

Aminoderivate der Saccharose und der α,α -Trehalose. III. Darstellung der 2-Amino-2-desoxy- und der 2,2'-Diamino-2,2'- -didesoxyderivate

I. JEŽO

*Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 33 Bratislava*

Eingegangen am 1. Oktober 1971

Es wird die Darstellung des 2-Acetamino-2-desoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosids aus der 6,6'-Di- O -trityl-3- O -tosyl- α,α -trehalose und die Darstellung des Dihydrochlorids des 2,2'-Diamino-2,2'-dideoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-altropyranosids aus der 6,6'-Di- O -trityl-3,3'-di- O -tosyl- α,α -trehalose beschrieben.

The preparation of 2-acetamino-2-deoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranoside from 6,6'-di- O -trityl-3- O -tosyl- α,α -trehalose and that of the dihydrochloride of 2,2'-diamino-2,2'-dideoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-altropyranoside from 6,6'-di- O -trityl-3,3'-di- O -tosyl- α,α -trehalose is described.

Durch die Reaktion der 6,6'-Di- O -trityl- α,α -trehalose mit *p*-Toluensulfonylchlorid (1,5 Mol) unter gering erhöhten Temperaturen bildet sich hauptsächlich die 6,6'-Di- O -trityl-3- O -tosyl- α,α -trehalose, die nach Einwirkung des Natriummethanolats das 6,6'-Di- O -trityl-2,3-anhydro- O - α -D-allopyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid ergibt. Nach Erwärmung dieses Produktes mit wäßrig-methanolischem Ammoniak, folgender *N*-Acetylierung und Detritylation bekommt man das 2-Acetamino-2-desoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid in ca. 30% Ausbeuten (berechnet auf die 6,6'-Di- O -trityl- α,α -trehalose).

Läßt man aber das 6,6'-Di- O -trityl-2,3-anhydro- O - α -D-allopyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid mit Methanol, gesättigtem bei 0°C mit Gas-Ammoniak, bei 130°C reagieren, dann bildet sich wider Erwartung nicht das gewünschte Monoaminoderivat, sondern aus dem Ausgangsderivat bildet sich (wahrscheinlich *via* Ethyleniminoderivat) eine Diaminoverbindung, die nach *N*-Acetylierung ein Gemisch von 2,3-Bis-acetamino-2,3-dideoxy-6,6'-di- O -trityl- O - α -D-altro- resp. glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid ergibt.

Durch die Reaktion des obenerwähnten 2,3-Anhydroderivats mit Benzylamin, verbunden mit nachfolgender Acetylierung des durch die Reaktion entstandenen 6,6'-Di- O -trityl-2-benzylamino-2-desoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosids, bekommt man nach Detritylation und wiederholter Acetylierung 2-(*N*-Benzyl)acetamino-2-desoxy-3,4,6,2',3',4',6'-hepta- O -acetyl- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid, welches nach hydrogenolytischer Debenzylierung und nachfolgender De- O -acetylierung wieder 2-Acetamino-2-desoxy- O - α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid ergibt. (Die Gesamtausbeuten sind ca. 20%, berechnet auf 6,6'-Di- O -trityl- α,α -trehalose.)

Ferner wurde aus der 6,6'-Di- O -trityl-3,3'-di- O -tosyl- α,α -trehalose über das zugehörige

2,3; 2',3'-Dianhydroderivat durch die Einwirkung des wäßrig-methanolischen Ammoniaks bei erhöhten Temperaturen und nachfolgender Detritylierung das Dihydrochlorid des 2,2'-Diamino-2,2'-dideoxy-*O*- α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-altropyranosids in ca. 40% Ausbeuten hergestellt (berechnet auf 6,6'-Di-*O*-trityl-3,3'-di-*O*-tosyl- α , α -trehalose).

Schließlich wurde zwecks Vergleichung der chromatographischen Wanderungsgeschwindigkeiten und der physikalisch-chemischen Konstanten der Hydrolyseverbindungen der gewonnenen Derivate auch die Darstellung des Hydrochlorids des *D*-Altrosamins aus Methyl 3-*O*-tosyl- α -D-glucopyranosid durchgeführt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Bei der Chromatographie auf Whatman Papier Nr. 1 wurden folgende Laufmittel benützt:

- Pyridin-Essigsäureäthylester—Essigsäure—Wasser (5 : 5 : 1 : 3 V/V),
- n*-Butanol—Äthanol—Wasser (5 : 1 : 4 V/V), wobei die Anfärbung mittels Anilinphtalats durchgeführt wurde.

R_{GLA} und T_{TMG} bedeuten die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten gegen das Glucosaminhydrochlorid und der 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-D-glucose und der Ausdruck „verdampft“ bedeutet die Abdampfung der Lösung im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 50°C.

Methyl 3-O-Tosyl- α -D-glucopyranosid (I)

Die Lösung von 6,69 g 3-*O*-Tosyl-D-glucose [1] in 70 ml abs. Methanol wird zum Kochen gebracht und in die Lösung leitet man ohne weitere Erwärmung Chlorwasserstoff solange, bis die Lösung völlig erkaltet. Nach 12-stündigem Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur wird der überwiegende Teil des Chlorwasserstoffs mit Luft abgeblasen, die Lösung wird mit Methanol verdünnt und dann mit Bleicarbonat neutralisiert. Das Filtrat entfärbt man mit Aktivkohle und schließlich wird es verdampft, womit man ein blaßgelbes sirupartiges Produkt (4,12 g) mit $[\alpha]_D^{25} = +106^\circ$ ($c = 1$; CHCl_3) erhält.

Für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{S}$ (348,36) berechnet: 48,27% C, 5,78% H, 9,20% S; gefunden: 48,36% C, 5,86% H, 9,31% S.

Methyl 6-O-Trityl-3-O-tosyl- α -D-glucopyranosid (II)

Ein Gemisch von 4 g *I*, 40 ml abs. Pyridin und 3,67 g Tritylchlorid läßt man bei gelegentlichem Rühren 48 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur reagieren. Das Reaktionsgemisch gießt man in 150 ml Wasser, den unlöslichen Anteil filtriert man ab, wäscht gründlich mit Wasser, nach Lösen im Äther trocknet man die Lösung mit wasserfreiem Na_2SO_4 und dampft diese nach Entfärbung mit Aktivkohle ab. Das blaßgelbe sirupartige Produkt (6,25 g) erstarrt nach 3-tägigem Stehenlassen und wird aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. = 158–159°C, $[\alpha]_D^{25} = +63,4^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{S}$ (590,66) berechnet: 67,10% C, 5,80% H, 5,43% S; gefunden: 66,83% C, 5,94% H, 5,54% S.

Bemerkung

Für Methyl 6-*O*-Trityl-3-*O*-tosyl- β -D-glucopyranosid gibt [2] Schmp. = 76–78°C, $[\alpha]_D^{20} = -22^\circ\text{C}$ (CHCl_3) an.

Methyl 6-O-Trityl-2,3-anhydro- α -D-allopyranosid (III)

Eine Suspension von 1,36 g *II* in 8,4 ml 0,3 N Natriummethanolat wird 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur gerührt. Nach Neutralisierung mit CO₂ (Phenolphthalein) wird die Lösung abgedampft, der Rückstand wird mit heißem Essigsäureäthylester extrahiert, der Extrakt mit Aktivkohle entfärbt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der sirupartige Destillationsrückstand (0,94 g) erstarrt in kurzer Zeit und nach Umkristallisierung aus minimaler Menge des Essigsäureäthylesters hat Schmp. = 172–174°C, $[\alpha]_D^{24} = +16,8^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃).

Für C₂₆H₂₆O₅ (418,47) berechnet: 74,62% C, 6,26% H; gefunden: 74,71% C, 6,10% H.

Methyl 6-O-Trityl-2-acetamido-2-desoxy-3,4-di-O-acetyl- α -D-altropyranosid (IV)

Ein Gemisch von 0,42 g *III*, 10 ml Methanol und 10 ml konz. Ammoniak wird 10 Stdn. im Autoklaven auf 100°C erhitzt. Die gewonnene blaßbraune Lösung wird abgedampft und der Destillationsrückstand (0,44 g) mit einem Gemisch von 5 ml wasserfreiem Pyridin und 3 ml Acetanhydrid übergossen. Nach 3-tägigem Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur verarbeitet man das Reaktionsgemisch in üblicher Weise, womit man nach Umkristallisieren aus abs. Äthanol ein Produkt (0,24 g) mit Schmp. = 162–163°C, $[\alpha]_D^{25} = -1,8^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃) bekommt.

Für C₃₂H₃₅NO₈ (573,62) berechnet: 69,10% C, 6,15% H, 2,44% N; gefunden: 69,02% C, 6,24% H, 2,35% N.

D-Altrosamin-hydrochlorid (V)

Nach der Reaktion *III* mit wäßrig-methanolischem Ammoniak bei 100°C übergießt man das gewonnene Produkt (0,44 g) mit 25 ml verdünnter HCl (1:1), man erhitzt es zuerst 4 Stdn. auf 80°C und dann 1 Std. unter Reflux wird es gekocht. Nach Abkühlung filtriert man das abgeschiedene Produkt ab, wäscht es mit kleiner Wassermenge und das Filtrat dampft man nach Entfärbung mit Aktivkohle ab. Der Destillationsrückstand wird noch 2-mal mit einer kleinen Menge Wasser abgedampft, womit man ein sirupartiges Produkt (0,16 g) mit $[\alpha]_D^{24} = -13,5^\circ$ ($c = 1$, H₂O); $R_{G1A} = 1,08$ (System a)) erhält.

Die Literatur [3] charakterisiert das D-Altrosamin-hydrochlorid als amorphes extrem hygroskopisches Produkt mit $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ$ (H₂O); $R_{G1A} = 1,10$.

6,6'-Di-O-trityl-3-O-tosyl- α,α -trehalose (VI)

In die Lösung von 6,4 g 6,6'-Di-O-trityl- α,α -trehalose [4] in 100 ml abs. Pyridin gibt man 2,29 g *p*-Toluensulfonylchlorid dazu und das Reaktionsgemisch läßt man 48 Stdn. bei 30–35°C stehen. Nach Eingießen in 1500 ml Wasser trituriert man gründlich das ausgeschiedene schmierartige Produkt, nach Dekantierung löst man den unlöslichen Anteil in Chloroform, wäscht den Extrakt gründlich zuerst mit Wasser, dann mit 10%iger CuSO₄-Lösung, wieder mit Wasser und schließlich trocknet man mit wasserfreiem Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert man den Destillationsrückstand aus 60%igem Äthanol um. Das gewonnene Produkt (5,20 g) hat nach 8 Stdn. Erwärmung auf 80°C über P₂O₅ (14 Torr) den Schmp. = 114–116°C, $[\alpha]_D^{24} = +69^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃).

Für C₅₇H₅₆O₁₃S (981,08) berechnet: 69,77% C, 5,75% H, 3,27% S; gefunden: 69,87% C, 5,67% H, 3,18% S.

6,6'-Di-O-trityl-2,3-anhydro-O- α -D-allopyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid (VII)

5,0 g *VI* übergießt man mit 20 ml 0,3 *N* Natriummethanolat und das Reaktionsgemisch rührt man 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur. Nach Neutralisation des Reaktionsgemisches mit CO₂ (Phenolphthalein) wird dieses abgedampft, den Destillationsrückstand extrahiert man mittels Chloroform, der Extrakt wird nach Durchrühren mit Wasser mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und nach Entfärbung mit Aktivkohle schlägt man aus dem Filtrat nach Zugabe des Petroläthers das Dihydrat des gewünschten Produktes (0,43 g) nieder. Schmp. = 146–148°C, $[\alpha]_D^{25} = +48,6^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃).

Für C₅₀H₄₈O₁₀ · 2H₂O (844,91) berechnet: 71,07% C, 6,20% H, 4,26% H₂O; gefunden: 71,10% C, 6,17% H, 4,40% H₂O.

Nach dreimaliger Methylierung des gewonnenen Produktes mittels Methyljodid bei Anwesenheit von Ag₂O hydrolysiert man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei 80°C mit 2 *N*-H₂SO₄. Das ausgeschiedene Triphenylmethanol filtriert man nach Abkühlung ab und das Filtrat bearbeitet man in üblicher Weise. Chromatographisch konnte man im Destillationsrückstand (im System b)) die Anwesenheit von 4-*O*-Methyl-D-glucose ($R_{TMG} = 0,27-0,28$), 4-*O*-Methyl-D-altrose ($R_{TMG} = 0,36$) und 2,3,4-Tri-*O*-methyl-D-glucose ($R_{TMG} = 0,84$) feststellen. Dabei konnte man die Anwesenheit geringerer Mengen von 4,6-Di-*O*-methyl-D-glucose ($R_{TMG} = 0,45$) und 4,6-di-*O*-methyl-D-altrose (?) ($R_{TMG} = 0,52$) so wie auch Spuren von 2-*O*-Methyl-D-glucose ($R_{TMG} = 0,21$) und eines näher nicht definierten Tri-*O*-methyl-monosaccharids ($R_{TMG} = 0,64-0,65$) nachweisen.

Bemerkung

Die geringen Mengen der di-*O*-methylierten Monosaccharide bilden sich wahrscheinlich infolge der Alkalität des verwendeten Ag₂O und damit infolge teilweiser Hydrolyse im Verlauf der Methylierung.

6,6'-Di-O-trityl-2-(N-benzyl)acetamino-2-desoxy-3,4,2',3',4'-penta-O-acetyl- α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid (VIII)

Das Gemisch von 4,2 g *VII*, 50 ml 96%igen Äthanol und 2,0 g Benzylamin kocht man 5 Stdn. unter Reflux. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch abgedampft, den Destillationsrückstand löst man in 30 ml abs. Pyridin und nach Zugabe von 7,5 ml Acetanhydrid läßt man diesen 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach üblicher Bearbeitung des Reaktionsgemisches erhält man ein Produkt (3,2 g), das man aus verdünntem Äthanol umkristallisiert; Schmp. = 122–123°C, $[\alpha]_D^{24} = +59,6^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃).

Für C₆₉H₆₉NO₁₆ (1168,25) berechnet: 70,94% C, 5,95% H, 1,20% N; gefunden: 71,14% C, 5,84% H, 1,02% N.

2-(N-Benzyl)acetamino-2-desoxy-3,4,6,2',3',4',6'-hepta-O-acetyl- α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid (IX)

In die Lösung von 3,5 g *VIII* in 35 ml Eisessigsäure fügt man 3,5 ml Essigsäure (gesättigt bei 0°C mit gasförmigem HBr) hinzu. Nach 2–3 minutigen Rühren wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und nach Durchwaschen mit kleiner Menge Eisessigsäure werden die vereinigten Filtrate ins Gemisch von 60 ml Chloroform und 60 ml Eiswasser eingegossen. Nach Umrühren wird die Chloroformschicht abgetrennt, mit Eiswasser, dann einigemal mit NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser durch-

gewaschen und nach Trocknen mit wasserfreiem Na_2SO_4 abgedampft. Den Destillationsrückstand löst man in 25 ml abs. Pyridin, in die Lösung fügt man 5 ml Acetanhydrid und nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur verarbeitet man das Reaktionsgemisch in üblicher Weise, womit man ein Produkt (1,80 g) erhält, das den Schmp. = $88-90^\circ\text{C}$ (Äther + Petroläther), $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +63,2^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3) hat.

Für $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{O}_{18}$ (767,72) berechnet: 54,76% C, 5,91% H, 1,82% N; gefunden: 54,81% C, 5,96% H, 7,01% N.

2-Acetamino-2-desoxy-6,6'-di-O-trityl-O- α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid (X)

Das Gemisch von 2,5 g VII, 75 ml Methanol und 75 ml konz. Ammoniak erwärmt man 30 Stdn. in der Druckbombe bei 100°C . Nach Abdampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum und nach abtrocknen über P_2O_5 löst man das gewonnene Produkt in 10 ml Methanol, man fügt 0,5 ml Acetanhydrid hinzu und läßt es 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach Verarbeitung in üblicher Weise und nach Umkristallisation aus verdünntem Äthanol bekommt man ein Produkt (1,95 g) mit Schmp. = $98-99^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +63,2^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{52}\text{H}_{53}\text{NO}_{11}$ (867,95) berechnet: 71,95% C, 6,15% H, 1,61% N; gefunden: 72,14% C, 6,03% H, 1,61% N.

Die Reaktion von VII mit methylalkoholischer Ammoniaklösung

Ein Gemisch von 0,5 g VII und 25 ml Methanol (gesättigt bei 0°C mit Gas-Ammoniak) erwärmt man im Druckkessel 30 Stdn. auf 130°C . Das gewonnene Produkt dampft man ab, den Rückstand löst man in 15 ml abs. Pyridin und nach Zugabe von 2 ml Acetanhydrid läßt man 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach Verarbeitung in üblicher Weise, Fällen des gewonnenen Produktes aus Äthanollösung mit Petroläther und nach 4 Stdn. Trocknen bei 80°C über $\text{P}_2\text{O}_5/10$ Torr bekommt man wahrscheinlich das 2,3-Bis-acetamino-2,3-didesoxy-6,6'-di-O-trityl-O- α -D-altro(glucopyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid mit Schmp. = $101-103^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +52,6^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Für $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{11}$ (909,00) berechnet: 71,35% C, 6,21% H, 3,08% N; gefunden: 71,34% C, 5,94% H, 3,03% N.

Wegen Materialmangels wurde das gewonnene Produkt nicht näher definiert.

2-Acetamino-2-desoxy-O- α -D-altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-glucopyranosid (XI)

A. In die Lösung von 1,50 g X in 15 ml Eisessigsäure gibt man 2,5 ml bei 0°C mit Bromwasserstoff gesättigter Eisessigsäure hinzu, und das Reaktionsgemisch wird 3 Minuten bei Laboratoriumstemperatur gerührt. Die gewonnene Suspension gießt man in 150 ml Wasser und der Überschuß des Bromwasserstoffes wird möglichst rasch mit Ag_2CO_3 beseitigt. Aus dem Filtrat beseitigt man die Ag-Ionen mit H_2S und die klare Lösung wird abgedampft. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus minimaler Menge von abs. Äthanol hat das gewonnene Produkt (415 mg) einen Schmp. = $113-116^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +94,4^\circ$ ($c = 1$, H_2O).

Für $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}_{11}$ (383,35) berechnet: 43,86% C, 6,57% H, 3,65% N; gefunden: 43,92% C, 6,65% H, 3,57% N.

B. Die Lösung von 1,5 g IX in 50 ml Methanol hydriert man in Anwesenheit von 0,5 g 10% Pd/C bis die Absorbierung des Wasserstoffs aufhört (ca. 50 ml/ 20°C). Nach Beseitigung des Katalysators wird das Filtrat abgedampft, den Rückstand übergießt man mit 30 ml 0,5% NaOH und danach erwärmt man diesen 3-4 Stdn. im Wasserbad. Die erkaltete Lösung wird mit 100 ml Wasser verdünnt, in die Lösung wird 100 g

Zerolit-225 (H⁺) eingetragen, nach 24 Stdn. Stehen bei Laboratoriumstemperatur wird der unlösliche Anteil abgesaugt, gründlich mit Wasser gespült und die vereinigten Filtrate abgedampft.

Der Rückstand (0,5 g) ergibt nach Kristallisation aus abs. Äthanol ein Produkt mit Schmp. = 113–115°C, $[\alpha]_D^{25} = +93^\circ$ ($c = 1$, H₂O).

Nach 4 Stdn. Erwärmen von 80 mg XI mit 6 ml 12% HCl auf 80°C wird das Reaktionsgemisch abgedampft, dann in Wasser gelöst und schließlich (im System a)) chromatographiert. Im Hydrolysat wird die Anwesenheit des D-Altrosamin-hydrochlorids ($R_{G1A} = 1,08$) und der D-Glucose ($R_{G1A} = 1,24$) festgestellt. Nach Fraktionierung des Reaktionsgemisches nach der Hydrolyse auf den Pappen W3MM (System a)) und nach Bearbeitung in üblicher Weise erhält man das sirupartige D-Altrosamin-hydrochlorid (36 mg) mit $[\alpha]_D^{25} = -13,6^\circ$ ($c = 1$, H₂O). Die Literatur [3] ergibt für das D-Altrosamin-hydrochlorid $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ$ (H₂O), $R_{G1A} = 1,10$.

Dihydrochlorid des 2,2'-Diamino-2,2'-dideoxy-O- α -D-Altropyranosyl-(1 \rightarrow 1')- α -D-Altropyranosids (XII)

Das Gemisch von 2,3 g der 6,6'-Di-O-trityl-3,3'-di-O-tosyl- α,α -trehalose [5], 4 ml abs. Methanol und 16 ml 0,3 N Natriummethanolat erwärmt man 8 Stdn. auf 50–60°C. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch abgedampft, den Rückstand löst man in Chloroform, die gewonnene Lösung rührt man 3-mal mit Wasser und nach Trocknen und Entfärbung mit Aktivkohle wird sie wieder abgedampft. Der amorphe Rückstand (1 g) Schmp. = 100–107°C (Äther + Petroläther), $[\alpha]_D^{24} = +26,4^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃), der einen kleinen Anteil an nichtreagiertem Ausgangsstoff (< 5%) enthält wird in 50 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 25 ml konz. wäßrigen Ammoniaklösung im Autoklav 8 Stdn. auf 100°C erwärmt. Man filtriert das erhaltene Produkt, dämpft ab, den Rückstand löst man in 5 ml Methanol, die Lösung neutralisiert man mit verdünnter HCl, in die Lösung fügt man 32 ml Eisessig und schließlich 8 ml Wasser hinzu. Nach 2 Stdn. Erwärmen der Lösung auf 50°C wird diese abgedampft, den Rückstand extrahiert man mit Äther, der unlösliche Anteil wird in der Wärme in kleiner Menge von abs. Methanol gelöst, die Lösung wird mit Aktivkohle entfärbt und in das Filtrat fügt man die gleiche Menge von abs. Äther hinzu.

Das gewonnene hygroskopische Produkt (0,32 g) hat nach Trocknen bei 80°C im Hochvakuum über P₂O₅ den Schmp. = 163–167°C (Zers.) (Methanol + Äther), $[\alpha]_D^{25} = +77,4^\circ$ ($c = 1$, H₂O).

Für C₁₂H₂₄N₂O₈ · 2HCl (397,25) berechnet: 36,28% C, 6,60% H, 7,05% N, 17,85% Cl; gefunden: 36,40% C, 6,71% H, 7,00% N, 17,69% Cl.

Nach Hydrolyse des gewonnenen Produktes mittels 10% HCl und nach Bearbeitung in üblicher Weise enthält man das sirupartige D-Altrosamin-hydrochlorid mit $[\alpha]_D^{25} = -13,5^\circ$ ($c = 1$, H₂O), $R_{G1A} = 1,08$.

Ich danke den Mitarbeiterinnen A. Pufflerová und O. Jurtková für die Durchführung der Elementaranalysen und G. Košický für die Registrierung der optischen Messungen.

Literatur

1. Freudenberg, K. und Ivers, O., *Ber.* **55**, 929 (1922).
2. Adams, M. H., Reeves, R. E. und Goebel, W. F., *J. Biol. Chem.* **140**, 653 (1941).
3. Kuhn, R., Bister, W. und Fischer, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **617**, 109 (1958).
4. Bredereck, H., *Ber.* **63**, 959 (1930).
5. Ježo, I., *Chem. Zvesti* **25**, 369 (1971).

Übersetzt von I. Ježo