

This article was downloaded by:

On: 23 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Carbohydrate Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617200>

Eine Einfache Synthese von N-Acyl-Glykosylaminen

Almuth Klemer^a; Michael Kohla^a

^a Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Münster, Fed. Rep. Germany

To cite this Article Klemer, Almuth and Kohla, Michael(1988) 'Eine Einfache Synthese von N-Acyl-Glykosylaminen', *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 7: 4, 785 – 797

To link to this Article: DOI: 10.1080/07328308808058945

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/07328308808058945>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

EINE EINFACHE SYNTHESE VON N-ACYL-GLYKOSYLAMINEN

Almuth Klemer* und Michael Kohla

Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster, Orléans-Ring 23,
D-4400 Münster, Fed. Rep. Germany

Received March 17, 1988 - Final Form August 24, 1988

ABSTRACT

D-Ribose, D-arabinose and D-glucose react with nitriles in liquid hydrogen fluoride to give the corresponding 1,2-*cis* configured N-acyl-pento (or hexo) furanosyl amines 1 - 7 and 9. D-Xylose gives the α -pyranosyl isomer 8 beside the α -furanosyl main product 7. D-Mannose and L-rhamnose yield the N-acyl- β -hexopyranosyl amines 10 and 11.

EINFÜHRUNG

Zur Funktion von N-Acyl-glykosylaminen in der Biosynthese der Glykoproteine und ihrer Bedeutung bei immunbiologischen Prozessen liegen zahlreiche Untersuchungen vor.^{1,2,3} Darüberhinaus weisen einige Vertreter carcinostatische⁴ oder Insulin-ähnliche⁵ Aktivitäten auf.

Die klassische Synthese der N-Acyl-glykosylamine verläuft ausgehend vom O-Acyl-glykosyl-halogenid über das -azid zum -amin, N-Acylierung und Schutzgruppenabspaltung.

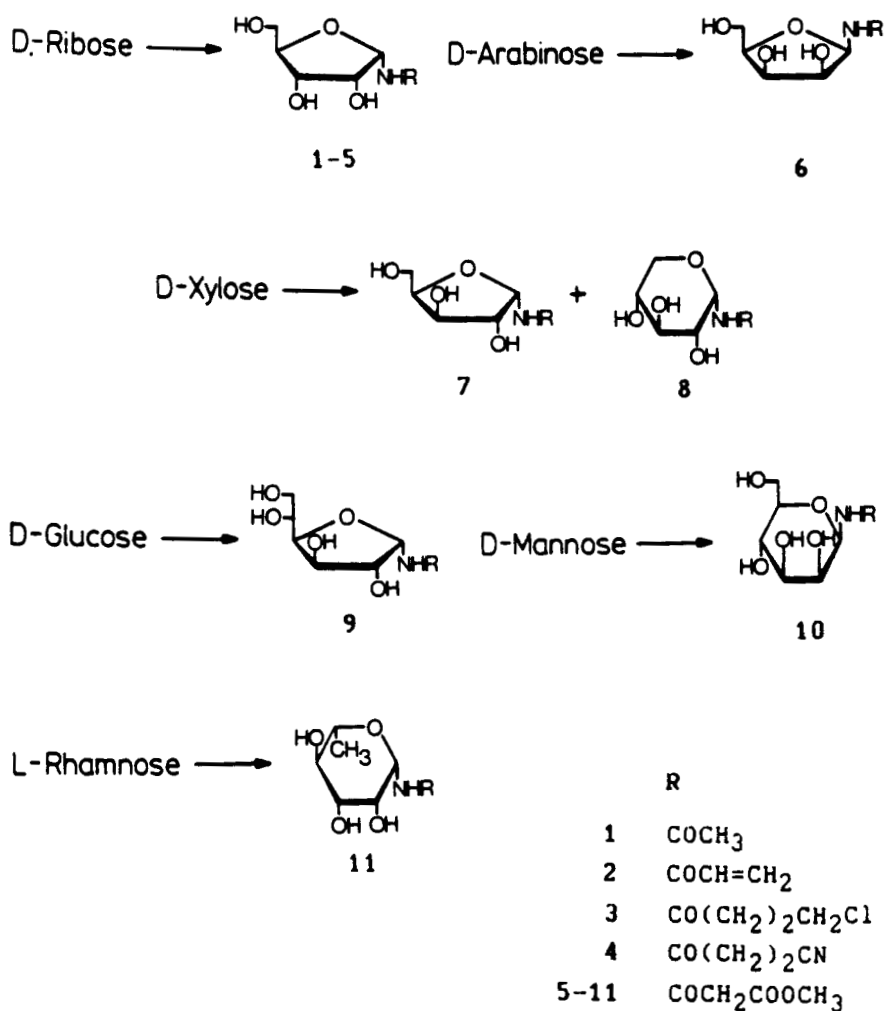
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir beschreiben im folgenden ein einstufiges Verfahren zur Gewinnung von N-Acyl-glykosylaminen, welches auf der Umsetzung von Pentosen und Hexosen mit Nitrilen in flüssigem Fluorwasserstoff beruht. Abhängig von der Struktur des Kohlenhydrats werden die anomereneinen α - oder β -konfigurierten meist kristallinen N-Acyl-glykosylamine in Ausbeuten bis ca. 80% erhalten.

Wir arbeiteten das Verfahren mit D-Ribose und verschiedenen Nitrilen aus, die im Hinblick auf die Verwendung von N-Acyl-glykosylaminen für weiterführende Synthesen ausgewählt würden. Wegen ihrer Polymerisierbarkeit und der damit verbundenen verlustreichen Aufarbeitung sind Acetonitril und Acrylnitril wenig geeignet. Mit ersterem erhält man z.B. nur 19% N-Acetyl- α -D-ribofuranosylamin (1) und das entsprechende Acryloyl-Derivat 2 in 28proz. Ausbeute. Günstiger erweisen sich 4-Chlorbutyronitril, Bernsteinsäuredinitril und Cyanessigsäuremethylester. In allen Fällen resultieren die entsprechenden N-Acyl- α -D-ribofuranosylamine 3 (44%), 4 (73%) und 5 (81%), (siehe Schema 1). Isomere sind in keinem Falle nachweisbar. Auffällig ist, daß selbst bei 4-fachem Überschuß an Bernsteinsäuredinitril nur eine Nitrilgruppe zum N-(3'-Cyan-propanoyl)- α -D-ribofuranosylamin (4) abreagiert.

Zur Klärung der hohen Selektivität zugunsten des furanoiden α -Isomers und Anwendungsbreite des Verfahrens setzten wir weitere Pentosen und einige Hexosen mit dem besonders geeigneten Cyanessigsäuremethylester zu den N-(Methyl-oxy-carbonyl-acetyl)-glykosylaminen 6 - 11 um.

Alle haben eine 1,2-*cis*-Konfiguration. Das Pyranose-/Furanosegleichgewicht liegt in der Regel auf einer Seite. In der *ribo*-, *arabino*- und *gluco*-Reihe lassen sich nur die furanoiden Vertreter isolieren. Die *manno*- und *rhamno*-konfigurierten sind ebenso einheitlich pyranoid. Lediglich bei der Umsetzung von D-Xylose tritt neben dem furanoiden Glykosylamin 7 (57%) das pyranoides Isomer 8 (18%) auf. Die An-



Schema 1. Reaktionen von Kohlenhydraten mit Acetonitril, Acrylnitril, 4-Chlorbutyronitril, Bernsteinsäuredinitril und Cyanessigsäuremethylester in flüssigem Fluorwasserstoff.

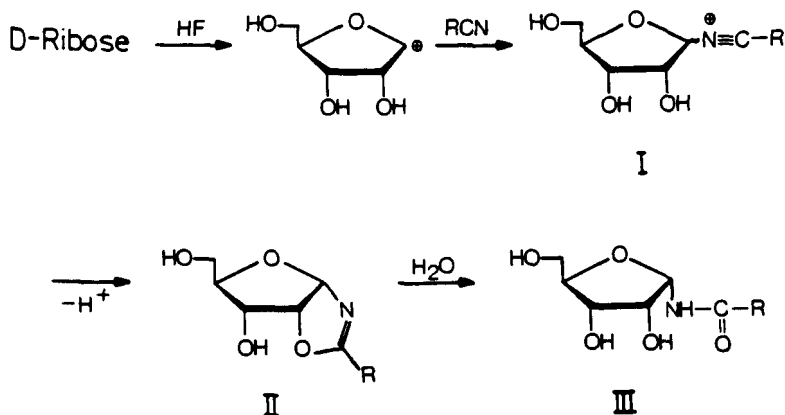
wendbarkeit des Verfahrens ist auf Kohlenhydrate mit freier C-2-Hydroxygruppe beschränkt. 2-O-Methyl-glucose läßt sich weitgehend zurückgewinnen und 2-Desoxy-D-ribose wird abgebaut. Das gleiche Resultat wird auch in Fluorwasserstoff bei Abwesenheit des Nitrils erhalten.

Die Verbindungen 1 - 7 weisen in ihren ^1H -NMR-Spektren Gemeinsamkeiten auf, die den furanoiden Ring belegen. Für 1,2-*cis*-ständige Protonen sprechen im Vergleich mit den Lit.-Daten anderer α - und β -Furanosylamine^{8,9,10} die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ von 4 Hz und mehr und die chemischen Verschiebungen der 1-H, die in den ^1H -NMR-Spektren um 5.5 ppm und der C-1, die in den ^{13}C -NMR-Spektren zwischen 82.56 und 84.17 ppm liegen. Für *trans*-ständige Furanosylamine wurden demgegenüber Werte von 89 ppm und mehr ermittelt.^{9,10} Bei 9 beweist das Massenspektrum mit seinem typischen Fragmentierungsmuster den Hexofuranosering. Die α -Konfiguration ergibt sich aus den Kopplungskonstanten $J_{1,2} = 3.7$ Hz und $J_{2,3} = 1.0$ Hz.

Die ^1H -NMR-Spektren von 8, 10 und 11 belegen durch die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für 8 und 10 die $^4\text{C}_1$ - und für 11 die $^1\text{C}_4$ -Konformation. Aus der Größe der $J_{1,2}$ -Kopplungskonstanten läßt sich für 8 ($J_{1,2} = 3.9$ Hz) die α - und für 10 und 11 ($J_{1,2} = 0.3$ bzw. 0.5 Hz) die β -Konfiguration ableiten.

Aus den Ergebnissen und vorangegangenen Arbeiten^{6,7} ergibt sich der Reaktionsverlauf.

Der Nitrilstickstoff greift nucleophil das in flüssigem Fluorwasserstoff gebildete Oxocarbeniumion des Kohlenhydrats an.⁶ Es resultiert das Nitriliumintermediat I als Anomeren-gemisch. Durch die sterische Anordnung begünstigt, reagiert das 1,2-*cis*-Isomer zum Oxazolin II ab. Die Bildung von II steht in völliger Analogie zu der Lit.^{6,7}. Während jedoch bei den Synthesen in Lit.⁶ der Oxazolinring aufgrund der konjugierten Doppelbindung erhalten bleibt und bei der Umsetzung von 2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-D-glucose mit Acetonitril⁷ im letzten Schritt Öffnung des Oxazolins zum 2-O-Acetyl-glucosylamin mit anschließender Anomerisierung beobachtet wird, tritt in diesen Fällen nur solvolytische Spaltung zum am C-2 OH-freien, konfigurationsstabilen 1,2-*cis* N-Acylamin III ein.



EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Thermopan-Heiztisch der Fa. Reichert. - Optische Drehungen: Polarimeter Perkin-Elmer 214, 1-dm-Küvetten, Natrium-D-Linie. - $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie: Spektrometer WM-300 (300 MHz) der Fa. Bruker, 5-mm-Röhrchen, Tetramethylsilan als innerer Standard. - $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie: Spektrometer WH-90 (22,63 MHz) und WH-300 (75,47 MHz) der Fa. Bruker-Physics, 10-mm-Röhrchen, Tetramethylsilan als externer Standard. - Massenspektroskopie (MS): Geräte CH-7, CH-312 und SM-1B der Fa. Varian-MAT, Elektronenstoß-Ionisation (70 eV). IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 177 (Perkin Elmer). - Elementaranalysen: C,H,N-Analysator 240 der Fa. Perkin-Elmer. - Dünnschichtchromatographie (DC): Polygram-fertigfolien, 0,25 mm Kieselgel-Beschichtung mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel & Co; Detektion: UV-Licht, $\lambda = 254 \text{ nm}$; Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen auf 120°C. - Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0,063-0,200 mm) der Fa. Merck, Darmstadt; Laufmittel A: Essigester/2-Propanol/Wasser (10:4:1). Laufmittel B: Chloroform/Methanol (9:1), Laufmittel C: Toluol/Aceton/Methanol (2:2:1), Laufmittel D: Toluol/Aceton/Methanol (5:5:1). Diese wurden auch zur DC verwendet.

Soweit erforderlich, wurden einige Lösungsmittel nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzungen von Kohlenhydraten mit Nitrilen in flüssigem Fluorwasserstoff. Die Reaktionen werden in handelsüblichen Polyethylenflaschen durchgeführt. Zu einer Suspension aus Kohlenhydrat und dem entsprechenden Nitril tropft man bei 0°C die benötigte Menge Fluorwasserstoff. Nach 3-stündigem Rühren bei dieser Temp. wird die homogene Reaktionslösung auf 60°C (Wasserbad) erhitzt und der Fluorwasserstoff mit einem Stickstoffstrom abgeblasen. Der sirupöse Rückstand wird mit 50 ml Wasser 30 min bei Raumtemp. gerührt. Bei der Neutralisation mit Calciumcarbonat entfärbt sich die anfangs kräftig gefärbte Lösung am Neutralpunkt sehr rasch. Zur Abtrennung der Salze wird die Lösung durch eine 2 cm dicke Kieselgelschicht (Glasfritte D4) gesaugt. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. werden die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch isoliert.

N-Acetyl- α -D-ribofuranosylamin (1). Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Ribose, 5.00 g (121.8 mmol) absol. Acetonitril, 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel A. Ausb.: 720 mg (19%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +70.9$ (c 0.5 in Methanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ 1.87 (s, 3H, AcO), 3.33 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 10.2$ Hz, $J_{4,5} = 4.8$ Hz, H-5), 3.45 (dd, 1H, $J_{5',5} = 10.2$ Hz, $J_{4,5'} = 4.2$ Hz, H-5'), 3.69 (ddd, 1H, $J_{4,3} = 5.0$ Hz, $J_{4,5} = 4.8$ Hz, $J_{4,5'} = 4.8$ Hz, $J_{4,5''} = 4.2$ Hz, H-4), 3.87 (m, 2H, H-2,3), 4.71 (s, 1H, OH), 5.01 (s, 1H, OH), 5.18 (s, 1H, OH), 5.48 (dd, $J_{1,\text{NH}} = 9.3$ Hz, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, 1H, H-1), 7.74 (d, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 9.3$ Hz, NH); MS (70 eV) m/e 192 (0.5%, $\text{M}^+ +1$), 173 (2.1%, $\text{M}^+ -\text{H}_2\text{O}$), 160 (2.9%, $\text{M}^+ -\text{CH}_2\text{OH}$), 156 (2.2%), 142 (1.4%), 118 (11.6%), 114 (3.4%), 100 (7.5%), 88 (31.0%), 73 (41.6%), 42 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (191.2). Anal. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_5$ Ber. 192.087190. Gef. 192.087070 (MS)

N-Acryloyl- α -D-ribofuranosylamin (2). Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Ribose, 6.37 g (120.0 mmol) Acrylnitril, frisch destilliert 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel B, Ausb. 1.13 g (28%); feine farblose Nadeln; Schmp.: 116°C, $[\alpha]_D^{20} +78.9$ (c 0.3, Dimethylsulfoxid). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$) δ 4.10 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 10.8$ Hz, $J_{4,5} = 4.8$ Hz, H-5), 4.24

(dd, 1H, $J_{5,5'} = 10.8$, $J_{4,5'} = 3.6$ Hz, H-5'), 4.65 (dd, 1H, $J_{2,3} = 4.7$ Hz, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, H-2), 4.68 (ddd, 1H, $J_{3,4} = 5.0$ Hz, $J_{4,5} = 4.8$ Hz, $J_{4,5'} = 3.6$ Hz, H-4), 4.81 (dd, 1H, $J_{3,4} = 5.0$ Hz, $J_{2,3} = 4.7$ Hz, H-3), 5.18 (m_c , 3H, OH-2,3,5), 5.60 (dd, 1H, $J_{2',3'}^{trans} = 7.8$ Hz, ${}^2J_{3'a,3'b} = 3.6$ Hz; H-3' *trans*), 6.55 (dd, 1H, $J_{1,NH} = 9.6$ Hz, $J_{1,2} = 4.5$ Hz; H-1), 6.57 (m_c , 2H, H-2', 3' *cis*), 8.78 (d, 1H, $J_{1,NH} = 9.6$ Hz, NH); ${}^{13}C$ -NMR ([D₄]Methanol) δ 61.79 (t, C-5), 70.47 (d, C-3), 71.27 (d, C-2), 79.89 (d, C-4), 82.56 (d, C-1), 126.68 (t, C-3'), 131.91 (d, C-2'), 164.99 (s, C-1'); MS (70 eV) m/e 185 (0.5%, $M^+ - H_2O$), 172 (2.6%, $M^+ - CH_2OH$), 157 (0.8%, 130 (4.5%), 112 (4.9%), 100 (42.1%), 73 (29.3%), 55 (100%); MS (FD) m/e 204 (100%, $M^+ + 1$); IR (KBr) 1650 (Amid I), 1625 (α, β -ungesättigtes C=O), 1515 cm^{-1} (Amid II).

$C_8H_{13}NO_5$ (203.2). Anal. $C_7H_{10}NO_4$ Ber. 172.060977. Gef. 172.061052 (MS)

N-(4'-Chlor-butanoyl)- α -D-ribofuranosylamin (3). Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Ribose, 8.28 g (80.0 mmol) 4-Chlorbutyronitril, 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel B. Ausb.: 2.23 g (44%), wachsartige, farblose Nadeln, Schmp. 96°C, $[\alpha]_D^{20} +59.5$ (c 0.4, Methanol); 1H -NMR ([D₅]Pyridin) δ 2.15 (tt, 2H, $J_{2',3'} = 7.2$ Hz, $J_{3',4'} = 6.6$ Hz, CH₂-3'), 2.53 (t, 2H, $J_{2',3'} = 7.2$ Hz, CH₂-2'), 3.63 (t, 2H, $J_{3',4'} = 6.6$ Hz, CH₂-4'), 4.10 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 12.1$ Hz, $J_{4,5} = 4.3$ Hz, H-5), 4.22 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 12.1$ Hz, $J_{4,5'} = 3.2$ Hz, H-5'), 4.62 (dd, 1H, $J_{2,3} = 4.7$ Hz, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, H-2), 4.65 (ddd, 1H, $J_{3,4} = 6.2$ Hz, $J_{4,5} = 4.3$ Hz, $J_{4,5'} = 3.2$ Hz, H-4), 4.78 (dd, 1H, $J_{3,4} = 6.2$ Hz, $J_{2,3} = 4.7$ Hz, H-3), 6.47 (dd, 1H, $J_{1,NH} = 9.4$ Hz, $J_{1,2} = 4.5$ Hz, H-1), 6.69 (m_c , 3H, OH-2,3,5), 8.52 (d, 1H, $J_{1,NH} = 9.4$ Hz, NH); MS (70 eV) m/e 235 (0.1%, $M^+ - H_2O$), 218 (0.8%, $M^+ - Cl$), 200 (0.4%, $M^+ - H_2O - Cl$), 187 (7.4%), 173 (13.4%), 150 (5.5%), 128 (12.6%), 114 (11.3%), 105 (11.2%), 42 (100%).

Anal. $C_9H_{16}ClNO_5$ (253.7) Ber. C 42.61; H 6.35; N 5.52. Gef. C 42.53; H 6.09; N 5.28.

N-(3'-Cyan-propanoyl)- α -D-ribofurnanosylamin (4). Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Ribose, 6.41 g (80.0 mmol) Bernsteinsäuredinitril, 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel C. Ausb. 3.36 g (73%), farblose Nadeln, Schmp. 171°C, $[\alpha]_D^{20} +87.9$ (c 0.6, Pyridin); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ 2.52-2.61 (m, 4H, CH_2 -2',3'), 3.28 (ddd, 1H, $J_{5,5'} = 12.0$ Hz, $J_{5,\text{OH}} = 5.0$ Hz, $J_{4,5} = 4.4$ Hz, H-5), 3.49 (ddd, 1H, $J_{5,5'} = 12.0$ Hz, $J_{5,\text{OH}} = 5.5$ Hz, $J_{4,5'} = 3.1$ Hz, H-5'), 3.67 (ddd, 1H, $J_{4,5} = 4.4$ Hz, $J_{3,4} = 4.9$ Hz, $J_{4,5'} = 3.1$ Hz, H-4), 3.90 (ddd, 1H, $J_{3,\text{OH}} = 6.0$ Hz, $J_{3,4} = 4.9$ Hz, $J_{2,3} = 4.3$ Hz, H-3), 3.91 (ddd, 1H, $J_{2,\text{OH}} = 5.0$ Hz, $J_{2,3} = 4.3$ Hz, $J_{1,2} = 4.3$ Hz, H-2), 4.65 (dd, 1H, $J_{5,\text{OH}} = 5.5$ Hz, $J_{5,\text{OH}} = 5.0$ Hz, OH-5), 5.00 (d, 1H, $J_{3,\text{OH}} = 6.0$ Hz, OH-3), 5.19 (d, 1H, $J_{2,\text{OH}} = 5.0$ Hz, OH-2), 5.54 (dd, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 9.5$ Hz, $J_{1,2} = 4.3$ Hz, H-1), 7.97 (d, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 9.5$ Hz, NH); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ 13.08 (t; C-3'), 31.82 (t; C-2'), 62.79 (t; C-5), 71.93 (d; C-3), 72.73 (d; C-2), 81.30 (d; C-4), 84.17 (d; C-1), 120.31 (s; C=N), 170.18 (s; C-1'). - MS (70 eV) m/e 231 (0.4%, M^++1), 213 (0.5%, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 199 (6.4%, $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OH}$), 181 (2.5%), 141 (2.9%), 127 (31.9%), 99 (43.4%), 82 (453.0%), 73 (100%); IR (KBr) 2225 (C=N), 1650 (Amid I), 1525 cm^{-1} (Amid II).

Anal. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (230.2) Ber. C 46.95; H 6.13; N 12.17. Gef. C 46.90; H 6.23; N 11.87.

N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- α -D-ribofuranosylamin (5). Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Ribose, 7.93 g (80.0 mmol) Cyanessigsäuremethylester, 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel B, Ausb. 4.03 g (81%), feine, farblose Kristalle, Schmp. 134°C, $[\alpha]_D^{20} +53.7$ (c 0.7, Methanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ 3.35 (ddd, 1H, $J_{5,5'} = 11.9$ Hz, $J_{5,\text{OH}} = 5.5$ Hz, $J_{4,5} = 4.8$ Hz, H-5), 3.39 (s, 2H, CH_2 -2'), 3.49 (ddd, 1H, $J_{5,5'} = 11.9$ Hz, $J_{5',\text{OH}} = 6.0$ Hz, $J_{4,5'} = 3.1$ Hz, H-5'), 3.62 (s, 3H, OCH_3), 3.72 (ddd, 1H, $J_{3,4} = 5.0$ Hz, $J_{4,5} = 4.8$ Hz, $J_{4,5'} = 3.1$ Hz, H-4), 3.91 (ddd, 1H, $J_{3,\text{OH}} = 5.8$ Hz, $J_{3,4} = 5.0$ Hz, $J_{2,3} = 4.3$ Hz, H-3), 3.95 (ddd, 1H, $J_{2,\text{OH}} = 4.8$ Hz, $J_{2,3} = 4.3$ Hz, $J_{1,2} = 4.1$ Hz, H-2), 4.70 (dd, 1H, $J_{5',\text{OH}} = 6.0$ Hz, $J_{5,\text{OH}} = 5.5$ Hz, OH-5), 5.02 (d, 1H, $J_{3,\text{OH}} = 5.8$ Hz, OH-3), 5.27 (d, 1H, $J_{2,\text{OH}} = 4.8$ Hz, OH-2), 5.52 (dd,

1H, $J_{1,NH} = 9.4$ Hz, $J_{1,2} = 4.1$ Hz, H-1), 8.16 (d, 1H, $J_{1,NH} = 9.4$ Hz, NH-1); ^{13}C -NMR ($[D_6]$ Pyridin δ 42.99 (C-2'), 51.93 (OCH₃), 62.62 (C-5), 71.80 (C-3), 72.56 (C-2), 81.10 (C-4), 84.02 (C-1), 166.30 (C-3'), 169.02 (C-1')). Zuordnung durch INEPT-Spektrum. MS (70 eV) m/e 250 (3.5%, $M^+ + 1$), 231 (2.1%, $M^+ - H_2O$), 218 (4.7%, $M^+ - OCH_3$), 214 (4.3%, $M^+ + 1 - 2 H_2O$), 200 (5.8%, $M^+ - OCH_3 - H_2O$), 176 (7.7%), 158 (8.1%), 146 (90.1%), 133 (18.0%), 118 (72.5%), 101 (100%); IR (KBr) 1728 (C=O, Ester), 1660 (Amid I), 1520 cm^{-1} (Amid II).

Anal. C₉H₁₅NO₇ (249.2) Ber. C 43.38, H 6.07, N 5.62. Gef. C 42.80, H 6.07, N 5.41.

N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- β -D-arabino-furanosylamin (6). Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Arabinose, 7.93 g (80.0 mmol) Cyanessigsäuremethylester, 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel B. Ausb. 3.08 g (62%), viskoses Öl, $[\alpha]_D^{20} -33.1$ (c 1.8, Methanol); 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO) δ 3.40 (s, 2H, CH₂-2'), 3.41 (ddd, 1H, $J_{5,5'} = 10.0$ Hz, $J_{5,OH} = 5.1$ Hz, $J_{4,5} = 4.1$ Hz, H-5), 3.49 (ddd, 1H, $J_{5',OH} = 5.4$ Hz, $J_{4,5'} = 5.2$ Hz, H-5'), 3.57 (ddd, 1H, $J_{4,5'} = 5.2$ Hz, $J_{4,5} = 4.1$ Hz, $J_{3,4} = 2.9$ Hz, H-4), 3.61 (s, 3H, OCH₃), 3.73 (ddd, 1H, $J_{2,OH} = 5.8$ Hz, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, $J_{2,3} = 2.7$ Hz, H-2), 3.80 (ddd, 1H, $J_{3,OH} = 4.5$ Hz, $J_{3,4} = 2.9$ Hz, $J_{2,3} = 2.7$ Hz, H-3), 4.89 (dd, 1H, $J_{5,OH} = 5.4$ Hz, $J_{5,OH} = 5.1$ Hz, OH-5), 45.28 (d, 1H, $J_{3,OH} = 4.5$ Hz, OH-3), 5.45 (d, 1H, $J_{2,OH} = 5.8$ Hz, OH-2), 5.50 (dd, 1H, $J_{1,NH} = 9.5$ Hz, $J_{1,2} = 4.0$ Hz, H-1), 8.23 (d, 1H, $J_{1,NH} = 9.5$ Hz, NH-1); ^{13}C -NMR ($[D_5]$ Pyridin) δ 42.80 (C-2'), 51.88 (OCH₃), 62.92 (C-5), 77.01 (C-3), 77.88 (C-2), 81.85 (C-4), 85.53 (C-1), 166.45 (C-3'), 168.97 (C-1') - Zuordnung durch INEPT-Spektrum. - MS (70 eV) m/e 250 1.0%, $M^+ + 1$), 231 (2.3%, $M^+ - H_2O$), 218 (2.9%, $M^+ - OCH_3$), 214 (2.6%), 200 (3.0%), 176 (2.6%), 172 (3.3%), 160 (2.7%), 158 (3.0%), 146 (46.1%), 133 (6.8%), 118 (21.4%), 101 (45.1%), 31 (100%).

C₉H₁₅NO₇ (249.2) Ber. C 43.38; H 6.07; N 5.62. Gef. C 42.87; H 6.11; N 5.58.

**N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- α -D-xylofuranosylamin (7)
und N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- α -D-xylopyranosylamin (8).**

Ansatz: 3.00 g (20.0 mmol) D-Xylose, 7.93 g (80.0 mmol) Cyanessigsäuremethylester, 20 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel D.

1. Fraktion: 880 mg (18%) 8, fahlgelbes Öl, $[\alpha]_D^{20}$ +31.2 (\leq 0.6, Methanol; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ 3.55 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (s, 2H, 2'-CH₂), 4.13 (ddd, 1H, $J_{3,4} = 5.4$ Hz, $J_{4,5} = 5.1$ Hz, $J_{4,5'} = 2.6$ Hz, H-4), 4.20 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 11.5$ Hz, $J_{4,5} = 5.1$ Hz, H-5), 4.28 (dd, 1H, $J_{2,3} = 5.6$ Hz, $J_{1,2} = 2.9$ Hz, H-2), 4.39 (dd, 1H, $J_{5',5} = 11.5$ Hz, $J_{4,5'} = 2.6$ Hz, H-5'), 4.56 (dd, 1H, $J_{2,3} = 5.6$ Hz, $J_{3,4} = 5.4$ Hz, H-3), 5.40 (m_c, 3H, OH-2,3,4), 6.38 (dd, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 8.7$ Hz, $J_{1,2} = 2.9$ Hz, H-1), 9.62 (d, 1H, $J_{\text{NH},1} = 8.7$ Hz, NH); MS (70 eV) m/e 250 (0.5%, M⁺+1), 218 (6.8%, M⁺-OCH₃), 201 (6.6%), 181 (7.4%), 177 (7.0%), 165 (8.4%), 149 (8.5%), 137 (14.0%), 125 (24.2%), 111 (28.6%), 57 (100%).

Anal. C₉H₁₅NO₇ (249.2) Ber. C 43.38; H 6.07; N 5.62; Gef. C 42.84; H 6.14; N 5.34.

2. Fraktion: 2.84 g (57%) 7, Nadeln, Schmp. 108°C, $[\alpha]_D^{20}$ +44.8 (\leq 0.7, Methanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ 3.42 (s, 2H, 2'-CH₂), 3.44 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 11.0$ Hz, $J_{4,5} = 5.8$ Hz, H-5), 3.52 (dd, 1H, $J_{5',5} = 11.0$ Hz, $J_{4,5'} = 5.5$ Hz, H-5'), 3.59 (s, 3H, OCH₃), 3.74 (dd, 1H, $J_{1,2} = 3.9$ Hz, $J_{2,3} = 0.8$ Hz, H-2), 3.96 (dd, 1H, $J_{3,4} = 1.5$ Hz, $J_{2,3} = 0.8$ Hz, H-3), 3.98 (ddd, 1H, $J_{4,5} = 5.8$ Hz, $J_{4,5'} = 5.5$ Hz, $J_{3,4} = 1.5$ Hz, H-4), 4.45 (s, 1H, OH), 5.04 (s, 1H, OH), 5.53 (s, 1H, OH), 5.59 (dd, 1H, $J_{\text{NH},1} = 9.6$ Hz, $J_{1,2} = 3.9$ Hz, H-1), 8.17 (d, 1H, $J_{\text{NH},1} = 9.6$ Hz; NH); MS (70 eV) m/e 250 (1.1%, M⁺+1), 231 (3.2%, M⁺-H₂O), 218 (3.9%, M⁺-OCH₃), 200 (6.9%, M⁺-OCH₃-H₂O), 188 (3.3%), 176 (4.0%), 159 (7.3%), 146 (96.8%), 133 (8.9%), 118 (63.85), 101 (100%).

C₉H₁₅NO₇ (249.2) Ber. C 43.38; H 6.07; N 5.62. Gef. C 42.93; H 6.33; N 5.67.

N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- α -D-glucofuranosylamin (9). Ansatz: 4.00 g (22.2 mmol) D-Glucose, 8.80 g (88.8 mmol) Cyanessigsäuremethylester, 30 ml Fluorwasserstoff. SC

mit Laufmittel A. Ausb. 1.92 g (31%), Nadeln, Schmp. 115°C, $[\alpha]_D^{20} +41.8$ (c 0.5, Methanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ 3.54 (s, 3H, OCH_3), 3.74 (s, 1H, H-2'), 3.76 (s, 1H, H-2'*), 4.28 (dd, 1H, $J_{6,6'} = 11.1$ Hz, $J_{5,6} = 5.9$ Hz, 1H, 6-H), 4.44 (dd, $J_{6',6} = 11.1$ Hz, $J_{5,6'} = 3.4$ Hz, H-6'), 4.69 (dd, 1H, $J_{2,1} = 3.7$ Hz, $J_{2,3} = 1.0$ Hz, H-2), 4.80 (ddd, $J_{4,5} = 8.0$ Hz, $J_{5,6} = 5.9$ Hz, $J_{5,6'} = 3.4$ Hz, H-5), 4.98 (dd, 1H, $J_{4,5} = 8.0$ Hz, $J_{3,4} = 2.9$ Hz, H-4), 5.04 (dd, 1H, $J_{3,4} = 2.9$ Hz, $J_{2,3} = 1.0$ Hz, H-3), 6.10 (m_c , 4H, OH-2,3,5,6), 6.84 (dd, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 9.4$ Hz, $J_{1,2} = 3.7$ Hz, H-1), 9.20 (d, 1H, $J_{\text{NH},1} = 9.4$ Hz, NH); MS (70 eV) m/e 279 (0.2%, M^+), 261 (1.2%, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 248 (0.8%, $M^+ - \text{OCH}_3$), 230 (0.5%, $M^+ - \text{OCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 218 (2.1%, $M^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH}$), 200 (1.6%), 172 (3.3%), 161 (5.7%), 146 (19.3%), 142 (14.2%), 118 (18.6%), 101 (55.1%), 59 (100%).

Anal. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_8$ (279.3) Ber. C 43.01; H 6.14; N 5.02. Gef. C 42.91; H 5.95; N 5.50.

N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- β -D-mannopyranosylamin

(10). Ansatz: 4.00 g (22.2 mmol) D-Mannose, 8.80 g (88.8 mmol) Cyanessigsäuremethylester, 30 ml Fluorwasserstoff. SC mit Laufmittel C. Ausb. 3.35 g (54%), Nadeln, Schmp. 192°C, $[\alpha]_D^{20} -9.9$ (c 1.5, Methanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ 3.58 (s, 3H, OCH_3), 3.78 (s, 1H, H-2'), 3.80 (s, 1H, H-2'*), 3.95 (ddd, 1H, $J_{4,5} = 9.5$ Hz, $J_{5,6} = 5.2$ Hz, $J_{5,6'} = 2.3$ Hz, H-5), 4.19 (dd, 1H, $J_{3,4} = 9.4$ Hz, $J_{2,3} = 3.1$ Hz, H-3), 4.33 (dd, 1H, $J_{6,6'} = 11.7$ Hz, $J_{5,6} = 5.2$ Hz, H-6), 4.39 (dd, 1H, $J_{2,3} = 3.1$ Hz, $J_{1,2} = 0.3$ Hz, 1H, 2-H), 4.49 (dd, $J_{6',6} = 11.7$ Hz, $J_{5,6'} = 2.3$ Hz, H-6'), 4.56 (dd, 1H, $J_{4,5} = 9.5$ Hz, $J_{3,4} = 9.4$ Hz, H-4), 6.00 (dd, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 9.1$ Hz, $J_{1,2} = 0.3$ Hz, 1H, H-1), 6.70 (m_c , 4H, OH-2,3,4,6), 9.45 (d, 1H, $J_{\text{NH},1} = 9.1$ Hz; NH); MS (70 eV) m/e 248 (0.5%, $M^+ - \text{OCH}_3$), 230 (1.2%, $M^+ - \text{OCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$), 188 (2.7%), 159 (4.2%), 146 (27.3%), 118 (21.9%), 101 (29.2%), 31 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_8$ (270.3). Anal. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_6$ Ber. 230.066455. Gef. 230.066529 (MS).

N-(Methyl-oxycarbonyl-acetyl)- β -L-rhamnopyranosylamin

(11). Ansatz: 3.00 g (18.3 mmol) L-Rhamnose, 7.25 g (73.2 mmol) Cyanessigsäuremethylester, 25 ml Fluorwasserstoff. SC

mit Laufmittel B, Ausb. 3.03 g (63%), Nadeln, Schmp. 237°C, $[\alpha]_D^{20} +20.8$ (c 1.0, Methanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO) δ 1.13 (d, 3H, $J_{5,6} = 5.3$ Hz, CH_3 -6), 3.13 (m, 2H, H-4,5), 3.32 (dd, 1H, $J_{3,4} = 8.3$ Hz, $J_{3,\text{OH}} = 5.0$ Hz, $J_{2,3} = 3.3$ Hz, H-3), 3.38 (s, 2H, CH_2 -2'), 3.56 (ddd, 1H, $J_{2,\text{OH}} = 4.7$ Hz, $J_{2,3} = 3.3$ Hz, $J_{1,2} = 0.5$ Hz, H-2), 3.61 (s, 3H, OCH_3), 4.77 (d, 1H, $J_{\text{OH},4} = 4.0$ Hz, OH-4), 4.79 (d, 1H, $J_{\text{OH},3} = 5.0$ Hz, OH-3), 4.93 (d, 1H, $J_{\text{OH},2} = 4.7$ Hz, OH-2), 4.99 (dd, 1H, $J_{1,\text{NH}} = 9.3$ Hz, $J_{1,2} = 0.5$ Hz, H-1), 8.41 (d, 1H, $J_{\text{NH},1} = 9.3$ Hz, NH); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin) δ 18.56 (q, C-6), 42.88 (t, C-2'), 51.98 (q, OCH_3), 72.30 (d, C-5), 73.41 (d, C-4), 75.06 (d, C-3), 75.76 (d, C-2), 78.86 (d, C-1), 165.82 (s, C-3'), 169.18 (s, C-1'); MS (70 eV) m/e 264 (0.3%, M^++1), 233 (1.5%), 188 (5.4%), 159 (31.3%), 146 (100%), 127 (32.5%), 118 (41.2%), 101 (62.5%).

DANK

M. Kohla dankt für die Gewährung eines Stipendiums aus dem Nachlaß von Prof. Dr. F. Micheel.

LITERATUR

1. R.G. Spiro, *Ann. Rev. Biochem.*, **39**, 599 (1970).
2. P.L. Durette, R.L. Bugianesi, M.M. Ponpipom, T.Y. Shen, M.A. Cascieri, M.S. Glitzer und H.M. Katzen, *J. Med. Chem.*, **21**, 854 (1978).
3. T.Y. Shen, J.P. Li, C.P. Dorn, D. Ebel, R. Bugianesi und R. Fecher, *Carbohydr. Res.*, **23**, 87 (1972).
4. R.E. Merrifield und W.D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2778 (1958).
5. M.M. Ponpipom, R.L. Bugianesi und T.Y. Shen, *Carbohydr. Res.*, **82**, 141 (1980).
6. M. Kohla, A. Klemer, R. Mattes und M. Leimkühler, *Liebigs Ann. Chem.*, **1986**, 787.
7. A.A. Pavia, S.N. Ung-Chhun und J.-L. Durand, *J. Org. Chem.*, **46**, 3158 (1981).
8. S.Y. Chu und J.F. Henderson, *Can. J. Chem.*, **48**, 2306 (1970).

9. F.E. Hruska und W.J.P. Blonski, *Can. J. Chem.*, **60**, 3026 (1982).
10. C. Chavis, C. DeGourcy, F. Dumont und J.-L. Imbach, *Carbohydr. Res.*, **113**, 1 (1983).