

denen Methyl-2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid, sowie Methyltetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosid stabil sind. Die Reaktion verläuft unter Nachbargruppenbeteiligung der *trans*-ständigen Acetamidogruppe über ein Oxazolinium-Ion wie **12** und führt dementsprechend zu β -Transglycosylierungsprodukten.¹⁷

Reaktion von **4** mit Trifluoressigsäure

Die Umsetzung von N-Acetylglucosamin (**4**) mit Trifluoressigsäure ist kürzlich von Ranganathan *et al.*¹⁸ untersucht worden. Sie fanden, dass dabei ein nur in Trifluoressigsäure stabiles Produkt entsteht. Seine Bildung liess sich ¹H-NMR-spektroskopisch durch das Auftauchen eines Dubletts bei $\delta = 6.98$ ($J = 5.5$ Hz) und eines CH₃-Singulets bei $\delta = 2.67$, sowie das Verschwinden der N-Acetylglucosamin-Signale des 1β -H bei $\delta = 5.50$ und der N-Acetylgruppe bei $\delta = 2.38$ verfolgen. Dem Reaktionsprodukt wurde die Struktur **9** zugeschrieben.¹⁸ Dieser Vorschlag wird jedoch durch das rauschentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum widerlegt. Neben den beiden Quartetts der Trifluoressigsäure waren im Spektrum keine weiteren Signalaufspaltungen durch Kohlenstoff-Fluorkopplungen zu erkennen. Strukturen mit Trifluoracetat-Gruppierungen (wie **9** und **10**) waren damit ausgeschlossen. Dagegen ist die Formel **11** mit den spektroskopischen Befunden im Einklang. Im ¹³C-NMR-Spektrum wurden zwei Signale bei $\delta = 12.7$ und 180.6 beobachtet, die der 2-CH₃-Gruppe und dem C-2-Atom des protonierten Oxazolin-Teils zugeordnet werden können. Die Signale der N-Acetylgruppe fehlten; im zum Vergleich in Trifluoressigsäure-Lösung aufgenommenen Spektrum von **8** lagen sie bei $\delta = 20.9$ und *ca* 175. Die oben erwähnten Signale im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 6.98$ und 2.67 entsprechen 1β -H und der 2-CH₃-Gruppe von **11**. Bei **12**, das zum Vergleich in Trifluoressigsäure vermessen wurde, lieferte 1β -H ein Dublett bei $\delta = 6.80$ und die 2-CH₃-Gruppe ein Singulett bei $\delta = 2.65$. Allerdings war die Kopplungskonstante $J_{1,2}$ bei **12** (8.0 Hz) grösser als bei **11** (5.5 Hz).

Zusatz von 2-Propanol zur eingeeengten Trifluoressigsäure-Lösung von **11** ergab 63% β -Glycosid **5** und 37% **4** (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Nach Acetylierung des Gemisches wurde **7** in 52% Ausbeute (neben 34% **8**) isoliert, das α -Glycosid **6** war nicht nachweisbar; die Reaktion von **11** mit 2-Propanol entspricht damit dem typischen Reaktionsverhalten derartiger Oxazoline.^{17†}

Spaltung von Moenomycin

Nach Umsetzung von Moenomycin-Komplex (einem 1:1-Gemisch der Moenomyeine A und C¹) mit Trifluoressigsäure und anschliessend mit 2-Propanol wurden **13** (als Peracetylderivat charakterisiert), **16** und **15**, sowie in vergleichsweise geringer Ausbeute das Bruchstück **17** isoliert.

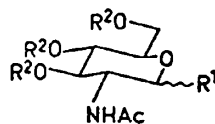
†Die Reaktion von **11** mit Wasser führt rasch zu **4** zurück;¹⁸ auch die Bildung von Glycosiden bei Zusatz von Alkoholen wird von Ranganathan *et al.* in ihrer Arbeit angedeutet.¹⁸

‡**13** wurde auch nach Spaltung von reinem Moenomycin A erhalten (s. Experimenteller Teil), entspricht also einer neuen Partialstruktur des Moenomycins A.

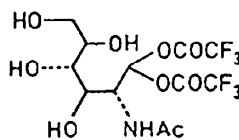
§Zur Strukturaufklärung von **15**, **16** und **17** vgl. die nachfolgende Veröffentlichung.

Wir nehmen an, dass die Transglycosylierungsprodukte **13** und **16**, sowie auch **15**, beim Abbau von Moenomycin über die entsprechenden Oxazoline entstehen. Das geschilderte Verfahren stellt eine wesentliche Verbesserung beim Abbau des Moenomycins dar; inwieweit es auch für die gezielte Spaltung anderer, geeignete 2-Acetamido-2-desoxyhexosen enthaltende, Oligo- und Polysaccharide¹³ anwendbar ist, muss sich noch erweisen. Das einfache β -Glycosid **7** reagierte in Trifluoressigsäure nicht zum Oxazolin **12**, stattdessen fand Isomerisierung zum α -Glycosid **6** statt.¹⁹ Die Umlagerung erfolgte ziemlich rasch, nach 90 min bei 37°C war **7** ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Erst gegen Ende der Reaktion waren im Spektrum die Signale des protonierten Oxazolins **12** erkennbar und **12** auch dünn-schichtchromatographisch nachweisbar.

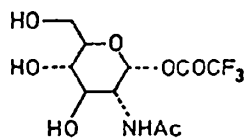
Im folgenden wird die Strukturaufklärung des aus **13** erhaltenen Peracetylderivates **14** beschrieben.‡§



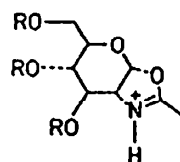
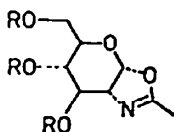
	R ¹	R ²
4:	OH	H
5:	β -OCH(CH ₃) ₂	H
6:	α -OCH(CH ₃) ₂	Ac
7:	β -OCH(CH ₃) ₂	Ac
8:	α -OAc	Ac



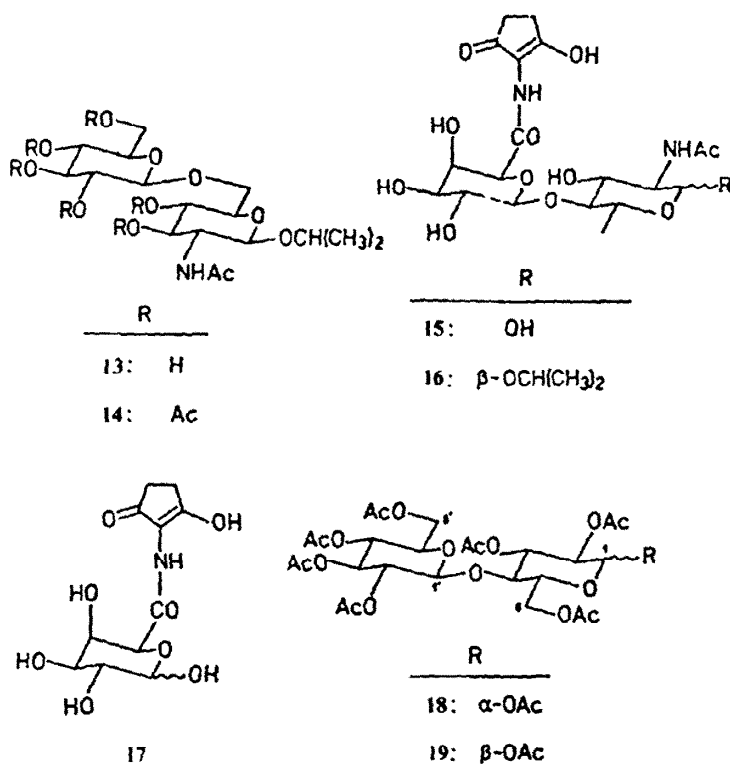
9



10



	R
11:	H
12:	Ac



Strukturaufklärung von 14

Totalhydrolyse von **14** mit 2N salzsäure ergab Glucose und Glucosamin, die dünnschichtchromatographisch und—nach O-Trimethylsilylierung und gleichzeitiger N-Acetylierung²¹—gaschromatographisch nachgewiesen wurden.—Durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie, wobei nach Entwickeln in der ersten Dimension durch Bedampfen mit HCl eine Totalhydrolyse auf der Dünnschichtplatte durchgeführt wurde,²¹ liess sich **13** bereits im Gemisch der Moenomycin-Abbauprodukte als Glucose und Glucosamin enthaltendes Bruchstück identifizieren.

Die Konstitution von **14** war aus dem Massenspektrum vollständig ableitbar (s. Schema 1).²² Das Molekölion wurde mit nur sehr geringer Intensität registriert; stattdessen trat, wie auch bei der zum Vergleich vermessenen Modellverbindung **6**, $[M + 1]^+$ als Peak höchster Masse auf.—Für den Glucose-Teil von **14** typisch sind die Fragment-Ionen m/z 331, 271, 169 und 109; sie belegen, dass die Glucose an C-1 mit dem Aminozucker verknüpft ist.²³ Die für Pyranoside charakteristische Spaltung der Bindung zwischen C-5 und C-6 von Glucose- und Glucosamin-Einheit führt zu den Bruchstück-Ionen m/z 604 und 316 (von dem sich m/z 256 ableitet). Die Bildung von m/z 316 beweist, dass die Glucose an C-6 des Glucosamins haftet.—Der Glucosamin-Teil von **14** liefert die Fragmente m/z 156, 114 und 101. Das Ion m/z 156 entsteht durch Primärsplattung zwischen C-1 und C-2 des Glucosamins, Wanderung der Acetoxygruppe von C-3 nach C-1 und Bindungsbruch zwischen C-1 und dem Ringsauerstoff, sowie zwischen C-4 und C-5.²³ Die gleichen Abbaureaktionen des Glucose-Teils, wobei jedoch die Ladung an C-1 bleibt, ergeben —nach Ketenverlust— m/z 376.

Die ¹³C-chemische Verschiebung von C-1' beträgt bei **14** $\delta = 100.3$; die Glucose-Einheit liegt demnach in Form eines β-Glycosids vor.^{24,25} Der Wert stimmt mit der chemischen Verschiebung von C-1' in α- und β-Cellobioseoctaacetat (**18** und **19**) überein.²⁶ Die übrigen Signale des Glucose-Teils von **14** wurden nach den Angaben von Dorman und Roberts²⁶ für die acetylierte Glucopyranosid-Einheit in **19** zugeordnet. Die chemische Verschiebung von C-1 ($\delta = 98.8$) und C-2 ($\delta = 55.2$) des Glucosamin-Teils von **14** beweist beim Vergleich mit den Spektren der beiden stereoisomeren Modellverbindungen **6** und **7** (s. Tabelle 1) die β-Konfiguration der Isopropoxygruppe in **14**.

Bei **6** und **7** beträgt die chemische Verschiebung von C-6 $\delta = 62.3$ bzw. 62.7. Im Spektrum von **14** liegt das entsprechende Signal, das im off-resonance-entkoppelten Spektrum ein Triplett liefert, bei $\delta = 68.3$. Die starke Tieffeldverschiebung ist auf den β-Effekt eines Alkylsubstituenten zurückzuführen und bestätigt, dass die Glucose an C-6 der Glucosamin-Einheit haftet. Die Zuordnung der Signale von C-3, C-4 und C-5 in **6**, **7** und **14** geht von den von Bundle *et al.*²⁷ und Perkins *et al.*²⁸ für 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucopyranose und einige ihrer Derivate angegebenen Werten aus.

In Tabelle 2 sind die ¹H-NMR-Spektren von **6**, **7** und **14** zusammengefasst. Die grossen Kopplungskonstanten $J_{1,2} = 8.6$ Hz und $J_{1',2'} = 7.5$ Hz bestätigen, dass in **14** 1-H und 1'-H axialständig sind, beide Monosaccharid-Einheiten also als β-Glycoside vorliegen.²⁹ Die Protonen an C-6 absorbieren bei **14** in dem—auch im 270 MHz-Spektrum—nicht aufgelösten Teil zwischen $\delta = 3.86$ und 3.57, während die Protonen an C-6' den AB-Teil eines ABX-Spektrums bei $\delta = 4.12$ und 4.26 bilden. Dieser Unterschied in den

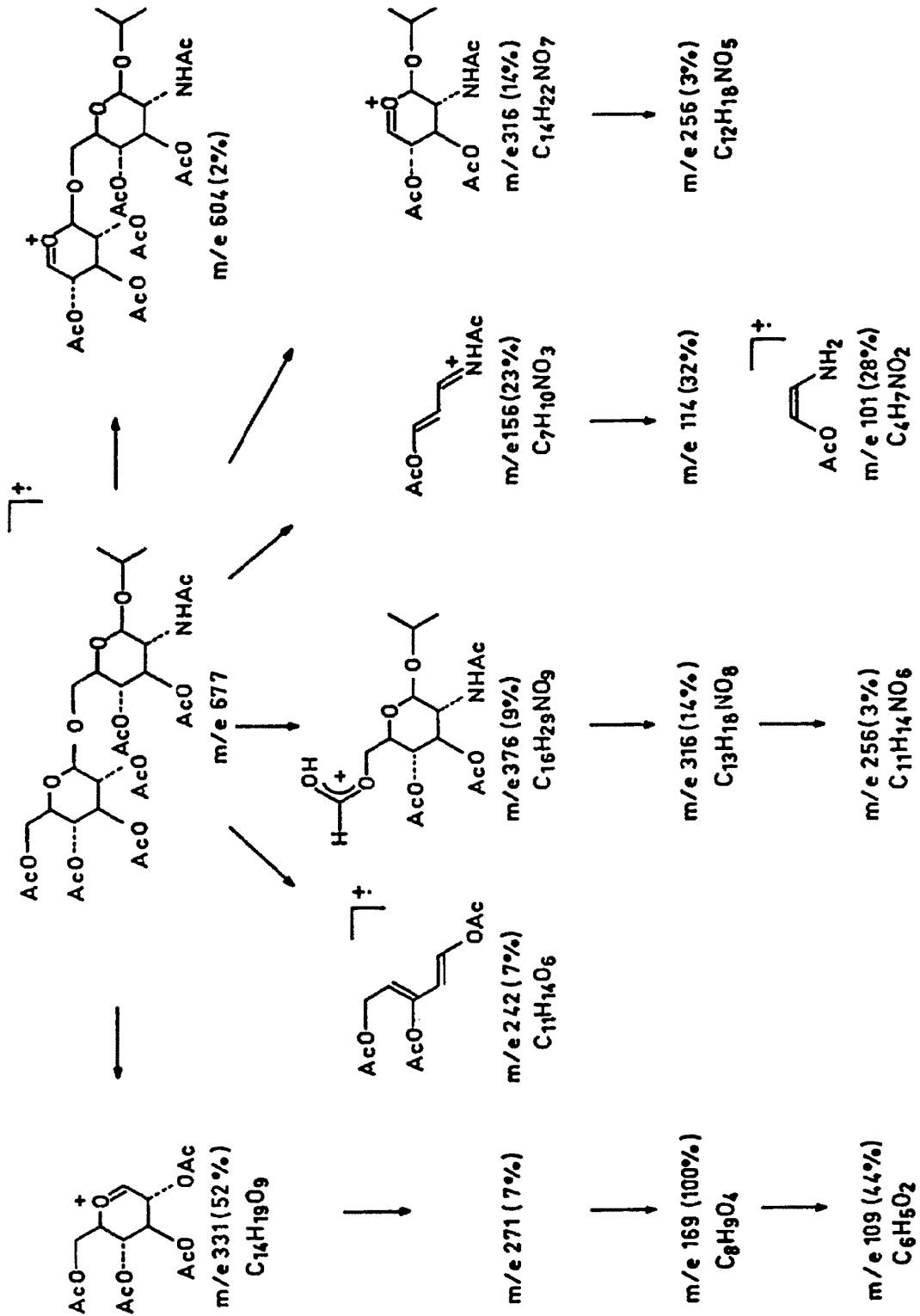


Abb. 14. Fragmentationsschema von 14: die Summenformeln wurden durch genaue Massenbestimmungen ermittelt.

Tabelle 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen von 6, 7, 14 und 19

	6	7	14	19 ²⁶
C-1	96.0	99.4	98.8	91.3
C-2	52.1	55.2	55.2	70.0
C-3	71.1	72.6	72.2	71.7 (73.2)
C-4	68.5	69.5	69.5	75.4
C-5	68.0	72.6	73.1	73.2 (71.7)
C-6	62.3	62.7	68.3	61.3
C-1'			100.3	100.1
C-2'			72.7	72.4
C-3'			72.0	71.7
C-4'			68.3	68.7
C-5'			71.1	71.1
C-6'			61.7	61.2
(CH ₃) ₂ CH	71.6	71.5	71.8	
CH ₃	20.7, 21.7, 23.3	20.7, 22.0, 23.3	20.3, 20.6, 21.9, 23.1, 23.3	19.6, 19.9
CO	169.3, 169.8, 170.6, 171.4	169.5, 170.6, 170.7	168.7, 169.0, 169.4, 169.6, 169.9, 170.0	168.6, 169.2, 169.3, 169.5, 169.7, 169.8, 169.9

chemischen Verschiebungen zeigt ebenfalls, dass an C-6' eine Estergruppe und an C-6 die Glucose-Einheit sitzt. Das Signal von 3-H wird im α -Glycosid 6 durch eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung mit dem Sauerstoff an C-1 nach $\delta = 5.08$ verschoben; bei den beiden β -Glycosiden 7 und 14 liegt es dagegen bei ca. 4.8.

Nach Abschluss unserer Untersuchungen¹⁴ wurde von zwei anderen Arbeitskreisen über verwandte Verbindungen berichtet: Bosso *et al.*³⁰ beschrieben Synthese und Massenspektrum von O-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)-2-acetamido-1,3,4-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose, und Tschesche *et al.*³¹ isolierten nach Abbau von Moenomycin A mit verdünnter Schwefelsäure in geringer Ausbeute ein Disaccharid, das nach Permethylierung Methyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-methyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)-2-acetamido-3,4-di-O-methyl-2-desoxy- β -glucopyranosid ergab.

EXPERIMENTELLER TEIL

Folgende Geräte und Materialien wurden verwendet: Dunnschichtchromatographie: DC-Alufolien Kieselgel 60 (Merck), Anfärbung mit dem Molybdäthosphorsäure-Cer(IV)-sulfat-Reagens.³² Säulenchromatographie: Kieselgel (Silica Woelm 63-100). ^1H NMR: Varian T 60, A 60 D und NV 14, Bruker WH 90 und WH 270 (mit TMS als internem Standard, wenn nicht anders angegeben). IR: Perkin-Elmer 257 Massenspektren: Varian MAT CH-5 und 731 (bei 70 eV). GC: Philips Pye 104. Alle Eindampfoperationen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, *i. Vak.* bei 40 °C.

Reaktion von 4 mit Trifluoressigsäure

(a) 32.3 mg 4 in 0.6 ml Trifluoressigsäure wurden bei Raumtemp. stengelassen. Ein nach 20 min aufgenommenes ^1H NMR-Spektrum (mit TMS als externem Standard) ähnelte dem Spektrum b von Ranganathan *et al.*¹⁸ mit folgenden charakteristischen Signalen: $\delta = 2.38$ (s, NHAc von 4), 2.67 (s, 2-CH₃ von II), 5.50 (W, $J_2 = 5$ Hz, 1 β -H von 4), 6.98 (d, $J = 5.5$ Hz, 1 β -H von II). Mit geringer Intensität trat bei 6.77 ein Dublett auf ($J = 8$ Hz), dessen Herkunft bisher nicht zugeordnet werden konnte. Nach 80 min bei Raumtemp. war die Reaktion beendet. Das dann aufgenommene ^1H NMR Spektrum glich Spektrum c von Ranganathan *et al.*¹⁸

(b) 690 mg 4 in 1.2 ml Trifluoressigsäure und 0.3 ml [D_6]Benzol wurden bei Raumtemp. stengelassen. Das nach beendeter Reaktion aufgenommene ^{13}C NMR-Spektrum wies neben den Signalen der Lösungsmittel folgende Signale auf: $\delta = 12.7$ (2-CH₃), 63.2-81.2 (C-1'-C-6'), 180.6 (C-2).

Umsetzung von 4 mit Trifluoressigsäure und anschliessend mit 2-Propanol

(a) 106.0 mg 4 in 0.5 ml Trifluoressigsäure wurden 19 hr bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wurde bei 40' eingengt, mehrfach mit 2-Propanol versetzt und jeweils zur Trockne eingedampft. Nach Trocknen Ölpumpenvak. zeigte das ^1H NMR-Spektrum ein COCH₃-Signal bei $\delta = 2.52$ und zwei Dubletts (OCH(CH₃)₂) bei 1.56 und 1.63. Das Integrationsverhältnis des Signals bei 2.52 und der Signale bei 1.56 und 1.63 betrug 1:1.26, entsprechend einem Verhältnis von 5:4 = 63:37.

(b) 570.8 mg 4 in 3 ml Trifluoressigsäure wurden 16 hr bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen des grössten Teils der Trifluoressigsäure *i. Vak.* bei 50 wurde mit 10 ml 2-Propanol versetzt und 2 hr bei 60 gerührt. Anschliessend wurde bei 60 *i. Vak.* zur Trockne eingedampft, mehrfach in 2-Propanol

Tabelle 2. ^1H NMR-Daten von 6, 7 und 14 (Chemische Verschiebungen als δ -Werte)

	6	7	14
1-H	4.93 (d, $J_{1,2}=3.6$ Hz)	4.82 (d, $J_{1,2}=8.5$ Hz)	4.77 (d, $J_{1,2}=8.6$ Hz)
2-H	im Bereich 3.75–4.43	im Bereich 3.48–4.42	im Bereich 3.57–3.86
3-H	5.02 (dd, $J_{3,2}=J_{3,4}=9.0$ Hz)	4.97 (dd, $J_{3,2}=J_{3,4}=9.0$ Hz)	4.84 (dd, $J_{3,2}=J_{3,4}=10.0$ Hz)
4-H	5.23 (dd, $J_{4,3}=J_{4,5}=9.0$ Hz)	5.37 (dd, $J_{4,3}=J_{4,5}=9.0$ Hz)	5.34 (dd, $J_{4,3}=J_{4,5}=10.0$ Hz)
5-H	im Bereich 3.75–4.43	im Bereich 3.48–4.42	im Bereich 3.57–3.86
CH_2 -6	im Bereich 3.75–4.43	im Bereich 3.48–4.42	im Bereich 3.57–3.86
NH	5.76 (d, $J=9.0$ Hz)	5.88 (d, $J=9.0$ Hz)	5.53 (d, $J=8.0$ Hz)
1'-H			4.67 (d, $J_{1',2'}=7.5$ Hz)
2'-H			4.99 (dd, $J_{1',2'}=7.5$ Hz, $J_{2',3'}=9.5$ Hz)
3'-H			5.17 (dd, $J_{3',2'}=J_{3',4'}=9.5$ Hz)
4'-H			5.07 (dd, $J_{4',3'}=J_{4',5'}=9.5$ Hz)
5'-H			im Bereich 3.57–3.86
CH_2 -6'			4.12, 4.26 ($J_{6',6''}=-12.0$ Hz, $J_{5',6'}=5.1$ Hz, $J_{5',6''}=3.0$ Hz)

aufgenommen und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml Pyridin und 3 ml Acetanhydrid 44 hr bei Raumtemp. gerührt. Zur Zerstörung von überschüssigem Acetanhydrid wurden dann 6 ml 2-Propanol zugegeben. Nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde eingedampft. Zweimalige Chromatographie an 100 bzw. 50 g SiO_2 (Petrolether/Chloroform/Ethanol 8:3:1) ergab 521.2 mg (52%) 7 und 342.2 mg (34%) 8.

^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektren von 8 in Trifluoressigsäure

^1H NMR (TMS als externer Standard): $\delta = 2.18$ –2.38 (Acetyl-Signale); 4.03–5.00 (2-H, 5-H, CH_2 -6); 5.32–5.60 (3-H, 4-H); 6.28 (d, $J = 4$ Hz, 1-H); 7.28 (d, $J = 9$ Hz, NH). ^{13}C NMR (mit C_6D_6 als internem Standard, $\delta = 128.0$): $\delta = 19.7$ (4 CH_3CO); 20.9 (CH_3CO); 52.0 (C-2); 63.0 (C-6); 69.1, 69.9, 71.7 (C-3, C-4, C-5); 91.4 (C-1); 173.4, 174.3, 175.4, 176.1, 176.7 (CH_2CO).

Isopropyl-2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (7)

Zu 3.4 g 12† in 50 ml 2-Propanol wurden unter Rühren bei 95° 0.05 ml Trifluormethansulfonsäure zugegeben.³³ Nach 2 stdg. Reaktion bei 95° wurde abgekühlt und mit 50 ml Methylenchlorid versetzt. Es wurde einmal mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und die wässrige Phase einmal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden i.

Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand (3.8 g) wurde an 500 g Kieselgel (Chloroform/Diethylether/Methanol 10:10:1) getrennt und ergab 1.4 g (35%) 7. Schmp. 170–171° (aus Essigester/Petrolether) (Lit.³⁴ 169–170°). ^1H NMR (CDCl_3): s. Tabelle 2. ^{13}C NMR (CDCl_3): s. Tabelle 1. MS: m/z ($^{100}\text{ rel. Int.}$) = 330 (11.5), 270 (18.0), 241 (13.1), 228 (9.8), 199 (14.8), 181 (14.8), 168 (18.0), 156 (34.4), 143 (29.5), 139 (41.0), 126 (26.2), 114 (80.3), 101 (100.0), 96 (37.7), 84 (27.9), 59 (36.0).

Isopropyl-2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (6)

6 wurde nach Lemieux *et al.* hergestellt.³⁵ Schmp. 94°C (aus Diethylether/Petrolether).[†] ^1H NMR: s. Tabelle 2. ^{13}C NMR: s. Tabelle 1. MS: m/z ($^{100}\text{ rel. Int.}$) = 390 (4.2, (M + 1)⁺), 367 (6.3), 330 (8.3), 298 (8.3), 286 (4.2), 270 (12.5), 241 (16.7), 210 (6.3), 199 (16.7), 198 (12.5), 181 (16.7), 168 (12.5), 156 (37.5), 143 (35.4), 139 (43.8), 138 (16.7), 114 (83.8), 108 (8.3), 101 (100.0), 97 (27.0), 96 (37.5), 72 (25.0), 59 (31.3).

2-Methyl-(3',4',6'-tri-O-acetyl-1',2'-didexoxy- α -D-glucopyranosyl)-[2',1'-4,5]-2-oxazolin (12)

Eine entsprechend der Vorschrift von Lemieux *et al.*³³ hergestellte Probe von 12 (1.000 g) wurde an 150 g Kieselgel (Chloroform/Diethylether/Methanol 10:10:1) getrennt und ergab 445 mg reines 12 als Sirup. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 5.90$ (d, $J_{1,2} = 8.0$ Hz, 1'-H); 4.95 (m, 2'-H); 5.17–5.31 (m, 3'-H, 4'-H); 3.61 (m, 5'-H); 3.95–4.25 (m, CH_2 -6'); 2.08 ($\text{W}_{1,2} = 3.5$ Hz, CH_3 -Gruppen). ^1H NMR (CF_3COOH): $\delta = 6.80$ (d, $J_{1,2} = 8.0$ Hz, 1'-H); 5.0–5.6 (Multiplttkomplex, 3'-H und 4'-H); 4.0–4.8 (Multiplttkomplex, 2'-H, 5'-H, CH_2 -6'); 2.65 (s, 2- CH_3); 2.36 [3], 2.30 [3], 2.23 [6] (CH_3CO).

†nach Lit.³³ hergestellt und ohne weitere Reinigung (s.u.) eingesetzt.

‡Den von Lemieux *et al.*³⁵ angegebenen Schmp. von 149–150° konnten wir nicht reproduzieren.

§Zuordnung unsicher.

IR(CHCl₃): 1750 (Ester); 1680 cm⁻¹ (C=N). MS: *m/z* ("rel. Int.") = 329 (3.8, M⁺), 270 (3.8), 227 (6.3), 226 (3.8), 214 (3.8), 209 (25.0); 196 (13.8); 167 (72.5); 154 (38.8); 150 (16.3); 138 (16.3); 125 (100.0); 102 (13.8); 84 (76.3).

Umlagerung von 7 in 6 in Trifluoressigsäure

(a) Die Umlagerung von 32 mg 7 in 0.6 ml Trifluoressigsäure wurde mit TMS als externem Standard bei 37° ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Abnahme der Konzentration von 7 liess sich am Verschwinden des NH-Signals bei δ = 7.24 (d, J = 8 Hz), die Zunahme von 6 am Auftauchen des NH-Signals bei δ = 7.08 (d, J = 9 Hz) und des Dubletts von 1-H bei δ = 4.98 (J = 4 Hz) verfolgen. Nach 90 min war 7 nicht mehr nachweisbar. Mit geringer Intensität traten die Signale der 2-CH₃-Gruppe und von 1'-H von 12 bei δ = 2.65 bzw. 6.80 (d, J = 8 Hz) auf. Nach 15 min Reaktionszeit waren die Signale von 6 schon deutlich, die von 12 noch nicht zu erkennen. Dünnschichtchromatographisch (Chloroform/Diethylether/Methanol 10:10:1) waren nach beendeter Reaktion (bei 37°) 6 als Hauptprodukt und 12 nachweisbar.

(b) 50 mg 7 in 0.6 ml Trifluoressigsäure wurden 6 hr auf 60° erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum waren in der Lösung 75% 6 und 25% 12 enthalten.

(c) 28 mg 7 wurden in 0.6 ml Trifluoressigsäure 96 h bei Raumtemp. stehengelassen. ¹H-NMR-spektroskopisch waren danach 6 und 12 im Verhältnis 9:1 nachweisbar.

13, 15, 16 und 17 aus Moenomycin-Komplex[†]

200 g Moenomycin-Komplex wurden in 100 ml Trifluoressigsäure 5 h bei 60°C gerührt. Die Trifluoressigsäure wurde dann i. Vak. abdestilliert. Nach Zugabe von 150 ml 2-Propanol zum Rückstand wurde gerührt, dann wurde wieder zur Trockne eingedampft. Diese Operation wurde viermal wiederholt. Das Gemisch der Spaltprodukte wurde zwischen Methylchlorid und Wasser verteilt. Die Wasserphase wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 80 ml Wasser aufgenommen und die Lösung mit konz. NH₃ auf pH 9 gebracht und auf eine Dowex 1X4-Säule (Acetat-Form, Höhe 72 cm, Durchmesser 3.5 cm) gegeben. Eluiert wurde zunächst mit 1 l Wasser; die dabei erhaltene Mischfraktion (8.6 g) enthielt 13. Anschliessend wurde mit einem Pyridiniumacetat-Gradienten (3.0 l Wasser → 3.0 l 1.4 M Pyridiniumacetat) eluiert. Die Fraktionen (25 ml) wurden dünnsschichtchromatographisch (2-Propanol/2N Ammoniak/Wasser 6:3:1) untersucht und entsprechend vereint; dann wurde eingengt und lyophilisiert. 15, 16 und 17 waren in folgenden Fraktionen enthalten: Fr. 99-116: 1.15 g 16; Fr. 117-128: 0.96 g eines Gemisches von 16 und 15; Fr. 129-150: 1.50 g 15; Fr. 182-204: 1.00 g 17.

13 aus Moenomycin A

1.70 g Moenomycin A wurden in 8.5 ml Trifluoressigsäure 5 hr bei 60° gerührt. Nach Abdestillieren der Trifluoressigsäure wurde der Rückstand mehrfach in 2-Propanol aufgenommen und die Lösung wieder zur Trockne eingedampft. Das Gemisch der Spaltprodukte wurde zwischen Methylchlorid und Wasser verteilt. Die in der wässrigen Phase enthaltenen Substanzen wurde wie beschrieben durch Chromatographie an Dowex 1X4 (Acetatform) getrennt; dabei wurde mit Wasser eine 13 enthaltende Fraktion (0.84 g) eluiert.

Isopropyl-O-[2,3,4,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl]-(1 → 6)-2-acetamido-3,4-di-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (14)

(a) 8.6 g des 13 enthaltenden Gemisches, das wie oben beschrieben aus Moenomycin-Komplex erhalten worden

war, wurde in 200 ml Pyridin und 200 ml Acetanhydrid nach Zugabe katalytischer Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin 10 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde filtriert und der Rückstand mehrfach mit Chloroform gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zur Trockne eingedampft, und das Produktgemisch wurde an 800 g Kieselgel mit Chloroform/Essigester 1:1 getrennt; Faktionsvolumen: 150 ml. Die Fraktionen 96-139 enthielten 973.7 mg reines 14, die Fraktionen 140-193 ein ca 1:1-Gemisch (553.0 mg) von 14 und einer bisher nicht untersuchten Substanz.

(b) 833 mg einer aus Moenomycin A erhaltenen 13-Fraktion (s.o.) wurden in 25 ml Pyridin und 25 ml Acetanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin 10 d bei Raumtemp. acetyliert. Nach Abfiltrieren vom Rückstand, Eindampfen und Trennung an 50 g Kieselgel (Petrolether/Chloroform/Ethanol 12:6:1) wurden 233.7 mg 14 erhalten. Schmp. 206 (aus Petrolether/Ether/Ethanol). IR(CHCl₃): 3480, 3450(NH), 1780(CO), 1690(Amid I), 1510 cm⁻¹ (Amid II). ¹H-NMR: s. Tabelle 2; ¹³C-NMR: s. Tabelle 1; MS[‡]: *m/z* ("rel. Int.") = 678 (1(M + 1)⁺), 677 (1), 634 (1), 632 (1), 618 (11.1), 617 (2.6), 604 (2.0), 558 (12.6), 530 (4.3), 529 (5.3), 516 (3.1), 500 (7.0), 488 (2.3), 445 (7.0), 433 (2.0), 376 (9.0), 358 (4.9), 331 (52.0), 316 (14.0), 271 (7.0), 256 (3.0), 242 (7.0), 229 (11.1), 211 (7.5), 169 (100.0), 156 (23.0), 139 (25.0), 127 (21.3), 114 (32.0), 109 (44.0), 101 (28.0), 81 (21.3), 60 (12.5). C₂₉H₄₃NO₁₇ (677.4) Ber. C, 51.40; H, 6.40; N, 2.07; Gef. C, 51.32; H, 6.39; N, 2.07%.

Zweidimensionale DC von 13 enthaltenden Fraktionen und von 14; Totalhydrolyse nach Entwickeln des Chromatogramms in der ersten Laufrichtung: Ein 13 enthaltendes Gemisch von Spaltprodukten oder 14 wurde in einer Ecke einer mit Kieselgel beschichteten Glasplatte (10 × 10 cm²) aufgetragen und chromatographiert: 13 im Laufmittelsystem Chloroform/Methanol/Wasser 25:20:3, 14 im System Petrolether/Chloroform/Ethanol 6:3:1 (dreifach entwickelt). Die Platte wurde danach in einem Chromatographietank 24 hr über 37° proz. Salzsäure aufbewahrt. Anschliessend wurde die Platte mit einem kalten Luftstrom abgeblasen. Nach Auftragen von D-Glucose und 2-Amino-2-desoxy-D-glucose als Vergleichssubstanzen wurde senkrecht zur ersten Laufrichtung mit Isopropanol/2N Ammoniak/Wasser 6:3:1 chromatographiert; angefärbt wurde mit Ninhydrin oder dem Molybdatphosphorsäurereagenz. Mit diesen Verfahren wurden Glucose und 2-Amino-2-desoxy-glucose als Spaltprodukte von 13 und 14 nachgewiesen.

Totalhydrolyse von 14 und gaschromatographischer Nachweis von Glucose und 2-Amino-2-desoxy-glucose: 3.7 mg 14 wurden in 1 ml 2N Salzsäure 3 hr unter Rühren auf 105°C erhitzt. Bei 40° wurde dann die Salzsäure im Argonstrom vertrieben. Anschliessend wurde zunächst zweimal in je 1 ml Wasser und dann zweimal in je 1 ml trockenem Pyridin aufgenommen und jedesmal im Argonstrom trocken-geblasen. Dann wurde 30 min bei 60° mit 0.3 ml Pyridin/N.O-Bis(trimethylsilyl)acetamid/Trimethylchlorosilan 5:5:3 unter Rühren silyliert. Nach Zuspritzen von 2.5 µl Acetanhydrid wurde 1 hr bei Raumtemp. stehengelassen, und anschliessend wurde die GC-Analyse ausgeführt. GC-Bedingungen: OV 61, 15 m Glaskapillare, 0.25 mm innerer Durchmesser. Temp.: Säule 5 min 80°, dann 80-250°, 5°/min, FID 280°, Einspritzblock 130°. Vordruck: 1.2 bar Stickstoff. Durch Zuspritzen von (nach dem beschriebenen Verfahren) silylierter D-Glucose und 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose konnten diese beiden Monosaccharide im Hydrolysat von 14 identifiziert werden.

Danksagungen—Herrn K. Hobert danken wir für die Gaschromatogramme, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige finanzielle Förderung.

LITERATUR

[†]Zusammenfassungen: *W. A. Slusarchyk, *Biotechnol. and Bioeng.* 13, 399 (1971); *G. Huber in F. E. Hahn (Herausg.),

[†]Wir danken Herrn Christian Naydowski für die Durchführung dieses Experiments.

[‡]Die Ergebnisse von exakten Massenbestimmungen sind in Schema 1 angegeben.

- Antibiotics*, Bd. 5, Springer, im Druck; P. Welzel, *Proceedings of the 11th International Symposium on Chemistry of Natural Products*, Vol. 4, Part 2, S. 394. Bulgarian Academy of Sciences, Sofia (1978).
- ²Y. van Heijenoort, M. Derrien und J. van Heijenoort, *F.E.B.S. Letters* **89**, 141 (1978).
- ³E. J. J. Lugtenberg, A. van Schijndel-van Dam und T. H. M. van Bellegem, *J. Bacteriol.* **108**, 20 (1971).
- ⁴P. E. Linnett und J. L. Strominger, *Antimicrob. Agents Chemother.* **4**, 231 (1973).
- ⁵G. Huber, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 170 (1967).
- ⁶R. Tschesche, F. X. Brock und I. Duphorn, *Ibid.* **720**, 58 (1968); vgl. auch P. A. Grieco, Y. Masaki und D. Boxler, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1597 (1975) und die dort angegebene Lit.
- ⁷R. Tschesche, D. Lenoir und H. L. Weidenmüller, *Tetrahedron Letters* 141 (1969).
- ⁸G. Huber, *J. Antibiotics* **25**, 226 (1972).
- ⁹N. Langenfeld und P. Welzel, *Tetrahedron Letters* 1833 (1978).
- ¹⁰P. Welzel, F. J. Wittler und D. Müller, *Ibid.* 1665 (1976).
- ¹¹Vgl. D. Lenoir, R. Tschesche, W. Wucherpfennig, G. Huber und H. L. Weidenmüller, *Antimicrob. Agents Chemother.* 144 (1969).
- ¹²Zusammenfassung über selektive Spaltung von komplexen Kohlenhydraten¹³: B. Lindberg, J. Lönngrén und S. Svensson, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **31**, 185 (1975).
- ¹³N. Sharon, *Complex Carbohydrates*. Addison-Wesley, Reading, Mass. (1975).
- ¹⁴P. Welzel, H. Buhlke, P. Michalke, J. Simons, L. Winterfeld, R. Tschesche, H.-W. Fehlhaber und G. Huber, *Tetrahedron Letters* 227 (1973).
- ¹⁵Vgl. P. Albersheim, D. J. Nevins, P. D. English und A. Karr, *Carbohydr. Res.* **5**, 340 (1967).
- ¹⁶W. L. Salo und H. G. Fletcher jr., *J. Org. Chem.* **33**, 3585 (1968); *Ibid.* **34**, 3026 (1969); vgl. auch B. A. Dmitriev, Yu. A. Knirel und N. K. Kochetkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 411 (1974); *Chem. Abstr.* **81**, 63917 (1974).
- ¹⁷Weiterführende Literaturhinweise zur "Oxazolinmethode" für die Herstellung von β -Glycosiden geeigneter 2-Acetamido-2-desoxy-pyranosen: C. Augé, S. David und A. Veyrières, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 449 (1977).
- ¹⁸M. Ranganathan, V. S. R. Rao und P. Balaram, *Carbohydr. Res.* **58**, 245 (1977).
- ¹⁹Vgl. G. Sauer, M. Matsui, R. Bloch, J. S. Liang und D. K. Kukushima, *J. Org. Chem.* **34**, 3525 (1969) und die dort angegebene Lit.
- ²⁰S. Hara und Y. Matsushima, *J. Biochem. (Tokyo)* **71**, 907 (1972).
- ²¹H. Hallstein, *Praxis der Naturwiss.*, Teil 3, **23**, 113 (1974).
- ²²J. Lönngrén 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).
- ²³Vgl. K. Heyns, G. Kiessling und D. Müller, *Carbohydr. Res.* **4**, 452 (1967); K. Heyns, H. F. Grützmacher, H. Scharmann und D. Müller, *Fortschr. Chem. Forsch.* **5**, 448 (1966).
- ²⁴Zusammenfassungen: A. S. Perlin in G. O. Aspinall (Herausg.), *MTP International Rev. of Science, Organic Chemistry Series Two*, Bd. 7, S.1. Butterworths, London (1976); St. N. Rosenthal und J. H. Fendler in V. Gold und D. Bethell (Herausg.), *Adv. Physical Organic Chemistry*, Bd. 13, S. 280. Academic Press, London 1976.
- ²⁵N. Yamaoka, T. Usui, K. Matsuda, K. Tuzimura, H. Sugiyama und S. Seto, *Tetrahedron Letters* 2047 (1971); T. Usui, N. Yamaoka, K. Matsuda, K. Tuzimura und H. Sugiyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 2425 (1973); P. Colson und R. R. King, *Carbohydr. Res.* **47**, 1 (1976), dort weitere Lit.
- ²⁶D. E. Dorman und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4463 (1971).
- ²⁷D. R. Bundle, H. J. Jennings und J. C. P. Smith, *Can. J. Chem.* **51**, 3812 (1973).
- ²⁸St. J. Perkins, L. N. Johnson, D. C. Phillips und R. A. Dwek, *Carbohydr. Res.* **59**, 19 (1977).
- ²⁹Zusammenfassungen: B. Coxon, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **27**, 7 (1972); L. D. Hall, *Ibid.* **29**, 11 (1974).
- ³⁰C. Bosso, F. Taravel, J. Ulrich und M. Vignon, *Org. Mass Spectrom.* **13**, 477 (1978).
- ³¹R. Tschesche und J. E. Moch, *Tetrahedron Letters* 2119 (1979).
- ³²D. Kritchewsky und M. R. Kirk, *Arch. Biochem. Biophys.* **35**, 346 (1952).
- ³³R. U. Lemieux und H. Driguez, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4063 (1975).
- ³⁴M. L. Wolf from, W. A. Cramp und D. Horton, *J. Org. Chem.* **29**, 2302 (1964).
- ³⁵R. U. Lemieux, K. James, T. L. Nagabhushan und Y. Ito, *Can. J. Chem.* **51**, 33 (1973); R. U. Lemieux und S. W. Gunner, *Ibid.* **46**, 397 (1968).