

einerseits Hydrolysereaktionen wichtig, die zu Hydroxykomplexen und Hydroxiden führen, andererseits Kondensationsreaktionen, durch welche höhermolekulare Produkte entstehen. Die Hydrolysereaktionen sind verhältnismäßig schnell, die Kondensationsreaktionen hingegen langsam. Daher ist es verständlich, daß bei einer raschen pH-Änderung ein anderer Weg durchlaufen wird als bei einer langsamen. Auch die Produkte können bei rascher oder bei lang-

samer pH-Änderung verschieden sein. So ist bei rascher Änderung des pH-Wertes die Wahrscheinlichkeit für den Einschluß von Fremdstoffen – insbesondere von solchen Hydroxiden, die sich erst bei höherem pH-Wert bilden – erheblich größer. Aus Diagrammen, wie sie die Abbildungen 29 und 30 wiedergeben, erhält man deshalb wichtige Hinweise für die praktische Durchführung von Hydroxidfällungen.

Eingegangen am 24. Mai 1968 [A 691]

ZUSCHRIFTEN

Ein neuer Zugang zu Inosatriaminen und Triaminozuckern

Von F. W. Lichtenthaler, P. Voss und N. Majer^[*]

Für die in der Natur vorkommenden^[1] Inosamine, Inosadamine sowie Mono- und Diaminozucker sind zahlreiche Synthesemethoden entwickelt worden^[2].

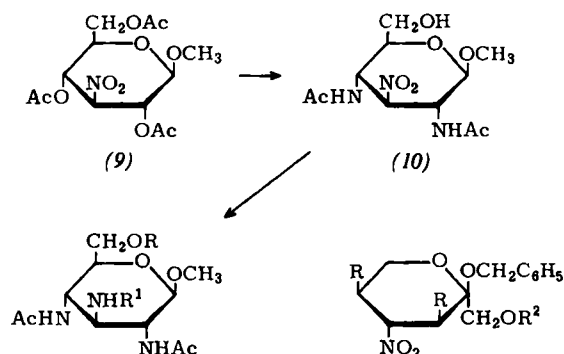
Im Gegensatz hierzu liegen über Inosite und Zucker mit drei Amino-Funktionen – zwei 1,3,5-Inosatriamine^[3,4] und zwei Triaminozucker^[5,6] wurden bislang dargestellt – keine systematischen Untersuchungen vor. Die Fortführung unserer Arbeiten zur Diaminierung cyclischer Nitrodiole^[6,7] erbrachte nunmehr einen neuen, präparativ befriedigenden Syntheseweg für diese Verbindungsklasse.

β -Nitroalkylacetate lassen sich mit Aminen oder Ammoniak in einer Stufe in Nitroamine umwandeln^[8]. Diese Reaktion läßt sich auf cyclische Nitrodi- und Nitrooligoacetate des Typs (1), (2), (9) und (14) übertragen und führt, nach Hydrierung der Primärprodukte, zu den *vic*-Triamino-Verbindungen.

So liefern die Penta-*O*-acetyl-1-desoxy-1-nitro-inosite mit *scyllo*- (1) oder *myo*-Konfiguration (2)^[9] bei Umsetzung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak-Dioxan (1:1, 10 Std., 25 °C) und anschließender *N*-Acetylierung mit Acetanhydrid in Methanol jeweils Di-*N*-acetyl-2-desoxy-2-nitro-*scyllo*-1,3-inosadiamin (3), Zers.-P. = 296–298 °C, in 50 bis 60% Ausbeute^[10]. Acetylierung überführt (3) in das Pentaacetat (4), Zers.-P. 295–298 °C, CH_3CO bei τ = 8,09 (9H) und 8,26 (6H) in $[\text{D}_6]$ -DMSO. Hydrierung von (3) über 10-proz. Palladium/Tierkohle und anschließende Acetylierung liefert glatt Hexaacetyl-*scyllo*-1,2,3-inosatriamin (5), Fp = 296–298 °C (Zers.)^[11], dessen Acetyl-Resonanzen (je 9H, S bei τ = 8,09 und 8,28 in $[\text{D}_6]$ -DMSO, τ = 7,96 und 8,07 in D_2O) eindeutig das Vorliegen von drei Acetoxy- und drei Acetamino-Gruppen in jeweils äquatorialer Orientierung beweisen^[12].

Sterisch weniger einheitlich verläuft die Umsetzung von (1) oder (2) mit Benzylamin (Molverhältnis 1:3, 12 Std., 25 °C in Dioxan). Es entsteht ein kristallines Gemisch dreier Nitrodiamine (70% Ausb.), aus dem durch fraktionierende Kristallisation aus Äthanol das *myo*-Isomere (6), Rhomben, Fp = 153–154 °C, in 7% Ausbeute abgetrennt werden kann. Schichtchromatographie der Mutterlauge^[13] ergab die *scyllo*-(8), Nadeln, Fp = 142–143 °C bzw. *muco*-Verbindung [(7), Nadeln, Fp = 144–145 °C] in 5 bzw. 18% Ausbeute. Die Konfigurationszuordnung für (6)–(8) ergab sich eindeutig aus dem Aufspaltungsmodus der Ringprotonen in den 100-MHz-Spektren^[14] sowie bei (8) durch Hydrierung und Acetylierung zu (5).

Analog liefert Methyl-tri-*O*-acetyl-3-nitro-3-desoxy- β -D-glucopyranosid (9)^[15] bei Behandlung mit Ammoniak in Methanol und anschließender *N*-Acetylierung Methyl-2,4-bis(acetamino)-3-nitro-2,3,4-tridesoxy- β -D-glucopyranosid

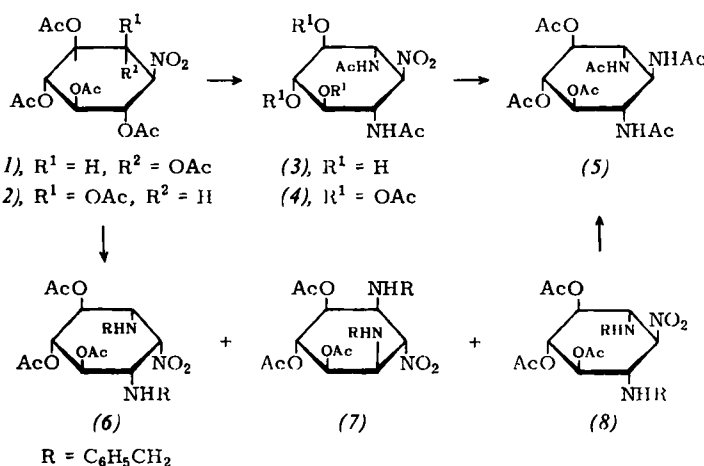


(11), R = H; R¹ = H · HOAc (14), R = OAc, R² = Ac
(12), R = R¹ = Ac (15), R = NHAc, R² = Ac
(13), R = H; R¹ = Ac (16), R = NHAc, R² = H

(10) (53% Ausb.), Zers.-P. = 285 °C, $[\alpha]_D^{25} = -9,3^\circ$ (c = 0,4, CH_3OH). Hydrierung von (10) über 10-proz. Palladium/Tierkohle in Methanol-Eisessig (10:1) ergibt das Hydroacetat (11), Zers. ab 240 °C, $[\alpha]_D^{25} = -14,2^\circ$ (c = 1, H_2O) mit 85% Ausbeute, aus dem durch entsprechende Acetylierung das Tetraacetat (12), Fp = 324–326 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -13,5^\circ$ (c = 0,3, H_2O) oder das Tri-*N*-acetat (13), Zers.-P. 315 °C, $[\alpha]_D^{25} = -11,8^\circ$ (c = 0,5, CH_3OH) erhalten wird.

Die *gluco*-Konfiguration dieser Verbindungen folgt aus dem NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]$ -DMSO). Das Proton an C-3 in (10) wird bei τ = 4,88 als 10-Hz-Triplett erhalten, was die axiale Orientierung von H-2, H-3 und H-4 beweist. Diese Zuordnung wird durch die Lage der *N*-Acetyl-Resonanzen in (10) (6H, S bei τ = 8,22) und der Acetyl-Resonanzen in (12) [8,00 (3H), 8,26 (6H), 8,28 (3H)] bestätigt^[16].

Unter gleichen Bedingungen wie (9) läßt sich das Triacetyl-nitrosorbosid (14)^[17] diaminieren. Es entsteht Benzyl-3,5-bis(acetamino)-4-nitro-3,4,5-tridesoxy- α -L-sorbiopyranosid (16), Fp = 260–261 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -97^\circ$ (c = 0,4,



CH₃OH) in 51 % Ausbeute, neben weiteren noch nicht identifizierten Produkten. Die *sorbo*-Konfiguration ergab sich aus den NMR-Daten von (15), $F_p = 224-225^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -63^\circ$ ($c = 0,5$, CH₃OH), die nach Eliminierung der 3,NH-Kopplung durch Doppelresonanz für H-3 und H-4 ein charakteristisches AB-System aufweisen, dem $J_{34} = 9\text{ Hz}$ entnommen werden kann.

Durch Anwendung der Reaktionsfolge Diaminierung \rightarrow N-Acetylierung \rightarrow Hydrierung auf weitere Nitrozuckeracetate^[18] dürften auch Triaminopentosen und 6-Desoxy-triamino-hexosen leicht zugänglich werden. Die Synthese von Dinitroinosatriaminen^[14] und Triaminozucker-Nucleosiden^[19] wurde bereits realisiert.

Eingegangen am 21. Dezember 1968,
in gekürzter Fassung am 27. Januar 1969 [Z 933]

[*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dipl.-Ing. P. Voss und
Dipl.-Chem. N. Majer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. L. Rinehart jr.: The Neomycins and Related Antibiotics. Wiley, New York 1964; N. Sharon in E. A. Balazs u. R. W. Jeanloz: The Amino Sugars. Academic Press, New York 1965, Bd. IIa, S. 1.

[2] T. Suami, F. W. Lichtenthaler, S. Ogawa, Y. Nakashima u. H. Sano, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1014 (1968); H. H. Baer u. T. Neilson, J. org. Chemistry 32, 1068 (1967), und dort zit. Lit.

[3] F. W. Lichtenthaler u. H. Leinert, Chem. Ber. 99, 903 (1966).

[4] S. Ogawa, T. Abe, H. Sano, K. Kotera u. T. Suami, Bull. chem. Soc. Japan 40, 2405 (1967).

[5] W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. 97, 1275 (1964).

[6] F. W. Lichtenthaler u. T. Nakagawa, Chem. Ber. 101, 1846 (1968).

[7] F. W. Lichtenthaler, T. Nakagawa u. A. El-Scherbiney, Chem. Ber. 101, 1837 (1968).

[8] C. A. Grob u. W. v. Tschanner, Helv. chim. Acta 33, 1070 (1950); C. A. Grob u. F. Reber, ibid. 33, 1776 (1950); C. A. Grob u. F. v. Specher, ibid. 35, 885, 902 (1952); C. Satoh u. A. Kiyomoto, Chem. pharm. Bull. (Tokyo) 12, 615 (1964); Carbohydrate Res. 7, 138 (1968); H. H. Baer, T. Neilson u. W. Rank, Canad. J. Chem. 45, 991 (1967).

[9] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 94, 3091 (1961).

[10] Die Bildung eines offensichtlich mit (3) identischen Produktes, Ausb. 76%, bezogen auf (1), erwähnen H. H. Baer u. M. C. T. Wang, Canad. J. Chem. 46, 2793 (1968), allerdings ohne Angabe der Bedingungen.

[11] Bestimmung in abgeschmolzener Kapillare, da sonst vollständige Sublimation eintritt.

[12] F. W. Lichtenthaler u. P. Emig, Carbohydrate Res. 7, 121 (1968).

[13] Schichtchromatographie auf Kieselgel PF₂₅₄ (E. Merck AG., Darmstadt); Mehrfachentwicklung mit Petroläther-Essigester-Methanol (15:2:1); Elution der Zonen mit Essigester.

[14] P. Voss, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt, 1969.

[15] H. H. Baer, F. Kienzle u. F. Rajabalee, Canad. J. Chem. 46, 80 (1968).

[16] F. W. Lichtenthaler, G. Bambach u. P. Emig, Chem. Ber. 102, 994 (1969).

[17] F. W. Lichtenthaler u. H. K. Yahya, Chem. Ber. 100, 2389 (1967).

[18] F. W. Lichtenthaler in W. Foerst: Newer Methods of Preparative Organic Chemistry IV. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., u. Academic Press, New York 1967, S. 155.

[19] F. W. Lichtenthaler, G. Trummelitz u. H. Zinke, Tetrahedron Letters 1969, im Druck.

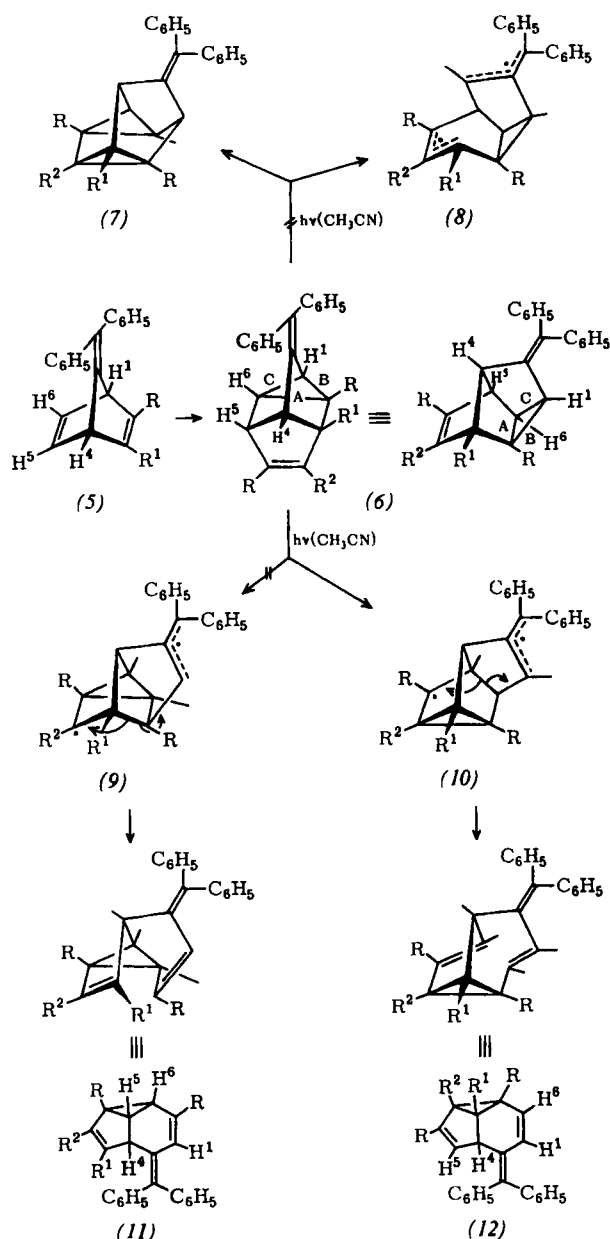
Photoisomerisierung von Derivaten des 5-Methylen-tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ens^[1]

Von H. Prinzbach und W. Auge^[*]

Geschwindigkeit und Selektivität der Photoumwandlung von Verbindungen des Typs (1) und (2) sind zwar deutlich verschieden, in der Regel aber ist die $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition zwischen C=C-Doppelbindung und interner Cyclopropanbindung A zu (3)^[2] bzw. (4)^[3] bevorzugt.



Die zusätzliche Aktivierung^[4] der Cyclopropanbindungen B und C in den Methylen-tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-enderivaten (6a)–(6c)^[5] läßt der $[2\pi + 2\sigma]$ -Valenzisomerisierung zu (7a)–(7c) keine nachweisbare Chance. Mit durchweg guten bis sehr guten Ausbeuten werden bei der direkten Anregung die neuartigen 5-Methylen-tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonadien-Verbindungen (12a)–(12c) gewonnen^[7].



(a), $R^1 = H$, $R = R^2 = CO_2CH_3$

(b), $R = R^1 = CO_2CH_3$, $R^2 = H$

(c), $R^1 = R^2 = H$, $R = CO_2CH_3$

(d), $R = R^1 = R^2 = CO_2CH_3$

(Um den Vergleich zu erleichtern, wird die Numerierung der Protonen jeweils beibehalten.)