

Calciumchlorid erhält man durch Umkristallisation aus viel Tetrachlorkohlenstoff rote Nadelchen vom Schmp. 167° (Zers.). Ausb. 34 g (66.1% d. Th.).

$C_5HONCl_4$  (232.9) Ber. C 25.78 H 0.43 N 6.01 Cl 60.90

Gef. C 25.90 H 0.55 N 6.17 Cl 61.15

Perechlor-indenon (XXa): 8 g Tetrachlor-cyclopentadien-on-oxim (XVII) werden mit 40 ccm konz. Schwefelsäure, 20 ccm Eisessig und 120 ccm Wasser  $3\frac{1}{4}$  Stdn. lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich an Stelle des auf der Lösung schwimmenden Oxims eine körnige Substanz am Boden des Reaktionsgefäßes abgeschieden. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Calciumchlorid. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 4.6 g goldglänzende Blättchen vom Schmp. 149°. Ausb. 4.2 g (73.7% d. Th.).

Mit Anilin in Eisessiglösung scheidet sich das Anilinderivat (XXb) in tiefroten Nadeln ab; Schmp. 236°<sup>24)</sup>.

## 292. Fritz Micheel, Franz-Peter van de Kamp und Helmut Wulff<sup>1)</sup>: Über die Struktur der Acetobromverbindungen des D-Glucosamins

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 12. September 1955)

Die Untersuchung der aus der Literatur bekannten Acetobromverbindungen des D-Glucosamins zeigte, daß das als 1-Brom-3.4.6-triacetyl-N-acetyl-D-glucosamin angesprochene Produkt nicht diese Struktur hat, sondern das Hydrobromid des  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamins (IV) ist. Das chemische und physikalische Verhalten entspricht dieser Formel, die fernerhin durch das IR-Spektrum bewiesen wird. IV vermag jedoch in bestimmten Fällen in ein Oxazolinderivat überzugehen, aus dem man unter Aufspaltung des Ringes Derivate erhalten kann, die den eintretenden Substituenten am C<sup>1</sup>-Atom tragen.

In der Literatur sind drei Acetobromverbindungen des D-Glucosamins beschrieben, denen bisher folgende Struktur zuerkannt wurde:

1-Brom-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin-hydrobromid (V)<sup>2)</sup>

1-Brom-3.4.6-triacetyl-N-acetyl-D-glucosamin<sup>3)</sup>

1-Brom-3.4.6-triacetyl-N-p-toluolsulfonyl-D-glucosamin<sup>4)</sup>.

Nach Moggridge und Neuberger<sup>3)</sup> wird das 1-Brom-3.4.6-triacetyl-N-acetyl-D-glucosamin aus Pentaacetyl-D-glucosamin mit Eisessig-Bromwasserstoff hergestellt. In einigen Fällen<sup>5, 6, 7)</sup> ist dieser Stoff für weitere Umsetzungen benutzt worden. Er besitzt jedoch einige Eigenschaften, die nicht mit der angenommenen Struktur eines Acetobromzuckers übereinstimmen: z. B. ist er gut wasserlöslich, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther;

<sup>1)</sup> Dissertat. H. Wulff, Münster 1956.

<sup>2)</sup> J. C. Irvine, D. McNicoll u. A. Hynd, J. chem. Soc. [London] 1911, 250.

<sup>3)</sup> R. C. G. Moggridge u. A. Neuberger, J. chem. Soc. [London] 1938, 745.

<sup>4)</sup> A. Neuberger u. R. v. Pitt Rivers, Biochem. J. **83**, 1580 [1939].

<sup>5)</sup> T. White, J. chem. Soc. [London] 1940, 428.

<sup>6)</sup> R. Kuhn u. W. Kirschenlohr, Chem. Ber. **86**, 1331 [1953]; **87**, 384 [1954].

<sup>7)</sup> A. Bertho u. E. Koziollek, Chem. Ber. **87**, 934 [1954].

ferner ist er äußerst beständig, selbst gegen Wasser. Diese Eigenschaften lassen sich mit der angenommenen Struktur nicht in Einklang bringen. Wir fanden, daß einige Umsetzungen nicht zu den Produkten führten, die bei der obigen Struktur als Acetobromzucker zu erwarten gewesen wären.

Im folgenden wird eindeutig gezeigt, daß ihm die Struktur IV eines  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromids zukommt; eine Reihe von Umsetzungen, die scheinbar die Struktur als Acetobromzucker beweisen, lassen sich zwanglos durch die intermediäre Bildung eines schon von White<sup>8)</sup> beschriebenen 2-Methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- $\Delta^2$ -oxazolins (XII) erklären.

Die ersten Aufschlüsse wurden durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten. IV zeigt nahezu die gleiche Leitfähigkeit (Tafel 2) wie D-Glucosamin-hydrochlorid,  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrochlorid<sup>8)</sup> (XI) und  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromid; es handelt sich also um ein Ammoniumsalz. Aus IV ließ sich ferner durch Umsetzen mit Silbercarbonat in absol. Chloroform eine bromfreie Substanz, das  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin (IX), gewinnen, das als Base die gleiche Leitfähigkeit wie  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin<sup>8)</sup> hat. Weitere Aufschlüsse ergaben Drehwertmessungen. Sowohl in Wasser als auch in Methanol zeigt IX einen erheblichen Abfall des Drehwertes mit der Zeit; der Enddrehwert stimmt mit dem von XII überein. In Pyridin-Wasser fällt der Drehwert wesentlich schneller zum gleichen Endwert ab; auch IV zeigt darin die gleiche Erscheinung, weil offenbar Pyridin das Salz in die freie Base überführt (IV  $\rightarrow$  IX  $\rightarrow$  XII). In Wasser und Methanol dagegen tritt bei IV nur ein sehr geringer Drehwertsabfall ein. Während die freie Base (IX) in XII übergeht, sind die Salze (IV) stabil. Hingegen zeigt das  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin in Pyridin-Wasser keine Änderung des Drehwertes. Mit Rücksicht auf die  $\beta$ -Stellung des Acetylrestes am C<sup>1</sup> ist die Bildung eines Oxazolinringes hier nicht möglich.

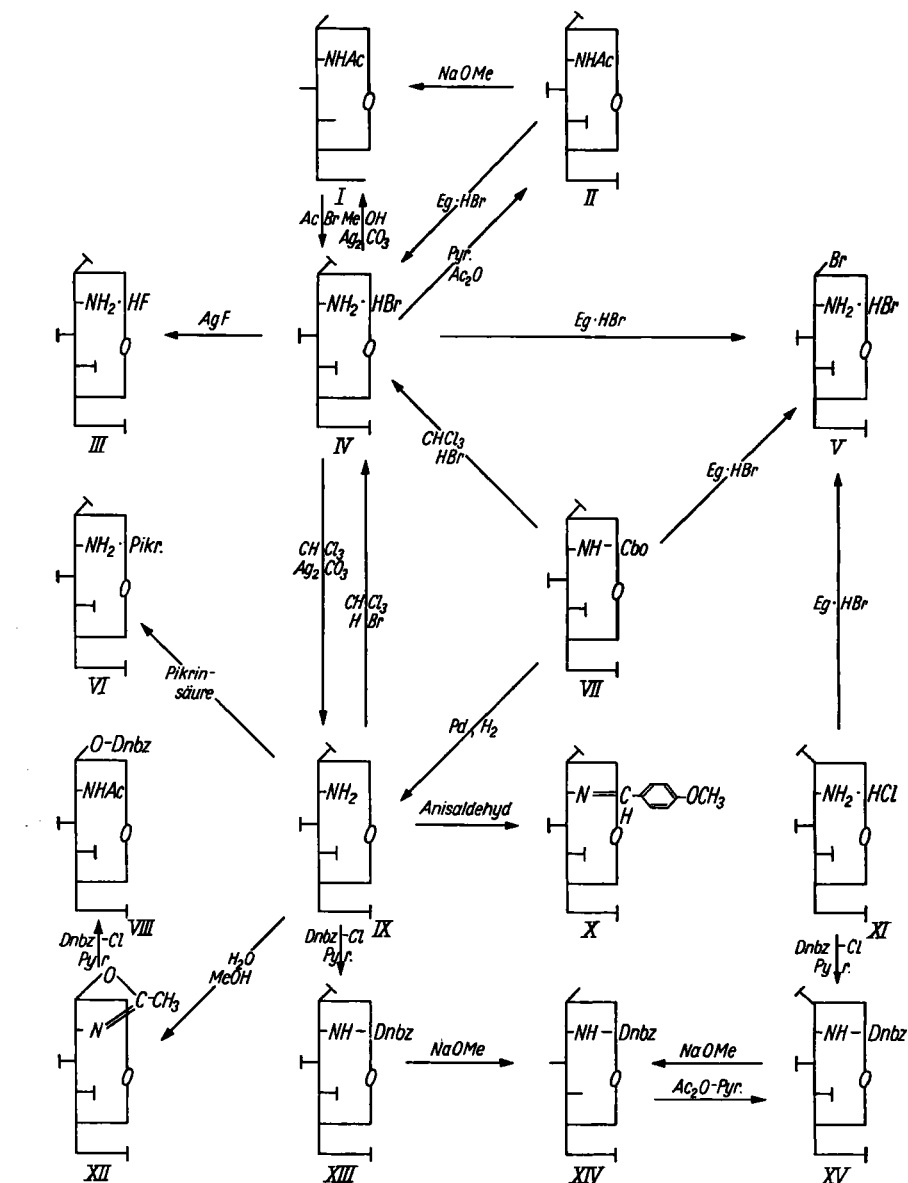
Ein Papierchromatogramm von IV, IX und XII in Butanol-Pyridin-Wasser zeigte sämtliche Flecken in der gleichen Höhe (Bildung von XII aus IV und IX). Eine Molekulargewichtsbestimmung von IX nach Rast in Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien-on-(3)<sup>9)</sup> ergab einen Wert von 333. Damit wird die Struktur eines Pyrazinderivates, das sich durch Dimerisierung gebildet haben könnte, ausgeschlossen.

Durch Aufnahme der Infrarotspektren (Perkin-Elmer, Mod. 21, in KBr) konnten weitere wichtige Anhaltspunkte gewonnen werden. IV zeigt ebenso wie XI und V keine Bande im Bereich der N-H-Valenzschwingung und keine Amidbanden, dagegen eine breite Bandenserie im Gebiet von 2500–3000 cm<sup>-1</sup> mit einer ausgeprägten Bande bei etwa 2550 cm<sup>-1</sup>. Die gleichen spektralen Eigenschaften werden bei Aminosäure-hydrochloriden beschrieben<sup>10)</sup>. Aus IV konnte durch Umsetzung mit Silberfluorid das entsprechende Hydrofluorid (III) gewonnen werden, das ein analoges Spektrum wie IV aufweist. Durch Umsetzen

<sup>8)</sup> M. Bergmann u. L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 975 [1931].

<sup>9)</sup> J. Pirsch, Mh. Chem. **85**, 162 [1954].

<sup>10)</sup> L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Verlag Methuen & Co., London, 1954.



- |     |  |      |  |
|-----|--|------|--|
| I   | N-Acetyl-D-glucosamin                                      | VIII | 1- $\alpha$ -[3,5-Dinitro-benzoyl]-3,4,6-triacetyl-N-acetyl-D-       |
| II  | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-acetyl-D-glucosamin        | IX   | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-glucosamin [glucosamin]              |
| III | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydroflorbid    | X    | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-[4-methoxy-benzylidene]-D-glucos-    |
| IV  | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromid     | XI   | $\beta$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrochlorid [amin]        |
| V   | 1-Brom-3,4,6-triacetyl-D-glucosamin-hydrobromid            | XII  | 2-Methyl-4,5-[3,4,6-triacetyl-D-glucopyrano]-[ $\Delta^2$ -oxazolin] |
| VI  | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucosamin-pikrat          | XIII | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-[3,5-dinitro-benzoyl]-D-glucos-      |
| VII | $\alpha$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-carbobenzoxyl-D-glucosamin | XIV  | N-[3,5-Dinitro-benzoyl]-D-glucosamin [amin]                          |
|     |  | XV   | $\beta$ -1,3,4,6-Tetraacetyl-N-[3,5-dinitro-benzoyl]-D-glucosamin    |

**Eg = Eisessig    AcBr = Acetylbromid    Ac<sub>2</sub>O = Acetanhydrid    Dnbz-Cl = 3.5-Dinitro-benzoylchlorid**

Die freien Hydroxylgruppen sind durch horizontale Seitenstriche an der Kohlenstoffkette angegeben, die acetylierten Hydroxylgruppen durch einen vertikalen Strich am Ende des horizontalen.

von IX mit Pikrinsäure ließ sich ein Pikrat (VI) gewinnen, dessen IR-Spektrum bei Nichtberücksichtigung der Banden der Pikrinsäure ein ähnliches Bild wie bei IV ergibt. Auch bei XII tritt keine Absorption im N-H-Valenzschwingungsbereich auf, dagegen eine Bande bei  $1656\text{ cm}^{-1}$ , die einer C=N-Doppelbindung zugeordnet werden kann. IX zeigt ebenso wie  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin zwei Banden im Bereich der N-H-Valenzschwingung, dagegen keine Amidbanden.

Aus IX ließ sich eine Anisalverbindung (X),  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[4-methoxy-benzyliden]-D-glucosamin, herstellen, die ein ähnliches Spektrum wie das des  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[4-methoxy-benzyliden]-D-glucosamins<sup>8)</sup> besitzt. V, IV und IX absorbieren im Bereich von  $838\text{--}852\text{ cm}^{-1}$ , während XI,  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-HBr und  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin hier keine Bande zeigen. Nach Barker und Mitarbb.<sup>11)</sup> dürfte es sich hier um die 2a-Bande handeln, die wahrscheinlich mit der  $\alpha$ -Struktur zusammenhängt. Das 1-Brom-3.4.6-triacetyl-N-*p*-toluolsulfonyl-D-glucosamin, das eine deutliche Bande im N-H-Valenzschwingungsbereich aufweist, ist eine wirkliche Acetobromverbindung, wie sich auch aus seiner Umsetzung zum 3.4.6-Triacetyl-N-*p*-toluolsulfonyl- $\beta$ -phenyl-D-glucosaminid ergibt.

Durch die vorstehenden Ergebnisse wird die Strukturformel von IV als  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromid schon weitgehend gesichert; sie konnte aber durch weitere chemische Umsetzungen bewiesen werden.

Schon Moggridge und Neuberger<sup>3)</sup> hatten bemerkt, daß sich bei der Umsetzung von IV mit Methanol und Silberoxyd, Silbercarbonat oder Pyridin kein Glucosaminid isolieren läßt. Kuhn und Kirschenlohr<sup>6)</sup> beschreiben allerdings eine Methode, aus IV in Benzol mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  3.4.6-Triacetyl-N-acetyl- $\beta$ -D-glucosaminide herzustellen. Verschiedene eigene Versuche, auf diesem Wege 3.4.6-Triacetyl-N-acetyl- $\beta$ -methyl-glucosaminid zu erhalten, führten jedoch zu keinem Ergebnis; es konnte lediglich eine kleine Menge N-Acetyl-D-glucosamin isoliert werden. Bei der Acetylierung von IX mit Pyridin-Acetanhydrid erhielten wir in guter Ausbeute  $\alpha$ -Pentaacetyl-D-glucosamin (II). Die gleiche Substanz isolierten wir aber auch aus XII auf analoge Art.

Spaltet man aus  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-carbobenzoxy-D-glucosamin (VII)<sup>12)</sup> hydrierend den Carbobenzoxyrest ab, so wird in guter Ausbeute IX erhalten. Dementsprechend erhält man beim Umsetzen von VII mit Chloroform-Bromwasserstoff unter Abspaltung des Carbobenzoxy-Restes IV; erst bei der Umsetzung mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht V.

Durch Umsetzung von IX mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in Pyridin ließ sich das  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[3.5-dinitro-benzoyl]-D-glucosamin (XIII) gewinnen, aus XI auf gleiche Weise das  $\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[3.5-dinitro-benzoyl]-D-glucosamin (XV). Daß es sich wirklich um die Anomeren handelt, konnte durch Verseifung sichergestellt werden, bei der aus XIII und XV das gleiche N-[3.5-Dinitro-benzoyl]-D-glucosamin (XIV) isoliert werden konnte,

<sup>11)</sup> S. A. Barker, E. J. Bourne, M. Stacey u. D. H. Whiffen, J. chem. Soc. [London] 1954, 171.

<sup>12)</sup> W. H. Bromund u. R. M. Herbst, J. org. Chemistry 10, 267 [1945].

Tafel 1. Infrarot-Spektren (Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

	D-Glucosamin-Derivat	O-H-Bereich	N-H-Bereich	$-\text{NH}_2 \cdot \text{HHal}$	O-Acyl	Amid I und II	2a-Bande
I	$\alpha$ -Pentaacetyl-	—	3305	—	1739	1676, 1520	843
	$\beta$ -Pentaacetyl-	—	3245	—	1741	1656, 1567	841
	$\alpha$ -N-Acetyl-	3420	3325	—	—	1626, 1548	861
IV	$\beta$ -N-Acetyl-	3415	3285	—	—	1614, 1567	—
	$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HBr	—	—	3000–2500 2535	1748, 1733	—	847
III	$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HF	—	—	3000–2500 2535	1748, 1733	—	847
VI	$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-pikrat	—	—	3000–2500 2530	1753–1736	—	846
XI	$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HCl	—	—	3000–2500 2550	1755	—	—
	$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HBr	—	—	3000–2500 2550	1755	—	—
V	1-Brom-3.4.6-triacetyl-HBr	—	—	3000–2500 2520	1750, 1736	—	838
IX	$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-	—	3415, 3335	—	1752, 1737	—	852
	$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-	—	3385, 3275	—	1742	—	—
X	$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[4-methoxy-benzyliden]-	—	—	—	1741	1643*	839
	$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[4-methoxy-benzyliden]-	—	—	—	1749, 1721	1640*	837
XIII	$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[3.5-dinitro-benzoyl]-	—	3380	—	1738	1664, 1631 1540	829
XV	$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[3.5-dinitro-benzoyl]-	—	3325	—	1746	1665, 1631 1548	830
	1-Brom-3.4.6-triacetyl-N-tosyl-	—	3320	—	1742	—	845
XII	2-Methyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucopyrano]- $\Delta^3$ -oxazolin	—	—	—	1739	1656*	—

\*) Banden sind der C-N-Doppelbindung zuzuordnen.

das sich als identisch mit auf anderem Wege hergestelltem XIV erwies. Hingegen wurde bei der Reaktion von XII mit 3.5-Dinitro-benzoylchlorid ein anderer Stoff erhalten, der bei der Verseifung *N*-Acetyl-D-glucosamin ergab. Daneben wurde aus der Verseifungslösung 3.5-Dinitro-benzoesäure-methylester isoliert. Es handelt sich hier also um das 1- $\alpha$ -[3.5-Dinitro-benzoyl]-3.4.6-triacetyl-*N*-acetyl-D-glucosamin (VIII), in Analogie dazu steht die oben beschriebene Bildung von II aus XII.

Alle diese Befunde zeigen eindeutig, daß IV die Struktur eines  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromids hat.

Umsetzungen von IV und XI mit Eisessig-Bromwasserstoff führen unter Ersatz der Acetoxygruppe am C<sup>1</sup> zu V. Dies deutet darauf hin, daß sich bei der Umsetzung von II mit Eisessig-Bromwasserstoff zuerst IV bildet, das weiter in V übergeht. Daß Moggridge und Neuberger nur IV erhalten haben, dürfte an der Art der Aufarbeitung liegen. In indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform und Essigester ist IX recht beständig; in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln dagegen bildet sich schnell die von White als Oxazolin beschriebene Substanz, die unter Öffnung des Oxazolinringes weiterreagieren kann, wobei der neue Substituent in 1-Stellung an die Zuckerkette geht, während der Stickstoff acetyliert bleibt. Eine Öffnung der C=N-Doppelbindung scheint nicht einzutreten, denn verschiedene Versuche, aus XII mit Chloroform-Bromwasserstoff, Eisessig-Bromwasserstoff und Bromwasserstoffsäure IV zu erhalten, schlugen fehl.

Für die Umsetzungen von IV bzw. IX gibt es also zwei Wege:

- a) ohne intermediäre Bildung des Oxazolinringes: der neue Substituent tritt an den Stickstoff,
- b) mit intermediärer Bildung des Oxazolinringes: der neu eintretende Substituent geht an das C<sup>1</sup>-Atom, der Stickstoff behält die Acetylgruppe.

Es liegen weitere Ergebnisse (mit W. Lengsfeld) abgeschlossen vor, die aus IV sowohl zu Reaktionsprodukten am C<sup>1</sup>-Atom wie zu solchen am Stickstoff geführt haben und anschließend veröffentlicht werden.

Andere Untersuchungen, besonders über das intermediäre Oxazolinderivat, sind im Gange.

Für die Unterstützung der Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Infrarot-Spektrograph Perkin-Elmer) und dem Fonds der Chemie auch an dieser Stelle.

### Beschreibung der Versuche

$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrobromid (IV) wurde nach Moggridge und Neuberger<sup>9)</sup> hergestellt. Bräunung bei 180° (Zers.).  $[\alpha]_D$ : +118° (Eisessig,  $c = 1$ ).

$C_{14}H_{21}O_9N \cdot HBr$  (428.2) Ber. C 39.26 H 5.18 N 3.27 Br 18.66  
Gef. C 39.35 H 5.25 N 3.27 Br 18.93

$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin (IX)

a) aus IV: 4.1 g IV werden mit 3 g Silbercarbonat und 1 g „Drierite“ in 75 cm absol. Chloroform 6 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird i. Vak. zur Trockne eingengt, der krist. Rückstand (2.2 g) in Essigester gelöst, der Filtrückstand 2 mal mit je 30 cm Essigester in der Hitze extrahiert, die vereinten Lösungen auf ein kleines Volumen ein-

geengt und mit Petroläther versetzt. Kristallisation im Eisschrank. Ausb. 2.8 g (85% d. Th.). Schmp. 118–119°.  $[\alpha]_D: +147.2^\circ$  (Eisessig,  $c = 1$ );  $[\alpha]_D: +145.5^\circ$  (Chlf.,  $c = 1$ ).

$C_{14}H_{21}O_9N$  (347.3) Ber. C 48.41 H 6.09 N 4.03 Gef. C 48.10 H 6.33 N 3.95

b) aus  $\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-carbobenzoxy-D-glucosamin (VII): 2 g VII werden in 80 ccm Essigester gelöst und bei Gegenwart von 250 mg Palladium auf Bariumsulfat hydriert. Nach etwa 15 Min. ist die Reaktion beendet. Nach dem Filtrieren wird die Lösung i. Vak. abgedampft und die zurückbleibende krist. Substanz zweimal aus Essigester-Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (76% d. Th.).

Die Substanz ist nach Drehwert, Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der nach a) hergestellten.

Umsetzung von IX mit Chloroform-Bromwasserstoff zu IV: 0.5 g IX werden in 10 ccm absol. Chloroform gelöst und etwa 1 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in absol. Chloroform zugegeben. Die Lösung trübt sich sofort und scheidet alsbald einen dicken Brei feiner Nadeln ab, IV. Ausb. 0.55 g (80% d. Th.). Bräunung bei 180° (Zers.).  $[\alpha]_D: +118^\circ$  (Eisessig,  $c = 1$ ).

Auch das IR-Spektrum ist mit dem von IV identisch.

$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-hydrofluorid (III)

a) 2 g IV werden mit 2 g wasserfreiem, gepulvertem Silberfluorid in 20 ccm Acetonitril 1 Stde. geschüttelt, die Lösung filtriert, das Acetonitril i. Vak. abgedampft und der feste Rückstand i. Vak. über Nacht getrocknet. Er wird in absol. Chloroform aufgenommen, mit Aktivkohle geklärt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 159–160° (Zers.). Ausb. 0.6 g (35% d. Th.).  $[\alpha]_D: +123.7^\circ$  (Wasser,  $c = 1$ ).

b) 2 g IV werden mit 1.5 g gepulvertem Silberfluorid in 50 ccm Eisessig 2 Stdn. geschüttelt, filtriert und die Lösung mit etwas Petroläther versetzt. Es kristallisiert Silberacetat aus; die Mutterlauge wird i. Vak. eingengt und die krist. Substanz aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 162° (Zers.). Ausb. 0.5 g (30% d. Th.).  $[\alpha]_D: +125.3^\circ$  (Wasser,  $c = 0.83$ ).

Die Elementaranalysen sind unbefriedigend, weil der Stoff, wie das IR-Spektrum zeigt, z. T. aus dem Salz der Silico-fluorwasserstoffsäure besteht.

$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-D-glucosamin-pikrat (VI): 0.4 g IX werden in wenig Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.3 g Pikrinsäure in 5 ccm Chloroform versetzt. Die tiefgelbe Lösung scheidet bald Kristalle ab, die nach einigem Stehenlassen isoliert werden. Feine gelbe Nadeln, zu Rosetten vereinigt. Aus Eisessig-Petroläther oder Chloroform umkristallisiert, Schmp. 131–132°. Ausb. 0.6 g (90% d. Th.).  $[\alpha]_D: +87.3^\circ$  (Eisessig,  $c = 0.57$ ).

$C_{20}H_{24}O_{16}N_4$  (576.4) Ber. C 41.68 H 4.20 N 9.72 Gef. C 41.05 H 4.14 N 9.48

$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-N-[4-methoxy-benzyliden]-D-glucosamin (X): 0.5 g IX werden in wenig Chloroform gelöst und mit 0.3 g Anisaldehyd versetzt. Nach einigen Stunden werden Äther und Petroläther hinzugegeben, worauf alsbald Kristallisation erfolgt. Lange, farblose Nadeln. Umkristallisieren aus Essigester-Petroläther; Schmp. 173–174°. Ausb. 0.38 g (57% d. Th.).  $[\alpha]_D: +124.2^\circ$  ( $c = 1.02$ ).

$C_{22}H_{27}O_{10}N$  (465.4) Ber. C 56.77 H 5.85 N 3.01 Gef. C 56.51 H 6.24 N 2.95

Acetylierung von IX: 200 mg IX werden in 3 ccm trockenem Pyridin gelöst, mit 0.5 ccm Acetanhydrid versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Nach weitgehendem Einengen i. Vak. wird mehrmals mit absol. Methanol versetzt und wieder abgedampft. Der farblose Sirup wird i. Vak. getrocknet und aus Essigester-Petroläther umkristallisiert; Schmp. 134°. Ausb. 170 mg (79% d. Th.).  $[\alpha]_D: +93^\circ$  (Chlf.,  $c = 1$ ).

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von  $\alpha$ -Pentaacetyl-D-glucosamin.

Acetylierung von XII: 200 mg des Oxazolins XII werden wie oben acetyliert. Der erhaltene Sirup wird aus Äthanol-Äther umkristallisiert. Ausb. 200 mg (89% d. Th.).

Die Substanz ist nach Schmp., Drehwert und IR-Spektrum identisch mit  $\alpha$ -Pentaacetyl-D-glucosamin.

Umsetzung von VII mit Chloroform-Bromwasserstoff zu IV: 0.5 g VII werden in 5 ccm Chloroform gelöst und einige Tropfen einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Chloroform zugegeben. Nach etwa 1 Stde. beginnt die Kristallisation, die durch Zugabe von wenig Petroläther vervollständigt wird. Es wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 180 mg.

Das Reaktionsprodukt ist nach Schmp., Drehwert und IR-Spektrum identisch mit IV.

Umsetzung von VII mit Eisessig-Bromwasserstoff zu V: 1 g VII wird mit 3 ccm einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Es tritt sofort Kohlendioxyd-Entwicklung ein. Nach 30 Min. wird Chloroform und Petroläther bis zur Trübung zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Kristallbrei ab, der isoliert und aus Chloroform-Äther umkristallisiert wird. Ausb. 0.5 g (54% d. Th.).

Die Substanz ist nach Schmp., Drehwert und IR-Spektrum identisch mit V.

$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-*N*-[3.5-dinitro-benzoyl]-*D*-glucosamin (XIII): 0.55 g IX werden in 5 ccm trockenem Pyridin gelöst, auf 0° gekühlt und mit einer Lösung von 0.4 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in 5 ccm Benzol versetzt. Nach einigen Stunden wird in 50 ccm Chloroform aufgenommen und mit Wasser, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Chloroformlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 158°. Ausb. 0.28 g (33% d. Th.).  $[\alpha]_D$ : +110° (Chlf.,  $c=1$ ).

$C_{21}H_{23}O_{14}N_3$  (541.4) Ber. C 46.67 H 4.28 N 7.76 Gef. C 46.45 H 4.29 N 7.77

$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-*N*-[3.5-dinitro-benzoyl]-*D*-glucosamin (XV): 3.9 g XI werden wie oben mit 2.5 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid umgesetzt. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibende Rückstand (3.7 g) wird aus viel Äthanol umkristallisiert. Hellgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 223–224° (Zers.). Ausb. 2.45 g (44.5% d. Th.).  $[\alpha]_D$ : +41° (Chlf.,  $c=1$ ).

$C_{21}H_{23}O_{14}N_3$  (541.4) Ber. C 46.67 H 4.28 N 7.76 Gef. C 46.40 H 4.33 N 7.91

$\alpha$ - bzw.  $\beta$ -*N*-[3.5-Dinitro-benzoyl]-*D*-glucosamin (XIV)

a) Durch Verseifung von XIII: 150 mg XIII werden in 5 ccm absol. Methanol suspendiert und mit 1 ccm 1-proz. Natriummethylat-Lösung versetzt. Die Substanz geht schnell in Lösung (Rotfärbung). Nach einigen Stunden wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt, in wenig heißem Äthanol gelöst, mit Kohle geklärt und im Eisschrank auskristallisieren gelassen. Lange, zu Rosetten vereinigte Nadeln, nach erneutem Umkristallisieren aus Äthanol farblos; Schmp. 177–178° (Zers.). Ausb. 50 mg (47% d. Th.).  $[\alpha]_D$ : +69.5° (5 Min.)  $\rightarrow$  +38.3° (18 Stdn.) (Dimethylformamid-Wasser 1:1,  $c=0.83$ ).

b) Durch Verseifung von XV: 0.65 g XV werden in 40 ccm absol. Methanol suspendiert, mit 5 ccm 1-proz. Natriummethylat-Lösung versetzt, die dunkelrote Lösung nach 20 Stdn. mit etwas Eisessig angesäuert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Farblose kleine Nadeln. Ausb. 60 mg.

Die Substanz ist nach Schmp., Drehwert und IR-Spektrum mit der nach a) hergestellten identisch.

$C_{13}H_{15}O_{10}N_3$  (373.3) Ber. C 41.82 H 4.05 N 11.26 Gef. C 41.93 H 4.47 N 10.97

c) Aus *D*-Glucosamin-hydrochlorid: Aus 8 g *D*-Glucosamin-hydrochlorid wird mittels Anionenaustauschers das freie Glucosamin hergestellt. Die erhaltene Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mehrmals mit absol. Methanol aufgenommen, wieder abgedampft, zuletzt in 70 ccm absol. Methanol gelöst und 4 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in kleinen Anteilen zugegeben. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, zur Entfernung des gebildeten 3.5-Dinitro-benzoesäure-methylesters mehrmals mit Chloroform ausgezogen und das zurückbleibende Gemisch aus *D*-Glucosamin-hydrochlorid und XIV in wenig heißem Wasser aufgenommen. XIV kristallisiert in feinen Nadelchen; es wird aus Wasser umkristallisiert; Schmp. 207° (Zers., Bräunung bei 194°); Ausb. 1 g.  $[\alpha]_D$ : +24° (3 Min.)  $\rightarrow$  +38° (18 Stdn.) (Dimethylformamid-Wasser 1:1,  $c=1$ ).

In Wasser, Methanol, Äthanol, Eisessig in der Kälte wenig löslich, in Dimethylformamid gut löslich. Die aus Wasser auskristallisierende Form muß auf Grund ihres Dreh-



wertes als  $\beta$ -Form, die aus Äthanol kristallisierende als  $\alpha$ -Form angesprochen werden (beide erreichen den gleichen Enddrehwert). Ihre IR-Spektren sind verschieden.

Nach dem Umkristallisieren der  $\beta$ -Form aus Äthanol wird die  $\alpha$ -Form erhalten; Schmp., Drehwert und IR-Spektrum stimmen mit denen der  $\alpha$ -Form überein.

1- $\alpha$ -[3.5-Dinitro-benzoyl]-3.4.6-triacetyl-*N*-acetyl-D-glucosamin (VIII): 1 g XII wird in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 0.65 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid, gelöst in 10 ccm Chloroform, versetzt. Nach 3 Stdn. wird in 70 ccm Chloroform aufgenommen, mit Wasser, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Chloroform wird i. Vak. abgedampft und der zurückbleibende Sirup in Äthanol aufgenommen, woraus gelbe Nadeln kristallisieren; Schmp. 170–171°. Ausb. 0.3 g (18% d. Th.).  $[\alpha]_D^{+98}$  (Chlf.,  $c=1$ ).

$C_{21}H_{23}O_{14}N_3$  (541.4) Ber. C 46.67 H 4.28 N 7.76 Gef. C 46.64 H 4.31 N 7.94

Verseifung von VIII: 70 mg VIII werden in 25 ccm absol. Methanol gelöst und mit 1.5 ccm einer 1-proz. Natriummethylat-Lösung versetzt. Nach Aufbewahren über Nacht wird die Lösung zur Trockne eingengt, der feste Rückstand mit heißem Wasser digeriert und die wäßr. Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wäßr. Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt, der krist. Rückstand in wenig Äthanol gelöst und mit der gleichen Menge Äther versetzt. Nach Aufbewahren über Nacht tritt Kristallisation ein. Ausb. 15 mg *N*-Acetyl-D-glucosamin, Schmp. 191° (Zers.).

Drehwert und IR-Spektrum sind mit dem einer authent. Probe von *N*-Acetyl-D-glucosamin identisch.

Die Chloroformlösung wird zur Trockne eingedampft und der feste, leicht gelb gefärbte Rückstand aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 110°; 3.5-Dinitro-benzoesäure-methylester, Schmp. 112°.

Umsetzung von IV mit Eisessig-Bromwasserstoff: 2 g IV werden in 20 ccm einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig suspendiert und öfter umgeschüttelt. Nach 48 Stdn. ist alles gelöst. Zu der rotbraunen Lösung werden 30 ccm Chloroform gegeben und sodann mit Petroläther gefällt. Es scheidet sich ein rotbrauner Sirup ab, der abgetrennt, in Chloroform gelöst, mit Kohle geklärt und mit absol. Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt wird. Nach Aufbewahren im Eisschrank werden 1.7 g farblose Kristalle isoliert. Aus den Mutterlauge lassen sich weitere 0.2 g erhalten. Ausb. 1.8 g (85% d. Th.).

Die Substanz ist nach Schmp., Drehwert und IR-Spektrum identisch mit V.

Umsetzung von XI mit Eisessig-Bromwasserstoff: 3 g XI werden mit 20 ccm einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen und bis zur vollständigen Lösung über Nacht im Eisschrank stengelassen. Es wird i. Vak. weitgehend eingengt, 2mal mit je 30 ccm Chloroform aufgenommen und wieder abgedampft. Der gelbe Sirup wird in Chloroform gelöst, mit absol. Äther bis zur Trübung versetzt und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Farblose Nadeln; Ausb. 2.8 g (80% d. Th.).

Die Substanz ist nach Schmp., Drehwert und IR-Spektrum identisch mit V.

Leitfähigkeitsmessungen

Es werden je 10 mg der Substanz in 50 ccm Wasser mit einer Phillips-Meßbrücke GM 4249 gemessen.

Tafel 2. Leitfähigkeitsmessungen

D-Glucosamin-Deriv.	Widerstand $[\Omega]$	Leitfähigkeit $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$
$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HBr (IV) ....	$0.11 \cdot 10^5$	$6.23 \cdot 10^{-5}$
$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HBr .....	$0.10 \cdot 10^5$	$6.85 \cdot 10^{-5}$
$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl-HCl (XI) ....	$0.10 \cdot 10^5$	$6.85 \cdot 10^{-5}$
D-Glucosamin-HCl .....	$0.07 \cdot 10^5$	$9.78 \cdot 10^{-5}$
$\alpha$ -1.3.4.6-Tetraacetyl- (IX) .....	$0.72 \cdot 10^5$	$9.50 \cdot 10^{-6}$
$\beta$ -1.3.4.6-Tetraacetyl- .....	$0.88 \cdot 10^5$	$7.78 \cdot 10^{-6}$