

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

114. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 2669 – 2928

Dieses Heft wurde am 3. August 1981 ausgegeben.

---

Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate, 27<sup>1)</sup>

## Totalsynthese und Konfigurationsbestimmung

### Me – C<sup>3</sup> – NHR-verzweigter 2,3,6-Tridesoxyhexosen

*Ingolf Dyong\**, *Hannelore Friege*, *Heinrich Luftmann* und *Hans Merten*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 29. Dezember 1980

---

Nach *cis*-Hydroxylierung von *DL-trans*-3-Methyl-3-tosylamino-4-hexenal-ethylenacetal (**3a, 4a**) werden nach Hydrolyse, Glycosidierung und Acetylierung die anomeren Methyl-4-*O*-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-*C*-methyl-3-tosylamino-*DL*-hexopyranoside mit *lyxo*- ( $\alpha$ -**14**,  $\beta$ -**15**) und *xylo*-Konfiguration ( $\alpha$ -**16**,  $\beta$ -**17**) getrennt erhalten. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen an **14**–**17** und an (*3R*)- (**21**) bzw. (*3S*)-Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-tridesoxy-3-*C*-methyl- $\alpha$ -*D-erythro*-hexopyranosid (**22**) führen zu Zusammenhängen zwischen <sup>1</sup>H-NMR-Parametern und den Konfigurationen am Verzweigungsort.

### Syntheses of Biologically Important Carbohydrates, 27<sup>1)</sup>

#### Total Synthesis and Determination of the Configuration of Me – C<sup>3</sup> – NHR-Branched 2,3,6-Trideoxy Hexoses

After *cis*-hydroxylation of *DL-trans*-3-methyl-3-tosylamino-4-hexenal ethylene acetal (**3a, 4a**) followed by hydrolysis, glycosidation and acetylation the anomeric forms of the methyl 4-*O*-acetyl-2,3,6-trideoxy-3-*C*-methyl-3-tosylamino-*DL*-hexopyranosides with *lyxo*- ( $\alpha$ -**14**,  $\beta$ -**15**) and *xylo*-configuration ( $\alpha$ -**16**,  $\beta$ -**17**) are obtained. Detailed spectroscopical investigations with **14**–**17** and with (*3R*)- (**21**) and (*3S*)-methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-trideoxy-3-*C*-methyl- $\alpha$ -*D-erythro*-hexopyranoside (**22**) respectively, show relationships between <sup>1</sup>H NMR parameters and the configurations at the branching point.

---

Chem. Ber. 114, 2669 – 2680 (1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981  
0009 – 2940/81/0808 – 2669 \$ 02.50/0

Kürzlich haben wir über die Darstellung des peracetylierten DL-Vancosamins (DL-1) berichtet<sup>2)</sup>, dessen L-Form (3-Amino-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-L-*lyxo*-hexopyranose)<sup>3,4)</sup> als Glycon im Vancomycin vorkommt, einem Glycopeptid-Antibiotikum aus *Streptomyces orientalis*<sup>5)</sup>.

Diese Synthese war so angelegt, daß die allylische Aminierung des carbonylgeschützten *trans*-3-Methyl-4-hexenals 2 mit Bis(tosylimino)selenid<sup>6)</sup> u. a. zu den enantiomeren 3-Tosylamino-acetalen 3a + 4a führte. Die *cis*-Hydroxylierung der *trans*-konfigurierten Doppelbindung in 3a + 4a muß zwangsläufig zu einem DL-Gemisch (5 + 6) diastereomerer Aminodiole mit *lyxo*- und *xylo*-Konfiguration führen.

In der ursprünglichen Sequenz wurde der *N*-Tosylrest in 3a + 4a vor der Hydroxylierung durch die *N*-Acetylgruppe ersetzt ( $\rightarrow$  3b + 4b). Nach Abspaltung der acetalischen Schutzgruppe und *O*-Acetylierung wurde aus dem Gemisch der Diastereomeren das kristallisierte Tri-*N,O,O'*-acetyl-Derivat einer  $\text{Me}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{NHAc}$ -verzweigten 2,3,6-Tridesoxy- $\beta$ -hexopyranose erhalten.

Die massenspektrometrische Konstitutionsbestimmung war eindeutig, und die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten sehr genau mit den entsprechenden Werten von *N*-Acetyl-1,4-di-*O*-acetyl- $\beta$ -L-vancosamin aus natürlichem Material überein<sup>4)</sup>.

Das Syntheseprodukt DL-1 schmolz jedoch wesentlich höher (175–178°C) als von Williams und Mitarbb.<sup>3)</sup> für die L-Form angegeben (70–71°C), während Guthrie et al.<sup>4)</sup> das L-Enantiomere offenbar nur als Sirup erhalten haben. Da es außerdem nicht gelang, das *xylo*-Epimere von DL-1 zu isolieren, konnte die gute Übereinstimmung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nur als Hinweis darauf angesehen werden, daß wir die gesuchte 3-C-verzweigte 3-Amino-2,3,6-tridesoxyhexose mit *lyxo*-Konfiguration in Händen hatten.

Nach Lichtenthaler und Mitarbb.<sup>7–9)</sup> ist das Methylprotonensignal einer acetylierten tertiären Aminogruppe im Vergleich zu einer sekundären um ca. 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben und liegt innerhalb charakteristischer Bereiche ( $\delta = 1.93 - 1.86$  oder  $1.87 - 1.78$ ) je nachdem, ob die Aminogruppe axial oder äquatorial orientiert ist.

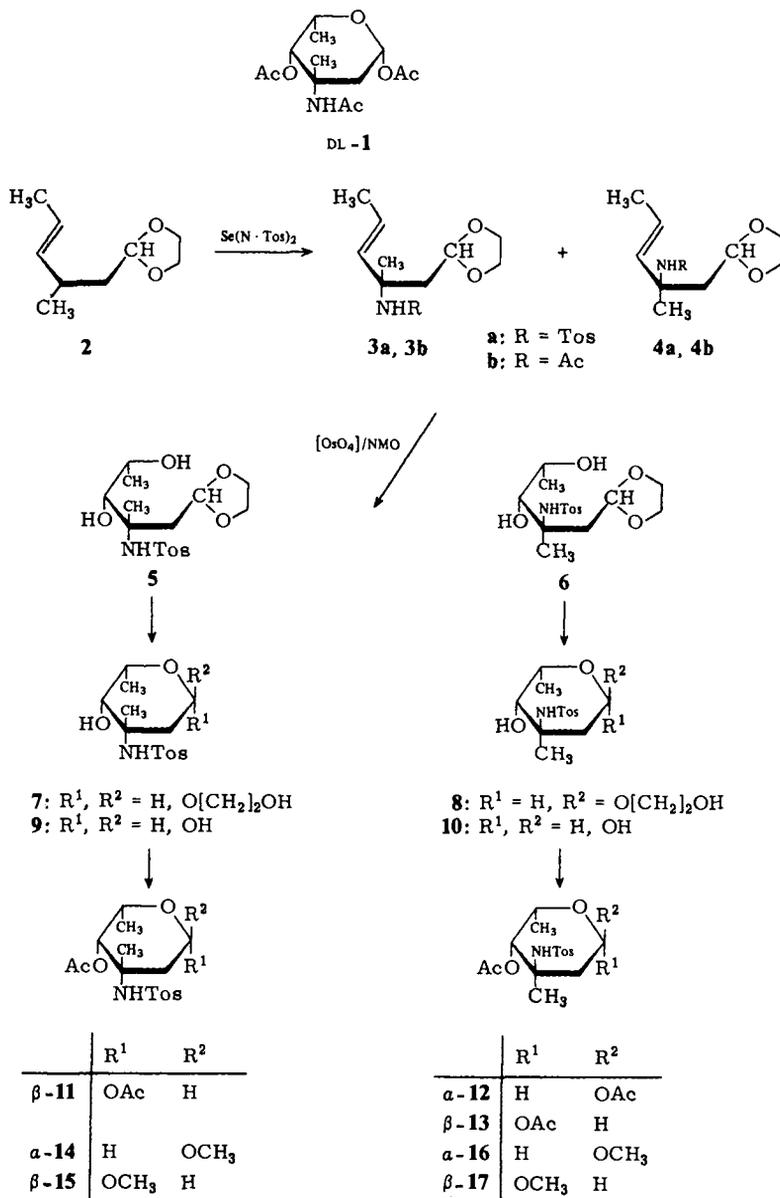
Diese „Acetyl-Resonanzen-Regeln“ haben sich in zahlreichen Fällen gut bewährt, aber auch zu Irrtümern geführt: z. B. haben Ganguly et al.<sup>10)</sup> dem *N*-acetylierten Reduktionsprodukt aus Evernitrose (einer 2,3,6-Tridesoxy-3-C-4-*O*-dimethyl-3-nitrohexose, die ebenfalls im Vancomycin<sup>5)</sup> und einigen Everninomycinen<sup>10–13)</sup> vorkommt) ursprünglich die *L-ribo*-Konfiguration mit axialer Acetamidogruppe zugeordnet, da  $\delta_{\text{NHAc}} = 1.95$ . Später konnten sie durch Röntgenstrukturanalyse nachweisen, daß die Evernitrose tatsächlich *L-arabino*-Konfiguration mit äquatorialer Nitrogruppe besitzt<sup>14)</sup>.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von DL-1 (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) lag das Signal der Methylprotonen der acetylierten Aminogruppe bei  $\delta = 1.88^2)$ , also recht genau auf der Grenze zwischen den Werten für axiale und äquatoriale Acetamidogruppen.

Wir haben darum das Problem nochmals aufgegriffen, um auch *xylo*-Isomere vom Typ DL-1 zu erhalten und um durch Konformationsanalyse evtl. die sterische Anordnung am Verzweigungsort zu bestimmen.

Da nach Erfahrungen bei der Totalsynthese von Aminozuckern aus achiralen Edukten<sup>15,16)</sup> die *N*-Tosyl-Derivate generell besser zu handhaben sind als die entsprechenden *N*-Acetyl-Verbindungen, wurde die *cis*-Hydroxylierung mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid in Gegenwart von *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) als Reoxidans<sup>17)</sup> im Gegensatz zu früher<sup>2)</sup> schon auf der Stufe der *trans*-3-Methyl-3-tosyl-

amino-4-hexenal-acetale **3a** + **4a** durchgeführt. Nach HPLC-Trennung mit Methylenchlorid/Methanol (50:1) wurden die kristallisierten 4,5-Dihydroxy-3-methyl-3-tosylamino-DL-hexenal-acetale **5** und **6** im Verhältnis (2:3) isoliert. Durch stufenweise Acetalspaltung mit 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelang es, über die (2-Hydroxyethyl)-glycoside **7**



Ab **5** sind nur die L-Enantiomeren angegeben

(nicht-kristallines Anomerengemisch) und **8** (kristallisiert; wahrscheinlich  $\alpha$ -Anomeres) die ebenfalls kristallisierten 2,3,6-Tridesoxy-3-*C*-methyl-3-tosylaminohexosen **9** und **10** zu erhalten.

**9** führte nach Reaktion mit Acetanhydrid/Pyridin zum  $\beta$ -1,4-Diacetat  $\beta$ -**11** (82%), während nach der Acetylierung von **10** durch fraktionierende Kristallisation die beiden Anomeren  $\alpha$ -**12** (48%) und  $\beta$ -**13** (40%) erhalten wurden.

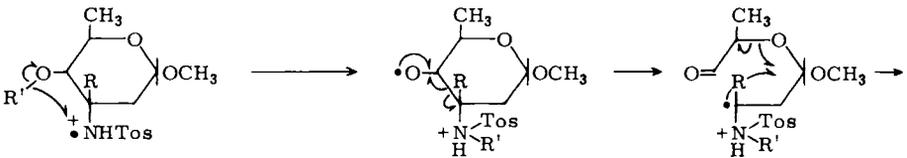
Nach der Glycosidierung von **9** mit 1proz. methanol. Salzsäure, nachfolgender Acetylierung von 4-OH und nach chromatographischer Trennung mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (20:4:1) wurden aus Ether/Petrolether die anomeren Methylglycoside  $\alpha$ -**14** und  $\beta$ -**15** kristallisiert erhalten. Die analoge Reaktionsfolge mit **10** führte zu den Anomeren  $\alpha$ -**16** und  $\beta$ -**17**.

Mit **14**–**17** liegt u. W. erstmals eine vollständige Reihe anomerer Glycoside von 3-*C*-verzweigten 3-Aminohexosen des Vancosamin-Typs vor, bei denen es sich, bezogen auf die Konfiguration am Verzweigungsort, um Epimere handelt.

Diese Verbindungsreihe, die von der Synthesesequenz her nur aus *xylo-/lyxo*-Isomeren bestehen kann, sollte Zusammenhänge zwischen Konfiguration, Einfluß des anomeren Substituenten und Konformation erkennen lassen.

### Konstitutionsbestimmungen

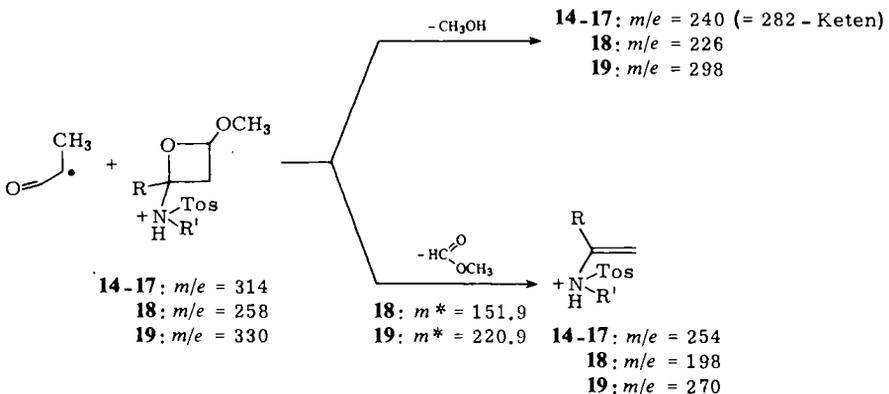
Die massenspektrometrischen Fragmentierungen der Aminohexopyranose-Derivate **11**–**17** sind sehr verwandt. In allen Spektren tritt ein Bruchstück mit  $m/e = M^+ - 57$  auf, das wir schon bei früheren Untersuchungen über den Zerfall unverzweigter Methyl-2,3,6-tridesoxy-3-tosylamino-hexopyranoside nachweisen konnten<sup>15,16</sup>; das



**14**–**17** (R = CH<sub>3</sub>, R' = COCH<sub>3</sub>):  $m/e = 371$

**18** (R = R' = H) :  $m/e = 315$

**19** (R = H, R' = SiMe<sub>3</sub>) :  $m/e = 387$



abgehende Radikal muß C-4 bis C-6 einschließlich 4-O enthalten, und die Bildung des Ions ist mit einem H-Einfang verbunden (Beweis durch Hochauflösung und metastabile Ionen beim Übergang zu Folgeprodukten<sup>15)</sup>).

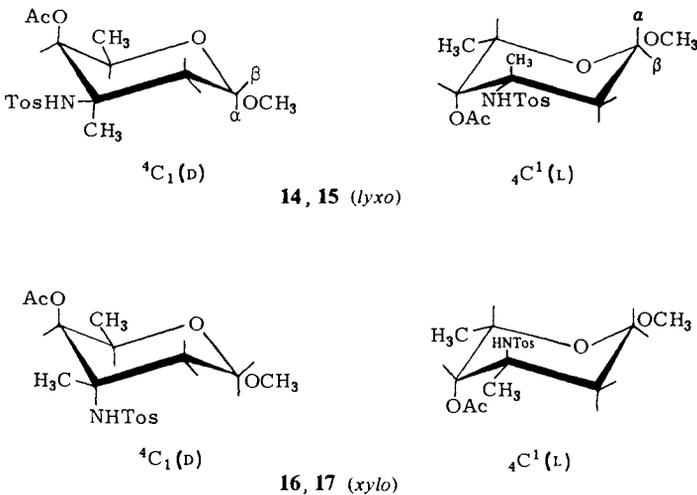
Da der Typ dieser H-Verschiebung unklar war, haben wir auch dieses Problem nochmals aufgegriffen und die Fragmentierung des 4-O-Trimethylsilyl-Derivates **19** des Methyl-2,3,6-tridesoxy-3-tosylamino- $\alpha$ -D-xylo-hexopyranosids (**18**)<sup>15)</sup> untersucht: hierbei blieb das Fragment mit  $m/e = M^+ - 57$  erhalten, d. h., daß eine TMS-Wanderung analog zur H-Verschiebung erfolgt sein muß<sup>18)</sup>. Als Akzeptoren für diese Umlagerung kommen der Ringsauerstoff und die tosylierte Aminogruppe an C-3 in Frage. Die durch metastabile Ionen belegte Folgereaktion zu  $m/e = M^+ - (57 + 60)$  in den Spektren von **18** und **19** entspricht der Abspaltung eines Fragments aus C-1, OCH<sub>3</sub> und Ring-O. Diesem Zerfall müßte eine abermalige H- bzw. TMS-Übertragung vorausgehen, falls der Substituent an 4-O zum Ringsauerstoff gewandert ist. Dem widerspricht das intensive Ion mit  $m/e = 228$  im Spektrum von **19** (TosHN<sup>+</sup>=SiMe<sub>2</sub>), das die hohe Affinität der TMS-Gruppe zum tosylierten Stickstoff beweist und eine doppelte Umlagerung unwahrscheinlich macht. Daher ist im Gegensatz zur früheren Formulierung<sup>15)</sup> dem folgenden Mechanismus der Vorzug zu geben:

Schlüsselion ist das (formale) Oxetan, das in allen Fällen (**14**–**19**) unter Verlust von Ameisensäure-methylester oder bei **18** und **19** unter Abspaltung von Methanol bzw. bei **14**–**17** von Methanol + Keten zerfällt.

### Konfigurationsbestimmungen

Je drei Parameter aus den 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der anomeren Methyl-glycoside mit der vermuteten *lyxo*- ( $\alpha$ -**14**,  $\beta$ -**15**) und *xylo*-Konfiguration ( $\alpha$ -**16**,  $\beta$ -**17**) erlauben Aussagen über die Konformationen dieser Pyranoside und über die Konfigurationen am C-3-Verzweigungsort: <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>1,2a</sub> und die chemischen Verschiebungen der 3-CH<sub>3</sub>-Singulets.

In allen Fällen (<sup>4</sup>C<sub>1</sub>(D) und <sup>4</sup>C<sub>1</sub>(L)) muß eine *gauche*-Beziehung zwischen 4-H<sub>c</sub> und 5-H<sub>a</sub> mit antiperiplanarer Orientierung je eines elektronegativen Substituenten (4-Acetoxy, 5-Ring-O) zu einem der koppelnden Protonen auftreten.



Für  ${}^3J_{4,5}$  sind daher sehr kleine Werte zu erwarten, und mit der von *Altona* und *Haasnoot*<sup>19)</sup> eingeführten Parametrisierung ergibt sich ein rechnerischer Wert von 0.8 Hz. Die gefundenen Daten ( ${}^3J_{4e,5a} \leq 1$  Hz) stimmen hiermit gut überein.

${}^3J_{e,a}$  wird (wie  ${}^3J_{e,e}$ ) wegen seiner  $\cos^2$ -Abhängigkeit<sup>20)</sup> viel stärker als  ${}^3J_{a,a}$  von geringen Änderungen des Torsionswinkels beeinflusst. Aus der guten Übereinstimmung zwischen berechneten<sup>19)</sup> und gefundenen Werten (Tab. 1) läßt sich daher ableiten, daß die Konformationen der Pyranoside **14**–**17** im Bereich C-4/C-5/Ring-O trotz der Verzweigung an C-3 denen entsprechen, die bei unverzweigten Pyranosiden oder bei ihren Desoxy-Analoga gefunden wurden:  $\alpha/\beta$ -D-Galactose: 0.8/1.0 Hz<sup>21,22)</sup>;  $\beta$ -L-Rhodosinose (2,3,6-Tridesoxy-L-*threo*-hexose): 0.8 Hz<sup>23)</sup>.

Dagegen treten bei den 1-H<sub>c</sub>/2-H<sub>b</sub>-Kopplungen der Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- $\alpha$ -*lyxo*- und - $\alpha$ -*xylo*-hexopyranoside im Gegensatz zu den  $\beta$ -Anomeren starke Abweichungen auf.

Für die  $\beta$ -Verbindungen  $\beta$ -**15** und  $\beta$ -**17** mit einem -CH<sub>2</sub>-CH-Fragment und zwei *gauche*-O (beide an C-1) folgt rechnerisch für  ${}^3J_{1a,2a}$  ein Wert von 10.0 Hz<sup>19)</sup>. Die gefundenen Kopplungen (9.7 Hz) stimmen sowohl mit dem theoretischen Wert als auch den experimentellen Daten, z. B. von *N*-Acetyl- $\beta$ -acosamin (3-Acetylamino-2,3,6-tridesoxy- $\beta$ -L-*arabino*-hexopyranose) gut überein (9.8 Hz)<sup>24)</sup>.

Bei den  $\alpha$ -Pyranosiden  $\alpha$ -**14** und  $\alpha$ -**16** mit einem *gauche*-O und einem *anti*-O an C-1 sollte  ${}^3J_{1e,2a}$  einen Wert von 3.1 Hz liefern. Die gefundenen Kopplungen (4.5 und 3.8 Hz) sind signifikant größer. *Altona* und *Haasnoot*<sup>19)</sup> haben darauf hingewiesen, daß die Zunahme der  ${}^3J_{a,e}$ -Kopplung um 0.1–0.25 Hz mit einer Verkleinerung des Torsionswinkels um etwa 1° zusammenhängt. Dies bedeutet eine erhebliche Abflachung des pyranoiden Ringes beim Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- $\alpha$ -*xylo*-hexopyranosid ( $\alpha$ -**16**) und noch stärker beim *lyxo*-Epimeren  $\alpha$ -**14** im Bereich C-1 bis C-3. Diese Abflachung kann nur durch eine *syn*-1,3-diaxiale sterische Hinderung zwischen 1-OCH<sub>3</sub> und 3-NHTos bzw. 3-CH<sub>3</sub> verursacht werden, der die Systeme durch Spreizung, d. h. durch Ablenken der Substituenten an C-1 und C-3 aus der axialen Stellung ausweichen<sup>25)</sup>.

Eine einfache Modellbetrachtung zeigt, daß die sterische Hinderung zwischen 1-OCH<sub>3</sub> und dem „großen“ TosHN-Rest an C-3 kleiner ist als zwischen 1-OCH<sub>3</sub> und 3-CH<sub>3</sub>.

Hieraus läßt sich ableiten, daß das  $\alpha$ -Anomere  $\alpha$ -**14** mit der größeren  ${}^3J_{1e,2a}$ -Kopplung die bisher nur vermutete *lyxo*-Konfiguration besitzt und  $\alpha$ -**16** das *xylo*-Epimere darstellt.

Übergänge in die alternativen Sesselkonformationen ( ${}^4C_1(D)$  und  ${}^4C_1(L)$ ) können ausgeschlossen werden, da dann wesentlich größere  ${}^3J_{4a,5e}$ -Kopplungen auftreten müßten (Ber. 5.4 Hz). Außerdem würde z. B. beim *xylo*-Isomeren  $\alpha$ -**16** der Einfluß des anomeren Effektes aufgehoben und die sterische Hinderung zwischen 1-OCH<sub>3</sub> und 3-NHTos durch die noch stärkere zwischen den *syn*-axialen 3- und 5-CH<sub>3</sub> ersetzt werden.

In Verbindung mit den beobachteten  ${}^3J_{1,2a}$ -Kopplungen erhalten die  $\delta$ -Werte der 3-CH<sub>3</sub>-Singulets Bedeutung: in den Spektren der vermutlichen *lyxo*-Isomeren  $\alpha$ -**14** und  $\beta$ -**15** mit axialen 3-CH<sub>3</sub>-Gruppen sind deren Signale gegenüber denen der entsprechenden *xylo*-Epimeren  $\alpha$ -**16** und  $\beta$ -**17** (mit äquatorialen 3-CH<sub>3</sub>) um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1,4-di-*O*-substituierten 2,3,6-Trideoxy-3-*C*-methyl-3-tosylamino- $\alpha$ - und  $\beta$ -D-L-*xyo*- und *xylo*-hexopyranosen **11** – **17** in  $\text{CDCl}_3$ 

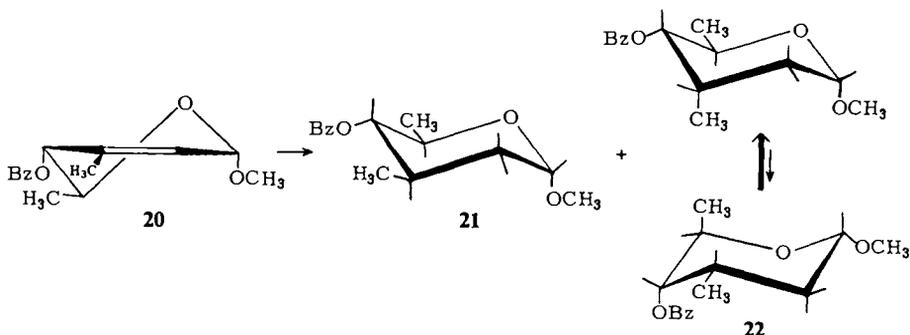
	1-H	2-H <sub>a</sub>	2-H <sub>c</sub>	4-H	5-H	6-H	3-CH <sub>3</sub>
<b><math>\beta</math>-11</b> (100 MHz)	5.79 dd $^3J_{1a,2a} = 8.0$ $^3J_{1a,2e} = 4.0$	— 2.1 mc	—	4.77 s	3.96 q	1.26 d $^3J_{5,6} = 6.5$	1.46 s
<b><math>\alpha</math>-12</b> (100 MHz)	6.24 d <sup>a</sup> $^3J_{1e,2a} = 4.0$	1.97 dd $^2J_{2a,2e} = 15.5$	1.79 d <sup>a</sup> $^3J_{1e,2e} = 1.5$	5.28 s	4.36 q	1.04 d $^3J_{5,6} = 6.5$	1.18 s
<b><math>\beta</math>-13</b> (100 MHz)	5.84 dd $^3J_{1a,2a} = 10.0$	1.70 dd $^2J_{2a,2e} = 15.0$	2.10 d	5.11 s	4.22 q	1.06 d $^3J_{5,6} = 6.5$	1.10 s
<b><math>\alpha</math>-14</b> (300 MHz)	4.72 d	1.94 dd $^3J_{1e,2a} = 4.5$ $^2J_{2a,2e} = 13.5$	2.02 dt $^3J_{1e,2e} = 1.4$ $^4J_{2e,4e} = 0.9$	4.77 s	4.04 dq $^3J_{4e,5a} = 0.7$	1.10 d $^3J_{5,6} = 6.6$	1.48 s
<b><math>\beta</math>-15</b> (300 MHz)	4.41 dd	1.68 dd $^3J_{1a,2a} = 9.7$ $^2J_{2a,2e} = 12.4$	2.06 ddd $^3J_{1a,2e} = 2.2$ $^4J_{2e,4e} = 1.1$	4.72 s	3.80 dq $^3J_{4e,5a} = 1.0$	1.16 d $^3J_{5,6} = 6.4$	1.44 s
<b><math>\alpha</math>-16</b> (300 MHz)	4.79 d	1.80 dd $^3J_{1e,2a} = 3.8$ $^2J_{2a,2e} = 14.4$	1.64 dt $^3J_{1e,2e} = 1.3$ $^4J_{2e,4e} = 1.1$	5.23 s	4.29 dq $^3J_{4e,5a} = 0.9$	1.04 d $^3J_{5,6} = 6.4$	1.09 s
<b><math>\beta</math>-17</b> (300 MHz)	4.44 dd	1.57 dd $^3J_{1a,2a} = 9.7$ $^2J_{2a,2e} = 14.2$	1.97 dt $^3J_{1a,2e} = 2.0$ $^4J_{2e,4e} = 1.2$	4.95 s	4.08 dq $^3J_{4e,5a} = 1.0$	1.09 d $^3J_{5,6} = 6.6$	1.02 s

a) Angespalten.

 Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) und Kopplungskonstanten (Hz) aus den 300-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (3*R*)- (**21**) und (3*S*)-Methyl-4-*O*-benzoyl-2,3,6-trideoxy-3-*C*-methyl- $\alpha$ -D-erythro-hexopyranosid (**22**). In [ ]: nach Lit. 19) berechnete Werte

	1-H <sub>c</sub>	2-H <sub>a</sub>	2-H <sub>c</sub>	3-H	4-H	5-H	5-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>21</b>	4.63 d <sup>a</sup> $^3J_{1e,2a} = 3.5$ [3.1] $^3J_{2a,3a} = 12.5$ [12.9]	1.53 ddd $^3J_{1e,2e} = 1.0$ [1.3] $^3J_{2e,3a} = 3.5$ [4.4] $^2J_{2e,2a} = 13.7$	1.84 ddd $^3J_{1e,2e} = 1.0$ [1.3] $^3J_{2e,3a} = 3.5$ [4.4] $^2J_{2e,2a} = 13.7$	2.2 m	4.61 t <sup>b</sup> $^3J_{3a,4a} = 9.8$ [10.7]	3.82 dq $^3J_{4a,5a} = 9.8$ [9.3]	1.10 d $^3J_{5,6} = 6.2$	0.84 d $^3J_{3,CH_3} = 6.4$	3.31 s
<b>22</b>	4.71 t $^3J_{1e,2a} = 4.1$ [3.1] $^3J_{2a,3e} = 4.3$ [4.4] $^2J_{2e,2a} = 13.7$	1.75 ddd $^3J_{1e,2e} = 3.9$ [1.3] $^3J_{2e,3e} = 4.1$ [2.6]	1.96 dt <sup>c</sup> $^3J_{3e,4a} = 4.7$ [4.9] $^3J_{4a,5a} = 4.7$ [9.3]	2.3 m	4.16 quint	4.13 d $^3J_{5,6} = 7.0$	1.28 d $^3J_{3,CH_3} = 6.4$	3.39 s	

Um zu prüfen, ob die vermutete Beziehung zwischen Tieffeldverschiebung und axialer Orientierung der 3-CH<sub>3</sub>-Gruppe zutrifft, wurde das in anderem Zusammenhang synthetisierte Methyl-4-O-benzoyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl- $\alpha$ -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**20**)<sup>26</sup> an Pd/Aktivkohle in Methanol quantitativ zu den beiden 3-C-methylverzweigten Hexopyranosiden **21** und **22** mit (3*R*)- und (3*S*)-D-*erythro*-Konfiguration hydriert und die Epimeren durch HPLC mit Toluol/Diisopropylether (10:1) getrennt.



Aus den  $^3J_{2,3}$ - und  $^3J_{3,4}$ -Kopplungen in den Spektren von **21** ( $[\alpha]_D^{20} = +67.3^\circ$ ) und **22** ( $[\alpha]_D^{20} = +88.1^\circ$ , beide in CHCl<sub>3</sub>) sollten sich eindeutige Beziehungen zwischen Konfiguration und chemischer Verschiebung der 3-CH<sub>3</sub>-Dubletts ableiten lassen.

Nach *Altona* und *Haasnoot*<sup>19</sup> liefern die Additivitätskonstanten  $\Delta J_{(C)}$  nur kleine Beiträge ( $< 0.1$  Hz) zu  $^3J^0$  und können vernachlässigt werden. Theoretisch sind damit für **21** u. a. eine große ( $^3J_{2a,3a} = 12.9$ ) und eine mittlere Kopplungskonstante ( $^3J_{1e,2a} = 3.1$  Hz) zu erwarten<sup>27</sup>). Entsprechend sollte **22** zwei mittlere Kopplungskonstanten liefern ( $^3J_{2a,3e} = 4.4$  Hz und  $^3J_{1e,2a}$  wie bei **21**). De facto ist aber bei **22** (wie bei  $\alpha$ -**14**) wegen der *syn*-1,3-diaxialen Hinderung zwischen 1-OCH<sub>3</sub> und 3-CH<sub>3</sub> mit einer Vergrößerung von  $^3J_{1e,2a}$  zu rechnen. Schließlich sollte im Spektrum des Epimeren mit der mittleren 2a,3e-Kopplung das Dublett von 3-CH<sub>3</sub> bei tieferem Feld auftreten.

Die Daten aus dem 300-MHz-Spektrum von **21** stimmen gut mit diesen Voraussagen überein. Dagegen zeigt das Spektrum von **22** mehrere Besonderheiten: erwartungsgemäß ist  $^3J_{1e,2a}$  größer als berechnet, aber auch  $^3J_{1e,2e}$  und  $^3J_{2e,3e}$  zeigen erheblich vergrößerte Werte. Offenbar liegt bei **22** im Gegensatz zu den CH<sub>3</sub>-C<sup>3</sup>-NHR-verzweigten  $\alpha$ -Glycosiden  $\alpha$ -**14** und  $\alpha$ -**16** ein  $^4C_1 \longleftrightarrow {}^4C^1$ -Konformationsgleichgewicht vor.

Die Gesamtheit der beobachteten Kopplungen beweist aber, daß **21** (3*R*)-D-*erythro*- und **22** (3*S*)-D-*erythro*-Konfiguration besitzt, wobei in **22** die axial orientierte 3-CH<sub>3</sub>-Gruppe wieder um ca. 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben ist.

*Yoshimura*, *Matsuzawa* und *Funabashi*<sup>28</sup>) haben bei einer Reihe von CH<sub>3</sub>-C<sup>3</sup>-NHR-verzweigten Methyl-2,3,6-tridesoxy- $\alpha$ -D-*arabino*-hexopyranosiden ebenfalls (mit einer Ausnahme)  $^3J_{1e,2a}$ -Werte von 4.0–4.5 Hz gefunden. In Verbindung mit den vorliegenden Daten ergibt sich, daß 1e,2a-Kopplungen  $\geq 4$  Hz offenbar charakteristisch sind für Pyranoside mit einer C-3-Methylverzweigung *syn*-axial zur anomeren Gruppe. Bei Totalsynthesen dieses Kohlenhydrattyps kann also zusammen mit den relativen chemi-

schen Verschiebungen der 3-CH<sub>3</sub>-Signale zwischen den C-3-Epimeren anomerer Paare unterschieden werden.

Diese Folgerungen werden dadurch unterstützt, daß z. B. bei Methyl-3,6-epimino-3-C-methyl-2,3,6-tridesoxy- $\alpha$ -D-*arabino*-hexopyranosiden ( $_4C^1$ ) 1a,2e-Kopplungen von 4–5 Hz beobachtet wurden<sup>28)</sup> (Ber. 3.1 Hz), da die 3,6-Überbrückung ebenfalls zu einer abgeflachten Sesselkonformation mit verkleinertem Torsionswinkel zwischen 1-H<sub>a</sub> und 2-H<sub>e</sub> führen sollte.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen ist eine Arbeit erschienen, aus der hervorgeht, daß auch die CH<sub>3</sub>-C<sup>3</sup>-NH<sub>2</sub>-verzweigte 2,3,6-Tridesoxy-hexose mit *xylo*-Konfiguration in der Natur vorkommt (als L-Form im Glycopeptid-Antibiotikum A 35512 B)<sup>29)</sup>. Die Kopplungskonstanten in den Spektren von Methyl-4-*O*-benzoyl-3-benzoylamino-3-C-methyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -L-*xylo*-hexopyranosid stimmen gut mit denen aus den Spektren von  $\alpha$ -16 und  $\beta$ -17 überein.

Die wichtigste Übereinstimmung besteht aber darin, daß auch *Debono* und *Molloy*<sup>29)</sup> beim  $\alpha$ -Anomeren das 2-H<sub>c</sub>-Signal wegen des Anisotropieeffektes der funktionellen Gruppen an C-1 und C-3 bei höherem Feld gefunden haben als das von 2-H<sub>a</sub> (vgl. Tab. 1).

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Spektren: IR-Spektrometer 257 (Perkin-Elmer). Kernresonanzspektrometer PMX 60 (JEOL), HA 100 (Varian) und WM 300 (Bruker), TMS als innerer Standard. Massenspektrometer SM-1-B und CH-7 (Varian-MAT), Elektronenstoß 70 eV. – Drehwerte: Polarimeter 241 (Perkin-Elmer), 10-cm-Küvetten. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heizmikroskop. – Chromatographie: analytisch: Polygram Sil G/UV<sub>254</sub>-Fertigfolien (Macherey-Nagel), Detektion: UV oder mit konz. Schwefelsäure, 130°C; präparativ: Kieselgel 60 < 0.063 (Macherey-Nagel); HPLC: Stahlsäule 50 cm,  $\varnothing$ : 1.6 cm (Knauer), Füllmaterial: Li Chrosorb Si 60, Korngröße 10  $\mu$  (Merck). Hochdruckpumpe HU 1 (Lewa), Detektor: Differentialrefraktometer 51.88 (Knauer).

**4,5-Dihydroxy-3-methyl-3-tosylamino-DL-lyxo-hexanal-ethylenacetal (5):** 1.63 g *trans*-3-Methyl-3-tosylamino-4-hexenal-ethylenacetal (**3a**, **4a**)<sup>2)</sup>, 0.91 g *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid und 5 mg Osmiumtetroxid werden in 40 ml Aceton/Wasser (2:1) 6 h auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 0.5 g Natriumhydrogensulfit wird über wenig Kieselgel filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird mit Chloroform ausgezogen und die Lösung getrocknet. Nach dem Eindampfen wird durch HPLC mit Methylenchlorid/Methanol (50:1) bei 35 bar getrennt. **5** wird zuletzt eluiert und kristallisiert aus Ether/Petrolether. Ausb. 667 mg (37%). Schmp. 141–142°C. – IR (KBr): 3495 (OH), 3450 und 3270 cm<sup>-1</sup> (NH). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\delta$  = 8.1–7.1 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, NH),  $s$  5.85 (2  $\times$  OH),  $dd$  5.26 (1-H),  $q$  4.54 (5-H),  $m$  4.0–3.5 (2  $\times$  acetal. CH<sub>2</sub>),  $dd$  2.80 (2-H),  $dd$  2.47 (2'-H),  $s$  1.70 (3-CH<sub>3</sub>),  $d$  1.44 (5-CH<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 3.5, <sup>3</sup>J<sub>1,2'</sub> = 6.5, <sup>2</sup>J<sub>2,2'</sub> = 14.0 Hz. – MS:  $m/e$  = 314 (8%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CHOH), 286 (28, M<sup>+</sup> – CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 284 (100, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>(CHOH)<sub>2</sub>), 272 (12, M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 155 (78, Tosyl), 143 (21, 314 – TosNH<sub>2</sub>), 91 (74, Tropylium-Ion), 75 (5, CH<sub>3</sub>CH(OH)CH=OH<sup>+</sup>), 73 (61, 1,3-Dioxolan-Ion), 57 (10, 75 – H<sub>2</sub>O), 45 (44, CH<sub>3</sub>CH=OH<sup>+</sup>).

**4,5-Dihydroxy-3-methyl-3-tosylamino-DL-xylo-hexanal-ethylenacetal (6):** Das zuerst eluierte **6** kristallisiert ebenfalls aus Ether/Petrolether. Ausb. 982 mg (55%). Schmp. 115–116°C. – IR

(KBr): 3480 (OH), 3390 und 3240  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin):  $m \delta = 8.2 - 7.1$  (aromat.  $\text{A}_2\text{X}_2$ , NH), br. s 5.94 ( $2 \times \text{OH}$ ), t 5.20 (1-H), q 4.57 (5-H), m 3.8 – 3.6 ( $2 \times$  acetal.  $\text{CH}_2$ , 4-H), d 2.73 (2-H, 2-H'), s 2.20 (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), s 1.63 (3- $\text{CH}_3$ ), d 1.43 (5- $\text{CH}_3$ );  $^3J_{1,2} = 8.0$ ,  $^3J_{5,6} = 11.0$  Hz. – MS:  $m/e = 314$  (6%), 286 (30), 284 (81), 272 (5), 155 (58), 143 (10), 91 (61), 75 (12), 73 (100), 57 (26), 45 (54).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$  (359.5) Ber. C 53.47 H 7.01 N 3.90 5: Gef. C 53.58 H 7.09 N 3.87  
6: Gef. C 53.64 H 7.15 N 3.94

(2-Hydroxyethyl)-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- $\alpha,\beta$ -DL-lyxo-hexopyranosid (7): 0.62 g feingepulvertes 5 werden in 200 ml 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Nach 3 h bei Raumtemp. wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, vom Ungelösten wird abgetrennt und die Lösung wird zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Eindampfen wird der sirupöse Rückstand mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (3:3:1) chromatographisch gereinigt. Ausb. 380 mg (61%). – IR (NaCl): 3500 – 3140  $\text{cm}^{-1}$  (OH, NH). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin): 2 s  $\delta = 8.83$ , 8.34 (NH), m 8.1 – 7.1 (aromat.  $\text{A}_2\text{X}_2$ ), m 5.5 – 3.6 ( $2 \times \text{OH}$ , 1-H, 4-H, 5-H,  $2 \times$  glycosid.  $\text{CH}_2$ ), m 3.2 – 2.1 (2-H, 2-H'), s 2.23 (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), 2 s 1.77, 1.68 (3- $\text{CH}_3$ ), 2 d 1.43, 1.37 (5- $\text{CH}_3$ );  $^3J_{5,6} = 6.5$  Hz. – MS:  $m/e = 298$  (3%,  $\text{M}^+ - \text{O}[\text{CH}_2]_2\text{OH}$ ), 284 (14,  $\text{TosHN} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}^+$ ), 240 (5,  $\text{TosHN} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CHOH}^+$ ), 212 (4,  $\text{TosH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2^+$ ), 155 (29, Tosyl), 91 (100, Tropylium-Ion).

(2-Hydroxyethyl)-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- $\alpha$ -DL-xylo-hexopyranosid (8): 1.00 g feingepulvertes 6 wird in 300 ml 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgesetzt und aufgearbeitet wie vorstehend beschrieben. Der sirupöse Rückstand (920 mg) kristallisiert ohne chromatographische Trennung aus Essigester/Petrolether. Ausb. 720 mg (72%). Schmp. 118 – 120°C. – IR (KBr): 3360 (OH), 3320 und 3150  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin): br. s  $\delta = 8.65$  (NH), m 8.0 – 7.1 (aromat.  $\text{A}_2\text{X}_2$ ), br. s 6.17 ( $2 \times \text{OH}$ ), dd 5.13 (1-H), q 4.32 (5-H), m 4.0 – 3.5 ( $2 \times$  glycosid.  $\text{CH}_2$ , 4-H), dd 3.06 (2- $\text{H}_2$ ), s 2.23 (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), dd 1.93 (2- $\text{H}_2$ ), s 1.50 (3- $\text{CH}_3$ ), d 1.44 (5- $\text{CH}_3$ );  $^3J_{1,2a} = 6.0$ ,  $^3J_{1,2e} = 4.0$ ,  $^2J_{2a,2e} = 14.0$ ,  $^3J_{5,6} = 6.0$  Hz. – MS:  $m/e = 284$  (4%), 240 (4), 212 (9), 155 (24), 91 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$  (359.5) Ber. C 53.47 H 7.01 N 3.90 7: Gef. C 53.38 H 7.18 N 3.85  
8: Gef. C 53.54 H 7.03 N 3.84

2,3,6-Tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino-DL-lyxo-hexopyranose (9): 300 mg 7 werden in 100 ml 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 h umgesetzt und aufgearbeitet wie für 7 beschrieben. Kristalle aus Aceton/Petrolether. Ausb. 197 mg (75%). Schmp. 170 – 171°C. – IR (KBr): 3460 (OH), 3430 und 3270  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin):  $m \delta = 8.0 - 7.0$  (aromat.  $\text{A}_2\text{X}_2$ ), überlagert von br. s ( $2 \times \text{OH}$ , NH), dd 5.20 (1-H), q 3.94 (5-H), s 3.53 (4-H), mc 2.2 (2-H), s 2.15 (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), s 1.60 (3- $\text{CH}_3$ ), d 1.45 (5- $\text{CH}_3$ );  $^3J_{5,6} = 6.5$  Hz. – MS:  $m/e = 297$  (0.5%,  $\text{M}^{++} - \text{H}_2\text{O}$ ), 258 (4,  $\text{TosHN} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})_2^+$ ), 240 (17, 258 –  $\text{H}_2\text{O}$ ), 212 (23,  $\text{TosH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{-C} = \text{CH}_2^+$ ), 155 (52, Tosyl), 91 (100, Tropylium-Ion).

2,3,6-Tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino- $\alpha/\beta$ -DL-xylo-hexopyranose (10): 900 mg 8 werden in 300 ml 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  40 h umgesetzt und aufgearbeitet wie bei 7 beschrieben. Kristalle ohne chromatographische Trennung aus Essigester/Petrolether. Ausb. 760 mg (87%). Schmp. nicht reproduzierbar. – IR (KBr): 3600 – 3140  $\text{cm}^{-1}$  (OH, NH). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_5]$ Pyridin): s  $\delta = 8.37$  (NH), m 8.1 – 7.1 (aromat.  $\text{A}_2\text{X}_2$ , NH), br. s 6.62 ( $2 \times \text{OH}$ ), mc 5.6 (1-H), 2 q 4.88, 4.50 (5-H), 2 s 4.09, 4.03 (4-H), m 3.7 – 1.9 (2-H), s 2.25 (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), s 1.63 (3- $\text{CH}_3$ ), 2 d 1.42, 1.36 (5- $\text{CH}_3$ );  $^3J_{5,6} = 6.5$  Hz. – MS:  $m/e = 297$  (0.5%), 258 (9), 240 (49), 212 (23), 155 (53), 91 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$  (315.4) Ber. C 53.32 H 6.67 N 4.51 9: Gef. C 53.27 H 6.67 N 4.51  
10: Gef. C 53.03 H 6.85 N 4.53

*1,4-Di-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino-β-DL-lyxo-hexopyranose* (**β-11**): 140 mg **9** werden wie üblich mit 2 ml Pyridin/Acetanhydrid (2:1) acetyliert. Kristalle beim Eingießen in Eiswasser. Ausb. 145 mg (82%). Schmp. 155–156°C. – IR (KBr): 3315 (NH) und 1740 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): m δ = 7.8–7.2 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), s 5.27 (NH), s 2.46 (Tosyl-CH<sub>3</sub>), 2 s 2.20, 2.12 (2 × Acetyl-CH<sub>3</sub>); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 342 (0.5%, M<sup>+</sup> – OHCHCH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 324 (41), 282 (57, 342 – AcOH), 264 (39), 240 (100, 282 – Keten), 239 (51), 212 (66, TosH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 155 (65, Tosyl), 91 (57, Tropylium-Ion).

*1,4-Di-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino-α- und -β-DL-xylo-hexopyranose* (**α-12** und **β-13**): 250 mg **10** werden wie **9** mit 3 ml Acetanhydrid/Pyridin acetyliert und aufgearbeitet. **α-12** und **β-13** werden durch fraktionierende Kristallisation aus Essigester/Petrolether getrennt.

**α-12**: Ausb. 96 mg (48%). Schmp. 160–164°C. – IR (KBr): 3250 (NH), 1735 und 1695 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): m δ = 7.9–7.3 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), s 5.91 (NH), s 2.47 (Tosyl-CH<sub>3</sub>), 2 s 2.23, 2.14 (2 × Acetyl-CH<sub>3</sub>); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 342 (13%), 324 (3), 282 (46), 264 (5), 240 (100), 239 (30), 212 (41), 155 (72), 91 (67).

**β-13**: Ausb. 80 mg (40%). Schmp. 175–177°C. – IR (KBr): 3270 (NH), 1745 und 1735 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): m δ = 7.8–7.2 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), s 5.55 (NH), s 2.45 (Tosyl-CH<sub>3</sub>), 2 s 2.15, 2.10 (2 × Acetyl-CH<sub>3</sub>); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 342 (72), 324 (46), 282 (100), 264 (48), 240 (92), 239 (87), 212 (93), 155 (67), 91 (48).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub>S (399.5) Ber. C 54.12 H 6.31 N 3.51 **α-12**: Gef. C 53.69 H 6.19 N 3.64  
**β-11**: Gef. C 53.85 H 6.38 N 3.45 **β-13**: Gef. C 53.85 H 6.31 N 3.73

*Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino-α- und -β-DL-lyxo-hexopyranosid* (**α-14** und **β-15**): 500 mg **9** werden in 40 ml 1proz. methanol. Salzsäure 80 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Es wird mit Triethylamin neutralisiert und eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Chloroform wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Acetylierung mit 3 ml Acetanhydrid/Pyridin (1:10) wird chromatographisch mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (20:4:1) getrennt. Kristalle aus Ether/Petrolether.

**α-14**: Ausb. 160 mg (27%). Schmp. 143–144°C. – IR (KBr): 3270, 3245 (NH) und 1735 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): m δ = 7.7–7.3 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), s 4.66 (NH), s 3.27 (OCH<sub>3</sub>), s 2.41 (Tosyl-CH<sub>3</sub>), s 2.21 (Acetyl-CH<sub>3</sub>); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (2%, M<sup>+</sup>), 340 (9, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 314 (6, M<sup>+</sup> – OHCHCH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 272 (26, TosHN=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(OH)OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 254 (100, 314 – HCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 240 (47, 314 – (CH<sub>3</sub>OH + Keten)), 227 (14, TosHNC(CH<sub>3</sub>)CH=OH<sup>+</sup>), 212 (60, TosH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 155 (70, Tosyl), 91 (65, Tropylium-Ion), 58 (34, CH<sub>2</sub>CH=OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**β-15**: Ausb. 290 mg (49%). Schmp. 148–151°C. – IR (KBr): 3315, 3290 (NH) und 1730 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): m δ = 7.7–7.3 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), s 4.72 (NH), s 3.47 (OCH<sub>3</sub>), s 2.41 (Tosyl-CH<sub>3</sub>), s 2.18 (Acetyl-CH<sub>3</sub>); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (2%), 340 (28), 314 (20), 272 (83), 254 (100), 240 (93), 227 (55), 212 (95), 155 (80), 91 (65), 58 (41).

*Methyl-4-O-acetyl-2,3,6-tridesoxy-3-C-methyl-3-tosylamino-α- und -β-DL-xylo-hexopyranosid* (**α-16** und **β-17**): 1.00 g **10** werden mit 80 ml 1proz. methanol. Salzsäure glycosidiert und anschließend acetyliert wie vorstehend beschrieben. **α-16** kristallisiert beim Eingießen in Eiswasser. **β-17** wird nach Ausschütteln mit Chloroform aus Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht.

**α-16**: Ausb. 470 mg (40%). Schmp. 122°C. – IR (KBr): 3280 (NH) und 1728 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): m δ = 7.8–7.3 (aromat. A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), s 6.67 (NH), s 3.41 (OCH<sub>3</sub>), s 2.41 (Tosyl-CH<sub>3</sub>), s 2.10 (Acetyl-CH<sub>3</sub>); weitere Daten: Tab. 1. – MS: m/e = 371 (5%), 340 (12), 314 (24), 272 (55), 254 (100), 240 (100), 227 (7), 212 (97), 155 (98), 91 (70), 58 (42).

$\beta$ -17: Ausb. 220 mg (19%). Schmp. 179–181 °C. – IR (KBr): 3270 (NH) und 1713  $\text{cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $m\delta = 7.8-7.3$  (aromat.  $\text{A}_2\text{X}_2$ ),  $s$  4.90 (NH),  $s$  3.39 ( $\text{OCH}_3$ ),  $s$  2.44 (Tosyl- $\text{CH}_3$ ),  $s$  2.10 (Acetyl- $\text{CH}_3$ ); weitere Daten: Tab. 1. – MS:  $m/e = 371$  (1%), 340 (3), 314 (2), 272 (18), 254 (100), 240 (44), 227 (38), 212 (48), 155 (76), 91 (66), 58 (24).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$  (371.5) Ber. C 54.97 H 6.78 N 3.77

$\alpha$ -14: Gef. C 54.71 H 6.82 N 3.74  $\alpha$ -16: Gef. C 54.38 H 6.80 N 3.72

$\beta$ -15: Gef. C 54.83 H 6.77 N 3.97  $\beta$ -17: Gef. C 54.95 H 6.81 N 4.07

Methyl-2,3,6-tridesoxy-4-O-trimethylsilyl-3-tosylamino- $\alpha$ -D-xylo-hexopyranosid (19): 1 mg Methyl-2,3,6-tridesoxy-3-tosylamino- $\alpha$ -D-xylo-hexopyranosid (18)<sup>15</sup> wird mit *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid 10 min bei 60 °C im abgeschlossenen Rohr silyliert und sofort massenspektrometrisch untersucht. – MS:  $m/e = 387$  (0.1%,  $\text{M}^+$ ), 372 (2,  $\text{M}^+ - 15$ ), 330 (25,  $\text{M}^+ - \text{OHCCCH}_3^+$ ), 298 (5,  $330 - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 285 (20,  $\text{O} = \text{CHCHNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Tos}^+$ ), 270 (18,  $330 - \text{HCO}_2\text{CH}_3$ ), 228 (13,  $\text{TosNH} = \text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ ), 185 (17,  $\text{M}^+ - (\text{CH}_3\text{O}^+ + \text{TosNH}_2)$ ), 155 (10, Tosyl), 130 (75,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH} = \text{CHCH}_3^+$ ), 73 (100,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ );  $m^* 220.9 \triangleq 330 \rightarrow 270$ ,  $m^* 182.4 \triangleq 285 \rightarrow 228$ .

- 1) 26. Mitteil.: H. Friege, H. Friege und I. Dyong, Chem. Ber. **114**, 1822 (1981).
- 2) I. Dyong und H. Friege, Chem. Ber. **112**, 3273 (1979).
- 3) W. D. Weringa, D. H. Williams, J. Feeney, J. P. Brown und R. W. King, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 443.
- 4) A. W. Johnson, R. M. Smith und R. D. Guthrie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2153.
- 5) M. H. McCormick, W. M. Stark, G. E. Pittenger, R. C. Pittenger und J. M. McGuire, Antibiot. Annu. **1955-1956**, 606.
- 6) K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale und C. O. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. **98**, 269 (1976).
- 7) F. W. Lichtenthaler und R. Emig, Tetrahedron Lett. **1967**, 577.
- 8) F. W. Lichtenthaler und R. Emig, Carbohydr. Res. **7**, 121 (1968).
- 9) F. W. Lichtenthaler und H. Zinke, J. Org. Chem. **37**, 1612 (1972).
- 10) A. K. Ganguly, O. Z. Sarre und H. Reimann, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7129 (1968).
- 11) A. K. Ganguly und A. K. Saksena, J. Antibiot. **28**, 707 (1975).
- 12) A. K. Ganguly und S. Szmulewicz, J. Antibiot. **28**, 710 (1975).
- 13) A. K. Ganguly, O. Z. Sarre, D. Greeves und J. Morton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1982 (1975).
- 14) A. K. Ganguly, O. Z. Sarre, A. T. McPhail und K. D. Onan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 313.
- 15) I. Dyong und R. Wiemann, Chem. Ber. **113**, 1592 (1980).
- 16) I. Dyong und R. Wiemann, Chem. Ber. **113**, 2666 (1980).
- 17) V. Van Rheenen, R. C. Kelly und D. Y. Cha, Tetrahedron Lett. **1976**, 1973.
- 18) Eine analoge Umlagerung wurde beim Methyl-*N*-acetyl- $\alpha$ -daunosaminid beobachtet: A. Vige-vani, B. Gioia und G. Cassinelli, Carbohydr. Res. **32**, 321 (1974).
- 19) C. Altona und C. A. G. Haasnoot, Org. Magn. Reson. **13**, 417 (1980):  $^3J = ^3J^0 + \sum \Delta J_{(O)}$  mit  $^3J_{e,e}^0 = 2.6$ ,  $^3J_{a,e}^0 = 4.4$ ,  $\Delta J_{(gauche-O)} = 0.5$  und  $\Delta J_{(anti-O)} = -1.8$  Hz; mit  $^3J_{a,a}^0 = 12.2$  Hz und  $\Delta J_{(gauche-O)} = -1.45$  Hz.
- 20) M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959).
- 21) A. de Bruyn, M. Anteunis und G. Verhegge, Acta Cienc. Indica **1**, 83 (1975).
- 22) A. de Bruyn, M. Anteunis und J. van Beeumen, Bull. Soc. Chim. Belg. **86**, 259 (1977).
- 23) R. Knollmann, N. Jersch, I. Dyong, A. de Bruyn und M. Anteunis, Chem. Ber. **110**, 2729 (1977).
- 24) I. Dyong und H. Bendlin, Chem. Ber. **111**, 1677 (1978).
- 25) Bei den  $\beta$ -Anomeren  $\beta$ -15 und  $\beta$ -17 sind die gefundenen  $^3J_{1a,2c}$ -Kopplungen (2.2 und 2.0 Hz) erheblich kleiner als berechnet (3.1 Hz); sie stimmen aber mit zahlreichen experimentellen Werten bei 2-Desoxyhexopyranosen sehr gut überein (2.0–2.4 Hz; vgl. Tab. 3 in Lit.<sup>19</sup>). Diese systematische Abweichung ist durch die Additivitätsregeln von Altona bisher nicht faßbar.
- 26) I. Dyong und G. Schulte, Tetrahedron Lett. **1980**, 603; Chem. Ber. **114**, 1484 (1981).
- 27) In  $-\text{CH}_2-\text{CH}$ -Fragmenten:  $^3J_{a,a}^0 = 12.9$  Hz<sup>19</sup>.
- 28) J. Yoshimura, M. Matsuzawa und M. Funabashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2064 (1978).
- 29) M. Debono und R. M. Molloy, J. Org. Chem. **45**, 4685 (1980).

[417/80]