

# Herstellung der 6-, 6' - und 6,6' -Acetamidoderivate des Methyllactosids

I. JEŽO

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
809 33 Bratislava

Eingegangen am 25. Januar 1977

Es wird die Herstellung der 6-Acetamido-6-desoxy-, 6'-Acetamido-6'-desoxy- und 6,6'-Diacetamido-6,6'-didesoxy-methyllactoside aus substituiertem Methyl- $\beta$ -lactosid resp. Methyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid beschrieben.

The preparation of methyl 6-acetamido-6-deoxy-, 6'-acetamido-6'-deoxy-, and 6,6'-diacetamido-6,6'-dideoxylactosides from substituted methyl  $\beta$ -lactoside and methyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside, respectively, is described.

Описывается синтез 6-ацетамидо-6-дезоксид-, 6'-ацетамидо-6'-дезоксид- и 6,6'-диацетамидо-6,6'-дидезоксиметиллактозидов из замещенного метил- $\beta$ -лактозида или метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозида.

In früheren Arbeiten [1] haben wir uns mit der Herstellung von verschiedenen Aminoderivaten der nichtreduzierenden Disaccharide beschäftigt. In dieser Arbeit beschreiben wir die Herstellung des Methyl-6-acetamido-6-desoxy- $\alpha$ -, Methyl-6'-acetamido-6'-desoxy- $\beta$ - und Methyl-6,6'-diacetamido-6,6'-dideoxy- $\beta$ -lactosids. (Während unserer Versuche referierte Edwards und Mitarb. [2] in Japan über die Herstellung von Benzyl-6'-amino-6'-desoxy- $\beta$ (?)lactosid.) Die Synthese der obenerwähnten Verbindungen haben wir folgend durchgeführt:

a) Durch Tosylierung des Methyl- $\beta$ -lactosids mit kleinem Überschuß des *p*-Toluolsulfonylchlorids entsteht praktisch ausschließlich nur Methyl-6,6'-di-*O*-tosyl- $\beta$ -lactosid (I), das nach Acetylierung, nachfolgendem Austausch der Tosylgruppen für Azidogruppen das Methyl-2,2',3,3',4'-penta-*O*-acetyl-6,6'-diazido-6,6'-dideoxy- $\beta$ -lactosid (III) ergibt. Nach katalytischer Hydrierung dieser Verbindung (Pd/C), nachfolgender Acetylierung und schließlich nach Deacetylierung erhält man das gewünschte Methyl-6,6'-diacetamido-6,6'-dideoxy- $\beta$ -lactosid (V) (in ca. 38% Ausbeuten, berechnet auf Methyl- $\beta$ -lactosid).

Da es unmöglich ist das Methyl- $\beta$ -lactosid selektiv so zu tosylieren, daß es in befriedigenden Ausbeuten entweder sein 6- oder 6'-*O*-Tosylderivat [3] ergibt und aus diesen als Ausgangsverbindungen in der Endphase also die zugehörigen Aminoderivate entstehen, wählten wir für die Herstellung des Methyl-6-acetamido-6-desoxy- und des Methyl-6'-acetamido-6'-desoxy- $\beta$ -lactosids folgende Verfahren:

b) Methyl-2,3-di-*O*-benzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (VII) ergibt nach Reaktion mit Methansulfonylchlorid das zugehörige Methyl-2,3-di-*O*-benzoyl-6-*O*-mesyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (VIII), das unter den in [4] angegebenen Bedingungen mit dem 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-galactopyranosylbromid das Methyl-2',3',4',6'-tetra-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-benzoyl-6-*O*-mesyl- $\alpha$ -lactosid (IX) ergibt. Nach dem Austausch der Mesylgruppe für die Azidogruppe, verbunden mit nachfolgender katalytischer Hydrierung (Pd/C), Acetylierung und Deacetylierung gewinnt man das gewünschte Methyl-6-acetamido-6-desoxy- $\alpha$ -lactosid (XII) (in ca. 62% Ausbeuten, berechnet auf Methyl-2,3-di-*O*-benzoyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid).

c) Nach Reaktion des Benzaldehyds mit dem Methyl- $\beta$ -lactosid und nachfolgender Acetylierung gewonnenes Methyl-2,2',3,3',6-penta-*O*-acetyl-4',6'-*O*-benzyliden- $\beta$ -lactosid (XIII) ergibt nach Debenzylidenierung, nachfolgender Tosylierung und Acetylierung Methyl-2,2',3,3',4',6-hexa-*O*-acetyl-6'-*O*-tosyl- $\beta$ -lactosid (XVI), das nach dem Austausch der Tosylgruppe für die Azidogruppe, nachfolgender Hydrierung (Pd/C), Acetylierung und schließlich nach Deacetylierung in Methyl-6'-acetamido-6'-desoxy- $\beta$ -lactosid (XIX) (in ca. 39% Ausbeuten, berechnet auf Methyl- $\beta$ -lactosid) übergeht.

### Experimenteller Teil

Der Ausdruck „verdampft...“ u. ä. bedeutet die Abdampfung der Lösung in Wasserstrahlpumpenvakuum bei 50°C; das Trocknen der Lösungen war mittels Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und die Entfärbung dieser mit aktiv Kohle durchgeführt. Die Chromatographie wurde auf Whatman Papier Nr. 1 unter Verwendung vom *n*-Butanol—Äthanol—Wasser-System (5:1:4 V/V) und nach Detektion mit i) Orcinol (nach Ansäuern mit HCl [5]), ii) Anilinoxalat [6], durchgeführt.  $R_{\text{TMG}}$  bedeutet die relative Wanderungsgeschwindigkeit gegen die 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-D-glucopyranose. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei.

#### Methyl-6,6'-di-*O*-tosyl- $\beta$ -lactosid (I)

Fraktion mit  $R_f$  0,59

In eine Lösung von 17,8 g Methyl- $\beta$ -lactosid [7] in 300 ml Pyridin fügt man unter Umrührung und Wasserkühlung in einigen Portionen insgesamt 21,0 g *p*-Toluolsulfonyl-

chlorid. Nach 5tägigem Stehenlassen (bei gelegentlicher Umrührung) bei Laboratoriumstemperatur dampft man die Lösung ab und den Destillationsrückstand befreit man von Resten des Pyridins durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser. So gewonnenes Reaktionsgemisch, das neben dem nichtumgesetzten Ausgangsprodukt ( $R_f$  0,13—0,14) zwei Stoffe ( $R_f$  0,59 und in Spuren 0,27) enthält, fraktioniert man an einer Cellulosesäule (Genuine Whatman Cellulose Powder,  $\Phi = 6$  cm,  $d = 100$  cm, Laufmittel: siehe oben, Detektion i)).

Nach obenerwähntem Verfahren gewinnt man ein rohes Produkt (30 g, ca. 90%;  $R_f$  0,59), dessen Teil einer 4maligen Methylierung mittels  $\text{CH}_3\text{I}$  in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{O}$  unterworfen war. Nach alkalischer und nachfolgender saurer Hydrolyse gewinnt man ein Gemisch von methylierten Monosacchariden, in denen man mittels Papierchromatographie (Detektion ii)) die Anwesenheit von 2,3-Di-*O*-methyl-D-glucose ( $R_{\text{TMG}}$  0,57) und 2,3,4-Tri-*O*-methyl-D-galactose ( $R_{\text{TMG}}$  0,64) feststellen kann.

### *Methyl-2,2',3,3',4'-penta-O-acetyl-6,6'-di-O-tosyl- $\beta$ -lactosid (II)*

Man acetyliert 28 g rohes *I* mit Acetanhydrid in Pyridin. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches und nach 2maligem Umkristallisieren des Destillationsrückstandes gewinnt man ein Produkt (30 g; 81,5%) mit Schmp. = 76—78°C (Äther + Petroläther);  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} - 30^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{O}_{20}\text{S}_2$  (874,86) berechnet: 50,79% C, 5,30% H, 7,33% S; gefunden: 50,85% C, 5,41% H, 7,23% S.

### *Methyl-2,2',3,3',4'-penta-O-acetyl-6,6'-diazido-6,6'-didesoxy- $\beta$ -lactosid (III)*

Ein Gemisch von 12 g *II*, 15 g  $\text{NaN}_3$  und 100 ml Dimethylformamid erwärmt man 20 Stdn. bei Umrührung auf 120°C. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels löst man den Destillationsrückstand in  $\text{CHCl}_3$ , die Lösung wäscht man gründlich mit Wasser durch und nach Trocknen dampft man sie ab, womit man ein amorphes Produkt (7,2 g; 85,1%) mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} - 3^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ); IR-Spektrum (KBr)  $\equiv 2100$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ) gewinnt.

Für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{14}$  (616,53) berechnet: 13,64% N; gefunden: 13,47% N.

### *Methyl-2,2',3,3',4'-penta-O-acetyl-6,6'-diacetamido-6,6'-didesoxy- $\beta$ -lactosid (IV)*

Eine Lösung von 6,16 g *III* in 200 ml Methanol hydriert man in Gegenwart Pd/C (10%) bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (ca. 480 ml  $\text{H}_2/20^\circ\text{C}$ ). Nach Beseitigung des Katalysators dampft man das Filtrat ab, den Destillationsrückstand (4,2 g; ca. 75%) löst man in 100 ml Pyridin und nach Zugabe von 15 ml Acetanhydrid läßt man ihn 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches gewinnt man ein Produkt (4,86 g; 75,0%) mit Schmp. = 111—113°C (Toluol + Petroläther);  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} - 19,5^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ); IR-Spektrum (KBr)  $\equiv 1525, 1620$   $\text{cm}^{-1}$  (Amid).

Für  $C_{27}H_{40}N_2O_{16}$  (648,60) berechnet: 50,00% C, 6,21% H, 4,32% N; gefunden: 49,92% C, 6,32% H, 4,38% N.

*Methyl-6,6'-diacetamido-6,6'-didesoxy- $\beta$ -lactosid (V)*

Nach Abkühlen vermischt man die Lösung von 3,60 g IV in 50 ml Methanol mit 20 ml Methanol, gesättigten bei 0°C mit Ammoniak und läßt die Lösung 24 Std. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach Abdampfen kocht man den Destillationsrückstand (3  $\times$ ) mit 30 ml Essigsäureäthylester aus, den unlöslichen Anteil löst man in Wärme in Wasser, man entfärbt die Lösung und dampft sie wieder ab. Das gewonnene sehr hygroskopische Produkt (2 g; 82,2%) hat Schmp. = 128—131°C (Äthanol + Petroläther);  $[\alpha]_D^{25} + 6,3^\circ$  (c 1, H<sub>2</sub>O).

Für  $C_{17}H_{30}N_2O_{11}$  (438,42) berechnet: 46,57% C, 6,90% H, 6,39% N; gefunden: 46,62% C, 7,00% H, 6,31% N.

*Methyl-2,3-di-O-benzoyl-4,6-O-benzyliden- (VI) und  
Methyl-2,3-di-O-benzoyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (VII)*

In eine Lösung von 5 g Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosid [8] in 40 ml Pyridin wird die Lösung von 4 ml Benzoylchlorid in 10 ml Chloroform zugefügt und das Reaktionsgemisch läßt man 4 Tage bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach Abdampfen des Reaktionsgemisches übergießt man den Destillationsrückstand mit 15 ml Wasser, dampft ihn wieder ab (3—4mal wiederholen) und schließlich kristallisiert man ihn aus 96% Äthanol um. Das gewonnene Produkt (VI) (2,2 g; 25,3%) hat Schmp. = 151—153°C;  $[\alpha]_D^{25} + 96^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Literatur [9] gibt Schmp. = 154°C;  $[\alpha]_D^{25} + 94 \pm 2^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) an.

Nach 2 Std. Erwärmen von 2 g VI in 50 ml 60%iger Essigsäure auf dem Wasserbad und nachfolgendem Abdampfen der Lösung (zuletzt 2mal mit Toluol) erhält man (ca. 100%) Methyl-2,3-di-O-benzoyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid mit  $[\alpha]_D^{25} + 156^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>); identisch mit VII (siehe unten).

Die Mutterlauge nach VI wird entfärbt und danach abgedampft. Nach Reinigung des Destillationsrückstandes aus einem Gemisch von Essigsäureäthylester und Petroläther gewinnt man ein Produkt (VII) (3,2 g; 55,2%) mit Schmp. = 70—74°C (sintert)  $\rightarrow$  105—109°C;  $[\alpha]_D^{25} + 161^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Literatur [10] gibt für ein glasartiges Produkt  $[\alpha]_D^{19} + 165,6^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) an.

Nach Acetylierung von VII mit Acetanhydrid in Pyridin erhält man nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzoyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (Ausbeute 87%) mit Schmp. = 124—125°C (Äthanol);  $[\alpha]_D^{25} + 136^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Literatur [11] gibt Schmp. = 125—126°C;  $[\alpha]_D^{17} + 138,1^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) an.

*Methyl-2,3-di-O-benzoyl-6-O-mesyl- $\alpha$ -D-glucofuranosid (VIII)*

In eine Lösung von 7,45 g VII in 40 ml Pyridin fügt man 2,34 g (1,6 ml) Methansulfonylchlorid hinzu und das Reaktionsgemisch läßt man 48 Std. bei Laboratoriumstemperatur

stehen. Nach Abdampfen des Reaktionsgemisches löst man den Destillationsrückstand in  $\text{CHCl}_3$ , wäscht die Lösung gründlich mit Wasser, ferner mit 1 M-HCl und schließlich mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach Trocknen und Entfärben erhält man nach Abdampfen ein glasartiges Produkt (8,1 g; 90,4%) mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 129^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{S}$  (480,47) berechnet: 6,67% S; gefunden: 6,80% S.

Nach Acetylierung von VIII mit Acetanhydrid in Pyridin gewinnt man Methyl-4-*O*-acetyl-2,3-di-*O*-benzoyl-6-*O*-mesyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid (amorph) mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 146^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{S}$  (522,51) berechnet: 6,13% S; gefunden: 6,05% S.

### *Methyl-2',3',4',6'-tetra-O-acetyl-2,3-di-O-benzoyl-6-O-mesyl- $\alpha$ -lactosid (IX)*

In eine Lösung von 3,67 g VIII in 15 ml Nitromethan fügt man zuerst 2,5 g pulverisiertes  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und danach eine Lösung des 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl  $\alpha$ -D-galactopyranosylbromids (zubereitet aus 3,31 g Penta-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-galactopyranose nach [12]) in 15 ml Nitromethan hinzu. Nach 24 Std. Schütteln bei Laboratoriumstemperatur filtriert man das Reaktionsgemisch, das Filtrat dampft man ab, den Destillationsrückstand löst man in 50 ml  $\text{CHCl}_3$ , die Lösung schüttelt man mit Wasser ( $2 \times 30$  ml), dann mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $3 \times 30$  ml) und schließlich wieder mit Wasser ( $2 \times 30$  ml). Nach Trocknen und gelegentlicher Abfärbung dampft man das Filtrat ab und den Destillationsrückstand reinigt man durch Fälln aus Äther (nach Zugabe von Petroläther bis zur Trübung) ( $2 \times$ ). Das gewonnene amorphe, hygroskopische Produkt (5,05 g; 83%) hat  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} + 126^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

Für  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{19}\text{S}$  (810,75) berechnet: 53,33% C, 5,22% H, 3,95% S; gefunden: 53,42% C, 5,30% H, 3,88% S.

### *Methyl-2',3',4',6'-tetra-O-acetyl-6-azido-2,3-di-O-benzoyl-6-desoxy- $\alpha$ -lactosid (X)*

Ein Gemisch von 5 g IX, 3,25 g  $\text{NaN}_3$  und 50 ml Dimethylformamid erwärmt man unter Umrührung 1 Std. auf  $100^\circ\text{C}$ . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels übergießt man den Destillationsrückstand mit 50 ml Wasser, den unlöslichen Anteil extrahiert man mit  $\text{CHCl}_3$ , den Extrakt wäscht man gründlich mit Wasser und nach Trocknen und Entfärbung dampft man ihn ab. Das sirupartige Produkt (3,82 g; 81,8%) hat nach Fälln Schmp. =  $57-60^\circ\text{C}$  (Äther + Petroläther);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 98^\circ$  (c 1,  $\text{CHCl}_3$ ); IR-Spektrum (KBr)  $\equiv 2100\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ).

Für  $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_{16}$  (757,68) berechnet: 55,48% C, 5,19% H, 5,54% N; gefunden: 55,39% C, 5,20% H, 5,60% N.

### *Methyl-6-acetamido-2',3',4',6'-tetra-O-acetyl-2,3-di-O-benzoyl-6-desoxy- $\alpha$ -lactosid (XI)*

Man hydriert eine Lösung von 3,6 g X in 100 ml Methanol in Gegenwart von Pd/C (10%) bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (ca. 115 ml  $\text{H}_2/20^\circ\text{C}$ ). Nach Beseiti-

gung des Katalysators dampft man das Filtrat ab, den Destillationsrückstand löst man in 30 ml Pyridin und nach Zugabe von 5 ml Acetanhydrid läßt man ihn über die Nacht bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches gewinnt man ein wachsartiges Produkt (3,25 g; 88,4%) mit  $[\alpha]_D^{25} + 100^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>37</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>17</sub> (773,72) berechnet: 57,43% C, 5,60% H, 1,81% N; gefunden: 57,40% C, 5,80% H, 1,75% N.

### *Methyl-6-acetamido-6-desoxy- $\alpha$ -lactosid (XII)*

In eine Lösung von 3,0 g XI in 40 ml Methanol gibt man 5 ml 0,3 M-CH<sub>3</sub>ONa zu und das Reaktionsgemisch kocht man 1 Std. unter Reflux. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur dampft man die Lösung ab, den Destillationsrückstand löst man in Wasser, die Lösung extrahiert man mit Äther, die wäßrige Phase deionisiert man mit Zerolit-225 (H<sup>+</sup>), dann entfärbt und danach dampft man sie ab. Das gewonnene hygroskopische Produkt (ca. 100%) hat Schmp. = 128—133°C (Äthanol + Äther);  $[\alpha]_D^{25} + 84^\circ$  (c 1, H<sub>2</sub>O).

Für C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>11</sub> (397,37) berechnet: 45,34% C, 6,85% H, 3,52% N; gefunden: 45,42% C, 6,93% H, 3,45% N.

### *Methyl-2,2',3,3',6-penta-O-acetyl-4',6'-O-benzyliden- $\beta$ -lactosid (XIII)*

Ein Gemisch von 3,56 g Methyl- $\beta$ -lactosid [7], 25 ml Benzaldehyd und 4 g wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> schüttelt man 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur. Das Reaktionsgemisch reibt man zuerst mit Petroläther (3 × 30 ml) und danach mit Äther (2 × 25 ml). Nach Abfiltrieren übergießt man den unlöslichen Anteil mit 50 ml Pyridin, nach 1 Std. Schütteln und Filtrieren fügt man in das Filtrat 10 ml Acetanhydrid hinzu und läßt über die Nacht bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach Eingießen in 400 ml eiskaltes Wasser saugt man das ausgeschiedene Produkt ab, wäscht es mit Wasser durch und nach Trocknen kristallisiert man es aus 96% Äthanol um. Das gewonnene Produkt (3,82 g; 58,4%) hat Schmp. = 231—232°C;  $[\alpha]_D^{25} + 36^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>16</sub> (654,60) berechnet: 55,04% C, 5,85% H; gefunden: 55,00% C, 5,93% H.

Nach 6 Stdn. Kochen eines Gemisches von 3,70 g XIII, 100 ml Methanol und 5 ml 0,3 M-CH<sub>3</sub>ONa kühlt man die Lösung ab und deionisiert sie dann durch Einwirkung (10 Min.) mit getrocknetem Zerolit-225 (H<sup>+</sup>). Das Filtrat dampft man ab (Ausbeute ca. 98%) und nach Umkristallisieren des Destillationsrückstands hat das gewonnene Methyl-4',6'-O-benzyliden- $\beta$ -lactosid (XIV) Schmp. = 237—238°C (Äthanol + Äther + Petroläther);  $[\alpha]_D^{25} - 27^\circ$  (c 1, H<sub>2</sub>O).

Für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub> (444,42) berechnet: 54,05% C, 6,35% H; gefunden: 54,12% C, 6,30% H.

Ein Gemisch von 1 g XIV, 15 ml Dimethylformamid, 10 ml CH<sub>3</sub>I und 5 g pulverisiertem Ag<sub>2</sub>O rührt man 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur. Nach Abfiltrieren dampft man das Filtrat ab, den Destillationsrückstand löst man in CHCl<sub>3</sub>, den unlöslichen Anteil saugt man ab, das Filtrat durchschüttelt man mit 10%igem KCN (2 × 50 ml) und danach mit Wasser

(3 × 50 ml). Nach Abdampfen kocht man den Destillationsrückstand 6 Stdn. mit 50 ml 0,2%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die warme Lösung neutralisiert man (BaCO<sub>3</sub>), nach Abkühlung saugt man den unlöslichen Anteil ab und das Filtrat dampft man ab. In dem Destillationsrückstand kann man chromatographisch (Detektion ii) die Anwesenheit von 2,3-Di-*O*-methyl-D-galactose ( $R_{\text{TMG}}$  0,55) und 2,3,6-Tri-*O*-methyl-D-glucose ( $R_{\text{TMG}}$  0,81) feststellen; in geringem Maße ist 2,3,4,6-Tetra-*O*-methyl-D-galactose ( $R_{\text{TMG}}$  0,88) anwesend; in Spuren sind wieder 2-*O*-Methyl-D-glucose ( $R_{\text{TMG}}$  0,22) und 6-*O*-Methyl-D-glucose ( $R_{\text{TMG}}$  0,27) anwesend.

*Methyl-2,2',3,3',6-penta-O-acetyl-β-lactosid (XV)*

Ein Gemisch von 1,3 g XIII und 25 ml 60%iger Essigsäure wird 10—13 Min. auf kochendem Wasserbad erwärmt. Nach Abdampfen löst man das gewonnene schaumartige Produkt in 4 ml Äthanol und nach Abkühlung fügt man in die Lösung 20 ml eines Gemisches von Äther und Petroläther (1:1) hinzu. Das gewonnene Produkt (0,96 g; 85,0%) hat Schmp. = 197—199°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} - 0,5^{\circ}$  (c 3, CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>16</sub> (566,49) berechnet: 48,85% C, 5,88% H; gefunden: 48,73% C, 5,94% H.

*Methyl-2,2',3,3',4',6-hexa-O-acetyl-6'-O-tosyl-β-lactosid (XVI)*

In eine Lösung von 2,22 g XV in 45 ml Pyridin fügt man 0,9 g *p*-Toluolsulfonylchlorid hinzu. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Laboratoriumstemperatur vermischt man die Lösung mit 2 ml Acetanhydrid und das Reaktionsgemisch läßt man wieder 24 Stdn. bei Laboratoriumstemperatur stehen. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches gewinnt man ein Produkt (2,70 g; 90,3%) mit Schmp. = 92—94°C (Äther + Petroläther);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 11,5^{\circ}$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>19</sub>S (762,71) berechnet: 50,39% C, 5,55% H, 4,20% S; gefunden: 50,27% C, 5,68% H, 4,09% S.

*Methyl-2,2',3,3',4',6-hexa-O-acetyl-6'-azido-6'-desoxy-β-lactosid (XVII)*

Ein Gemisch von 2,58 g XVI, 5 g NaN<sub>3</sub> und 50 ml Dimethylformamid erwärmt man unter Umrührung 6 Stdn. auf 100—110°C. Nach Verarbeitung des Reaktionsgemisches (siehe X) gewinnt man ein glasartiges Produkt (ca. 100%), das nach Zerreiben Schmp. = 80—83°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 8^{\circ}$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>) hat.

Für C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>16</sub> (633,55) berechnet: 47,39% C, 5,57% H, 6,63% N; gefunden: 47,50% C, 5,62% H, 6,58% N.

*Methyl-6'-acetamido-2,2',3,3',4',6-hexa-O-acetyl-6'-desoxy-β-lactosid (XVIII)*

Man hydriert 1,27 g XVII in 100 ml Methanol (Pd/C) bei Laboratoriumstemperatur bis zum Aufhören der Wasserstoffabsorption (ca. 50 ml H<sub>2</sub>/20°C), nach Beseitigen des Kataly-

sators und Abdampfen des Filtrats löst man den Destillationsrückstand in 20 ml Pyridin auf und nach Zugabe von 3 ml Acetanhydrid läßt man ihn über die Nacht bei Laboratoriums-temperatur stehen. Nach üblicher Verarbeitung des Reaktionsgemisches gewinnt man ein Produkt (ca. 100%) mit Schmp. = 125—128°C (Äthanol + Äther + Petroläther);  $[\alpha]_D^{20} + 35^\circ$  (c 1, CHCl<sub>3</sub>).

Für C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>17</sub> (649,59) berechnet: 49,92% C, 6,05% H, 2,15% N; gefunden: 50,04% C, 6,10% H, 2,07% N.

### Methyl-6'-acetamido-6'-desoxy-β-lactosid (XIX)

In eine Lösung von 0,65 g XVIII in 20 ml Methanol fügt man 1 ml 0,3 M-CH<sub>3</sub>ONa hinzu und man kocht die Lösung 3 Std. Die abgekühlte Lösung neutralisiert man durch 10 Min. Stehenlassen mit trockenem Zerolit-225 (H<sup>+</sup>), das Filtrat dampft man ab und den Destillationsrückstand reinigt man (aus Äthanol + Äther + Petroläther) um, womit man ein amorphes Produkt (0,34 g; 85,0%) mit Schmp. = 165—173°C;  $[\alpha]_D^{20} + 58,1^\circ$  (c 1, H<sub>2</sub>O) gewinnt.

Für C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>11</sub> (397,37) berechnet: 3,52% N; gefunden: 3,45% N.

*Ich danke O. Juríková und B. Leščáková für die Durchführung der Elementaranalysen, G. Košícký für die optischen Messungen und R. Justhová für die Registrierung der IR-Spektren.*

### Literatur

1. Ježo, I., *Chem. Zvesti* **29**, 126 (1975).
2. Edwards, R. G., Hough, L. und Richardson, A. C., *Abstracts of VIII Int. Symposium on Carbohydrate Chem.*, 1976. Kyoto, Japan, S. 17.
3. Ježo, I., nicht publiziert.
4. Helferich, B. und Weis, K., *Chem. Ber.* **89**, 314 (1956).
5. Bryson, J. L. und Mitchell, T. J., *Nature* **167**, 864 (1951).
6. Hirst, E. L., McGilvray, D. I. und Percival, E. G. V., *J. Chem. Soc.* **1950**, 1297.
7. Smith, F. und van Clen, J. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1912 (1952).
8. Richtmyer, N. K., *Methods in Carbohydrate Chem.* **1**, 108 (1962).
9. Jeanloz, R. W. und Jeanloz, D. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2579 (1957).
10. Bell, D. J., *J. Chem. Soc.* **1934**, 1177.
11. Brigl, P. und Grüner, H., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **495**, 60 (1932).
12. Baker, B. R., Joseph, J. P., Schaub, R. E. und Williams, J. H., *J. Org. Chem.* **19**, 1790 (1954).

Übersetzt von I. Ježo