

## Polyamino-Zucker. VI.<sup>1)</sup> Synthese von Derivaten der 2,3,4-Triamino-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucose

Toshio NAKAGAWA,\*† Yoshikuni SATO,\* Tetsuyoshi TAKAMOTO,\*  
Frieder W. LICHTENTHALER\*\* und Norbert MAJER\*\*

\* Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ō-okayama, Meguro-ku, Tokyo

\*\* Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, BRD

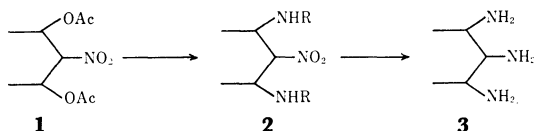
(Eingegangen am 13. Mai, 1970)

A facile synthesis of methyl and phenyl glycoside derivatives of 2,3,4-triamino-2,3,4-trideoxy- $\beta$ -D-glucopyranose is described, involving as the integral part the diamination with benzylamine or ammonia of 2,4,6-tri-*O*-acetyl-3-deoxy-3-nitro-hexosides of *gluco*- and *galacto*-configuration.

Obwohl bislang keine Kohlenhydrate mit mehr als zwei Aminofunktionen in der Natur aufgefunden wurden, hat sich der Chemie von Polyamino-zuckern und -cycliten in den letzten Jahren beachtliches Interesse zugewandt<sup>2-8)</sup>. Die vorwiegend benutzte Methode zur Einführung der Amino-Gruppen war hierbei die bei der Synthese von Mono- und Diamino-zuckern bewährte Solvolyse von Sulfonester-Gruppierungen durch Natriumazid mit anschließender Reduktion der Azido-Verbindungen.<sup>2-5)</sup> Andere Verfahren<sup>6-8)</sup> kamen dagegen nur sporadisch zur Anwendung; sie waren entweder präparativ zu aufwendig, oder konnten nur Synthese spezieller Verbindungen, wie, z.B. *cis*-Inosatriamin-1,3,5 durch Hydrierung von Triaminophloroglucin<sup>6)</sup> herangezogen werden.

Aus der Fortführung unserer Arbeiten zur cyclisierenden Bisaminoalkylierung von Nitromethan<sup>7,9)</sup>

sowie zur Diaminierung cyclischer Nitrodiole<sup>9)</sup> hatte sich ergeben, daß bei Verwendung von Nitrodio-*O*-acetaten (**1**) auch mit Ammoniak als Amin-Komponente eine glatte Diaminierung zu Verbindung des Typs **2** (R=H bzw. Ac) erreicht werden kann,<sup>1)</sup> deren Hydrierung vicinale Triamine (**3**) liefert. Durch Übertragung dieses Synthesepinzips (**1**→**2**→**3**) auf Polyacetate von Nitrozuckern, durch Nitromethan-Cyclisierung von Zuckerdialdehyden leicht zugänglich,<sup>10)</sup> eröffnete sich ein einfacher, generell gangbarer Syntheseweg in die Reihe der Triaminozucker und Inosatriamine, worüber wir im folgenden—zunächst an Hand der Synthese von 2,3,4-Triamino-2,3,4-tridesoxyglucosiden<sup>11)</sup>—berichten.



### Ergebnisse und Diskussion

Bei Diaminierung von Methyl-2,4,6-tri-*O*-acetyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (**4**) oder dem entsprechenden Derivat mit *galacto*-Konfiguration (**5**) können theoretisch acht Isomere gebildet werden. Da diese Reaktion jedoch über einen Eliminierungs-Addition-Mechanismus verlaufen dürfte,<sup>1)</sup> ist zu erwarten, daß die Isomeren-Verteilung im entste-

\*† Dem Andenken von Prof. Dr. Tetsuo Sato gewidmet.

1) V. Mitteilung: T. Nakagawa, T. Sakakibara und F. W. Lichtenthaler, Dieses Bulletin, **43**, 3861 (1970).

2) W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.*, **97**, 1275 (1964); *Chimia*, **24**, 16 (1970); *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 287.

3) T. Suami, F. W. Lichtenthaler und S. Ogawa, Dieses Bulletin, **40**, 1488 (1967); S. Ogawa, T. Abe, H. Sano, K. Kotera und T. Suami, *ibid.*, **40**, 2405 (1967)

4) Y. Ali und A. C. Richardson, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 320, 1764.

5) J. Hildesheim, J. Cléophas, A. M. Sépulchre und S. D. Géro, *Carbohydr. Res.*, **9**, 315 (1969); J. Cléophas, S. D. Géro, J. Hildesheim, R. D. Guthrie und C. W. Smith, *Chem. Ind. (London)*, **1969**, 784.

6) F. W. Lichtenthaler und H. Leinert, *Chem. Ber.*, **99**, 903 (1966).

7) F. W. Lichtenthaler und T. Nakagawa, *ibid.*, **101**, 1846 (1968).

8) A. Hasegawa und H. Z. Sable, *Tetrahedron*, **25**, 3567 (1969).

9) F. W. Lichtenthaler, T. Nakagawa und A. El-Scherbiney, *Chem. Ber.*, **101**, 1819 (1968).

10) F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.*, **76**, 84 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **3**, 211 (1964); "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry," Vol. IV, 156, Verlag Chemie, Weinheim, (1968); H. H. Baer, *Advan. Carbohydr. Chem.*, **24**, 67 (1969).

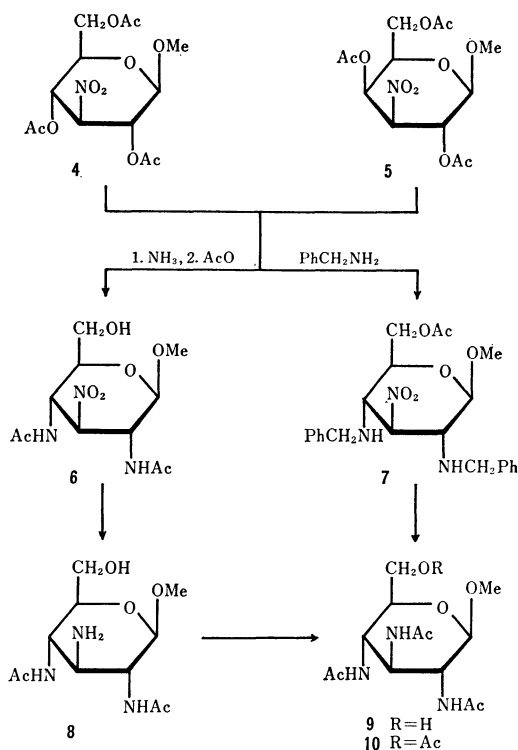
11) Vorläufige Mitteilung über Teile dieser Arbeit: F. W. Lichtenthaler, P. Voss und N. Majer, *Angew. Chem.*, **81**, 221 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 211 (1969).

henden Nitrodiamin-Gemisch nur vom sterischen Verlauf der Ammoniak-Addition an die intermediär gebildeten Nitroolefine bestimmt wird, nicht dagegen von der sterischen Anordnung der funktionellen Gruppen im Nitro-diacetat-Vorläufer. Des weiteren sollte diese Umsetzung im Hinblick auf die bevorzugte äquatoriale Addition von Nucleophilen an Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy- $\beta$ -D-erythro-hex-2-enosid<sup>12)</sup> mit hoher Stereoselektivität verlaufen, und zwar zugunsten der Bildung des Isomeren mit all-äquatorialer Orientierung der Substituenten.

Die experimentelle Befunde bestätigen diese Folgerungen. Bei Umsetzungen von Methyl-2,4,6-tri-*O*-acetyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (**4**) oder der entsprechenden *galacto*-Verbindung (**5**) mit Ammoniak in Methanol und anschließender *N*-Acetylierung läßt sich Methyl-2,4-diacetamino-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid (**6**) in 53 bzw. 47% Ausbeute isolieren. Analoge Umsetzungen von **4** und **5** in flüssigem Ammoniak liefern dagegen niedrigere Ausbeuten (25–30%) an **6**. Bei Verwendung von Benzylamin als Amin-Komponente läßt sich die Diaminierung von **4** oder **5** unter Bedingungen durchführen (3 Std. in Chloroform bei 25°C), die keine gleichzeitige Ent-*O*-acetylierung der C-6-Acetoxy-Gruppe bewirken. Man erhält Methyl-6-*O*-acetyl-2,4-bisbenzylamino-2,3,4-tridesoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (**7**) in Ausbeuten bis zu 35%.

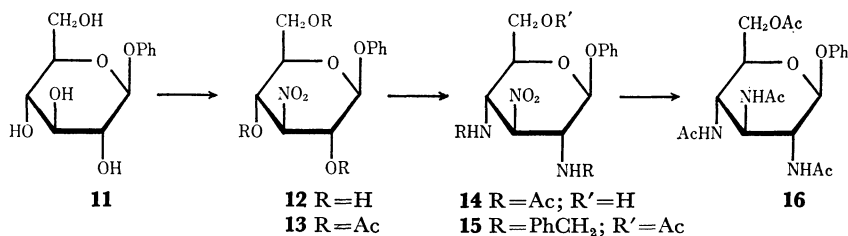
Die Hydrierung der Nitro-Gruppen in **6** und **7** bereitet keine Schwierigkeiten. Mit 5–10% Palladium/Tierkohle/Wasserstoff entstehen aus **6** das Di-*N*-acetat **8**, als Hydroacetat charakterisiert, aus **7** infolge gleichzeitiger Hydrogenolyse der Benzyl-Reste ein Triamin, aus dem durch Acetylierung—ebenso wie aus **8**—das Tetraacetat des Methyl-2,3,4-triamino-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucosids (**10**) erhalten wird.

In analoger Weise lassen sich 1-Phenyl-Derivate (**14**–**16**) darstellen, die aufgrund ihrer Überführbarkeit in 1,6-Anhydrosucker<sup>13)</sup> Interesse besitzen. Ausgehend von Phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**11**) wurde hierbei durch Perjodat-Oxidation und anschließenden Nitromethan-Cyclisierung primär Phenyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (**12**) dar-



gestellt und dann mit Acetanhydrid/ $\text{BF}_3$  in das Tri-*O*-acetat (**13**) übergeführt. Die Diaminierung von **13** mit Benzylamin lieferte in 59% Ausbeute die entsprechende Nitro-bisbenzylamino-Verbindung (**15**), während Umsetzung mit Ammoniak/Methanol und anschließende *N*-Acetylierung das Nitro-di-*N*-acetat **14** (44%) ergab. Beide konnten durch Hydrierung und Acetylierung in Phenyl-2,3,4-triacetamino-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid (**16**) übergeführt werden.

Die *gluco*-Konfiguration der Verbindungen **7**–**10** und **12**–**16** ließ sich eindeutig aus NMR-spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle) ableiten. Für das anomere Proton ( $\text{H}^1$ ) wird jeweils ein Dublett mit  $J_{1,2} = 8$ – $9$  Hz erhalten, für das Nitro-methine-Proton ( $\text{H}^3$ ) 1 : 2 : 1-Triplett mit  $J_{2,3} = J_{3,4} = 10$ – $11$  Hz, was das Vorliegen axialer Ring-CH, bzw. äqua-



12) H. H. Baer, F. Kienzle und T. Neilson, *Can. J. Chem.*, **43**, 1829 (1965); H. H. Baer, T. Neilson und W. Rank, *ibid.*, **45**, 992 (1967); H. H. Baer und T. Neilson, *J. Org. Chem.*, **32**, 1068 (1967); H. H. Baer

und K. S. Ong, *Can. J. Chem.*, **46**, 2511 (1968).

13) C. E. Ballou, *Advan. Carbohydr. Chem.*, **9**, 66 (1954); R. U. Lemieux, *ibid.*, **9**, 13 (1954).

TABELLE 1. NMR-DATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verb.	Lösungsmittel	H <sup>1</sup> -Dublett ( $J_{1,2}$ in Hz)	H <sup>3</sup> -Triplett ( $J_{2,3}=J_{3,4}$ in Hz)	OAc (Intens.)	NAc (Intens.) [in $\tau$ ]
6	DMSO- $d_6$	?*	4.88 (10)	—	8.22 (6H)
7	CDCl <sub>3</sub>	5.82 (8)	5.49 (10)	7.96 (3H)	—
9	DMSO- $d_6$	?*	?*	—	8.23 (6H) 8.27 (3H)
10	DMSO- $d_6$	5.61 (9)	?*	8.00 (3H)	8.26 (6H) 8.28 (3H)
12	DMSO- $d_6$	4.88 (8)	5.30 (10)	—	—
13	CDCl <sub>3</sub>	4.92 (8)	5.15 (10)	7.93 (9H)	—
14	DMSO- $d_6$	4.76 (8)	4.75 (11)	—	8.19 (3H) 8.21 (3H)
15	CDCl <sub>3</sub>	5.16 (8)	5.45 (10)	7.98 (3H)	—
16	DMSO- $d_6$	4.87 (8)	?*	8.03 (3H)	8.26 (9H)

\* Gibt zusammen mit den anderen Ring-CH ein komplexes Multiplet.

torialer Substituenten an C-1 bis C-4 beweist.<sup>14)</sup> Die Lage der Acetyl-Resonanzen in DMSO- $d_6$ —jeweils äquatoriale Orientierung der Acetamino-Gruppen in **6**, **9**, **10**, **14** und **16** auf Grund der Acetyl-Resonanzen-Regel<sup>15)</sup>—bestätigen diese Zuordnungen.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-125 Gerät, die NMR-Spektren mit Varian-A60- bzw. Jeolco JNM-4H-100-Geräten (in ppm,  $\tau$ -Skala) aufgenommen. Zur Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel PF<sub>254</sub> der Fa. E. Merck AG, Darmstadt; Schichtdicke 0.2 mm; Laufmittel: Essigester-Äthanol-Wasser 15 : 2 : 1.

**Methyl-2,4-diacetamino-2,3,4-tridesoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (6).** In eine Lösung von 4.2 g (14 mMol) **4**<sup>16)</sup> in 500 ml Methanol wurde unter Eiskühlung und Rühren 2 Stdn. ein schwacher Ammoniakstrom eingeleitet und danach noch 1 Stde. stehengelassen. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Nachdampfen mit Methanol (100 ml) verbleibende Sirup wurde in 250 ml Methanol aufgenommen, mit 20 ml Acetanhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Eindampfen i. Vak. und mehrmaligen Nachdampfen mit Äthanol ließ man aus Äthanol kristallisieren. Umkristallisation aus Äthanol ergab 2.2 g (53%) farbloser Kristalle vom Schmp. 285°C (Zers.) und  $[\alpha]_D^{25} -9.3^\circ$  ( $c$  0.4, Methanol); IR (KBr): 3545 (OH), 3270 (NH), 1660 (Amid I), 1555—1545 (Amid II, NO<sub>2</sub>), 1375 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

Gef.: C, 43.48; H, 6.24; N, 13.48%. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: C, 43.27; H, 6.27; N, 13.76%.

Umsetzung von **5** mit Ammoniak unter gleichen Bedingungen lieferte **6** in 47% Ausbeute. Bei Aminierung

von **4** bzw. **5** mit flüssigem Ammoniak (8 Stdn., -40°C) und anschließender *N*-Acetylierung liegen die Ausbeuten an **6** tiefer (25—30%).

**Methyl-6-O-acetyl-2,4-bisbenzylamino-2,3,4-tridesoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (7).** 3.5 g (10 mMol) **4** in 20 ml Chloroform wurden unter Rühren mit 7 ml Benzylamin versetzt und 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. wurde in 5 ml Methanol aufgenommen, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und der ausgeschiedene Niederschlag nach 12-stdgm. Stehen im Kühlschrank abgesaugt. Waschen mit Methanol/Wasser (1 : 1) und Wasser lieferte nach Umkristallisation aus Äthanol/Petroläther 1.5 g (35%) farbloser Nadeln; Schmp. 138—139°C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} +18^\circ$  ( $c$  1.5, Chloroform); IR (KBr): 3300 (NH), 1735 (OAc), 1560 und 1370 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  5.49 (1H-*t*,  $J=10$  Hz, H<sup>3</sup>), 5.82 (1H-*d*,  $J=8$  Hz, H<sup>1</sup>), 7.96 (3H-*s*, OAc).

Gef.: C, 62.53; H, 6.51; N, 9.40%. Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: C, 62.29; H, 6.59; N, 9.48%.

Die analoge Umsetzung von **5** mit Benzylamin ergab **7** in 20% Ausbeute.

**Methyl-2,4-diacetamino-3-amino-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid Hydroacetat (8-HOAc).** 850 mg (2.8 mMol) **6** in 50 ml Methanol wurden zu einer vorhydrierten Suspension von 600 mg 10% Palladium/Tierkohle in 50 ml Methanol gegeben und die stöchiometrische Menge Eisessig zugesetzt. Nach ca. 1 Stde. fiel ein weißer Niederschlag aus, der durch Zusatz von 60 ml Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Nach 24 Stdn. war der berechnete Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert, und das Lösungsmittel abgezogen. Dabei schieden sich 830 mg des Hydroacetats als weiße Kristalle ab, Zers.-P.: ab 240°C,  $[\alpha]_D^{25} -14.2^\circ$  ( $c$  1, Wasser).

Gef.: C, 46.10; H, 7.35; N, 12.31%. Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: C, 46.56; H, 7.51; N, 12.53%.

**Methyl-2,3,4-triacetamino-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid (9).** 950 mg (3.1 mMol) **8**-Hydroacetat wurden in 25 ml Methanol unter Rühren und Eiskühlung mit 1.2 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 30 Min. bildete sich eine klare Lösung, aus der beim Stehen im Kühlschrank (4°C) Kristalle ausfielen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, mehrmals mit Äthanol nachgedampft und aus Äthanol mit wenig Wasser umkristallisiert: 825 mg (87%) weiße Kristalle, Zers.-P. 315°C,

14) L. D. Hall, *Advan. Carbohydr. Chem.*, **19**, 65 (1965).

15) F. W. Lichtenthaler und P. Emig, *Carbohydr. Res.*, **7**, 121 (1968); F. W. Lichtenthaler, G. Bambach und P. Emig, *Chem. Ber.*, **100**, 2389 (1967).

16) H. H. Baer, F. Kienzle und F. Rajabalee, *Can. J. Chem.*, **46**, 80 (1968).

$[\alpha]_D^{25} -11.8^\circ$  ( $c$  0.5, Methanol); IR (KBr): 3280 (NH), 1650 (Amid I), 1545  $\text{cm}^{-1}$  (Amid II).

Gef.: C, 46.57; H, 7.50; N, 11.81%. Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 46.56; H, 7.51; N, 12.53%.

**Methyl-2,3,4-triacetamino-6-O-acetyl-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid (10).** a) Durch Acetylierung von **9**: 500 mg (1.5 mMol) **9** wurden unter Rühren und Eiskühlung in 8 ml Pyridin und 4 ml Acetanhydrid gelöst und 15 Stdn. bei Raumtemperatur stengelassen. Danach wurden unter Eiskühlung 15 ml Wasser zugegeben, die Lösungsmittel abgezogen und mehrmals mit Wasser nachgedampft, bis die Masse kristallin wurde und der Geruch nach Pyridin verschwunden war. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 330 mg (61%) weiße Kristalle, Zers.-P. 324–326°C,  $[\alpha]_D^{25} -13.5^\circ$  ( $c$  0.3, Wasser); IR (KBr): 3200 (NH), 1737 (OAc), 1648 (Amid I), 1540  $\text{cm}^{-1}$  (Amid II).

Gef.: C, 49.86; H, 7.02; N, 11.47%. Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7$ : C, 50.13; H, 7.01; N, 11.69%.

b) Durch Hydrierung und Acetylierung von **7**. 2.2 g (5 mMol) **7** wurden in 50 ml Methanol und 3 ml Eisessig gelöst, und zu einer vorhydrierten Suspension von 500 mg Palladium/Tierkohle gegeben und die Hydrierung fortgesetzt, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war (2 Tage). Die Lösung wurde filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, das Lösungsmittel abgezogen und mit 10 ml Äthanol nachgedampft. Der Rückstand wurde unter Eiskühlung und Rühren mit 6 ml Pyridin und 4 ml Acetanhydrid versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen, die Lösungsmittel abgezogen, dreimal mit Äthanol/Toluol (1 : 1) nachgedampft und aus Äthanol umkristallisiert; 1.1 g (61%) farblose Nadeln, die mit der nach a) gewonnenen Substanz völlig übereinstimmen.

**Phenyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (12).** Zu einer Lösung von 42.8 g (0.2 Mol) Natriummetaperjodat in 500 ml Wasser wurde innerhalb 10 Min. unter Eiskühlung und Rühren ein Gemisch von 29.2 g (0.1 Mol) Phenyl- $\beta$ -D-glucopyranosid-dihydrat (**11**)<sup>17</sup> und 8.4 g Natriumhydrogencarbonat in mehreren Anteilen zugegeben. Nach 6 Stdn. wurde mit 400 ml Methanol versetzt, ein gebildeter Niederschlag abfiltriert und das Filtrat bei 40°C i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 60 ml Äthanol und 30 ml Äther versetzt, wieder filtriert und erneut eingedampft. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation erhielt man einen klaren Sirup, der in 60 ml Methanol gelöst und mit 8 ml Nitromethan und dann tropfenweise mit 10 ml 2N Natriummethylat unter Eiskühlung und Rühren versetzt wurde. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde das kristalline Produkt (10.4 g) abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde nach Neutralisierung mit Kationenaustauscher ( $\text{H}^+$ -Form) und Eindampfen auf ein Viertel des Volumens weitere 3.3 g erhalten. Das gesamte Rohprodukt wurde aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert: 12.8 g (45%) farblose Kristalle, Zers.-P. 215–216°C,  $[\alpha]_D^{25} -27.8^\circ$  ( $c$  0.85, Dioxan); IR (KBr): 3200, 3350, 3470 (OH), 1560, 1370  $\text{cm}^{-1}$

(NO<sub>2</sub>); NMR (DMSO- $d_6$ ): 4.88 (1H- $d$ ,  $J=8$  Hz, H<sup>1</sup>), 5.30  $\tau$  (1H- $t$ ,  $J=10$  Hz, H<sup>3</sup>).

Gef.: C, 50.67; H, 5.32; N, 5.06%. Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ : C, 50.52; H, 5.30; N, 4.91%.

**Phenyl-2,4,6-tri-O-acetyl-3-desoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (13).** Zu 8.6 g (30 mMol) **12** in 100 ml Acetanhydrid wurden einige Tropfen Bortrifluorid-Ätherat unter Eiskühlung und Rühren zugegeben. Nach 5 Stdn. wurde mit Eiswasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 11.7 g (94%) farblose Nadeln, Zers.-P. 163–164°C,  $[\alpha]_D^{25} -24.0^\circ$  ( $c$  1.0, Chloroform). IR (KBr): 1750, 1720 (OAc), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (NO<sub>2</sub>).

Gef.: C, 52.67; H, 5.28; N, 3.50%. Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_{10}$ : C, 52.55; H, 5.15; N, 3.41%.

**Phenyl-2,4-acetamino-2,3,4-tridesoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (14).** Umsetzung von 2.06 g (10 mMol) **13** in 120 ml Methanol mit Ammoniak und Aufarbeitung analog zur Darstellung von **6** ergab nach Umkristallisation aus Äthanol 1.6 g (44%) farbloser Kristalle; Zers.-P. 252°C,  $[\alpha]_D^{25} -1.5^\circ$  ( $c$  0.25, Dioxan); IR (KBr): 3280 (NH), 1665 (Amid I), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (Amid II und NO<sub>2</sub>).

Gef.: C, 52.54; H, 5.49; N, 11.29%. Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7$ : C, 52.31; H, 5.76; N, 11.44%.

**Phenyl-6-O-acetyl-2,4-bisbenzylamino-2,3,4-tridesoxy-3-nitro- $\beta$ -D-glucopyranosid (15).** 3.0 g (7.3 mMol) **13** in 20 ml Chloroform wurden unter Rühren mit 5 ml Benzylamin versetzt, 3 Stdn. bei Raumtemperatur stengelassen und sodann analog der Darstellung von **7** aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Äthanol/Petroläther: 2.3 g (59%) farblose Nadeln; Zers.-P. 130°C,  $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$  ( $c$  0.4, Chloroform); IR (KBr): 3300 (NH), 1740 (OAc), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (NO<sub>2</sub>).

Gef.: C, 66.38; H, 6.08; N, 8.50%. Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_8$ : C, 66.52; H, 6.18; N, 8.31%.

**Phenyl-2,3,4-triacetamino-6-O-acetyl-2,3,4-tridesoxy- $\beta$ -D-glucopyranosid (16).** a) Aus **14**: 730 mg (2 mMol) **14** wurden in 20 ml Dioxan und 5 ml 2N Essigsäure gelöst und mit 0.3 g vorhydriertem Katalysator (5% Palladium/Tierkohle) über Nacht hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wurde filtriert, mit Ammoniak neutralisiert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und mehrmals mit Äthanol nachgedampft. Der Rückstand wurde mit 3 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen, das Lösungsmittel abgezogen, dreimal mit Äthanol/Toluol (1 : 1) nachgedampft und aus Äthanol umkristallisiert: 650 mg (74%) farblose Nadelchen, Zers.-P. 280°C,  $[\alpha]_D^{25} -12.5^\circ$  ( $c$  0.2, Dimethylsulfoxid); IR (KBr): 3270 (NH), 1738 (OAc), 1650 (Amid I), 1550  $\text{cm}^{-1}$  (Amid II).

Gef.: C, 57.09; H, 6.32; N, 10.01%. Ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_7$ : C, 57.00; H, 6.46; N, 9.97%.

b) Aus **15**. 2.0 g (4 mMol) **15** wurden mit 0.5 g vorhydriertem 5% Palladium/Tierkohle in einer Lösung von 40 ml Dioxan und 10 ml 2N Essigsäure hydriert, bis die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war (3 Tage). Danach wurde das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet und mit 5 ml Acetanhydrid in 10 ml Pyridin acetyliert: 1.0 g (60%) an **16**, Zers.-P. und IR-Spektrum waren mit dem unter a) erhaltenen Produkt identisch.

17) E. Fischer und L. v. Mechel, *Ber.*, **49**, 2813 (1916); E. M. Montgomery, N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 690 (1942).