. Japan, 23, 289 (1959).

¹¹⁾ F. D. CRAMER, Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol I, 242, Academic Press 1962, New York & London.

lysegemisch das 6-Glucosamin-hydrochlorid III zu isolieren. Entgegen seinen eigenen Versuchsergebnissen⁴⁾ kommt CRAMER auf Grund von Betrachtungen über elektrostatische Abschirmung⁴⁾ zum Schluss, dass «this substance cannot be hydrolyzed to free 6-amino-6-desoxy-D-glucose (III)»¹¹⁾. Wenn jedoch anstelle des 6-Desoxy-6-amino- α -methyl-glucosids (VIb) das schwieriger zugängliche 6-Desoxy-6-amino- β -benzyl-D-glucosid (IXa) verwendet wurde, so konnte durch Hydrogenolyse das Aminozucker-hydrochlorid III wieder nicht in krist. Form hergestellt werden⁴⁾¹¹⁾.

Wir konnten die Angaben von CRAMER⁴⁾ über die Versuche mit α -Methylglucosid (VI) bestens reproduzieren. Versuchten wir aber nach den unglücklichen und irreführenden Angaben von REIST, SPENCER & BAKER⁹⁾ aus den reduzierenden Hydrolyseprodukten des 6-Amino- α -methyl-glucosids das 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid (III), welches nach CRAMER⁴⁾ darin in über 90-proz. Ausbeute vorliegen soll, durch Kristallisation aus Methanol zu isolieren, so erhielten wir als Kristallisat zunächst mässige Ausbeuten an unreinem 6-Desoxy-6-amino- α -methylglucosid-hydrochlorid, die durch weitere Behandlung der nicht krist. Mutterlaugen gesteigert werden konnten. Dies legte die später durch Versuche bestätigte Vermutung nahe, dass das im Hydrolysat vorhandene 6-Glucosamin-hydrochlorid III bereits beim Behandeln mit Methanol wieder in 6-Desoxy-6-amino- α -methylglucosid (VIb) umgewandelt werde, und hierin lagen offenbar alle Schwierigkeiten, die bisher die Isolierung des Aminozucker-hydrochlorids III vereitelten.

Verwendet man nämlich zur Kristallisation des 6-Glucosamin-hydrochlorids III aus dem nach CRAMER⁴⁾ hergestellten Hydrolysat Essigsäure anstelle von Methanol, so kann daraus die gewünschte 6-Desoxy-6-amino-glucose leicht in beinahe 80-proz. Ausbeute als analysenreines, schön krist. Hydrochlorid isoliert werden. Wir haben mittels dieser geringfügigen aber doch so bedeutsamen Verfahrensänderung in einigen Ansätzen ohne jede Schwierigkeit mehrere 100 g krist. 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid hergestellt.

Wir danken der Fa. F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹²⁾

6-Desoxy-6-chlor-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucofuranose (Vd aus VIII). Nach der Vorschrift von ALLISON & HIXON⁷⁾ betrug die Ausbeute an reiner Chlorverbindung Vd nur ca. 2%. Die Vorschrift wurde wie folgt abgeändert.

In 3,5 l über Natrium dest. Petroläther wurden 50 g frisch geglühtes Natriumcarbonat und 100 g (0,38 Mol) trockene 1,2,5,6-Diisopropyliden-D-glucofuranose (VIII) aufgeschlämmt. Unter Rühren wurden 100 g (0,48 Mol) Phosphorpentachlorid bei -16° portionenweise zugegeben, d. h. jeweils 10 g alle 45 Min. Nach Zugabe der letzten Portion wurde die Mischung 16 Std. ohne Kühlung gerührt. Der vom Rückstand abdekantierte Petroläther wurde bis zur neutralen Reaktion auf Methylorange 6mal mit je 500 ml 10-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Sikkon wurde der Petroläther im Vakuum entfernt. Der Rückstand gab bei der Hochvakuumdestillation 14,8 g (14%) farbloses, zähflüssiges Öl. Sdp. $107^{\circ}/0,03$ Torr. $[\alpha]_D = +48^{\circ}$ ($c = 2,5$ in Methanol). Das Analysenpräparat wurde im Kugelrohr destilliert.

$C_{12}H_{18}O_5Cl$ Ber. C 51,71 H 6,87% Gef. C 52,24 H 6,81%

6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucofuranose (Vb). 14 g (0,05 Mol) 6-Desoxy-6-chlor-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucofuranose (Vd) wurden in 130 ml wasserfreiem Hydrazin zwei Tage unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Äther ausge-

¹²⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

schüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit 30 ml 50-proz. Kalilauge gewaschen, über Pottasche getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum blieben 12,8 g (93%) farbloses Öl.

12,8 g 6-Desoxy-6-hydrazino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose wurden in 500 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von ca. 5 g RANEY-Nickel hydriert. Im Laufe von zwei Tagen wurden 1,2 l (ber. 1,17 l bei 20° und 730 Torr) Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert und der Alkohol im Vakuum abgedampft. Trocknen im Hochvakuum gab 11,4 g (94%) farblose, viskose 6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Vb).

Pikrat von Vb. Die Lösung von 5,5 g (21 mMol) 6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Vb) in 50 ml abs. Äther wurde mit einer Lösung von 5,7 g (25 mMol) Pikrinsäure in 500 ml abs. Äther versetzt. Das Pikrat fiel sofort in Form gelber Flocken aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 6,5 g (63%) Pikrat. Das Analysenpräparat wurde aus Äthanol umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei 40° getrocknet. Smp. 196° (Zers.). $[\alpha]_D = +19^\circ$ ($c = 1$ in Äthanol).

$C_{18}H_{24}O_{12}N_4$ Ber. C 44,26 H 4,95 N 11,47% Gef. C 44,31 H 4,95 N 11,42%

6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose Vb aus dem Pikrat. 1 g (2,1 mMol) 6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose-pikrat wurde in 150 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wurde dreimal mit je 50 ml 2N Natronlauge und dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, über Sikkon getrocknet und im Vakuum eingedampft. Nach dem Trocknen im Hochvakuum blieben 410 mg (77%) schwach gelb gefärbtes Öl. Das Analysenpräparat wurde im Kugelrohr destilliert. Sdp. 110°/0,01 Torr. $[\alpha]_D = +40^\circ$ ($c = 1,7$ in Chloroform).

$C_{12}H_{21}O_5N$ Ber. C 55,58 H 8,16 N 5,40% Gef. C 55,73 H 8,33 N 5,49%

6-Desoxy-6-benzylidenamino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose. 2 g (7,7 mMol) 6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Vb) wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 2,5 g (24 mMol) frisch dest. Benzaldehyd versetzt. Das Benzol wurde auf dem Wasserbad abgedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml Benzol aufgenommen und die Lösung vollständig eingedampft.

Zur Reinigung wurde das Präparat, welches nicht kristallisierte, an der 40-fachen Menge neutralem Aluminiumoxid (Aktivität I) chromatographiert. Mit Benzol wurde das Rohprodukt aufgezogen, und mit Benzol und Methylenchlorid konnten 1,2 g (45%) 6-Desoxy-6-benzylidenamino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose vom Smp. 74° eluiert werden. Das Analysenpräparat wurde aus Petroläther umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Smp. 79–80°. $[\alpha]_D = +29^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform).

$C_{19}H_{25}O_5N$ Ber. C 65,69 H 7,25 N 4,03% Gef. C 65,66 H 7,40 N 4,16%

6-Desoxy-6-acetamido-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (V). Eine Lösung von 6,4 g (25 mMol) 6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Vb) in 50 ml abs. Pyridin wurde mit 10 g (0,1 Mol) Acetanhydrid über Nacht stehengelassen. Die Mischung wurde in 100 ml eisgekühlte 2N Natronlauge gegossen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformextrakt wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Sikkon getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand kristallisierte beim Bespritzen mit Äther. Umkristallisieren aus Chloroform-Cyclohexan gab 4,8 g (65%) 6-Desoxy-6-acetamido-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (V) vom Smp. 152°. Das Analysenpräparat wurde aus Chloroform-Cyclohexan umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Smp. 153°. $[\alpha]_D = +29^\circ$ ($c = 1,5$ in Chloroform).

$C_{14}H_{23}O_6N$ Ber. C 55,80 H 7,69 N 4,65% Gef. C 55,65 H 7,62 N 4,69%

6-Desoxy-6-acetamido-D-glucose (IIIb). Eine Lösung von 3 g (10 mMol) 6-Desoxy-6-acetamido-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (V) in 150 ml Methanol-Wasser 1:1 wurde mit 1,6 g konz. Schwefelsäure 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde heiss mit Bariumcarbonat neutralisiert und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle entfärbt und im Vakuum eingedampft. Der Sirup reduzierte FEHLING'sche Lösung. Er kristallisierte aus abs. Äthanol. Umkristallisieren aus Wasser-Alkohol gab 0,7 g (32%) 6-Desoxy-6-acetamido-D-glucose (IIIb). Das Analysenpräparat wurde aus Wasser-Alkohol umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei 60° getrocknet. Smp. 199–200° (Zers.) $[\alpha]_D = +30^\circ \rightarrow +40^\circ$ nach 24 Std. ($c = 1,1$ in Wasser).

$C_8H_{15}O_6N$ Ber. C 43,43 H 6,84 N 6,33% Gef. C 43,45 H 6,86 N 6,35%

6-Desoxy-6-acetamido-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (V aus Va). 430 mg (1 mMol) 6-Tosyl-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Va)⁸) wurden in 10 ml wasserfreiem Hydrazin 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit 5 ml 50-proz. Kalilauge gewaschen, über Pottasche getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der im Hochvakuum getrocknete Rückstand wurde in 20 ml Äthanol gelöst und mit ca. 0,5 g RANEY-Nickel als Katalysator hydriert. Nach 2 Tagen wurde der Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Nach dem Trocknen im Hochvakuum blieben 150 mg Vb als farbloses Öl.

150 mg 6-Desoxy-6-amino-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Vb) wurden mit 3 ml abs. Pyridin und 1 ml Acetanhydrid 48 Std. stehengelassen. Die Mischung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, mit Eis und Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformauszug wurde mit Wasser gewaschen, über Sikkon getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Umkristallisieren aus Chloroform-Cyclohexan gab 156 mg (50%, ber. auf Tosylverbindung Va) 6-Desoxy-6-acetamido-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (V). Das Analysenpräparat wurde aus Chloroform-Cyclohexan umkristallisiert und 20 Std. im Hochvakuum bei 50° getrocknet. Smp. 153°; Misch-Smp. mit der über 6-Desoxy-6-chlor-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (Vd) hergestellten 6-Desoxy-6-acetamido-1,2,3,5-diisopropyliden-D-glucufuranose (V) ohne Depression. $[\alpha]_D = +28^\circ$ ($c = 1,3$ in Chloroform).

$C_{14}H_{23}O_6N$ Ber. C 55,80 H 7,69 N 4,65% Gef. C 55,97 H 7,80 N 4,66%

6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid (III) aus α -Methyl-D-glucopyranosid nach CRAMER⁴). 100 g (0,43 Mol) 6-Desoxy-6-amino- α -methyl-D-glucosid-hydrochlorid (VIb) wurden in 2 l 2N Salzsäure 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die braune Lösung wurde mit Aktivkohle entfärbt und im Vakuum bei 35° zum Sirup eingedampft. Der Sirup, der FEHLING'sche Lösung reduzierte, wurde bis zur Trübung mit Eisessig versetzt. Beim Stehen über Nacht kristallisierte das Hydrochlorid III aus. Umkristallisieren aus Wasser-Eisessig gab 72,3 g (77%) 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid (III). Das Analysenpräparat wurde aus Wasser-Eisessig umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei 55° getrocknet. Smp. 158° (Zers.). $[\alpha]_D = +22^\circ \rightarrow +48^\circ$ nach 24 Std. ($c = 1,1$ in Wasser).

$C_6H_{14}O_5NCl$ Ber. C 33,42 H 6,54 N 6,50 Cl 16,44%
Gef. „ 33,11 „ 6,71 „ 6,48 „ 16,52%

Pentabenzoyl-Derivat. 0,58 g (2,7 mMol) 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-hydrochlorid (III) wurden in 30 ml abs. Pyridin aufgeschlämmt, mit einer Lösung von 2,3 g (16 mMol) Benzoylchlorid in 20 ml abs. Pyridin versetzt und 40 Std. stehengelassen. Die Mischung wurde auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Sikkon getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Pentabenzoyl-Derivat kristallisierte beim Trocknen im Hochvakuum. Umkristallisieren aus Benzol gab 1,47 g (78%) 6-Desoxy-6-amino-D-glucose-pentabenzoyl-Derivat. Das Analysenpräparat wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und 24 Std. im Hochvakuum bei 40° getrocknet. Smp. 185°. $[\alpha]_D = +33^\circ$ ($c = 0,7$ in Chloroform).

$C_{41}H_{33}O_{10}N$ Ber. C 70,38 H 4,75 N 2,00% Gef. C 70,35 H 4,79 N 2,06%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

6-Desoxy-6-amino-D-glucose ist synthetisch kaum zugänglich. Die kritische Beurteilung und experimentelle Ergänzung früherer Syntheseveruche führte zur Aufklärung einiger konstitutioneller Einzelheiten in Zwischenprodukten und zur Berichtigung irrümlicher Anschauungen. Eine geringe, aber um so bedeutsamere Änderung bekannter Vorschriften ermöglichte es schliesslich, das krist. Hydrochlorid der 6-Desoxy-6-amino-D-glucose erstmals in einfacher Weise und in beliebigen Mengen herzustellen.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich