

Gemischt acetyliert-benzoylierte Glucosaminide

Derivate des D-Glucosamins, 10. Mitt.¹

Von

H. Weidmann*, H. Hönig², P. Stöckl und D. Tartler

Aus dem Institut für Organische Chemie
und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Januar 1971)

*Mixed Acetyl-Benzoyl Glucosaminides (Derivatives of
D-Glucosamine, X)*

By application of known preparative procedures the six isomeric mixed O-acylated-O-benzoylated benzyl-N-benzoyl- β -D-glucosaminides were synthesized. The preparation of the starting material from 2-phenyl-4,5-(5'.6'-isopropylidene-D-glucofurano)- Δ^2 -oxazoline was investigated in view of the α to β anomeric ratio. Comparison of the coupling constants of ring protons in NMR of 3,4,6-tri-O-acetyl- and tri-O-benzoyl-benzyl- β -D-glucosaminide does not reveal differences in their respective conformations.

Unter Verwendung bekannter Methoden wurden alle sechs möglichen Strukturisomeren der in den Positionen 3, 4 und 6 gemischt acetyliert-benzoylierten Benzyl-N-benzoyl- β -D-glucosaminide synthetisiert. Die Gewinnung des Ausgangsmaterials aus 2-Phenyl-4,5-(5'.6'-isopropyliden-D-glucofurano)- Δ^2 -oxazolin wurde im Hinblick auf das α/β -Anomerenverhältnis genauer untersucht. Der Vergleich der Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 3,4,6-Tri-O-acetyl- und Tri-O-benzoyl- β -D-glucosaminid läßt keine Schlüsse auf unterschiedliche Konformationen zu.

Ganz analog der Acetobromglucose lassen sich verschieden substituierte Acylbromglucosamine gewinnen³⁻⁵. Eine Besonderheit bestimm-

* Herrn Prof. Dr. A. v. Wacek in Freundschaft und Verehrung zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ 9. Mitt.: K. Miyai, P. H. Gross und H. K. Zimmerman, Jr., Ann. Chem. **722**, 210 (1969).

² Auszug aus der Diplomarbeit H. Hönig, Technische Hochschule in Graz, 1970.

³ R. C. G. Moggridge und A. Neuberger, J. Chem. Soc. [London] **1938**, 745.

⁴ F. Micheel, F. P. van de Kamp und H. Petersen, Chem. Ber. **90**, 521 (1957).

⁵ H. Weidmann und K. H. Zimmerman, Jr., Chem. Ber. **92**, 2828 (1959).

ter Vertreter dieser Substanzgruppe besteht jedoch in ihrer Umlagerungsfähigkeit zu 1.3.4.6-Tetra-O-acyl-D-glucosamin-hydrobromiden, welche unter Bildung zum Teil isolierbarer Zwischenstufen verläuft.

Solche „heterocyclisch substituierten“ Glucosaminderivate wurden erstmals von *Morgan* und *Elson*⁶ formuliert; von *White* wurden erste Versuche zur Synthese von Derivaten des 2-Methyl-4.5-(D-glucopyrano)- Δ^2 -oxazolins unternommen⁷.

Die vor einiger Zeit von *Micheel* in dieser Richtung durchgeführten sehr umfangreichen Untersuchungen⁸⁻¹⁰ brachten, abgesehen von der Synthese des 2-Phenyl-4.5-(3'.4'.6'-tri-O-acetyl-D-glucopyrano)- Δ^2 -oxazolins¹¹, keine allgemeine Klärung der genauen strukturellen Verhältnisse und des Entstehungsmechanismus solcher Oxazoline aus Acylbromglucosaminen. Erst kürzlich konnten unabhängig voneinander von *Fletcher* et al.^{12, 13}, sowie von *Khorlin*¹⁴ allgemeingültige Herstellungsverfahren für das 2-Phenyl- bzw. 2-Methyl-4.5-(3'.4'.6'-tri-O-acetyl-D-glucopyrano)- Δ^2 -oxazolin entwickelt und für Glucosaminid- und Disaccharidsynthesen erfolgreich eingesetzt werden^{13, 15, 16}. Ein von *Fletcher* postulierter Mechanismus der Oxazolinbildung¹² entbehrt bis jetzt jeder experimentellen Grundlage.

Im Gegensatz zum 3.4.6-Triacetyl-N-benzoyl-1- α -brom-D-glucosamin lagert sich das 3.4.6-Tribenzoyl-N-benzoyl-1- α -brom-D-glucosamin zum 1.3.4.6-Tetrabenzoyl-D-glucosamin-hydrobromid um, ohne daß sich eine Oxazolinzwischenstufe isolieren läßt¹⁷. Dieser auffallende Unterschied veranlaßte eine umfassendere Untersuchung zwecks Klärung des Einflusses verschiedener Acylsubstituenten in den Positionen 3, 4 und 6 in Glucosaminderivaten auf die Bildungstendenz von Oxazolinringen.

Benzyl-N-benzoyl-3.4.6-tri-O-acyl- β -D-glucosaminide

Obwohl durch Glykosidierung von N-Benzoylglucosamin mit Benzylalkohol/HCl¹⁸ in recht guten Ausbeuten Benzyl-N-benzoyl- α -D-

⁶ *W. T. J. Morgan* und *L. A. Elson*, *Biochem. J.* **28**, 998 (1934).

⁷ *Th. White*, *J. Chem. Soc. [London]* **1940**, 428.

⁸ *F. Micheel*, *F.-P. van de Kamp* und *H. Wulff*, *Chem. Ber.* **88**, 2011 (1955).

⁹ *F.-P. van de Kamp* und *F. Micheel*, *Chem. Ber.* **90**, 2054 (1957).

¹⁰ *F. Micheel* und *H. Petersen*, *Chem. Ber.* **92**, 298 (1959).

¹¹ *F. Micheel*, *F. P. van de Kamp* und *H. Petersen*, *Chem. Ber.* **90**, 521 (1957).

¹² *N. Pravić*, *T. D. Inch* und *H. G. Fletcher, Jr.*, *J. Org. Chem.* **32**, 1815 (1967).

¹³ *W. L. Salo* und *H. G. Fletcher, Jr.*, *J. Org. Chem.* **33**, 3585 (1968).

¹⁴ *A. Ya. Khorlin*, *M. L. Shul'man*, *S. E. Zurabyan*, *I. M. Privalova* und *Yu. L. Kopaevich*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1968**, 2094.

¹⁵ *S. E. Zurabyan*, *T. P. Volosyuk* und *A. J. Khorlin*, *Carbohydr. Res.* **9**, 215 (1969).

¹⁶ *S. E. Zurabyan*, *T. S. Antonenko* und *A. Ya. Khorlin*, *Carbohydr. Res.* **15**, 21 (1970).

¹⁷ *F. Micheel* und *H. Köchling*, *Chem. Ber.* **92**, 2832 (1959).

¹⁸ *K. Heyns* und *H. Paulsen*, *Chem. Ber.* **88**, 193 (1955).

glucosaminid (**2 a**) einfach zugänglich ist, treten bei der Herstellung und Handhabung dieser Verbindung und ihrer Derivate gewisse Schwierigkeiten auf. Deshalb wurde über das von uns früher zu diesem Zwecke benutzte Oxazolin **1**^{19, 20} das Benzyl-N-benzoyl- β -D-glucosaminid (**2 b**) gewonnen.

Bei der Alkoholyse von **1** mit absol. Benzylalkohol* erhielten wir — bei geringerer Gesamtausbeute — relativ große Mengen des α -Anomeren, welches nach Acetylierung NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.

Wie aus der in Abb. 1 dargestellten Versuchsreihe ersichtlich, ist das α/β -Anomerenverhältnis stark von der Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch abhängig; gegenwärtig können aber keine näheren Angaben über diese Abhängigkeit gemacht werden²¹.

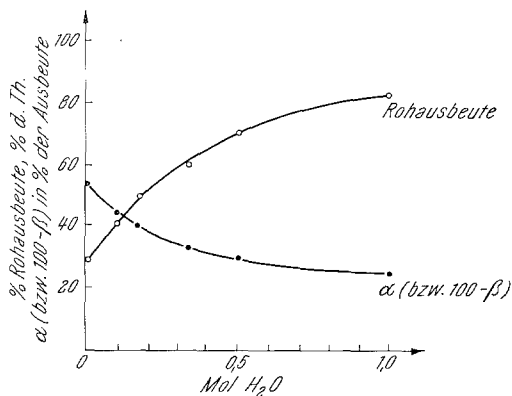


Abb. 1

Die selektive Einführung von Acetyl- und Benzoylgruppen in **2 b** konnte im wesentlichen in gezielten Reaktionen nach bekannten Methoden erreicht werden. So wurden die 3,4-Di-O-benzoyl-6-O-acetyl- (**5 g**) und 3,4-Di-O-acetyl-6-O-benzoylderivate (**4 f**) über die entsprechende 6-Tritylverbindung von **2 b** erhalten. Folgerichtig gelang die Synthese von 3-O-Benzoyl-4,6-di-O-acetyl- (**5 b**) bzw. 3-O-Acetyl-4,6-di-O-benzoyl-abkömmlingen (**4 h**) über die 4,6-Benzylidenverbindung **3 a**²². Beim Ver-

* Unter Mitarbeit von Herrn cand. ing. W. Timpe.

¹⁹ H. Weidmann, E. Fauland, R. Helbig und H. K. Zimmerman, Ann. Chem. **694**, 187 (1966).

²⁰ S. Konstas, I. Photaki und L. Zervas, Chem. Ber. **92**, 1288 (1959).

²¹ W. M. zu Reckendorf hat ähnliche Resultate bei der Methanolyse erhalten [Chem. Ber. **102**, 1076 (1969)].

²² P. H. Gross, K. Brendel und H. K. Zimmerman, Jr., Ann. Chem. **683**, 175 (1965).

such der Benzoylierung von **2 b** im Molverhältnis 1 : 1 wurde neben der gewünschten 6-O-Benzoylverbindung **6 b** das Auftreten einer 3,6-Di-O-benzoylverbindung **5 c** beobachtet, welche bei Verwendung von 2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ pro Mol **2 b** in einer Ausbeute von 75% gezielt erhalten werden konnte²³.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen
der Acetylmethylprotonen (δ)

Verbindung	C-3-OAc	C-4-OAc	C-6-OAc
<i>In Pyridin</i>			
4 a	1.98	2.02	2.06
4 b	1.78	1.93	
4 c	1.89	2.03	
4 d	1.95		2.02
4 e	1.86		2.02
4 f	1.97	2.01	
4 g	1.92		
4 h	1.86		
5 b		1.91	2.07
5 d		1.90	
5 g			2.03
6 a			1.99
<i>In d-DMSO</i>			
4 a	1.89	2.01	2.07
4 e	1.81		2.03
4 f	1.92	2.01	
4 h	1.82		
5 b		1.94	2.10
5 d		1.95	
5 g			2.02

Die Acetylierung von **5 c** ergab das entsprechende 3,6-Di-O-benzoyl-4-O-acetylderivat **5 d**. Schließlich führte die gezielte Acetylwanderung des Benzyl-3,4-Di-O-acetyl-N-benzoyl- β -D-glucosaminids **4 c** zum entsprechenden 3,6-Di-O-acetylderivat **4 d** und dessen Benzoylierung zu **4 e**.

NMR-Untersuchungen

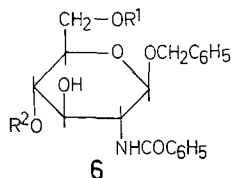
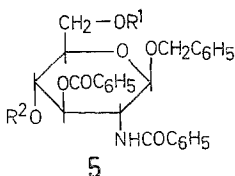
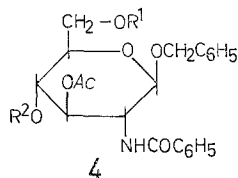
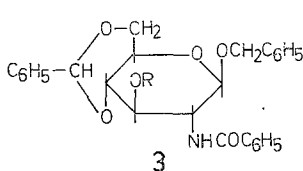
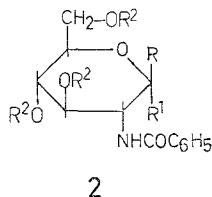
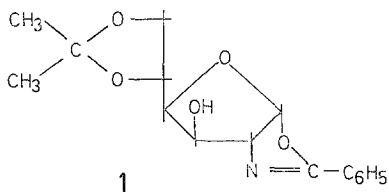
Im Gegensatz zu früheren Arbeiten²⁴ zeigten, bedingt durch die besondere Struktur vorstehend beschriebener Glucosaminide, alle

²³ Ein analoges Ergebnis wurde kürzlich mit geringerer Ausbeute am N-Benzoyl-methyl- α -D-glucosaminid erhalten (M. W. Horner, L. Hough und N. C. Richardson, J. Chem. Soc. [London] **1970**, 1336).

²⁴ D. Horton, W. E. Mast und K. O. Philips, J. Org. Chem. **32**, 1471 (1967).

Methylprotonen der Acetylgruppen deutlich unterschiedene chemische Verschiebungen, welche zur Strukturanalyse herangezogen wurden.

Die von uns auf Grund theoretischer Überlegungen im Hinblick auf den unterschiedlichen Verlauf der Umlagerung von Acyl-brom-glucosaminen vermuteten verschiedenen konformativen Verhältnisse an 3.4.6-Tri-O-acetyl- bzw. -Tri-O-benzoylderivaten ließ sich aber durch NMR-Untersuchungen (220 MHz)* nicht bestätigen.



- 2 a:** $R=R^2=H$, $R^1=OCH_2C_6H_5$
b: $R^1=R^2=H$, $R=OCH_2C_6H_5$
c: $R=H$, $R^1=OCH_2C_6H_5$, $R^2=Ac$

- 3 a:** $R=H$
b: $R=Ac$
c: $R=COC_6H_5$

- 4 a:** $R^1=R^2=Ac$
b: $R^1=C(C_6H_5)_3$, $R^2=Ac$
c: $R^1=H$, $R^2=Ac$
d: $R^1=Ac$, $R^2=H$
e: $R^1=Ac$, $R^2=COC_6H_5$
f: $R^1=COC_6H_5$, $R^2=Ac$
g: $R^1=R^2=H$
h: $R^1=R^2=COC_6H_5$

- 5 a:** $R^1=R^2=H$
b: $R^1=R^2=Ac$
c: $R^1=COC_6H_5$, $R^2=H$
d: $R^1=COC_6H_5$, $R^2=Ac$
e: $R^1=C(C_6H_5)_3$, $R^2=COC_6H_5$
f: $R^1=H$, $R^2=COC_6H_5$
g: $R^1=Ac$, $R^2=COC_6H_5$
h: $R^1=R^2=COC_6H_5$

- 6 a:** $R^1=Ac$, $R^2=H$
b: $R^1=COC_6H_5$, $R^2=H$

* Wir danken Herrn Dr. W. Brügel und seinen Mitarbeitern von der BASF für die Aufnahme der 220-MHz-Spektren.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen der Forschungsförderungsprojekte Nr. 685 und 1127.

Experimenteller Teil

Die DC-Untersuchungen wurden an Kieselgel G (Merck), die Säulenchromatographie an Kieselgel 0.2—0.4 mm (Merck) durchgeführt. Die instrumentellen Analysen wurden mit einem Jeol C 60 H NMR-Gerät bzw. einem Perkin Elmer 141 Digitalpolarimeter vorgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Benzyl-2-benzoylamino-2-desoxy-β-D-glucopyranosid 2 b (C₂₀H₂₃O₆N)

Zu einer Mischung von 30 ml absol. Benzol und 30 ml frisch destill. Benzylalkohol gibt man 0.01 g p-Toluolsulfonsäure, 0.6 ml Wasser und 10 g **1**²⁰ und rührt turbulent 5 Stdn. bei etwa 110°. Nach Abkühlung versetzt man mit 60 ml Äther, filtriert, wäscht den Niederschlag zweimal mit je 60 ml Äther und kristallisiert aus Isopropylalkohol um. Ausb. 9 g (74% d. Th.), Schmp. 236.5°, $[\alpha]_D^{23} = 44^\circ$ (*c* = 2, Pyridin) [Lit.²² Schmp. 236°, $[\alpha]_D^{23-26} = 44^\circ$ (*c* = 1—2, Pyridin)].

Das entsprechende α-Anomere **2 a** wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Heyns* und *Paulsen*¹⁸ gewonnen; Ausb. 82% d. Th., Schmp. 207° (Isopropylalkohol), $[\alpha]_D^{23} + 169^\circ$ (*c* = 2, Pyridin).

Gewinnung der Triacetyl- und Tribenzoylderivate für die NMR-Spektroskopie

Eine Lösung von 0.01 Mol des entsprechenden Benzyl-N-benzoyl-D-glucosaminids (**2 a** oder **2 b**) in 20 ml absol. Pyridin versetzt man bei 0° mit 0.05 Mol des entsprechenden Acylierungsmittels. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde unter turbulentem Rühren auf 150 ml Eiswasser gegossen und der Niederschlag aus CHCl₃/Diisopropyläther oder Methanol umkristallisiert.

*Benzyl-N-benzoyl-3.4.6-tri-O-acetyl-β-D-glucosaminid (4 a, C₂₆H₂₉O₉N)*²²

Ausb. 93% d. Th., Schmp. 218°, $[\alpha]_D^{23} = 6^\circ$ (*c* = 2, CHCl₃).

Benzyl-N-benzoyl-3.4.6-tri-O-acetyl-α-D-glucosaminid (2 c)

Ausb. 82% d. Th., Schmp. 125°, $[\alpha]_D^{23} + 122^\circ$ (*c* = 2.27, CHCl₃).

Benzyl-N-benzoyl-3.4.6-tri-O-benzoyl-β-D-glucosaminid (5 h)

Ausb. 66% d. Th., Schmp. 213°, $[\alpha]_D^{23} + 16.7^\circ$ (*c* = 1.5, CHCl₃).

C₄₁H₃₅O₉N. Ber. C 71.8, H 5.11. Gef. C 71.99, H 5.28.

Benzyl-N-benzoyl-4.6-benzyliden-α-D-glucopyranosid (3 a)

wurde nach *Gross* et al.²² hergestellt und stimmte mit dem dort beschriebenen Produkt in allen Daten überein.

Benzyl-N-benzoyl-3-O-acetyl-4.6-benzyliden-β-D-glucosaminid (3 b)

9.23 g (0.02 Mol) **3 a** wurden in 100 ml absol. Pyridin gelöst, bei 0° mit 5 ml (0.05 Mol) vorgekühltem Ac₂O versetzt und nach Stehen über Nacht

auf üblichem Wege aufgearbeitet. Nach Umkristallisation in absol. Dioxan erhielt man 8.65 g (86% d. Th.) **3 b**, Schmp. 312°, $[\alpha]_D^{23} - 85^\circ$ ($c = 1$, Pyridin).

$C_{29}H_{29}O_7N$. Ber. C 69.18, H 5.76. Gef. C 69.35, H 5.94.

Benzyl-N-benzoyl-3-O-benzoyl-4,6-benzyliden-β-D-glucosaminid (3 c)

wurde analog **3 b** durch Benzoylierung von **3 a** erhalten. Ausb. 87% d. Th., Schmp. 296°, $[\alpha]_D^{23} - 61^\circ$ ($c = 1$, Pyridin).

$C_{34}H_{31}O_7N$. Ber. C 72.2, H 5.48. Gef. C 71.85, H 5.57.

Benzyl-N-benzoyl-3-O-acetyl-β-D-glucosaminid (4 g)

Zu einer Lösung von 5.03 g (0.01 Mol) **3 b** in 250 ml Eisessig auf dem Wasserbad fügt man innerhalb 20 Min. unter Rühren 110 ml Wasser hinzu und dampft anschließend im Vak. bei 40° ein. Zweimaliges Verdampfen mit Toluol zur Entfernung des Wassers und Kristallisation aus THF/Diisopropyläther ergab 3.65 g (86% d. Th.) **4 g**, Schmp. 205°, $[\alpha]_D^{23} - 61.4^\circ$ ($c = 2$, Pyridin).

$C_{22}H_{25}O_7N$. Ber. C 63.62, H 6.02. Gef. C 63.53, H 6.27.

Benzyl-N-benzoyl-3-O-benzoyl-β-D-glucosaminid (5 a)

aus **3 c** analog vorstehender Vorschrift; Ausb. 89% d. Th., Schmp. 204°, $[\alpha]_D^{23} - 9.5^\circ$ ($c = 2$, Pyridin).

$C_{27}H_{27}O_7N$. Ber. C 67.90, H 5.66. Gef. C 67.74, H 5.78.

Benzyl-N-benzoyl-3,4-di-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucosaminid (4 b)

Eine Lösung von 11.2 g (0.03 Mol) **2 b** in 150 ml absol. Pyridin versetzte man mit 8.4 g Tritylchlorid, beließ 24 Stdn. bei Raumtemp. und erhitzte anschließend 3 Stdn. auf 100°. Nach Abkühlen auf 0° wurde 12 ml Ac_2O hinzugegeben, 24 Stdn. bei Raumtemp. belassen, auf 500 ml Eiswasser gegossen und sorgfältig ausgewaschen. Danach wird mit 100 ml Methanol aufgekocht und 2 Stdn. im Eisschrank gekühlt. Nach Umkristallisation aus Toluol erhielt man 18.3 g (87% d. Th.) **4 b**, Schmp. 205°, $[\alpha]_D^{23} + 16.6^\circ$ ($c = 1.5$, Pyridin).

$C_{43}H_{41}O_8N$. Ber. C 73.80, H 5.91. Gef. C 73.68, H 6.06.

Benzyl-N-benzoyl-3,4-di-O-benzoyl-6-O-trityl-β-D-glucosaminid (5 e)

erhielt man analog **4 b** in einer Ausb. von 85% d. Th., Schmp. 240°, $[\alpha]_D^{23} + 9.9^\circ$ ($c = 1.5$, Pyridin).

$C_{53}H_{45}O_8N$. Ber. C 77.30, H 5.46. Gef. C 76.98, H 5.55.

Benzyl-N-benzoyl-3,4-di-O-acetyl-β-D-glucosaminid (4 c)

Eine Lösung von 14 g (0.02 Mol) **4 b** in 200 ml heißem Eisessig (90°) versetzte man tropfenweise im Verlauf einer halben Stde. mit 220 ml Wasser, wobei kein Niederschlag auftreten soll. Nach einer weiteren Stde. bei 90° und 3 Stdn. bei 0° haben sich 5.1 g (99% d. Th.) Triphenylcarbinol abgeschieden, die abgesaugt und mit 50proz. Essigsäure gewaschen wurden. Nach

Eindampfen des Filtrats im Vak. wurde der Rückstand mit Toluol azeotrop entwässert und aus *THF*/Diisopropyläther umkristallisiert; Ausb. 8.1 g (88% d. Th.), Schmp. 232°, $[\alpha]_D^{23}$ — 18.0° (*c* = 2, Pyridin).

$C_{24}H_{27}O_8N$. Ber. C 63.05, H 5.95. Gef. C 63.17, H 6.15.

Benzyl-N-benzoyl-3.4-di-O-benzoyl-β-D-glucosaminid (5 f)

erhielt man analog **4 c**, ggf. wird das Produkt vom mitfallenden Triphenylcarbinol durch heißen Diisopropyläther getrennt. Nach Umkristallisation aus Dioxan/Diisopropyläther ergab sich eine Ausb. von 58% d. Th., Schmp. 153—155°, $[\alpha]_D^{23}$ + 9.6° (*c* = 2, Pyridin).

$C_{34}H_{31}O_8N$. Ber. C 70.30, H 5.33. Gef. C 69.63, H 5.84.

Benzyl-N-benzoyl-3.6-di-O-acetyl-β-D-glucosaminid (4 d)

5 g **4 c** in 50 ml absol. Pyridin versetzt man mit 10 ml Wasser und verfolgt die Acetylwanderung polarimetrisch bzw. im NMR (Methylprotonensignal der Acetylgruppe an C-4 = δ 2.07, an C-6 = δ 2.14). Zum vollständigen Umsatz wurde 2 Stdn. stehengelassen, in 300 ml Wasser gegossen und filtriert. Nach Umkristallisation aus Methanol 93% d. Th., Schmp. 187°, $[\alpha]_D^{23}$ — 38° (*c* = 2, Pyridin).

$C_{24}H_{27}O_8N$. Ber. C 63.05, H 5.95. Gef. C 63.28, H 6.16.

Benzyl-N-benzoyl-3.6-di-O-benzoyl-β-D-glucosaminid (5 c)

Zu einer Lösung von 3.75 g (0.01 Mol) **2 b** in 80 ml absol. Pyridin addiert man bei — 25° unter Rühren im Verlauf einer Stde. eine Lösung von 2.8 g (0.02 Mol) Benzoylchlorid in 30 ml $CHCl_3$. Nach 5 Stdn. bei — 25° beließ man weitere 20 Stdn. bei Raumtemp., entfernte die Lösungsmittel im Vak. und dampfte mehrmals mit Toluol nach. Ausb. 4.5 g (77% d. Th.); aus Methanol Schmp. 206°, $[\alpha]_D^{23}$ + 6° (*c* = 2, Pyridin).

$C_{34}H_{31}O_8N$. Ber. C 70.30, H 5.33. Gef. C 70.03, H 5.44.

Benzyl-N-benzoyl-6-O-acetyl-β-D-glucosaminid (6 a)

Darstellung analog **5 c**, aber unter Verwendung von Acetylchlorid im Molverhältnis 1 : 1. Die Trennung von Di- und Triacetylprodukten erfolgte säulenchromatographisch; Ausb. 28% d. Th., Schmp. 177—179°, $[\alpha]_D^{13}$ — 30.0° (*c* = 2, Pyridin).

$C_{22}H_{25}O_7N$. Ber. C 63.62, H 6.02. Gef. C 63.74, H 6.41.

Benzyl-N-benzoyl-6-O-benzoyl-β-D-glucosaminid (6 b)

wurde analog **6 a** in einer Ausb. von 21% d. Th. erhalten; Schmp. 186°, $[\alpha]_D^{23}$ — 18° (*c* = 2, Pyridin).

$C_{27}H_{47}O_7N$. Ber. C 67.90, H 5.66. Gef. C 67.40, H 5.94.

Die Verbindungen **4 e**, **4 f**, **4 h**, **5 b**, **5 d** und **5 g** wurden durch Acetylierung bzw. Benzoylierung von **4 d**, **4 c** bzw. **6 b**, **4 g**, **5 a**, **5 c** und **5 f** bzw. **6 a** gewonnen (Tab. 2).

Tabelle 2

Ver- bin- dung	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.	$[\alpha]_D^{23}$ (c=1—2, Pyridin)		Ber.		Gef.	
					C	H	C	H
4e	72	203.5°	— 27.0°	C ₃₁ H ₃₁ O ₉ N	66.30	5.52	65.53	5.58
4f	98	239°	— 9.8°	C ₃₁ H ₃₁ O ₉ N			66.39	5.61
5b	94	190°	+ 41.7°	C ₃₁ H ₃₁ O ₉ N			66.20	5.78
4h	71	235°	+ 0.6°	C ₃₆ H ₃₃ O ₉ N	69.40	5.29	69.77	5.30
5d	63	211°	+ 55.1°	C ₃₆ H ₃₃ O ₉ N			69.38	5.40
5g	98	169°	— 3.1°	C ₃₆ H ₃₃ O ₉ N			69.02	5.39