

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN—VIII

DIE MASSENSPEKTREN PERMETHYLIERTER N-ACETYL-AMINOZUCKER

K. HEYNS und D. MÜLLER

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Received 3 May 1965)

Zusammenfassung—Nach Aufklärung der Zerfallsmechanismen permethylierter Aldopento- und Aldoheoxyranoside wird der Einfluss von Aminogruppen auf die Fragmentierungsreaktionen bei Elektronenbeschuss gezeigt. Die Massenspektren der permethylierten N-Acetyl-Aminozucker können mit den bei der permethylierten Arabinose und Glucose gefundenen Zerfallswegen gedeutet werden. Die Massenspektrometrie gestattet eindeutige Aussagen über die Struktur von Aminozuckern.

Abstract—Following the elucidation of the fragmentation mechanism of permethylated aldopento- and aldohexopyranosides, the influence of amino groups on electron impact induced fragmentation reactions is shown. The mass spectra of permethylated N-acetyl-aminosugars can be explained from the disintegration patterns found for permethylated arabinose and glucose. Mass spectrometry gives unequivocal indications to the structure of aminosugars.

DIE massenspektrometrische Untersuchung permethylierter, deuteriummarkierter Arabinosederivate¹ hat gezeigt, dass über das Verhalten von permethylierten Zuckern im Massenspektrometer genauere Angaben gemacht werden können. Die Vielfalt an Information über die Zusammensetzung und Struktur einer Verbindung, die man aus den Massenspektren erhalten kann, dazu der sehr geringe Substanzbedarf und die Möglichkeit einer gaschromatographischen Vortrennung machen die Massenspektrometrie zu einer fast idealen Methode.

In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, wieweit sich die Zerfallsmechanismen und damit die Vorhersage von Massenspektren von permethylierten Aldopento- und Aldoheoxyranosiden auf entsprechende N-Acetyl-Aminozucker übertragen lassen. Da die untersuchten Aminozucker Derivate von Pento- und Hexopyranosiden sind, haben wir uns noch einmal eingehend mit dem Massenspektrum der permethylierten Glucose beschäftigt. Die ausgezeichnete Arbeit von Kochetkov *et al.*² über die Massenspektrometrie von Zuckerderivaten gab uns umfangreiches Material über die Massenspektren der permethylierten, deuteriummarkierten Glucose in die Hand.

¹ K. Heyns und D. Müller, *Tetrahedron* 21, 55 (1965).

² N. K. Kochetkov, N. S. Wulfson, O. S. Chizhov und B. M. Zolotarev, *Tetrahedron* 19, 2209 (1963).

Das Fehlen einer C-1 markierten Verbindung führte zu einer unvollständigen Interpretation der verschiedenen Zerfallsmechanismen. Wir haben das Trideuteromethyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl- β -D-glucopyranosid synthetisiert und das Massenspektrum mit dem der permethylierten Glucose verglichen. Die Massenverschiebungen und Intensitäten der charakteristischen Massenzahlen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1. MASSENZAHLEN, REL. INTENSITÄTEN UND MASSENVERSCHIEBUNGEN DER PERMETHYLIERTEN GLUCOSE I UND DES TRIDEUTEROMETHYL- β -D-GLUCOPYRANOSIDS II

MZ	I	II	MZ	I	II	MZ	I	II
59	8.3	7.2	101	50.4	46.6	155	0.66	0.64
62		0.75	104		6.3	159	0.58	0.56
61	1.9	0.52	102	5.3	5.4	173	0.25	
64		1.7	117	2.5	1.3	176		0.24
71	21.2	23.1	120		1.2	176	3.9	
73	23.6	21.0	127	3.0	3.2	179		4.0
76		2.0	131	2.2	1.45	187	3.2	3.3
75	44.4	10.8	134		0.74	205	0.09	
78		34.2	141	0.18	0.18	208		0.09
88	100	100	149	16.7		219	0.58	0.56
91		11.4	152		17.4			

Auf Grund der vorliegenden Massenspektren und entsprechender Ergebnisse bei 6-Desoxyzuckern¹ kann man die Zerfallsmechanismen der permethylierten Aldohexopyranoside analog zu denen der Arabinose formulieren. Hinzu kommt eine neue Primärsplattung zwischen den C-Atomen 5 und 6. Wir haben die Zerfallswege der permethylierten Arabinose und Glucose als Modell für permethylierte N-Acetyl-Aminozucker betrachtet. Die einzelnen Primärsplattungen sind in den Abbildungen 1–5 gezeigt. Aufgeführt werden nur Fragmente, die den Hauptanteil einer Massenzahl (MZ) ausmachen.

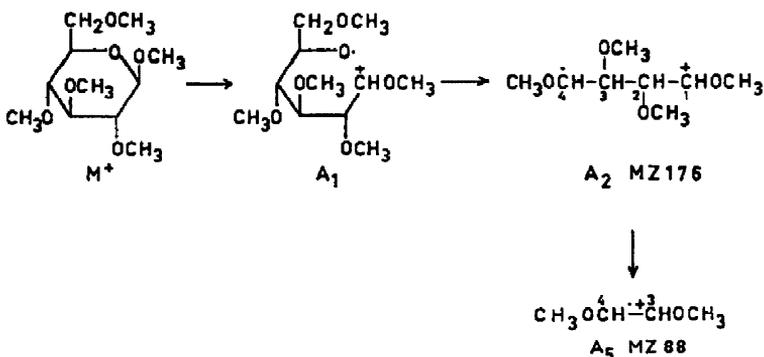
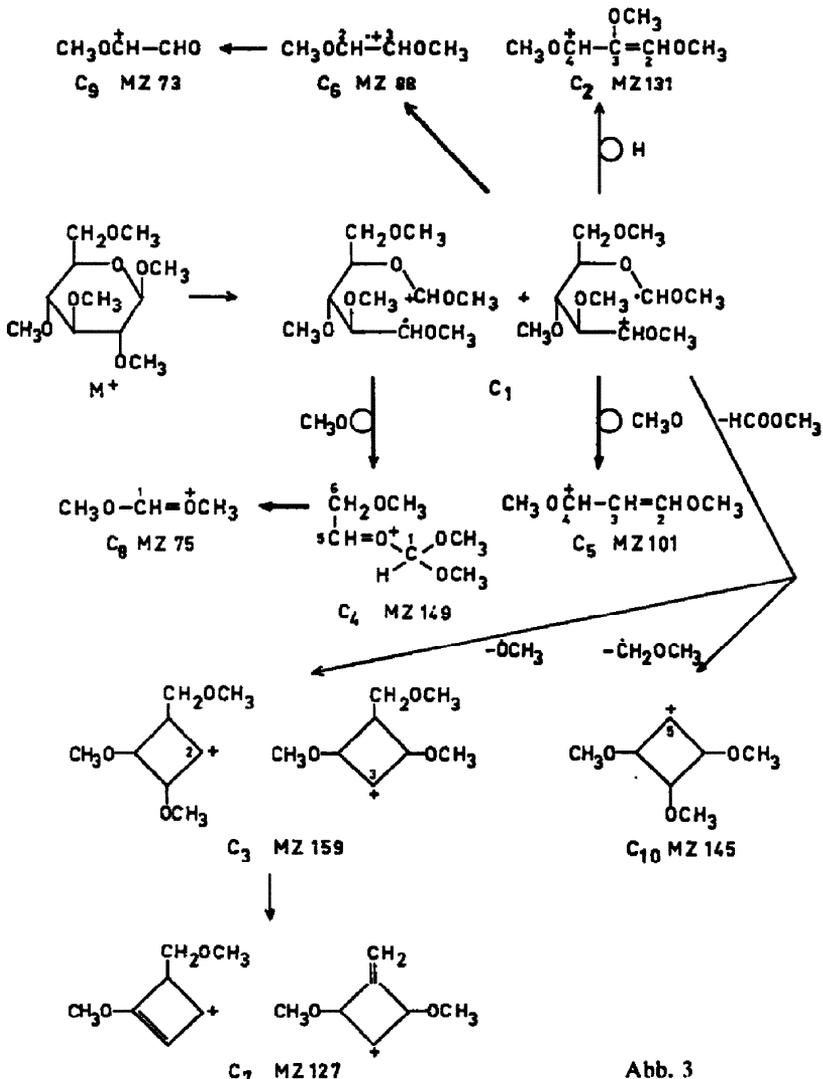
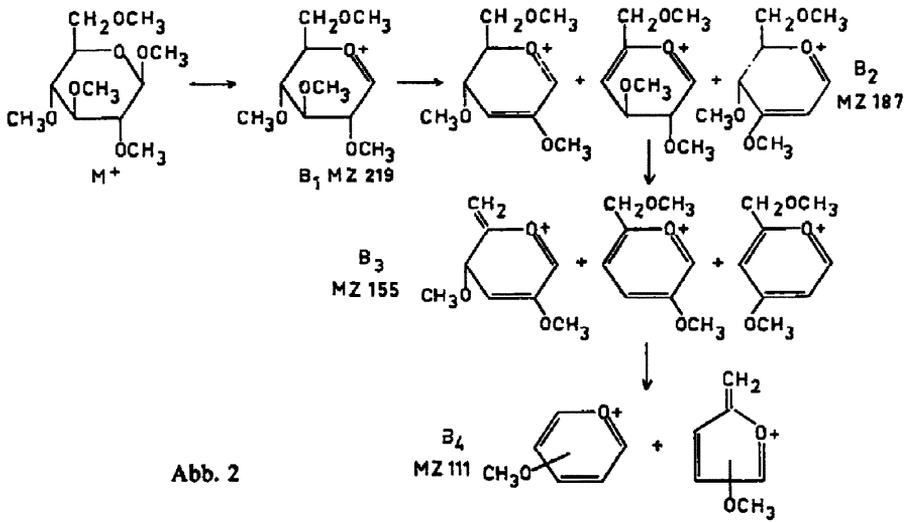


Abb. 1



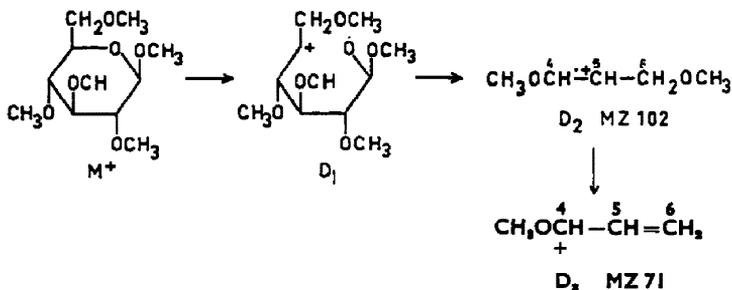


Abb. 4

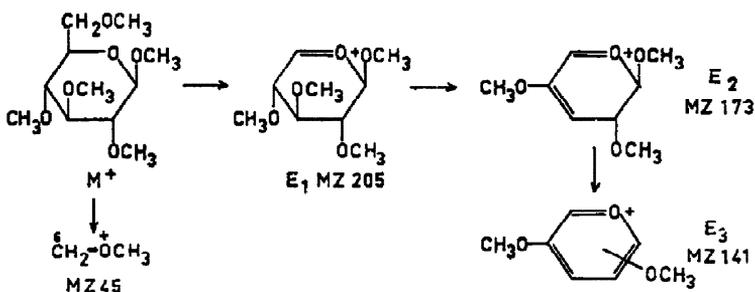
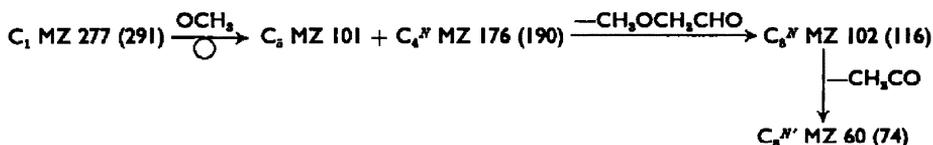


Abb. 5

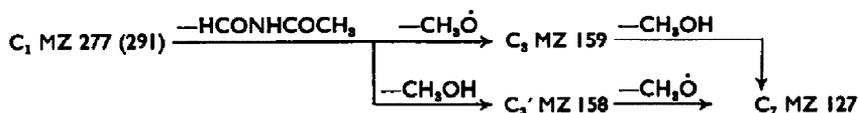
Synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht wurden die O-Methyläther folgender Aminozucker: 1-Acetamido-1-desoxy- β -D-glucopyranose (I) und deren N-Methyl-Derivat (II), Methyl-2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (III) und dessen N-Methyl-Derivat (IV), Methyl-3-acetamido-3-desoxy-D-allopyranosid (V), Methyl-5-acetamido-5-desoxy- β -D-xylopiperidinosid (VI), Methyl-6-acetamido-6-desoxy-D-glucopyranosid (VII) und dessen N-Trideuteroacetyl-Derivat (VIII). Die N-Methyl-Derivate (II und IV) und die deuteriummarkierte Verbindung (VIII) wurden hergestellt, um den Verbleib der Amino-Gruppe in den Fragmenten zu überprüfen.

Im folgenden sollen die Massenspektren der einzelnen Aminozucker diskutiert werden.

(1) *Massenspektrum 1-Acetamido-1-desoxy-2,3,4,6-tetra-O-methyl- β -D-glucopyranose*. Das Massenspektrum der permethylierten 1-Acetamido-1-desoxy-D-glucose (Abb. 6) zeigt bei den MZ mit hoher Intensität eine Massenverschiebung nur bei dem Fragment-Ion C_{10} MZ 75, das bei der Glucose durch Wanderung einer Methoxy-Gruppe von C-3 nach C-1 entsteht. Entsprechend der Amid-Gruppe an C-1 findet man dieses Ion um 27 bzw. 41 Masseneinheiten (ME) verschoben bei der MZ 102 bzw. bei der MZ 116 im Massenspektrum des N-Methyl-Derivats (Abb. 7). Die übrigen Veränderungen gegenüber dem Massenspektrum der permethylierten Glucose sollen an Hand der einzelnen Primärsplaltungen gezeigt werden. Die MZ der entsprechenden Fragmente im Massenspektrum von II sind jeweils in Klammern gesetzt.

Primärspaltung C

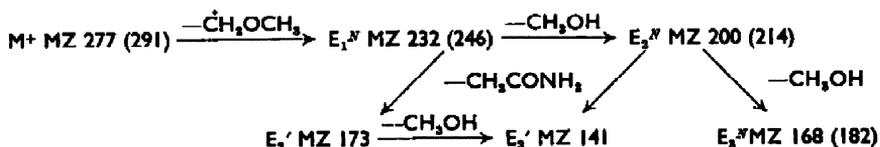
Die Wanderung der CH_3O -Gruppe von C-3 nach C-1 führt je nach dem Verbleib der Ladung zu den Allyl-Ionen C_5 und zu C_8 . Fragmente, die eine N-Acetyl-Gruppe enthalten, können Keten eliminieren; so entsteht aus C_8^{N} MZ 102 das Ion $\text{C}_8^{\text{N}'}$ MZ 60. Das Haupt-Ion C_8 MZ 88 entsteht durch Abspaltung der C-Atome 2 und 3 mit den Methoxy-Gruppen. Ein metastabiler Peak der MZ 60,6 zeigt die Fragmentfolge C_8 MZ 88 \rightarrow C_9 MZ 73 an.



Die Eliminierung von Methanol verläuft bei diesem Aminozucker günstiger als die Abspaltung der Methoxy-Gruppe an C-3 als Radikal.

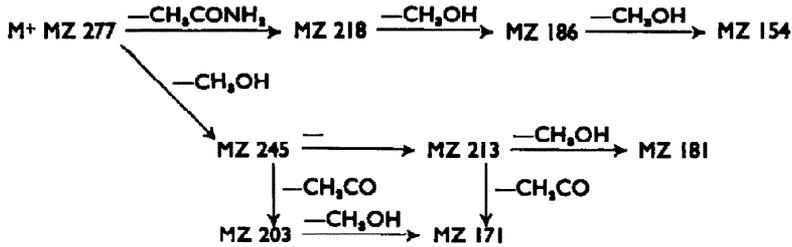
Primärspaltung D

Diese Fragmentfolge zeigt wie erwartet keine Massenverschiebung. Die Abspaltung der Methoxy-Gruppe wird auch hier durch einen metastabilen Peak der MZ 49,4 bestätigt.

Primärspaltung E

Der Abspaltung des C-Atoms 6 folgt die Eliminierung von zweimal Methanol bzw. Amid und Methanol.

Bei der permethylierten Glucose findet man in geringem Mass die Eliminierung von Methanol aus dem Molekül-Ion. Die Intensitäten dieser Ionen sind bei der permethylierten 1-Acetamido-1-desoxy-glucose höher als die der Fragmentreihe B. An C-1 und C-2 wird das Amid oder Methanol abgespalten—MZ 218 bzw. MZ 245. Folge-Ionen entstehen durch Eliminierung von Methanol oder Keten.



Bei diesen Ionen besteht allerdings die Möglichkeit, dass sie auch durch thermische Belastung des Moleküls entstehen können.

Im Massenspektrum der N-Methyl-Verbindung (II) findet man auch eine Serie M-31, M-31-32 oder M-31, M-31-42 und M-31-42-32, die mit geringer Intensität im Massenspektrum der Verbindung (I) vorhanden ist.

(2) *Massenspektrum Methyl-2-acetamido-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methyl-β-D-glucopyranosid*. In den Massenspektren der 2-Aminozucker III (Abb. 9) und IV (Abb. 10) sind wesentlich grössere Änderungen in den MZ der Fragmente zu erwarten als bei den 1-Amino-Verbindungen. Das Haupt-Ion besteht wieder aus den C-Atomen 2 und

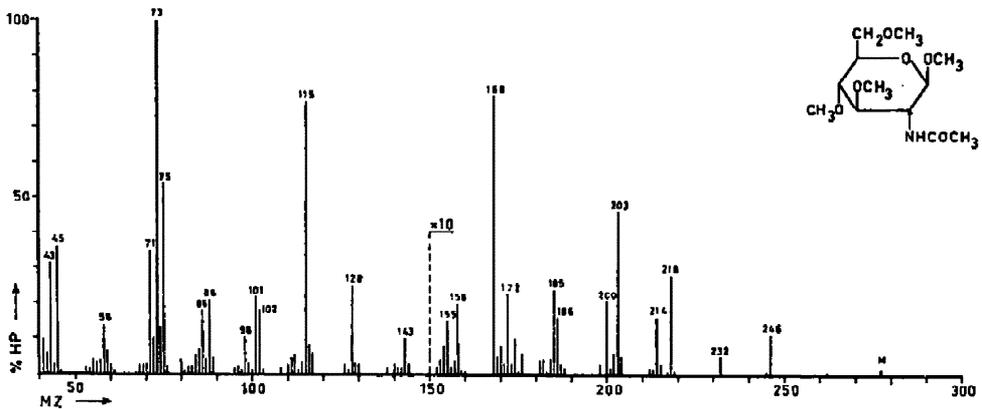


Abb. 8

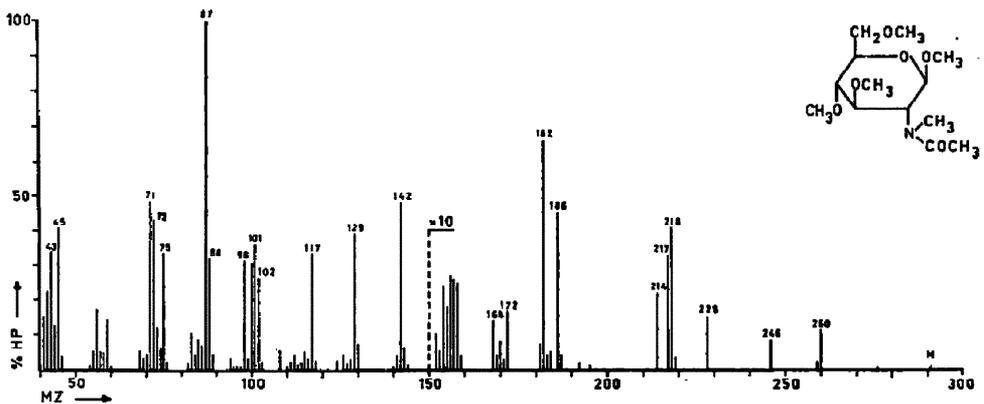
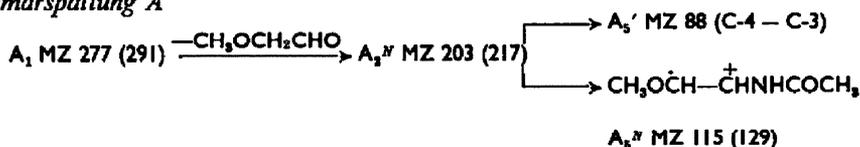


Abb. 9

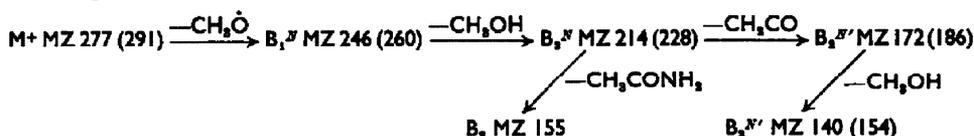
3 mit ihren Substituenten. Wegen der N-Acetyl-Gruppe und der leichten Keten-Eliminierung dieser Gruppe findet man zwei Peaks hoher Intensität der MZ 115 (129) und MZ 73 (87), die dem Fragment-Ion C_6 der Glucose entsprechen. Das Haupt-Ion hat die MZ 73 (87). Auch das Ion C_5 MZ 101 ist um 27 (41) ME verschoben zu der MZ 128 (142). Nach dem Verlust eines Moleküls Keten hat dieses Ion die MZ 86 (100). Das Bruchstück C_8 MZ 75 bleibt unverändert. Der Vergleich der übrigen Ionen mit den Ionen der Glucose soll wieder nach den Primärsplattungen erfolgen (MZ der entsprechenden Ionen im Massenspektrum der Verbindung IV in Klammern).

Primärsplattung A



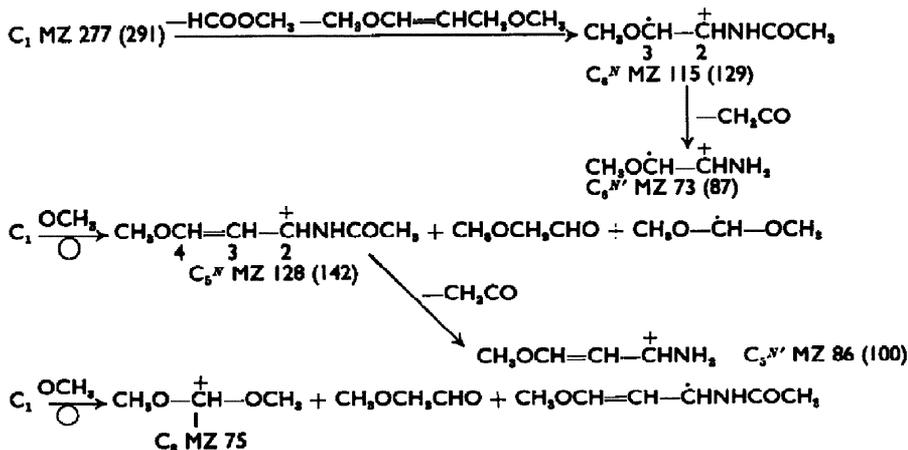
Das Molekül-Ion A_1 zerfällt in ein Molekül Methoxy-acetaldehyd und in das Radikal-Ion $A_2^{N'}$ MZ 203 (217), das weiter die Ionen A_5' und $A_5^{N'}$ bildet.

Primärsplattung B

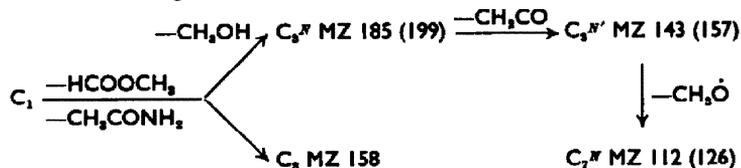


Die Abspaltung der glykosidischen Methoxy-Gruppe ergibt das Ion $B_1^{N'}$ MZ 246 (260). Die folgende Methanol-Eliminierung erfolgt überwiegend an (a) C-3, daneben auch an (b) C-4. Entsprechend gibt es für den weiteren Zerfall zwei Wege: bei (a) tritt erst Keten aus—Fragment-Ion $B_2^{N''}$ MZ 172 (186), dann erfolgt die Abspaltung von Methanol zum Ion $B_3^{N''}$ MZ 140 (154), bei (b) kann die gleiche Folge ablaufen oder es wird Acetamid abgespalten— B_3 MZ 155.

Primärsplattung C



Die Keten-Eliminierung aus dem Haupt-Ion C_6 wird durch einen metastabilen Peak der MZ 46,3 bestätigt.

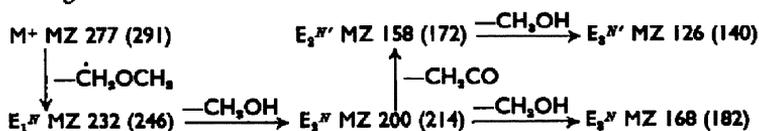


Das permethylierte N-Acetyl-glucosamin spaltet im ersten Schritt bevorzugt Methylformiat und Methanol bzw. Acetamid ab und erst im folgenden das Radikal CH_2O .

Primärspaltung D

Die Tochterfragmente des Primär-Ions D_1 sind die gleichen wie bei der permethylierten Glucose. Der Fragmentierungsprozeß D_2 MZ 102 \rightarrow D_3 MZ 71 zeigt wieder einen metastabilen Peak der MZ 49,4.

Primärspaltung E



Die Ionen der Primärspaltung E haben die höchsten Intensitäten im oberen Massenbereich.

Auch in den Massenspektren der Verbindungen III und IV findet man Fragment-Ionen, die nur durch die Eliminierung von Acetamid und Methanol erklärt werden können.



(3) *Massenspektrum Methyl-3-acetamido-3-desoxy-2,4,6-tri-O-methyl-D-allopyranosid*.* Das Massenspektrum (Abb. 10) dieses Aminozuckers weist gegenüber dem Spektrum permethylierter Aldohexopyranoside die grössten Unterschiede auf. Dies

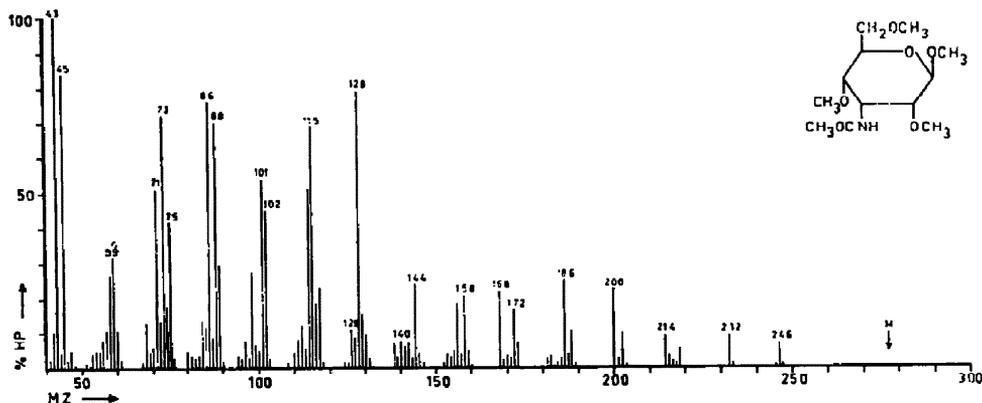
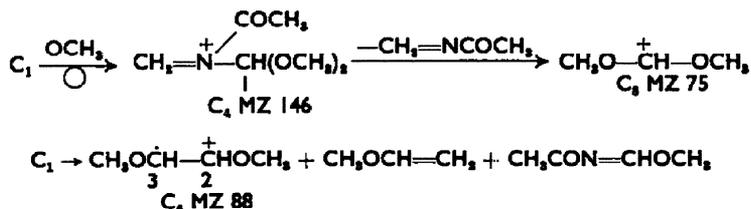
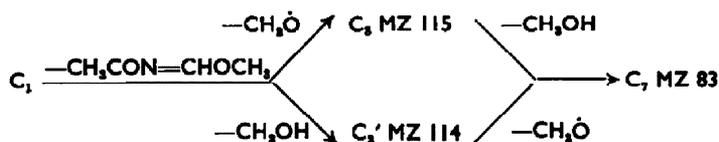


Abb. 10

* Die Massenspektren selektiv denterierter Verbindungen bestätigen die diskutierten Fragmentierungswege.

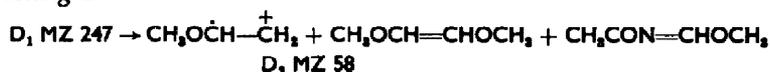


Die Intensität des Ions C_6 MZ 88 beträgt nur 25% des Wertes bei der permethylierten Arabinose. Die Bildung des N-Acetyl-imids in diesem Fragmentierungsprozeß ist energetisch ungünstiger als die Bildung von Methylformiat.



Die Eliminierung von Methanol verläuft wieder leichter.

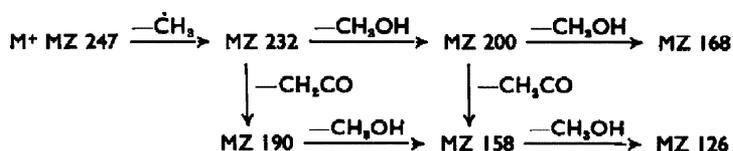
Primärsplattung D



Die Intensität des Ions D_2 MZ 58 ist etwa dreimal größer als bei der permethylierten Arabinose.

Der Primärschritt E fehlt bei den Pentosen. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms an C-5 ist energetisch sehr ungünstig.

Das Massenspektrum der Verbindung VI enthält Massenzahlen, die sich nur durch Abspaltung einer Methyl-Gruppe und folgende Methanol- und Keten-Eliminierung erklären lassen. Über den Mechanismus können nähere Angaben erst bei Vergleich mit den Massenspektren deuteriummarkierter Derivate gemacht werden.



Die Abspaltung der Acetyl-Gruppe und Methanol-Eliminierung zeigt die Serie:



Die permethylierte 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylopiperidinose spaltet bei Temperaturen oberhalb 200° leicht Keten und Methanol ab und geht in das 3-Methoxy-pyridin über. Bei Temperaturen des Einlasssystems über 200° findet man praktisch nur noch das Massenspektrum des Methoxy-pyridins. Der freie 5-Aminozucker reagiert in schwach saurer Lösung unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser zum 3-Hydroxy-pyridin.³ Diese Labilität macht sich bei dem Derivat VI erst bei höheren Temperaturen bemerkbar.

³ H. Paulsen, *Liebigs Ann.* 670, 121 (1963).

(5) *Massenspektrum Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-D-xylothiapyranosid*. Da der Ersatz des Sauerstoffs im Pyranosering durch Stickstoff einige Mechanismen stark beeinflusst hat, haben wir auch das entsprechende Schwefel-Derivat IX der Xylose gemessen (Abb. 12). Auch hier findet man gegenüber dem Massenspektrum der Arabinose grosse Intensitätsänderungen bei den Haupt-Ionen. Während bei den permethylierten Pentosen die Ionen C_5 MZ 101 und C_6 MZ 88 die höchste Intensität besitzen, dabei ist der Hauptpeak immer die MZ 101 (Ausnahme Methyl- β -lyxosid),⁴ ist das Haupt-Ion im Massenspektrum des Schwefelzuckers die MZ 88, gefolgt von der MZ 75.

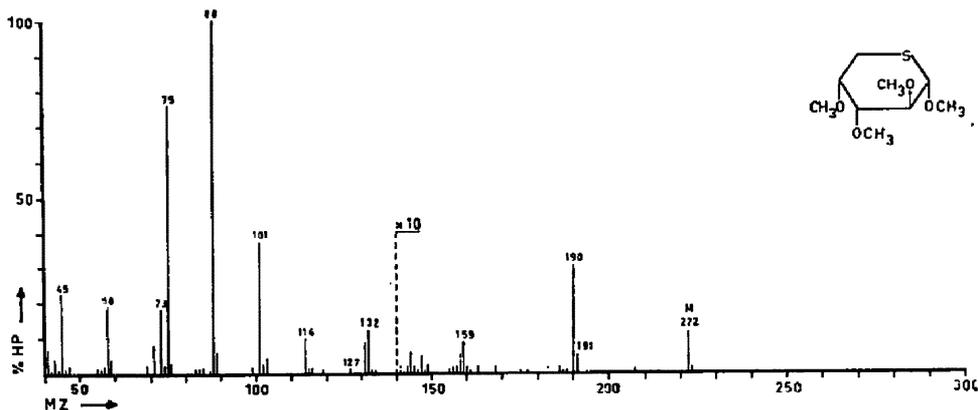


Abb. 12

Ein Vergleich der Massenspektren der O-Methyläther des Methyl-D-xylopyranosids (X),⁴ Methyl-5-acetamido-5-desoxy-D-xylopyridinosids (VI) und des Methyl-D-xylothiapyranosids (IX) zeigt für die Ionen C_5 MZ 101, C_6 MZ 88 und C_8 MZ 75 folgende relative Intensitäten:

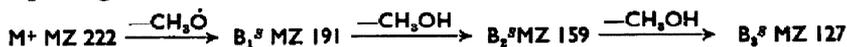
MZ	X	VI	IX
75	50	70	76
88	69	18	100
101	100	100	37

In der Thio-Verbindung hat sich das Intensitätsverhältnis der Ionen C_5 MZ 101 und C_6 MZ 75 umgekehrt. Die bessere Resonanzstabilisierung des Schwefels hält die Ladung bevorzugt an C-1. Auffallend groß ist die MZ 190 ($M^+ - CH_2OH$).

Primärspaltung A

Ein Ion A_2 MZ 176 ist praktisch nicht vorhanden.

Primärspaltung B



⁴ K. Heyns und H. Scharmann, *Tetrahedron* 21, 507 (1965).

Fragment-Ion	I		III		V	
	MZ	% HP	MZ	% HP	MZ	% HP
C ₄	101	54	128	25	128	79
			86	18	86	76
C ₄	88	100	115	77	115	69
			73	100	73	72
C ₅	102	45	75	54	102	45

Den 4-Aminozucker haben wir noch nicht gemessen, doch lässt sich vorhersagen, daß bei einer Aldohehexopyranose das Haupt-Ion die MZ 88 (C₄) hat; die Ionen C₄ MZ 75 und C₅ MZ 128 (+C₅' MZ 86) haben je etwa 50%. Die MZ 101 ist zu etwa 20% zu erwarten.

Die Massenspektren der Verbindungen VI und IX zeigen, dass das Ringheteroatom ebenfalls einen Einfluß auf die Ionen hoher Intensität hat. Der acetylierte Stickstoff in VI stabilisiert die Ladung besser als das O in der Xylose, die Intensität des Ions C₃ MZ 75 ist deutlich angestiegen. Dieser Effekt ist noch stärker bei dem Thio-Zucker IX, bei dem die Intensität der MZ 75 doppelt so hoch ist wie bei der MZ 101. Auf den Einfluss des Heteroatoms auf die Bildung der MZ 88 wurde bereits hingewiesen.

Das Massenspektrum des 6-Aminozuckers weist für die Ionen C₅, C₆ und C₈ keine Unterschiede zur permethylierten Glucose auf. Charakteristische Verschiebungen findet man jedoch im oberen Massenbereich. Es fehlt die MZ 187, mit entsprechender Intensität findet man die MZ 214.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass man bei Kenntnis der Fragmentierungsprozesse der permethylierten Aldopento- und Aldohehexopyranoside die Struktur von Derivaten dieser Verbindungen massenspektrometrisch einfach bestimmen kann. Die Acetylierung³ und Methylierung⁵ dieser Verbindungen ist einfach und lässt sich auch in sehr kleinem Masstab mit guten Ausbeuten durchführen. In den meisten Fällen kann man die Derivate gaschromatographisch abtrennen und direkt in das Massenspektrometer einleiten.

Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Massenspektren des permethylierten Methyl- β -D-glucopyranosids und des Trideuteromethyl- β -D-glucopyranosids wurden mit einem ATLAS CH-4 Massenspektrometer, die Massenspektren der Aminozucker mit einem doppelfokussierenden Gerät ATLAS SM 1 aufgenommen. Die Substanzen wurden über den Hochtemperatureinlassteil eingeführt. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der Ionenstrom wurde mit einem SEV-System gemessen.

Allgemeine Darstellungsverfahren. Alle Lösungsmittel wurden im Rotations-Verdampfer bei 20 Torr abdestilliert. Auf Einheitlichkeit wurde mit Dünnschichtchromatographie geprüft (Kieselgel G, Benzol-Äthanol 5:2, Anfärbung 20% Schwefelsäure). Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop nach Kofler bestimmt und sind nicht korrigiert.

(a) *Acetylierung.*³ Der Aminozucker (0,7 g) wurde in Methanol-Wasser 2:1 (10 ml) gelöst, auf 0° gekühlt und mit Triäthylamin (0,7 ml) und Acetanhydrid (0,7 ml) versetzt. Nach 20 h bei 4° wurde eingeeengt, der Rückstand in Wasser (10 ml) aufgenommen und über Lewatit S (H⁺) und IR 45 (OH⁻) entionisiert. Das Eluat wurde eingeeengt und dann zweimal mit Methanol eingedampft. Der Rückstand kristallisierte meistens.

³ R. Kuhn und H. Trischmann, *Chem. Ber.* 96, 284 (1963).

(b) *Methylierung*.⁵ Der N-Acetyl-Aminozucker (0.3 g) wurde in Dimethylformamid (6 ml) gelöst und Methyljodid (1.5 ml) zugesetzt. Nach Abkühlen auf 0° wurde Bariumoxid (1.5 g) und Bariumhydroxid (0.6 g) zugegeben und 5 h bei 0° geschüttelt, dann 20 h bei 20°. Die Salze wurden abzentrifugiert und dreimal mit Chloroform (10 ml) gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden mit Wasser (10 ml), das Natriumthiosulfat (1–5 mg) enthielt, ausgeschüttelt, dann mit Wasser (10 ml). Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde eingedampft, zuletzt bei 10⁻⁶ Torr. Bei nichtkristallinen Produkten wurde der Rückstand durch Molekular-Destillation gereinigt.

Die Darstellung der Verbindungen

Trideuteromethyl-2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-glucopyranosid. Tetra-O-methyl-D-glucose (0.1 g) wurde nach (b) mit Trideuteromethyljodid (0.5 ml) methyliert. Ausbeute 0.107 g (100%).

1-Acetamido-1-desoxy-2,3,4,6-tetra-O-methyl-β-D-glucopyranose. Glucose-NH₂⁶ wurde in Methanol mit Ketten zur 1-Acetamido-1-desoxy-β-D-glucose umgesetzt⁷ und nach (b) methyliert (1 g). Der Rückstand kristallisierte zum Teil. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und mit Benzin 60/70 versetzt. Die Kristalle wurden abfiltriert und zweimal in Benzol-Benzin umkristallisiert. Ausbeute 0.129 g (9%). F 162–163.5°.

Der sirupöse Anteil wurde durch Molekulardestillation (10⁻³ Torr/Badtemp. 130°) gereinigt. Ausbeute 0.648 g (49%). Die Massenspektren zeigten, dass die kristalline Substanz den gesuchten O-Methyläther der 1-Acetamido-1-desoxy-β-D-glucose darstellt, während der Sirup das N-Methyl-Derivat dieser Verbindung ist.

Methyl-2-acetamido-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methyl-β-D-glucopyranosid. N-Acetyl-glucosamin (1 g) wurde nach b) methyliert. Ausbeute 1.17 g (94%). Die Substanz läßt sich sublimieren (10⁻⁵ Torr/140°) F 199°.

Methyl-2-desoxy-2-(N-methyl-acetamido)-3,4,6-tri-O-methyl-β-D-glucopyranosid. Methyl-2-acetamido-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methyl-β-D-glucopyranosid (0.5 g) wurde mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid methyliert.⁸ Das Rohprodukt wurde auf eine Kieselgel-Säule gegeben und mit Benzol-Äthanol 5:1 eluiert. Das Hauptprodukt erschien als zweite Fraktion und wurde durch Molekular-Destillation (10⁻⁶ Torr/70°) gereinigt. Die Substanz war nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich, das Massenspektrum bewies die Zusammensetzung C₁₂H₂₅O₆N. Ausbeute 0.352 g (67%).

Methyl-3-acetamido-3-desoxy-2,4,6-tri-O-methyl-D-allopyranosid. 3-Amino-3-desoxy-1,2:5,6-diisopropyliden-D-allofuranose⁹ (1.4 g) wurde nach (a) acetyliert. Ausbeute 1.55 g (97%). Der Sirup wurde 2 h bei 70° mit n/10 Schwefelsäure (100 ml) hydrolysiert. Dann zeigte das Dünnschichtchromatogramm nur eine Substanz. Nach Entionisieren über IR 45 (OH⁻) wurde eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Nach Zusatz von abs. Äthanol und Benzin 60/70 und Einengen kristallisierte die 3-Acetamido-3-desoxy-D-allose aus. Ausbeute 0.893 g (86%) F 48–51°.

Die 3-Acetamido-3-desoxy-D-allose wurde nach (b) methyliert (0.321 g). Das Produkt war ein Sirup, der durch Molekular-Destillation gereinigt wurde (10⁻⁴ Torr/115°). Ausbeute 0.338 g (84%).

Methyl-5-acetamido-5-desoxy-2,3,4-tri-O-methyl-β-D-xylopiperidinosid. 5-Acetamido-5-desoxy-D-xylopiperidinosid⁹ (0.5 g) wurde nach (b) methyliert, der erhaltene Sirup durch Molekular-Destillation gereinigt (10⁻⁴ Torr/70°). Ausbeute 0.591 (91%).

Methyl-2,3,4-tri-O-methyl-α-D-xylothiapyranosid. Methyl-α-D-xylothiapyranosid⁹ (0.304 g) wurde nach (b) methyliert. Nach Destillation (10⁻³ Torr/55°) beweglicher Sirup. Ausbeute 0.332 g (89%).

Methyl-6-acetamido-6-desoxy-2,3,4-tri-O-methyl-D-glucopyranosid. Methyl-6-amino-6-desoxy-D-glucopyranosid-hydrochlorid⁹ (0.7 g) wurde nach (a) acetyliert. Farblose Kristalle F 158–160° (Äthanol). Ausbeute 0.62 g (86%). Die N-Acetyl-Verbindung (0.3 g) wurde nach (b) methyliert. Farblose Kristalle F 121–122° (Benzol-Benzin 60/70°). Ausbeute 0.286 g (81%).

Methyl-6-desoxy-6-trideuteroacetamido-2,3,4-tri-O-methyl-D-glucopyranosid. Nach dem voranstehenden Verfahren wurde die deuterierte Verbindung hergestellt. Methyl-6-desoxy-6-trideuteroacetyl-D-glucopyranosid F 158.5–159.5° (99%). O-Methyläther F 120–122° (93%).

⁶ A. R. Ling und D. R. Nanji, *J. Chem. Soc.* **121**, 1682 (1922).

⁷ C. Niemann und J. T. Hays, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2960 (1940).

⁸ R. L. Whistler u. M. L. Wolfrom, *Methods in Carbohydrate Chemistry* Vol. I (63) u. (72). Academic Press, New York u. London (1962).

⁹ R. L. Whistler, M. S. Feather u. D. L. Ingles, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 122 (1962);
D. L. Ingles u. R. L. Whistler, *J. Org. Chem.* **27**, 3896 (1962).