

DIE RINGGRÖSSE DES GALACTURONSÄUREBAUSTEINS IM ANTIBIOTIKUM MOENOMYCIN A

P. WELZEL,* F.-J. WITTELER und L. HERMSDORF

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Postfach 102148, D-4630 Bochum 1, West Germany

und

W. RIEMER

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim-Ruhr, West Germany

(Received in Germany 8 May 1979; in revised form 12 September 1979)

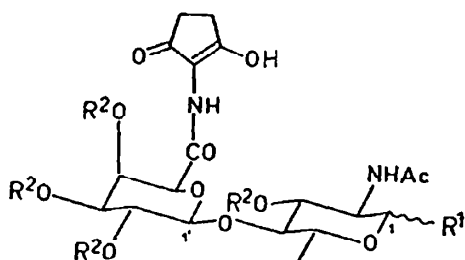
Abstract—Ring size of the galacturonic acid part of the moenomycin A degradation products 1, 2, and 3 has been determined.

In der voranstehenden Arbeit haben wir über Ergebnisse berichtet, die die Strukturen der Moenomycin-A-Abbauprodukte 1, 2 und 3 belegen. Die Verknüpfung von 2-Aminocyclopentan-1,3-dion, D-Galacturonsäure und D-Chinovosamin in diesen Verbindungen wurde im wesentlichen anhand der Massenspektren abgeleitet. Der massenspektrometrische Zerfall ist durch α -Spaltung an der Uronamid-CO-Gruppe, Abspaltung der Substituenten an C-1 von Chinovosamin- und Galacturonsäure-Einheit zu den entsprechenden Oxoniumionen, sowie durch Fragmentierungen im Chinovosaminanteil charakterisiert, aus denen neben der 1 \rightarrow 4-Verknüpfung von Galacturonamid- und Chinovosamin-Baustein auch auf die pyranoid Struktur der Chinovosamin-Einheit geschlossen werden konnte. Spaltungen von 1, 2 und 3 mit Informationen über die Ringgrösse des

enthalten können, haben wir die Modellsubstanzen 4, 5, 6 und 7 untersucht. Die Spektren der Furanosiduronamide 4 und 5 waren praktisch identisch und unterschieden sich charakteristisch von denen der Pyranosiduronamide 6 und 7. Sie wiesen einen intensiven Peak bei m/z 217 auf (25 % rel. Int. bei 4, 34 % bei 5), der dem durch Bindungsbruch zwischen C-4 und C-5 gebildeten Oxonium-Ion *a* entspricht.² Abspaltung von Essigsäure und Keten aus *a* lieferte in beiden Spektren den base peak bei m/z 115.—In den Massenspektren von 6 und 7 entsprach dem korrespondierenden Oxonium-Ion *b* ein Peak bei m/z 289 (6 % rel. Int. bei 6, 9 % bei 7). Besonders auffallend war in den Spektren von 6 und 7 eine Fragmentreihe mit den Ionen m/z 274, 214, 172, 154 und 130 (base peak). Ihre Bildung dürfte durch Bruch der Bindung zwischen C-1 und C-2 und Verlust der Acetoxygruppe an C-3 zu m/z 274 eingeleitet werden und—wie von Biemann *et al.*³ bei acetylierten Methylpyranosiden gefunden—neben der Eliminierung von Essigsäure auch den Verlust von Methylformiat einschliessen.

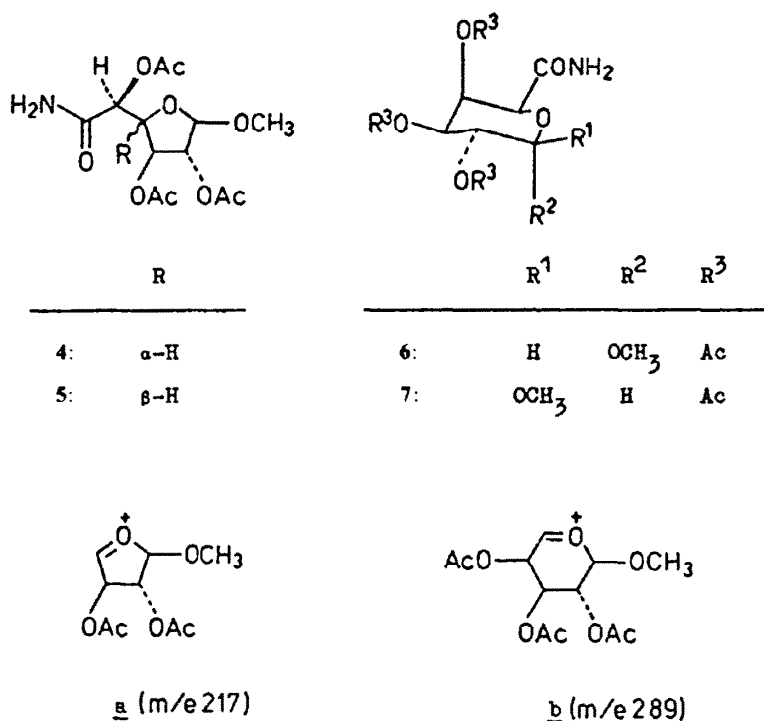
Keine der Zerfallsreaktionen, durch die 4, 5, 6 und 7 im Massenspektrometer abgebaut werden, liessen sich jedoch in den Spektren von 1, 2 und 3 nachweisen,¹ so dass zur Ringgrösse der Uronamid-Einheit anhand der Massenspektren keine Aussage möglich war. Dagegen waren im 270 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 1 die Signale aller Protonen so weit voneinander getrennt, dass eine eindeutige und die Struktur beweisende Zuordnung gelang.⁴ Die Ergebnisse der Spektreninterpretation sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Abb. 1 zeigt den Bereich des Spektrums zwischen δ = 3.5 und 5.8, in dem die wesentlichen Informationen über Konstitution, Konfiguration und Konformation der Disaccharid-Einheit enthalten sind.

Entkopplungsexperimente belegen, dass das Dublett bei δ = 4.63 (J = 8.4 Hz) dem 1-H des Chinovosamin-Teils entspricht, das dem Multipllett des Methinprotons der 2-Propylgruppe benachbarte doppelte Dublett (nach H-D Austausch an der Acetamidogruppe) bei 3.83 dem 2-H, das etwas verwaschene doppelte Dublett bei δ = 5.31 dem 3-H, der schmale Multipllett-Komplex bei 3.5–3.6 den



	R ¹	R ²
1	β -OCH(CH ₃) ₂	Ac
2	β -OCH ₃	Ac
3	α -OAc	Ac

Galacturonamid-Teils fanden wir nicht.¹ Mit der Fragestellung, ob die Massenspektren derartiger Uronamide Informationen über die Ringgrösse



Protonen an C-4 und C-5. Die relativ geringe chemische Verschiebung von 4-H und die für ein Proton neben einer Estergruppe erwartete Lage des 3-H-Multipletts bestätigen die Aussage des Massenspektrums,¹ dass die 3-OH-Gruppe des Chinovosamins in **1** acetyliert und dass die Uronsäure in der 4-Position angeknüpft ist. Aus dem Wert der (für diaxiale Protonen typischen) Kopplungskonstante $J_{2,3} = 10.2$ Hz lässt sich auf die 4C_1 (D)-Konformation der Chinovosamin-Einheit und folglich aus $J_{1,2} = 8.4$ Hz auf die β -equatoriale Lage der 2-Propyloxygruppe an C-1 schließen.—Das Dublett

von 1'-H des Galacturonamid-Teils von **1** liegt bei $\delta = 4.74$ ($J_{1',2'} = 7.9$ Hz). Bei $\delta = 5.73$ tritt ein doppeltes Dublett auf, das 4'-H entspricht. Wurde mit der Frequenz von 4'-H eingestrahlt, so entstand aus dem Dublett von 5'-H bei 4.25 ein Singulett. Besonders interessant ist ein Multiplett-Komplex bei 5.0–5.2, der aus zwei doppelten Dubletts besteht, die 2'-H und 3'-H entsprechen. Beim Einstrahlen auf die Frequenz von 4'-H fiel das bei höherem Feld ($\delta = 5.07$) liegende Doppeldublett zu einem Dublett ($J_{2',3'} = 10.6$ Hz) zusammen, das demnach 3'-H zuzuordnen ist. Einstrahlen mit der Frequenz von 1'-H vereinfachte

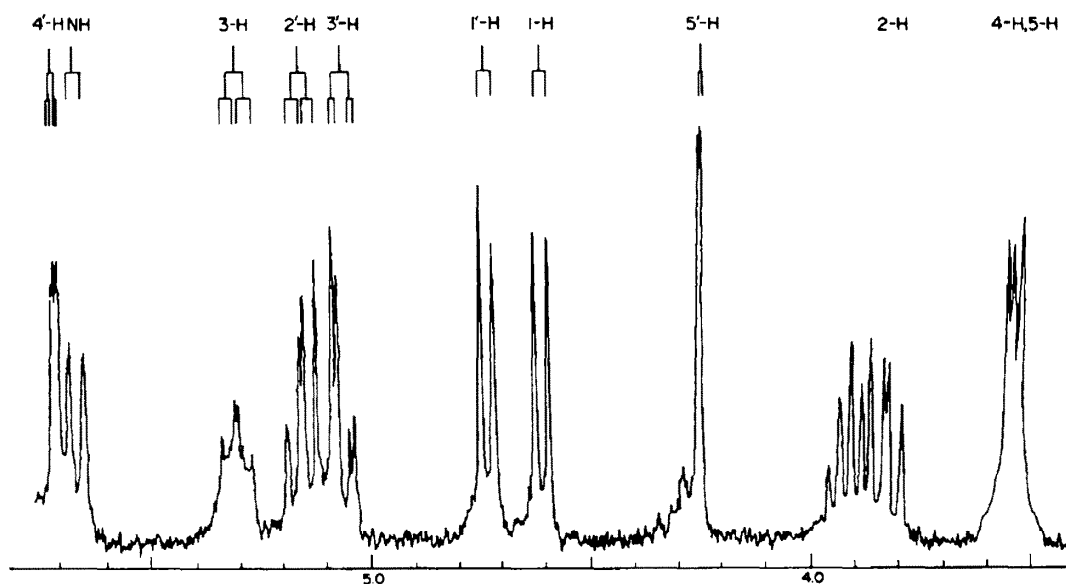


Abb. 1. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **1** bei 270 MHz in CDCl_3 (δ -Werte in ppm)

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektren von 1*, 2* und 3* in CDCl_3 (δ -Werte in ppm)

	1	2 ¹⁴⁾	3 ¹⁴⁾
Chinovosamin- teil			
1'-H	4.65 (d, $J_{1,2}=8.4$ Hz)	4.42 (d, $J_{1,2}=8$ Hz)	6.10 (d, $J_{1,2}=4$ Hz)
2'-H	3.83 (dd, $J_{2,1}=8.4$ Hz, $J_{2,3}=10.2$ Hz)	4.02 (m, $J_{2,\text{NH}}=10$ Hz, $J_{2,1}=8$ Hz, $J_{2,3}=10$ Hz)	4.55-4.20 (m)
3-H	5.31 (m)	5.50-5.00 (m)	5.50-5.00 (m)
4-H	3.5-3.6 (m)	3.80-3.40 (m)	4.00-3.50 (m)
5-H	3.5-3.6 (m)	3.80-3.40 (m)	4.00-3.50 (m)
CH_3 -6	1.32 (d, $J_{6,5}=5.1$ Hz)	1.32 (d, $J_{6,5}=6$ Hz)	1.32 (d, $J_{6,5}=6$ Hz)
NH	5.68 (d, $J_{\text{NH},2}=5.1$ Hz)	5.90 (d, $J_{\text{NH},2}=10$ Hz)	5.88 (d, $J_{\text{NH},2}=10$ Hz)
Galacturon- säureteil			
1'-H	4.74 (d, $J_{1',2'}=7.9$ Hz)	4.82 (m, $\nu_{1/2}=9$ Hz)	4.83 (m, $\nu_{1/2}=9$ Hz)
2'-H	5.16 (dd, $J_{2',1'}=7.9$ Hz, $J_{2',3'}=10.6$ Hz)	5.50-5.00 (m)	5.50-5.00 (m)
3'-H	5.07 (dd, $J_{3',2'}=10.6$ Hz, $J_{3',4'}=3.1$ Hz)	5.50-5.00 (m)	5.50-5.00 (m)
4'-H	5.73 (dd, $J_{4',3'}=1.3$ Hz, $J_{4',5'}=3.1$ Hz)	5.75 (nicht aufge- löstes m, $\nu_{1/2}=6$ Hz)	5.75 (nicht aufge- löstes m, $\nu_{1/2}=5$ Hz)
5'-H	4.25 (d, $J_{5',4'}=1.3$ Hz)	4.37 (verbreitertes s, $\nu_{1/2}=4$ Hz)	4.38 (verbreitertes s, $\nu_{1/2}=4$ Hz)
Chrophor- teil			
CH_2 -4	2.55 (m)	2.59 (s)	2.60 (s)
CH_2 -5	2.59 (m)	2.59 (s)	2.60 (s)
OH	10.92 (s)	12.30 (breites s)	12.33 (breites s)
NH	8.32 (s)	8.37 (s)	8.33 (s)
weitere Protonen			
OCH_3		3.51	
$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	1.11 (d, $J=6.0$ Hz)		
$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	1.21 (d, $J=6.2$ Hz)		
HAc, OAc	1.90; 1.98; 2.00; 2.06; 2.08		

* 270 MHz-Spektrum.

* 90 MHz-Spektrum.

* nach H-D-Austausch an der Acetamidogruppe

das bei $\delta = 5.16$ liegende Doppeldublett von 2'-H zu einem Dublett ($J_{2',3'} = 10.6$ Hz).

Die vergleichsweise geringe chemische Verschiebung von 5'-H ist nur mit der Annahme verständlich, dass dieses Proton geminal zu einem Ethersauerstoff ist. Die Urnsäure muss demnach in der Pyranoseform vorliegen. Die geschilderten Entkopplungsexperimente zeigen ferner, dass 1'-H und 2'-H bzw. 2'-H und 3'-H jeweils trans-diaxial zueinander stehen. Die Galacturonsäure-Einheit liegt folglich in der $^4\text{C}_{1(\text{D})}$ -Konformation vor, und Galacturonsäure und Chinovosamin sind β -glycosidisch miteinander verknüpft. Die bei 1 gefundenen Kopplungskonstanten entsprechen denen, die Rees für β -D-Galacturonsäure angegeben hat.⁵

Die Signalzuordnungen des Galacturonamid-Teils von 1 und damit der Nachweis der

Pyranosiduronamid-Struktur werden auch durch Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von 7 (s. Tabelle 2) bestätigt. 4-H von 7 liefert — dies entspricht den Beobachtungen bei 1 (vgl. Tabelle 1) — ein doppeltes Dublett bei 5.76 ($J_{4,3} = 2.8$ Hz, $J_{4,5} = 1.5$ Hz), 5-H ein Dublett bei 4.28. In dem entsprechenden Furanosiduronamid 5 liegt dagegen das doppelte Dublett von 4-H bei 4.53 ($J_{4,3} = 5.8$ Hz, $J_{4,5} = 2.8$ Hz) und das Dublett von 5-H, wie zu erwarten, bei ziemlich tiefem Feld ($\delta = 5.44$).

Das 1-H-Signal von 7 ist im 270 MHz-Spektrum ein Dublett mit $J_{1,2} = 7.5$ Hz, im 90 MHz-Spektrum dagegen ein "doppeltes Dublett" mit Linienabständen von ca 6.0 und 1.5 Hz (s. Abb. 2). Die grössere Multiplizität dieses Spektrentails als die, die man bei einer Interpretation nach 1. Ordnung für $J_{1,3} = 0$ Hz erwartet, ist eine Folge der geringen Verschie-

Tabelle 2. ^1H -NMR-Spektren von 4-7 bei 90 MHz† in CDCl_3 (δ -Werte in ppm)

	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	CH_2CO	OCH_3	NH
4	4.86 (d, $J_{1,2}=1.4\text{Hz}$)	5.07 (dd, $J_{2,1}=1.4\text{Hz}$, $J_{2,3}=2.8\text{Hz}$)	5.40 (dd, $J_{3,2}=2.8\text{Hz}$, $J_{3,4}=5.7\text{Hz}$)	4.70 (dd, $J_{4,3}=5.7\text{Hz}$, $J_{4,5}=7.8\text{Hz}$)	5.31 (d, $J_{5,4}=7.8\text{Hz}$)	2.00(s) 2.05(s) 2.09(s)	3.36(s)	6.34 (s, $\nu_{1/2}=12\text{Hz}$) 6.57 (s, $\nu_{1/2}=12\text{Hz}$)
4*	5.36 (d, $J_{1,2}=1.4\text{Hz}$)	5.73 (dd, $J_{2,1}=1.4\text{Hz}$, $J_{2,3}=2.8\text{Hz}$)	6.53 (dd, $J_{3,2}=2.8\text{Hz}$, $J_{3,4}=5.8\text{Hz}$)	6.89 (dd, $J_{4,3}=5.8\text{Hz}$, $J_{4,5}=7.3\text{Hz}$ *)	7.30 (d, $J_{5,4}=7.3\text{Hz}$)	2.26(s) 2.63(s) 2.77(s)	3.77(s)	8.16 (s, $\nu_{1/2}=10\text{Hz}$) 8.52 (s, $\nu_{1/2}=10\text{Hz}$)
5	4.93 (s)	5.05 (breites s)	ca. 5.00*	4.53 (dd, $J_{4,3}=5.8\text{Hz}$, $J_{4,5}=2.8\text{Hz}$ *)	5.44 (d, $J_{5,4}=2.8\text{Hz}$)	2.07(s) 2.09(s) 2.21(s)	3.34(s)	6.44 (s, $\nu_{1/2}=17\text{Hz}$)
5*	5.55 (s)	5.66 (d, $J_{2,3}=1.6\text{Hz}$)	6.15 (dd, $J_{3,2}=1.6\text{Hz}$, $J_{3,4}=5.8\text{Hz}$)	6.82 (dd, $J_{4,3}=5.8\text{Hz}$, $J_{4,5}=2.3\text{Hz}$)	8.21 (d, $J_{5,4}=2.3\text{Hz}$)	2.33(s) 2.40(s) 2.59(s)	3.78(s)	8.26 (ver- decktes breites s)
6	5.06-5.20 (m, Kopplungen nicht bestimmbar)		Bereich 5.4 (m, nicht eindeutig zuzuordnen)	5.83 (dd, $J_{4,3}=3.2\text{Hz}$, $J_{4,5}=1.6\text{Hz}$)	4.47 (d, $J_{5,4}=1.6\text{Hz}$)	1.98(s) 2.10(s) 2.10(s)	3.44(s)	6.50 (s, $\nu_{1/2}=6\text{Hz}$)
6*	5.78 (d, $J_{1,2}=3.6\text{Hz}$)	6.15 (dd, $J_{2,1}=3.6\text{Hz}$, $J_{2,3}=11\text{Hz}$)	6.89 (dd, $J_{3,2}=11\text{Hz}$, $J_{3,4}=3.2\text{Hz}$)	10.40 (m)	7.92 (breites s)	2.40(s) 2.48(s) 2.62(s)	3.69(s)	7.94, 8.34
7	4.49**	5.10-5.40 (m, keine Zuordnungen möglich)		5.76 (dd, $J_{4,3}=2.8\text{Hz}$, $J_{4,5}=1.5\text{Hz}$)	4.28 (d, $J_{5,4}=1.5\text{Hz}$)	1.97(s) 2.08(s) 2.11(s)	3.58(s)	6.51 (s, $\nu_{1/2}=8\text{Hz}$)
7**	4.47 (d, $J_{1,2}=7.5\text{Hz}$)	5.23 (dd, $J_{2,1}=7.5\text{Hz}$, $J_{2,3}=10.4\text{Hz}$)	5.10 (dd, $J_{3,2}=10.4\text{Hz}$, $J_{3,4}=3.3\text{Hz}$)	5.77 (m, nicht aufge- gelöst)	4.23 (d, $J_{5,4}=1\text{Hz}$)	1.98(s) 2.08(s) 2.09(s)	3.58(s)	5.99 (s, $\nu_{1/2}=8\text{Hz}$) 6.50 (s, $\nu_{1/2}=8\text{Hz}$)
7*	5.65 (d, $J_{1,2}=8\text{Hz}$)	6.26 (dd, $J_{2,1}=8\text{Hz}$, $J_{2,3}=10.4\text{Hz}$)	7.19 (dd, $J_{3,2}=10.4\text{Hz}$, $J_{3,4}=3.3\text{Hz}$)	11.58 (m)	9.19 (s, $\nu_{1/2}=3.6\text{Hz}$)	2.01(s) 2.47(s) 2.68(s)	3.84(s)	8.32 (s, $\nu_{1/2}=7\text{Hz}$) 8.64 (s, $\nu_{1/2}=8\text{Hz}$)

* Spektrum nach Zusatz von 0.2 Äquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$ * Spektrum nach Zusatz von 0.3 Äquivalenten $\text{Eu}(\text{fod})_3$

* nicht eindeutig bestimmbar

** 4 Linien mit Abständen von 6.0 und 1.5 Hz

** 270 MHz- ^1H -NMR-Spektrum

bungsdifferenz $\nu_{2-\text{H}} - \nu_{3-\text{H}}$ (ca 30 Hz im 270 MHz- ^1H -NMR-Spektrum, d.h. im 90 MHz-Spektrum ist $\frac{\Delta\nu}{J}$

etwa 1). Berechnet man mit den aus dem 270 MHz-Spektrum entnommenen Parametern das 90 MHz-Spektrum, so ergibt sich für 1-H ein 4-Linien-Multipllett mit Linienabständen von 6.0 und 1.5 Hz.

Auch in den durch unzureichende Auflösung unübersichtlichen und nur schwer zu analysierenden 90 MHz-Spektren von 2 und 3 tritt bei $\delta = 4.82$ ein "doppeltes Dublett" mit Linienaufspaltung von ca 6 und 1.5 Hz auf.^{6,7} Wir haben dieses Multipllett früher 4'-H zugeordnet.^{6,7} Entsprechend den Entkopplungs-experimenten musste dann das nicht aufgelöste Signal bei $\delta = 5.72$ 2'-H und das verbreiterte Singulett bei $\delta = 4.37$ 1'-H zugeschrieben werden, während die Signale von 3'-H und 5'-H zusammen mit 3-H des

Chinovosamin-Teils in dem nicht aufgelösten Multipllett-Komplex zwischen 5.00 und 5.50 angenommen wurden. Basierend auf dieser Spektrendeutung haben wir damals der Galacturonamid-Einheit in 2 und 3 eine furanoide Struktur zugeschrieben. Die oben geschilderte und eindeutige Spektreninterpretation des 270 MHz-Spektrums von 1 widerlegt diesen früheren Strukturvorschlag. Die 90 MHz-Spektren von 2 und 3 sind nun richtig entsprechend Tabelle 1 zuzuordnen; die seinerzeit durchgeführten Doppelresonanzexperimente sind damit bestens im Einklang.^{6,7}

Tschesche und Moch haben kürzlich ein Methyl-O-(methyl- β -D-galactosyluronat)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2,6-dideoxy- β -D-glucopyranosid beim Abbau des Monomycins erhalten.⁸ Das relativ tiefliegende ^{13}C -NMR-Signal dieser Verbindung bei $\delta = 88.1$ wurde C-4' der Uronamid-Einheit zugeschrieben, und das ^{13}C -NMR-Spektrum wurde daraufhin als Bestätigung dafür angesehen, dass der Galacturonsäure-Baustein

† Von 7 ist auch das 270 MHz-Spektrum angegeben.

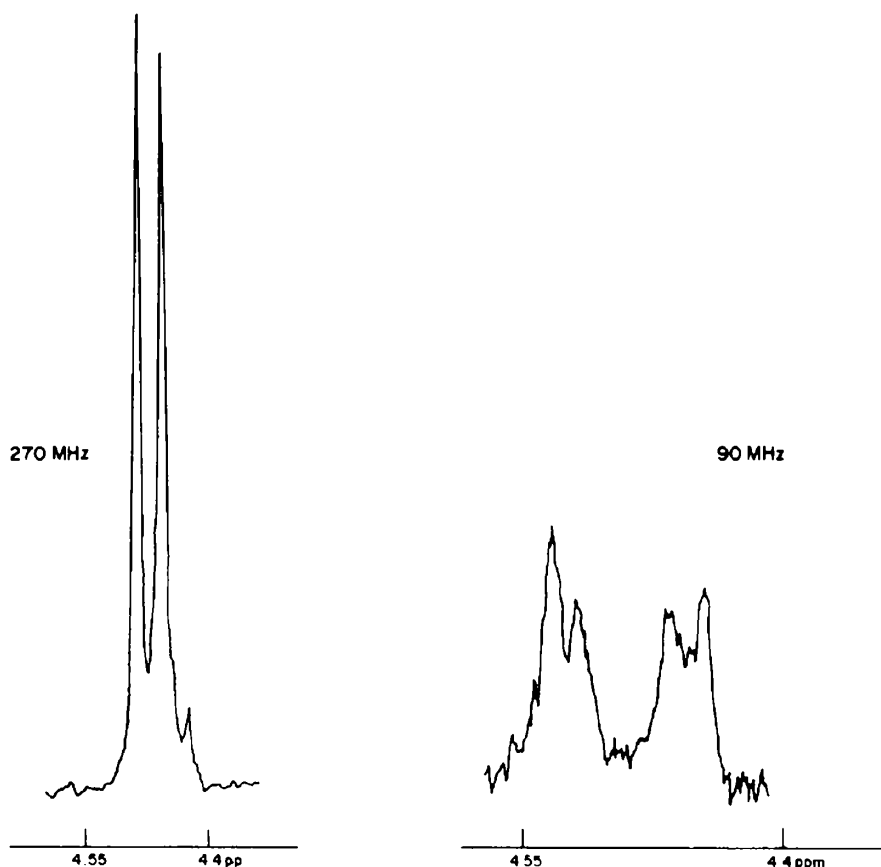


Abb. 2. 1-H-Signal in den NMR-Spektren von 7 bei 90 und 270 MHz (in CDCl_3 , δ -Werte in ppm).

im Moenomycin A in furanoider Form vorliegt.⁸ Das Signal bei $\delta = 88.1$ dürfte jedoch C-4 der Chinovosamin-Einheit entsprechen: Bei 8 als Modellsubstanz hat C-4 eine chemische Verschiebung von $\delta = 80.7$.⁹ Geht man davon aus, dass zu diesem Wert der diamagnetische γ -Effekt der OH-Gruppe an C-6 etwa 5-6 ppm beiträgt,¹⁰ so erwartet man für C-4 des Moenomycin-Abbauproduktes von Tschesche und Moch⁸ (das an C-6 keine OH-Gruppe trägt) eine

chemische Verschiebung von $\delta = 86-87$. Der experimentelle Wert ($\delta = 88.1$ ⁸) stimmt damit bestens überein. Nach dieser Zuordnung des C-4-Signals lässt sich dem Spektrum entnehmen,⁸ dass die Signale von C-4' und C-5' im gleichen Bereich liegen wie bei β -D-Galacturonsäure in der Pyranoseform.¹¹

Für das von Tschesche und Moch⁸ beschriebene Produkt ist somit die Struktur 9 anzunehmen, die in Übereinstimmung mit den oben abgeleiteten Strukturen der Moenomycin-Abbauprodukte 1, 2 und 3 ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

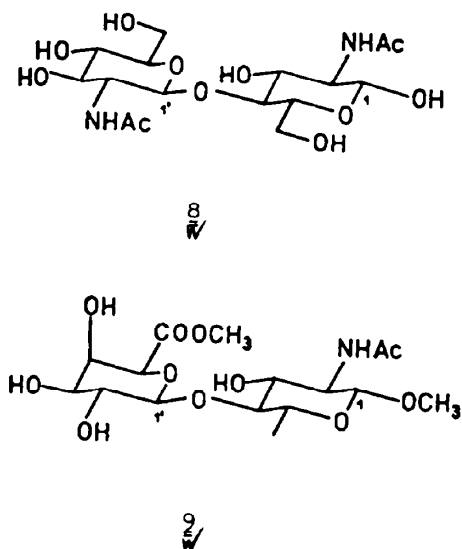
Allgemeines: s. Lit.¹

Methyl-2,3,5-tri-O-acetyl- β -D-glucofuranosiduronamid (4)

Darstellung nach Lit.^{12,13} ¹H-NMR: s. Tabelle 2; MS: m/z ($\%$) = 315 (2, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), 302 (3), 217 (25, a), 214 (19), 182 (12), 172 (12), 171 (12), 170 (15), 159 (18), 157 (16), 154 (10), 140 (14), 139 (9), 130 (8), 129 (23), 128 (50), 127 (14), 117 (43), 115 (100), 112 (18), 103 (14), 100 (17), 97 (10), 87 (25), 86 (54), 85 (52), 75 (29), 73 (18), 69 (15).

Methyl-2,3,5-tri-O-acetyl- β -D-galactofuranosiduronamid (5)

302.3 mg Methyl-(methyl- β -D-galactofuranosid) uronat¹³ wurden in 15 ml abs. Methanol gelöst und bei 0° mit 30 ml einer gekühlten, gesättigten Lösung von Ammoniak in abs. Methanol versetzt und 22 hr im Eisbad gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgedampft, die Substanz zweimal in abs. Methanol aufgenommen und jedesmal zur Trockne abgedampft, um restliches Ammoniak zu entfernen. Von den erhaltenen 255.1 mg (91 %) Uronamid wurden 176.3 mg in



4 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid 19.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde dann mit 8 ml 2-Propanol versetzt und 3 l bei Raumtemp. gerührt, um überschüssiges Acetanhydrid zu entfernen. Anschließend wurde abgedampft, dreimal mit Toluol versetzt und jedesmal bis zur Trockne abgedampft. Ausbeute 265.8 mg (94%). **5**. Die Substanz kristallisierte bisher nicht. ¹H-NMR: s. Tabelle 2; MS: m/z ($^{100}\%$) = 333 (<1 , M^+), 302 (6), 217 (34, $C_9H_{13}O_6^+$, a), 214 (19), 182 (12), 172 (15), 171 (14), 170 (10), 159 (21), 157 (26), 154 (14), 146 (10), 145 (10), 140 (18), 129 (28), 128 (39), 127 (11), 117 (52), 115 (100), 87 (31), 86 (41), 85 (61), 84 (19), 75 (93), 74 (16), 73 (16), 69 (19); $C_{13}H_{19}NO_6$ (333.3) Molmasse 333 (MS).

Darstellung von **6** und **7**

214.4 mg eines Gemisches der anomeren Methyl-/methyl-D-galactopyranosid)uronate¹³ wurden wie für **5** beschrieben, mit methanol. Ammoniak umgesetzt und das Reaktionsprodukt anschließend acetyliert. Ausbeute 308.8 mg (94%) eines Gemisches von **6** und **7**. Nach säulenchromatographischer Trennung an 70 g Kieselgel (Petrolether/Chloroform/Ethanol 11:6:2) wurden 160.6 mg (52%) **6** und 63.9 mg (21%) **7** neben 17.2 mg einer Mischfraktion erhalten.

Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-galactopyranosiduronamid (**6**)

6 kristallisierte bisher nicht. ¹H-NMR: s. Tabelle 2; MS: m/z ($^{100}\%$) = 333 (<1 , M^+), 302 (5), 289 (6, b), 274 (10), 232 (9), 214 (34), 172 (66), 171 (20), 154 (19), 140 (27), 130 (100), 117 (37), 115 (40), 112 (38); $C_{13}H_{19}NO_6$ (333.3) Molmasse 333 (MS).

Methyl-2,3,4-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosiduronamid (**7**)

7 kristallisierte bisher nicht. ¹H-NMR: s. Tabelle 2; MS: m/z ($^{100}\%$) = 302 (4, $[M-OCH_3]^+$), 289 (9, $C_{12}H_{17}O_8^+$, b), 274 (8), 214 (28), 172 (56), 171 (23), 154 (17), 140 (13), 130 (100), 117 (44), 115 (27), 112 (33); $C_{13}H_{19}NO_6$ (333.3) Gef. m/z 302 $[M-OCH_3]^+$

Danksagungen—Herrn Dr. D. Müller danken wir für die Massenspektren, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Förderung.

LITERATUR

- ¹P. Welzel, F.-J. Witteler, L. Hermsdorf und W. Riemer, *Tetrahedron*, **37**, 101 (1981).
- ²J. Lönngren und S. Svensson, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **29**, 41 (1974); T. Radford und D. C. DeJongh in G. R. Waller (Herausg.), *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, S. 313. Wiley Interscience, New York (1972).
- ³D. C. DeJongh und K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2289 (1963); vgl. auch V. Mihálov, V. Kováčik und P. Kováč, *Carbohydr. Res.* **70**, 239 (1979) und die dort zitierte Lit.
- ⁴Zusammenfassungen: B. Coxon, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **27**, 7 (1972); L. D. Hall, *Ibid.* **29**, 11 (1974).
- ⁵D. A. Rees und A. W. Wight, *J. Chem. Soc. (B)*, 1366 (1971); vgl. auch S. B. Tjan, A. G. J. Voragen und W. Pilnik, *Carbohydr. Res.* **34**, 15 (1974).
- ⁶P. Welzel, H. Buhlke, P. Michalke, J. Simons, L. Winterfeld, R. Tschesche, H.-W. Fehlhaber und G. Huber, *Tetrahedron Letters* 227 (1973).
- ⁷H. Buhlke, Dissertation, Universität Bonn (1971); P. Michalke, Dissertation, Universität Bonn (1972).
- ⁸R. Tschesche und J. E. Moch, *Tetrahedron Letters* 2119 (1979).
- ⁹P. Colson und R. K. King, *Carbohydr. Res.* **47**, 1 (1972).
- ¹⁰P. A. J. Corin und M. Mazurek, *Can. J. Chem.* **53**, 1212 (1975).
- ¹¹B. Casu, G. Gatti, N. Cyr und A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.* **41**, C6 (1975).
- ¹²E. M. Osman, K. C. Hobbs und W. E. Walston, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2726 (1951).
- ¹³H. W. H. Schmidt und H. Neukom, *Helv. Chem. Acta* **47**, 865 (1964), *Ibid.* **49**, 510 (1966).
- ¹⁴vgl. Lit.^{6,7}