

# Aminoderivate der Saccharose und der $\alpha,\alpha$ -Trehalose. II. Herstellung der 3-Amino-3-desoxy- und der 3,3'-Diamino-3,3'- -dideoxyderivate

I. JEŽO

*Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava 9*

Eingegangen am 19. Oktober 1970

Es wird die Herstellung des 3-Acetamino-3-desoxy- $O$ - $\alpha$ - $D$ -allopypyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ - $D$ -fructofuranosids aus der 6,1',6'-Tri- $O$ -tritylsaccharose, ebenso auch die Herstellung des 3,3'-Diacetamino-3,3'-dideoxy- $O$ - $\alpha$ - $D$ -allopypyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ - $D$ -allopypyranosids aus der 6,6'-Di- $O$ -trityl- $\alpha,\alpha$ -trehalose beschrieben.

Preparation of 3-acetamino-3-deoxy- $O$ - $\alpha$ - $D$ -allopypyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ - $D$ -fructofuranoside from 6,1',6'-tri- $O$ -tritylsucrose and that of 3,3'-diacetamino-3,3'-dideoxy- $O$ - $\alpha$ - $D$ -allopypyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ - $D$ -allopypyranoside from 6,6'-di- $O$ -trityl- $\alpha,\alpha$ -trehalose is described.

Durch die Reaktion der 6,6'-Di- $O$ -trityl-3,3'-di- $O$ -tosyl-2,2',4,4'-tetra- $O$ -acetyl- $\alpha,\alpha$ -trehalose mit Natriumazid entsteht unter den Bedingungen der Waldenschen Inversion das entsprechende Derivat der 3,3'-Diazido-3,3'-dideoxyallose, das nach der katalytischen Hydrierung, Acetylierung, Detritylierung und schließlich nach der De- $O$ -acetylierung in ca. 10%igen Ausbeuten das 3,3'-Diacetamino-3,3'-dideoxy- $O$ - $\alpha$ - $D$ -allopypyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ - $D$ -allopypyranosid (berechnet auf die 6,6'-Di- $O$ -trityl- $\alpha,\alpha$ -trehalose) ergibt.

In analoger Reaktionsfolge entsteht aus der 6,1',6'-Tri- $O$ -trityl-3- $O$ -tosyl-2,4,3',4'-tetra- $O$ -acetylsaccharose in ca. 17%igen Ausbeuten das 3-Acetamino-3-desoxy- $O$ - $\alpha$ - $D$ -allopypyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ - $D$ -fructofuranosid (berechnet auf die 6,1',6'-Tri- $O$ -tritylsaccharose).

Die Stellung der Tosylgruppen in den Ausgangsderivaten wird durch die Methylierungsanalyse ermittelt, wobei nach der üblichen Verarbeitung im Falle des Derivats der  $\alpha,\alpha$ -Trehalose mittels der Papierchromatographie die Anwesenheit der alleinigen 2,4-Di- $O$ -methyl- $D$ -glucose festgestellt wurde, wogegen man im Falle des Saccharosederivats die Anwesenheit sowohl der 2,4-Di- $O$ -methyl- $D$ -glucose als auch der 3,4-Di- $O$ -methyl- $D$ -fructose nachzuweisen vermochte.

In beiden Fällen verläuft der Austausch der Tosylgruppen durch die Azidogruppen im Sinne der Waldenschen Inversion, was durch die Hydrolyse der entsprechenden Aminoderivate, die nach der katalytischen Hydrierung der Azidoverbindungen erhalten werden, bestätigt wurde. In jedem Falle wurde nämlich durch die Papierchromatographie im Hydrolysat das Vorhandensein des Hydrochlorids der 3-Amino-3-desoxy- $D$ -allose festgestellt, deren chromatographische Wanderungsgeschwindigkeit (resp. optisches Drehvermögen) identisch war mit der chromatographischen Wanderungsgeschwindigkeit jenes Produktes, das durch die Hydrolyse der 3-Amino-3-desoxy-1,2;5,6-di- $O$ -isopropyliden- $\alpha$ - $D$ -allofuranose mittels verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten wurde.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte werden nichtkorrigiert angegeben.

Bei der Chromatographie auf Whatman Papier Nr. 1 wurden folgende Laufmitteln benutzt:

- a) *n*-Butanol—Äthanol—Wasser (5 : 1 : 4 V/V),
- b) Pyridin—Essigsäureäthylester—Essigsäure—Wasser (5 : 5 : 1 : 3 V/V).

Die Anfärbung wurde folgendermaßen durchgeführt:

- i) mittels Benzidins nach dem Aufsprühen einer 0,5%igen Lösung von  $\text{HIO}_4$  auf das Chromatogramm,
- ii) mittels einer 0,3%igen *n*-Butanollösung von Ninhydrin.

$R_i$ ,  $R_s$ ,  $R_{\text{GIA}}$  und  $R_{\text{TMC}}$  bedeuten die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten gegenüber der Trehalose, Saccharose, dem Glucosaminhydrochlorid und der 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-*D*-glucose.

### 3-Amino-3-desoxy-*D*-allose · HCl

Ein Gemisch von 3-Amino-3-desoxy-1,2;5,6-*di-O*-isopropyliden- $\alpha$ -*D*-allofuranose (0,26 g) [1] und 30 ml 2 *N*-HCl wird 5 Stdn. auf 80°C erhitzt. Nach dem Abdampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum wird der Destillationsrückstand in absolutem Äthanol gelöst, diese Lösung wird mit Aktivkohle entfärbt, und nach Zugabe von wasserfreiem Toluol wird wiederum im Vakuum bis zur Trockne abgedampft, wodurch man ein schaumförmiges, hygroskopisches Produkt (0,18 g) erhält. Fp. =  $\sim 140-145^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +25,2^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ );  $R_{\text{GIA}} = 1,06-1,08$  (System b, Anfärbung ii).

Für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 \cdot \text{HCl}$  (215,63) berechnet: 16,44% Cl; gefunden: 16,53% Cl.

### 6,6'-*Di-O*-trityl-3,3'-*di-O*-tosyl- $\alpha,\alpha$ -trehalose (I) und deren 2,2',4,4'-*Tetra-O*-acetylderivat (II)

In eine Lösung von 32 g wasserfreier 6,6'-*Di-O*-trityl- $\alpha,\alpha$ -trehalose [2] in 500 ml wasserfreiem Pyridin tropft man im Verlauf von 6 Stdn. bei 50°C unter Rühren 22,9 g *p*-Toluolsulfochlorid in 150 ml wasserfreiem Pyridin ein. Nach 48stündigem Stehen lassen bei Laboratoriumstemperatur wird die Lösung filtriert, das Filtrat wird in 4 l Eiswasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt wird abdekantiert und in Chloroform gelöst. Die erhaltene Lösung wird dreimal mit Wasser, dann einigemal mit einer 10%igen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, schließlich wiederum mit Wasser durchgewaschen, und nach dem Trocknen mittels wasserfreien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Der Destillationsrückstand wird in einer kleinen Menge absoluten Äthans aufgelöst, die Lösung wird in der Wärme mit Aktivkohle entfärbt und das Filtrat mit Petroläther ausgefällt. Nach dem Trocknen an der Luft weist das erhaltene Produkt (27,5 g) folgende Daten auf: Fp. =  $123-126^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +65,2^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{O}_{15}\text{S}_2$  (1135,25) berechnet: 67,71% C, 5,50% H, 5,65% S; gefunden: 67,86% C, 5,89% H, 5,46% S.

Nach einer dreifachen Methylierung des untersuchten Produkts mittels Methyljodids in Anwesenheit von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und nach einer nachfolgenden Hydrolyse durch ein 4stündiges Sieden mit einer 0,2 *N*- $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man nach der üblichen Verarbeitung ein sirupartiges Produkt, in welchem man chromatographisch das Vorhandensein der alleinigen 2,4-*Di-O*-methyl-*D*-glucose [3] mit  $R_{\text{TMC}} = 0,41$  festgestellt hat.

In eine Lösung von 2,84 g *I* in 30 ml wasserfreiem Pyridin werden unter Rühren 10 ml Essigsäureanhydrid eingebracht, worauf das Reaktionsgemisch 48 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehengelassen wird. Nach dem Eingießen in 200 ml Eiswasser wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, dann gründlich mit Wasser durchgewaschen und nach dem Trocknen in dem warmen absoluten Methanol gelöst. Der ungelöste Anteil wird in der Hitze abfiltriert und das Filtrat bei 0°C kristallisieren gelassen. Die erhaltene 6,6'-Di-*O*-trityl-3,3'-di-*O*-tosyl-2,2',4,4'-tetra-*O*-acetyl- $\alpha,\alpha$ -trehalose (*II*) (1,88 g) weist folgende Daten auf: Fp. = 145–148°C;  $[\alpha]_D^{24} = +129,4^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{O}_{19}\text{S}_2$  (1303,40) berechnet: 66,35% C, 5,41% H, 4,92% S; gefunden: 66,32% C, 5,29% H, 5,04% S.

*6,6'-Di-*O*-trityl-3,3'-diazido-3,3'-didesoxy-2,2',4,4'-tetra-*O*-acetyl-*O*- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ -D-allopyranosid (*III*)*

Ein Gemisch von 3,9 g *II*, 4 g Natriumazid und 40 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird 24 Stdn. unterm Rückflußkühler erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Lösung in 500 ml Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt wird mit Äther extrahiert, der Extrakt wird mit Aktivkohle entfärbt, ferner auf ein kleines Volumen eingengt, der Destillationsrückstand wird mit dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt und 24 Stdn. im Kühlschrank stehengelassen. Das erhaltene Produkt (2,7 g) weist folgende Daten auf: Fp. = 123–126°C;  $[\alpha]_D^{23} = +45,6^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ); das Ultrarotspektrum (KBr) beträgt  $2110\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

Für  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{O}_{13}$  (1045,08) berechnet: 66,65% C, 5,40% H, 8,04% N; gefunden: 66,71% C, 5,61% H, 8,25% N.

*6,6'-Di-*O*-trityl-3,3'-diamino-3,3'-didesoxy-2,2',4,4'-tetra-*O*-acetyl-*O*- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ -D-allopyranosid (*IV*)*

Eine Lösung von 3,45 g *III* in 500 ml Methanol wird in Gegenwart von  $\text{PtO}_2$  bei Laboratoriumstemperatur bis zur Beendigung der Wasserstoffabsorption (ca. 5 Stdn.) hydriert. Nach Beendigung der Reaktion und nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne abgedampft und der Destillationsrückstand aus der Ätherlösung durch eine Zugabe von Petroläther ausgefällt. Das erhaltene Produkt (3,0 g) weist folgende Daten auf: Fp. = 147–148°C;  $[\alpha]_D^{24} = +87,4^\circ$  ( $c = 1$ ; Methanol).

Für  $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1011,08) berechnet: 68,90% C, 6,18% H, 2,78% N, 1,78%  $\text{H}_2\text{O}$ ; gefunden: 68,92% C, 6,37% H, 2,67% N, 1,62%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Durch Acetylierung von 2,74 g *IV* in 70 ml wasserfreiem Pyridin durch Zugabe von 17 ml Essigsäureanhydrid wird nach 48stündigem Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur und nach der üblichen Verarbeitung des Reaktionsgemisches das 6,6'-Di-*O*-trityl-3,3'-diacetamino-3,3'-didesoxy-2,2',4,4'-tetra-*O*-acetyl-*O*- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ -D-allopyranosid (*V*) (2,74 g) erhalten. Dieses Produkt weist folgende Daten auf: Fp. = 134–137°C (Äther–Petroläther);  $[\alpha]_D^{24} = +63,4^\circ$  ( $c = 1$ ; Methanol).

Für  $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{15}$  (1077,14) berechnet: 2,60% N; gefunden: 2,57% N.

Eine Lösung des untersuchten Produkts (0,2 g) in 10 ml verdünnter  $\text{HCl}$  (1 : 1) wird 12 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehengelassen und hierauf 2 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch gründlich mit Äther extrahiert und schließlich wird die wäßrige Schicht nach dem Entfärben mittels

Aktivkohle im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Der Destillationsrückstand (62 mg) ist die 3-Amino-3-desoxy-D-allose · HCl mit  $[\alpha]_D^{25} = +24,4^\circ$  ( $c = 1$ ; H<sub>2</sub>O);  $R_{G1A} = 1,08$  (System b, Anfärbung ii).

*3,3'-Diacetamino-3,3'-didesoxy-O- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 1')- $\alpha$ -D-allopyranosid (VI)*

In eine Lösung von V (1,86 g) in 15 ml Eisessigsäure werden 1,5 ml Essigsäure eingebracht, die bei 0°C mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt ist. Nach 2–3minütigem Schütteln wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit 6 ml Essigsäure durchgewaschen, und die vereinigten Filtrate werden in ein Gemisch von 25 ml Chloroform und 25 ml Eiswasser eingegossen. Nach dem Durchschütteln wird die Chloroformschicht abgetrennt, mit Eiswasser durchgewaschen, hierauf zweimal mit einer eiskalten Lösung von NaHCO<sub>3</sub> und schließlich wiederum mit Wasser durchgewaschen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und nach dem Abdampfen des Filtrats im Vakuum bis zur Trockne wird der Destillationsrückstand mit 30 ml Wasser übergossen, in die Suspension werden 15 g Anionenaustauscher Anex-SBW (OH<sup>-</sup>) zugesetzt und dieses Gemisch wird 48 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur geschüttelt. Der unlösliche Anteil wird sodann abgetrennt, gründlich mit Wasser durchgewaschen, worauf zuletzt das Filtrat im Vakuum zur Trockne abgedampft wird. Aus dem Destillationsrückstand wird das noch verbliebene Wasser durch eine azeotropische Destillation mit Toluol im Vakuum beseitigt (3 $\times$ ), worauf ein amorphes, hygroskopisches Produkt (0,23 g) erhalten wird. Die Daten dieses Produktes lauten: Fp. = 100–105°C;  $[\alpha]_D^{24} = +121,4^\circ$  ( $c = 1$ ; Äthanol);  $R_t = 1,56–1,60$  (System a, Anfärbung i).

Für C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub> · 1/2H<sub>2</sub>O (433,40) berechnet: 44,34% C, 6,74% H, 6,46% N, 2,08% H<sub>2</sub>O; gefunden: 44,23% C, 6,82% H, 6,50% N, 2,00% H<sub>2</sub>O.

*6,1',6'-Tri-O-trityl-3-O-tosylsaccharose (VII)*

In eine Lösung von 40,5 g 6,1',6'-Tri-O-tritylsaccharose [4] in 500 ml wasserfreiem Pyridin wird während 6 Stdn. bei 50°C unter Rühren eine Lösung von 22,9 g *p*-Toluolsulfochlorid in 150 ml wasserfreiem Pyridin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nach dem bei I angeführten Verfahren verarbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol wird ein Produkt (29,5 g) mit folgenden Daten erhalten: Fp. = 135–136°C;  $[\alpha]_D^{20} = +25,4^\circ$  ( $c = 1$ ; CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>76</sub>H<sub>70</sub>O<sub>13</sub>S (1223,38) berechnet: 74,61% C, 5,77% H, 2,62% S; gefunden: 74,73% C, 5,92% H, 2,48% S.

Nach einer dreifachen Methylierung der untersuchten Lösung mittels Methyljodids in Anwesenheit von Ag<sub>2</sub>O und nach einer nachfolgenden Hydrolyse durch ein 6stündiges Sieden mit einer 0,5 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und aus dem Filtrat nach der üblichen Verarbeitung ein sirupartiges Produkt erhalten, in dem die Anwesenheit von 2,4-Di-O-methyl-D-glucose mit  $R_{TMG} = 0,41$  und 3,4-Di-O-methyl-D-fructose mit  $R_{TMG} = 0,61$  festgestellt wurde.

Ein Gemisch von 27 g VII, 300 ml wasserfreiem Pyridin und 75 ml Essigsäureanhydrid läßt man 48 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Hierauf wird die Lösung in 1500 ml Wasser gegossen, das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt, sodann mit Wasser durchgewaschen und nach dem Trocknen aus 96%igem Äthanol umkristallisiert. Man erhält die 6,1',6'-Tri-O-trityl-3-O-tosyl-2,4,3',4'-tetra-O-acetylsaccharose (VIII) (26 g) mit folgenden Daten: Fp. = 125–126°C;  $[\alpha]_D^{23} = +59,8^\circ$  ( $c = 1$ ; CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>84</sub>H<sub>78</sub>O<sub>17</sub>S (1391,52) berechnet: 72,50% C, 5,65% H, 2,30% S; gefunden: 72,63% C, 5,80% H, 2,13% S.

*6,1',6'-Tri-O-trityl-3-azido-3-desoxy-2,4,3',4'-tetra-O-acetyl-O- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ -D-fructofuranosid (IX)*

Ein Gemisch von 2,8 g VIII, 3 g Natriumazid und 30 ml Dimethylformamid wird nach dem bei III angeführten Verfahren verarbeitet, wodurch man ein amorphes Produkt (2,50 g) mit den folgenden Daten erhält: Fp. = 127–130°C (Äther–Petroläther);  $[\alpha]_D^{25} = +37,4^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{77}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{14}$  (1262,36) berechnet: 73,26% C, 5,67% H, 3,33% N; gefunden: 73,34% C, 5,80% H, 3,21% N.

*6,1',6'-Tri-O-trityl-3-amino-3-desoxy-2,4,3',4'-tetra-O-acetyl-O- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ -D-fructofuranosid (X)*

Eine Lösung von 1,48 g IX in 100 ml wasserfreiem Dioxan wurde unter atmosphärischem Druck in Gegenwart von  $\text{PtO}_2$  hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffabsorption wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne abgedampft, der Destillationsrückstand wird in absolutem Äther gelöst und durch eine Zugabe von Petroläther wird ein amorphes Produkt (1,25 g) mit den folgenden Daten ausgefällt: Fp. = 110–113°C;  $[\alpha]_D^{25} = +29,4^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{77}\text{H}_{73}\text{NO}_{14}$  (1236,36) berechnet: 74,80% C, 5,95% H, 1,13% N; gefunden: 74,63% C, 6,02% H, 1,25% N.

Nach 4stündigem Erhitzen von X in 2 N-HCl auf 80°C wird das abgekühlte Reaktionsgemisch mittels Chloroforms extrahiert und die wäßrige Schicht wird im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Im Destillationsrückstand kann man chromatographisch das Vorhandensein von D-Fructose und des Hydrochlorids der 3-Amino-3-desoxy- $\alpha$ -D-allose nachweisen, u. zw. mit folgenden Daten:  $R_{\text{G1A}} = 1,30$  und 1,07 (System b, Anfärbung i).

Durch Acetylierung von 5,25 g X in 100 ml wasserfreiem Pyridin unter Einwirkung von 10 ml Essigsäureanhydrid erhält man nach 24stündigem Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur und durch die übliche Verarbeitung des Reaktionsgemisches das 6,1',6'-Tri-O-trityl-3-acetamino-3-desoxy-2,4,3',4'-tetra-O-acetyl-O- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ -D-fructofuranosid (XI) (4,98 g) mit den folgenden Daten: Fp. = 130–132°C;  $[\alpha]_D^{24} = +20,2^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{79}\text{H}_{75}\text{NO}_{15}$  (1278,40) berechnet: 74,22% C, 5,91% H, 1,09% N; gefunden: 74,30% C, 6,02% H, 1,02% N.

*3-Acetamino-3-desoxy-O- $\alpha$ -D-allopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2')- $\beta$ -D-fructofuranosid (XII)*

Die Detritylierung von 2,5 g XI in 25 ml Eisessigsäure wird nach dem beim Stoff VI beschriebenen Verfahren durchgeführt. Der aus der Chloroformlösung erhaltene Destillationsrückstand (0,83 g) wird mit 30 ml 0,2 N-NaOH übergossen und 10 Stdn. auf 50°C erhitzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Laboratoriumstemperatur wird die Lösung auf Zerolit-225 ( $\text{H}^+$ ) deionisiert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Der Destillationsrückstand wird in absolutem Äthanol gelöst, die Lösung wird mit Aktivkohle entfärbt und wiederum bis zur Trockne abgedampft. Das erhaltene sirupartige Produkt wird in einer minimalen Menge absoluten Äthansols gelöst und das gewünschte Produkt durch eine Zugabe wasserfreien Äthers ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen mit Äther wird ein sehr hygroskopisches Produkt (0,28 g) mit folgenden Daten erhalten: Fp. = 163–169°C (zers.);  $[\alpha]_D^{24} = +5,4^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ );  $R_s = 1,65$ –1,70 (System a, Anfärbung i).

Für  $C_{14}H_{25}NO_{11} \cdot H_2O$  (401,36) berechnet: 41,89% C, 6,78% H, 3,49% N; gefunden: 41,78% C, 6,87% H, 3,49% N.

*Herrn Prof. Dr. H. Paulsen (Universität, Hamburg) bin ich zu Dank verpflichtet für die Zusendung einer Probe von 3-Amino-3-desoxy-1,2;5,6-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose, den Mitarbeiterinnen A. Pufflerová und O. Juriková danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, und R. Juthová für die Registrierung der Ultrarotspektren.*

### Literatur

1. Freudenberg K., Burkhart O., Braun E., *Ber.* **59**, 714 (1926).
2. Bredereck H., *Ber.* **63**, 959 (1930).
3. Hirst E. L., Jones J. K. N., *J. Chem. Soc.* **1949**, 1659.
4. McKeown G. G., Hayward L. D., *Can. J. Chem.* **35**, 992 (1957).

Übersetzt von K. Ullrich