

REGIOSELEKTIVE GLYCOSYLIERUNG AN STELLUNGEN 3' UND 4' VON LACTOSE-DERIVATEN*

HANS PAULSEN UND KLAUS-MICHAEL STEIGER

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 12. Dezember 1986; angenommen am 4. Februar 1987)

ABSTRACT

Derivatives of lactose, unsubstituted at OH-3' and OH-4', were glycosylated regioselectively depending on the catalyst. In a heterogeneous system with silver silicate as catalyst, glycosylation at OH-4' was favored, whereas in a homogeneous system with silver triflate as catalyst, a favored glycosylation at OH-3' was observed. Thus, the tetrasaccharides, *O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose and *O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose, and the trisaccharide, *O*-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose were easily synthesized.

ZUSAMMENFASSUNG

Derivative der Lactose, bei denen OH-3' und OH-4' unsubstituiert sind, lassen sich je nach Art des Katalysatorsystems regioselektiv glycosylieren. In heterogener Phase mit Silbersilikat als Katalysator erfolgte bevorzugte Glycosylierung an der OH-4'-Gruppe. In homogener Phase bei Gegenwart von Silbertriflat als Katalysator wird eine bevorzugte Glycosylierung an der reaktiveren OH-3'-Gruppe beobachtet. Auf diesem Wege sind die Tetrasaccharide *O*- β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose und *O*- β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose und das Trisaccharid *O*-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy-glucopyranose gut zugänglich.

*Die Arbeit ist Dr. R. Stuart Tipson mit den besten Wünschen gewidmet. LXXXII. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". LXXXI. Mitteil., siehe Zit. 1.

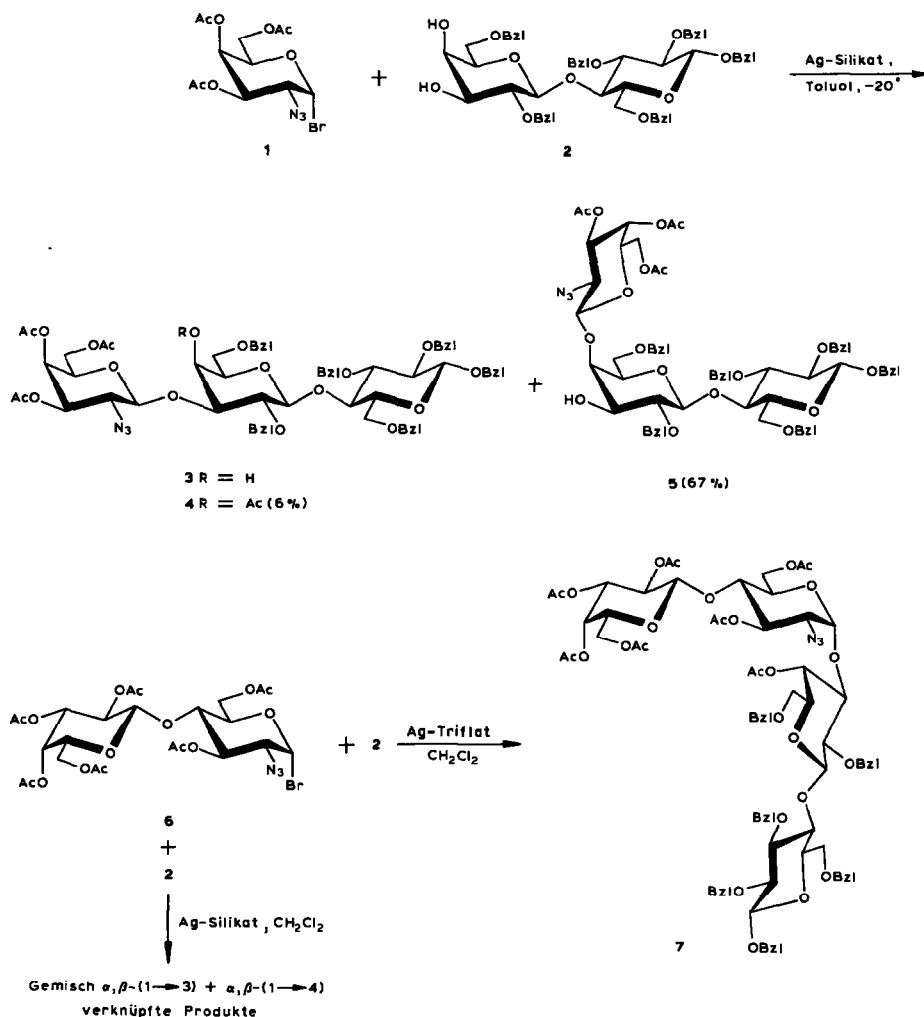
EINFÜHRUNG

In vorhergehenden Untersuchungen hatten wir gezeigt, daß Benzyl-2,3,6-tri-*O*-benzyl-4-*O*-(2,6-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (**2**) mit zwei freien Hydroxylgruppen sich regioselektiv an OH-3' oder OH-4' glycosylieren läßt, je nachdem, welches Katalysatorsystem eingesetzt wird^{2,3}. Von den beiden Hydroxylgruppen ist die OH-3'-Gruppe in jedem Falle reaktiver als die OH-4'-Gruppe. Eine β -Glycosylierung führt daher bei Gegenwart eines löslichen Katalysators wie Silbertriflat oder Quecksilbersalzen bevorzugt zu einem β -(1 \rightarrow 3)-glycosidisch verknüpften Produkt. Führt man jedoch die Glycosylierung in heterogener Phase mit einem unlöslichen Katalysator wie Silberoxid oder Silbersilikat⁴ durch, so wird umgekehrt bevorzugt die OH-4'-Gruppe zum β -(1 \rightarrow 4)-glycosidierten Produkt umgesetzt. Wir vermuten, daß der heterogene Katalysator mit der reaktiveren OH-3'-Gruppe eine Wechselwirkung eingeht, so daß die weniger reaktive OH-4'-Gruppe glycosyliert wird. Das Verfahren ist besonders wertvoll, um Oligosaccharidsequenzen der Glycolipide⁵ darzustellen, da in dieser Substanzklasse sowohl an OH-3'- als auch OH-4' der Lactose weitere Saccharidreste gebunden sind. So konnten wir auf diesem Wege die Ketten des Asialo-G_{M1} und -G_{M2} synthetisieren⁶. In der vorliegenden Untersuchung werden weitere Anwendungen dieser regioselektiven Synthese überprüft.

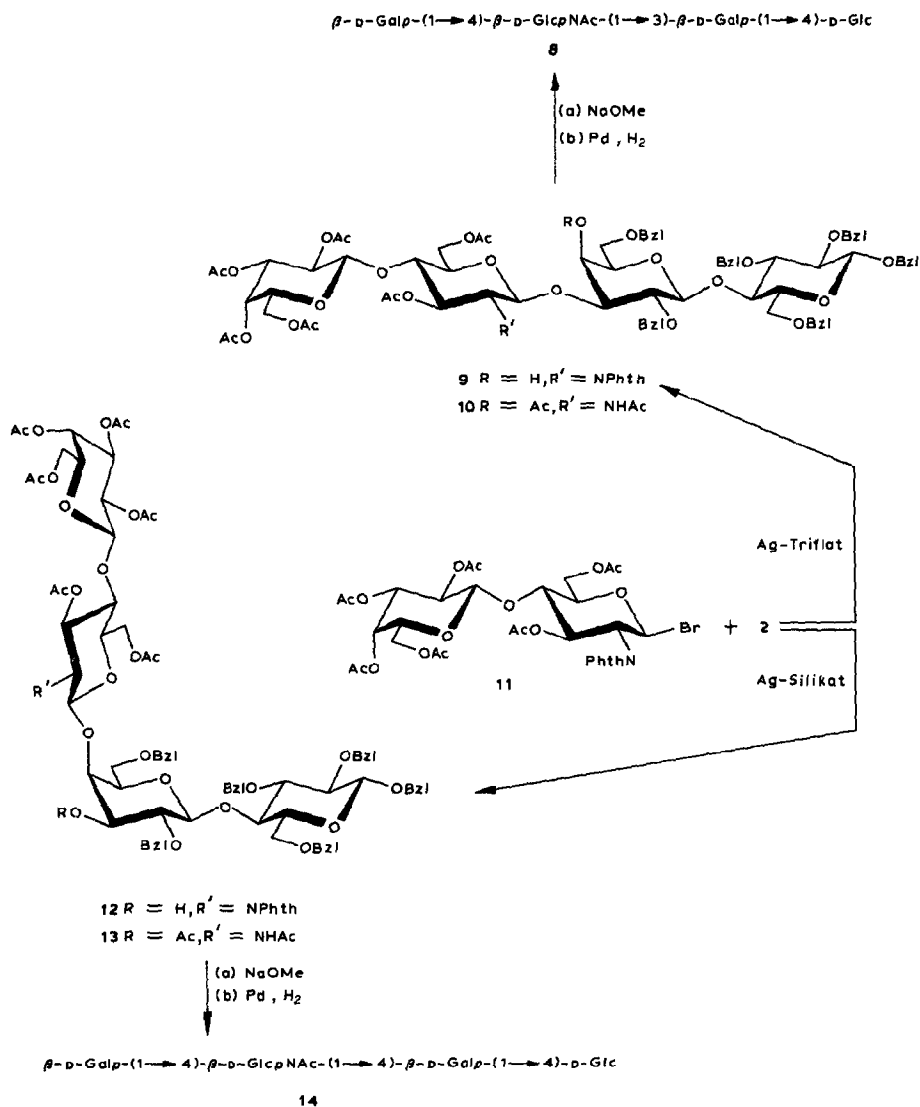
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ein gutes Beispiel für die regioselektive Glycosylierung ist die Umsetzung des Lactose-Derivates **2** mit dem Glycosyl-Donator **1**, die wir in ähnlicher Weise auch schon für die Synthese des Asialo-G_{M2} angewendet haben⁶. Es wurde jetzt ganz allgemein beobachtet, daß die Reaktion in heterogener Phase am günstigsten ohne störende Nebenprodukte und guter Regioselektivität in Toluol durchgeführt werden sollte, was auch den Befunden von Catelani *et al.*⁷ entspricht. So liefert die Umsetzung von **1** und **2** bei Gegenwart von Silbersilikat in Toluol bei -20° in 67% das β -D-(1 \rightarrow 4)-verknüpfte Produkt **5** eine Vorstufe für die Ganglio-*N*-triose II^{6,8}. Das alternativ β -D-(1 \rightarrow 3)-verknüpfte Trisaccharid **3** ist als Acetat **4** in 6% zu isolieren, was einer Regioselektivität von 11:1 entspricht. Die Löslichkeit in Toluol ist allerdings für eine Mehrzahl von Substraten begrenzt. In diesen Fällen müssen Mischungen aus Toluol-Dichlormethan oder letzten Endes reines Dichlormethan eingesetzt werden.

Leider ist die Reaktion nicht auf das entsprechende Derivat der 2-Azido-2-desoxy-lactose⁹ **6** übertragbar. Die Umsetzung von **6** mit **2** liefert bei Gegenwart von Silbersilikat weitgehend Zersetzungsprodukt und ein komplexes Gemisch von α,β -D-(1 \rightarrow 3)- und α,β -D-(1 \rightarrow 4)-verknüpften Produkten, so daß diese Reaktion nicht brauchbar ist. Vermutlich ist bei dem Azido-Derivat **6** mit einer D-*gluco*-Konfiguration in Donatorteil die Reaktivität zu gering. Setzt man **6** mit **2** in homogener Phase bei Gegenwart von Silbertriflat um, so gelangt man, wie zu erwarten,



zu dem α -D-(1 \rightarrow 3)-verknüpften Tetrasaccharid 7. Hierbei liegen *in situ* Anomerisierungsbedingungen ohne Nachbargruppenbeteiligung vor¹⁰ und die reaktivere OH-3'-Gruppe in 2 wird glycosyliert. Wählt man dagegen anstelle von 6 das reaktivere Phthalimido-Derivat¹¹ des Lactosamins 11 als Glycosyldonator, so ergeben sich sehr gute Regioselektivitäten. Die Umsetzung von 11 mit dem Akzeptor 2 bei heterogener Katalyse liefert in Gegenwart von Silbersilikat das β -D-(1 \rightarrow 4)-verknüpfte Tetrasaccharid 12 mit einer Regioselektivität von 12 zu 9 wie 4:1. Umgekehrt führt die Reaktion der gleichen Ausgangskomponenten 11 und 2 bei homogener Katalyse bei Gegenwart von Silbertriflat in 65% zu dem β -D-(1 \rightarrow 3)-verknüpften Produkt, wobei die reaktivere Hydroxylgruppe reagiert. Die Regioselektivität beträgt in diesem Falle 9 zu 12 wie 7:1. Dies ist ein sehr schönes Beispiel, das zeigt, daß man nur durch Veränderung des Katalysatorsystems unterschiedliche Verknüpfungsreaktionen mit 2 erzielen kann.



Die Strukturzuordnung von **12** und **9** ist nur durch Anwendung der 2D-N.m.r.-Techniken möglich. Aus dem ¹H, ¹H- und dem ¹H, ¹³C-korrelierten COSY-Spektrum lassen sich alle Signale zuordnen. Für H-3' von **12** zeigt sich die Multiplizität eines ddd-Systems mit den Kopplungskonstanten $J_{3',4'}$ 2.8, $J_{2',3'}$ 9.4 und $J_{3',OH}$ 3.0 Hz. Das austauschbare Proton der OH-3'-Gruppe ist mit gleicher Kopplungskonstante bei δ 1.92 sichtbar. Das anomere Proton H-1'' zeigt mit $J_{1'',2''}$ 8.3 Hz die β -D-glycosidische Verknüpfung an. Vom Produkt **9** wird eine Probe nachacetyliert. Hierbei wird für H-4' eine Tieffeldverschiebung von 3.08 p.p.m. nach δ 5.65 beobachtet. Damit ist auch die Struktur von **9** bewiesen. Zur Ent-

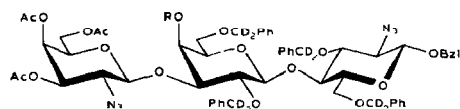
blockierung der erhaltenen Tetrasaccharide wird bei **12** die Phthalimido-Gruppe mit Butylamin-Methanol abgespalten und anschließend zum Produkt **13** nach-acetyliert. Bei der Verbindung **9** ist es effektiver, zunächst mit Natriummethanolat die Acetylgruppen und dann mit Hydrazin die Phthalimidogruppe zu spalten. Die Nachacetylierung liefert dann **10**. Zur weiteren Entblockierung werden in **10** und **13** gleichermaßen zunächst die Acetylgruppen alkalisch abgespalten und dann hydrogenolytisch die restlichen Benzylether-Gruppierungen gespalten. Auf diesem Wege gelangt man zu den freien Tetrasacchariden **8** und **14**. In wäßriger Lösung weist **8** ein Anomerenverhältnis von α zu β wie 1:2, das Tetrasaccharid **14** ein Verhältnis von α zu β wie 1:3 auf. Verbindung **8** wurde als Lacto-*N*-tetraose nach Abspaltung von *N*-Acetylneuraminsäure aus einem Pentasaccharid aus Milch isoliert¹².

Es ergibt sich die Frage, ob die hier beschriebene Methode der regio-selektiven Glycosylierung von Lactose auch auf Lactosamin übertragbar ist. Ein geeigneter Glycosylakzeptor ist die Azidoverbindung **21**, die hinsichtlich der Löslichkeit in den angewendeten Lösungsmitteln die günstigeren Eigenschaften aufweist. Das Produkt **21** ist analog wie **2** aus dem Benzylglycosid **17** darzustellen. Durch Umsetzung von **17** mit 2,2-Dimethoxypropan in Dimethylformamid erhält man unter Säurekatalyse **18**. Die Nachacetylierung von **18** liefert **19**, aus dem durch saure Abspaltung der Isopropylidengruppe **29** erhalten wird. Eine Benzylierung von **18** führt zu **20**, aus dem gleichfalls die Isopropylidengruppe unter Bildung des Glycosylakzeptors **21** leicht abspaltbar ist. In diesem Falle wird die Benzylierung¹³ mit $C_6H_5CD_2Br$ durchgeführt, da bei der in dieser Weise an der Benzylgruppe markierten Verbindung die N.m.r.-Spektren leichter zu lösen sind.

Die Reaktion des Monosaccharid-Donators **1** verläuft mit **21** heterogener Phase bei Gegenwart von Silbersilikat gleichfalls im hohem Maße regioselektiv. Es wird stark bevorzugt das β -D-(1 \rightarrow 4)-verknüpfte Trisaccharid **22** gebildet. Da **15** und **22** schwierig zu trennen sind, wird die Mischung zu **16** und **23** acetyliert. Durch chromatographische Trennung erhält man dann 66.5% von **23** neben 5.5% von **16**, was einer ausgezeichneten Regioselektivität von 12:1 entspricht. Die Strukturen ergeben sich aus den ¹H-N.m.r.-Spektren. Für **23** zeigt H-3' eine Tieffeldverschiebung zu δ 5.07, die bei **16** für H-4' bei δ 5.62 gefunden wird. In beiden Fällen zeigen die anomeren Protonen H'' Kopplungen von $J_{1'',2''}$ 7.6 bzw. 8.0 Hz, die jeweils die β -D-glycosidische Verknüpfung beweisen.

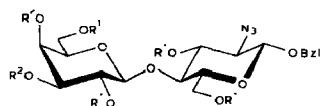
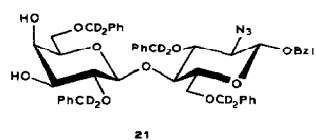
Zur Entblockierung von **23** werden zunächst die Azidogruppen mit Schwefelwasserstoff in Pyridin bei Gegenwart von Triethylamin reduziert und das Produkt anschließend zu **24** acetyliert. Die Entacetylierung und anschließende hydrogenolytische Abspaltung der Benzylschutzgruppen liefert das freie Trisaccharid **26**. In wäßriger Lösung weist **26** ein Anomerenverhältnis von α zu β wie 3:2 auf.

Da **6**, wie schon beschrieben, als Disaccharid-Donator wenig geeignet ist, wird die Reaktion mit der Phthalimidoverbindung **11** überprüft. Es zeigt sich, daß als Akzeptor anstelle von **21** hier besser die Acetylverbindung **29** eingesetzt wird. Allerdings nimmt die Regioselektivität erheblich ab. Die Umsetzung von **11** mit

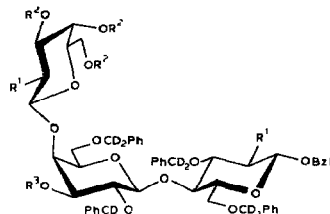
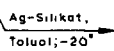


15 R = H

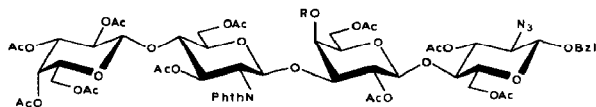
16 R = Ac (55%)

17 R¹ = R² = H18 R¹ = H, R² = C(Me)₂19 R¹ = Ac, R² = C(Me)₂20 R¹ = CD₂Ph, R² = C(Me)₂

21

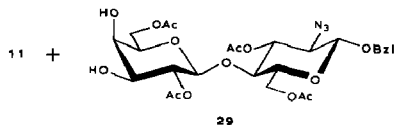
22 R¹ = N₃, R² = Ac, R³ = H23 R¹ = N₃, R² = R³ = Ac (66.5%)24 R¹ = NHAc, R² = R³ = Ac25 R¹ = NHAc, R² = R³ = H β -D-GalpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)-D-GlcNAc

26

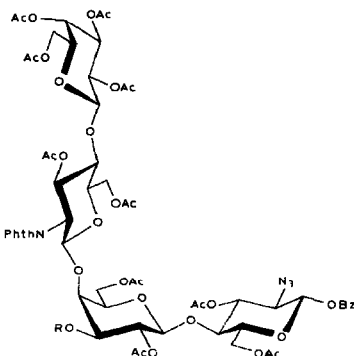
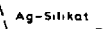


27 R = H

28 R = Ac (16%)



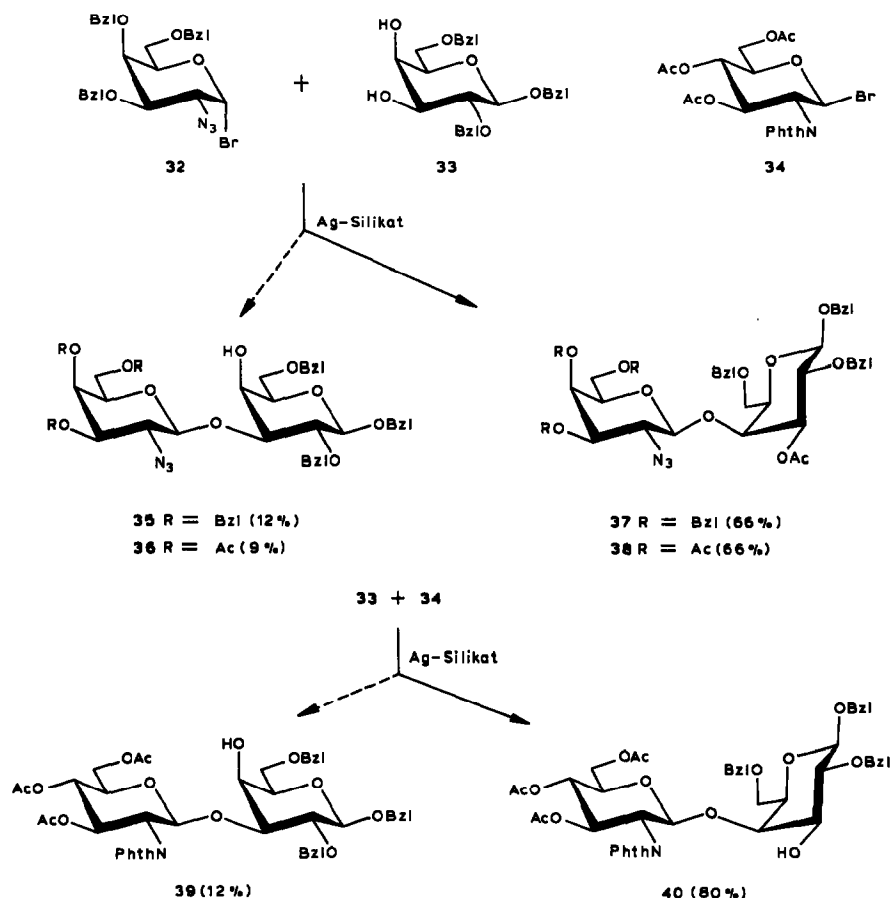
29



30 R = H

31 R = Ac (33%)

29, die in Dichlormethan durchgeführt werden muß, liefert bei Gegenwart von Silbersilikat ein Gemisch von **30** und **27**, das zu **31** und **28** nachacetyliert wird. Nach chromatographischer Trennung sind 33% von **31** und 16% von **28** isolierbar. Es ist somit nur noch andeutungsweise eine Regioselektivität zugunsten der β -D-(1 \rightarrow 4)-Verknüpfung zu erkennen. Hiermit zeigen sich die Grenzen des angegebenen Verfahrens. Für eine regioselektive Glycosylierung von Lactosamin-Derivaten in homogener Phase gibt es zahlreiche Beispiele in der Literatur. Insbesondere Alais und Veyrières¹⁴ haben gezeigt, daß hierbei in Gegenwart von Silbertriflat bevorzugt die reaktivere OH-3'-Gruppe zu einer β -D-(1 \rightarrow 3)-verknüpften Verbindung glycosyliert wird.



Es ergibt sich natürlich die Frage, ob anstelle von Lactose auch mit einfacher D-Galactose regioselektive Glycosylierungen möglich sind. Als Glycosyl-Donatoren sind, wie auch bei Lactose, sicherlich nicht die Halogenide der reaktiven normalen Zucker geeignet. Ist aber durch Einführung einer 2-Azido-Gruppe oder eines 2-Amino-Derivates die Reaktivität des Halogenides ver-

mindert, so sind, wenn die Reaktivität auf das System abgestimmt ist, auch hier regioselektive Glycosylierungen möglich. Der Donator **1** reagiert mit dem D-Galactose-Derivat **33** zu 66% zum β -D-(1 \rightarrow 4)-verknüpften Produkt **38**. Nur 9% des β -D-(1 \rightarrow 3)-verknüpften Produktes **36** werden isoliert, was immerhin einer Regioselektivität von 6:1 entspricht. Überraschenderweise sind mit der entsprechenden Benzylverbindung **32** ähnlich gute Resultate zu erzielen. Man erhält 66% des Disaccharids **37** und 12% von **35**.

Geht man jedoch von der *galacto*-Serie in die *gluco*-Serie über, so ist zu bedenken, daß *gluco*-Verbindungen generell weniger reaktiv als *galacto*-Verbindungen sind¹⁵. 2-Azido-*gluco*-Verbindungen sind wie bereits gezeigt, als Donator wenig geeignet. Erhöht man jedoch die Reaktivität und wählt die Phthalimidoverbindung¹⁶ **34**, so ist wiederum eine Regioselektivität zu beobachten. Die Umsetzung von **34** mit **33** liefert in heterogener Reaktion bei Gegenwart von Silbersilikat 80% der Verbindung **40** und 12% von **39**. Bei geeigneter Einstellung der Reaktivitäten ist somit auch hier eine Regioselektivität zu beobachten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Optische Drehungen: Polarimeter Perkin-Elmer 243; 1 dm Küvetten. Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumferti-g-folie mit Kieselgel GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Präparative Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (230–400 mesh) und Kieselgel 60 (70–230 mesh). ¹H-N.m.r.-spektren: Bruker WM 270 und WM 400; interner Standard (außer in D₂O) Tetramethylsilan.

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-(4-O-acetyl-2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (4). — Das bei der Darstellung der Verbindung **5** erhaltene Nebenprodukt **3** wird in Pyridin (6 mL) und Acetanhydrid (3 mL) acetyliert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether–Ethylacetat 1:3); Ausb. 114 mg (6.1%, bezogen auf **2**), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +34.0^\circ$ (c 0.67, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆): δ 7.61–7.07 (m, 30 H, 6 Ph), 5.62 (d, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4'), 5.35 (d, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4''), 5.23 (d, J 10.6 Hz, 1 H, CHPh), 5.02 (d, J 11.3 Hz, 1 H, CHPh), 5.00 (d, J 10.3 Hz, 1 H, CHPh), 4.93 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.92 (d, J 10.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.90 (dd, $J_{2',3'}$ 11.0, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3'), 4.86 (d, J 10.3 Hz, 1 H, CHPh), 4.82 (d, J 11.3 Hz, 1 H, CHPh), 4.75 (d, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1''), 4.72 (d, $J_{1',2'}$ 7.4 Hz, 1 H, H-1'), 4.63 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.58 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.50 (d, $J_{1,2}$ 7.4 Hz, 1 H, H-1), 4.39 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.37 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.32 (m, 1 H, H-4), 4.21 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.19 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.2, $J_{5,6'a}$ 7.4 Hz, 1 H, H-6'a), 3.99 (dd, $J_{5'',6''b}$ 6.1, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, 1 H, H-6'b), 3.98–3.93 (m, 2 H, H-2',6a), 3.90 (m, 1 H, H-3), 3.83 (dd, $J_{1'',2''}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 11.0 Hz, 1 H, H-2''), 3.77 (bd, 1 H, H-6b), 3.64 (m, 2 H, H-2,3), 3.52 (bt, 1 H, H-5'), 3.44 (dd, $J_{5',6'a}$ 5.9, $J_{6'a,6'b}$ 9.7 Hz, 1 H, H-6'a), 3.40 (dd, $J_{5',6'b}$ 6.2, $J_{6'a,6'b}$ 9.7 Hz, 1 H, H-6'b), 3.34 (m, 1 H, H-5), 3.19 (bt, 1 H, H-5''), 1.86, 1.74, 1.69, 1.63 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{68}H_{75}N_3O_{19}$ (1238.4): C, 65.95; H, 6.10; N, 3.39. Gef.: C, 66.17; H, 6.29; N, 3.26.

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-(2,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (5). — Das Aglycon **2** (1.34 g, 1.52 mmol) wird mit Silbersilikat (2 g) und Molekularsieb (4A, 1 g) in absol. Toluol (25 mL) gerührt und auf -20° gekühlt. Nach 1 h wird eine Lösung des Bromids **1** (680 mg, 1.52 mmol) in absol. Toluol (13 mL) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 4 h bei -20° gerührt, die Kühlung abgeschaltet und noch 8 h gerührt. Der Ansatz wird mit Dichlormethan verdünnt (70 mL), 2 h gerührt und dann filtriert und eingengt. Säulenchromatographische Reinigung vom Nebenprodukt an Kieselgel (Petrolether–Ethylacetat 3:1) ergibt die Titelverbindung; Ausb. 1.21 g (66.9%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +3.7^\circ$ (c 1.35, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.79–7.08 (m, 30 H, 6 Ph), 5.44 (d, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4''), 5.25 (d, J 9.9 Hz, 1 H, CHPh), 5.10 (d, J 11.7 Hz, 1 H, CHPh), 5.01 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.95 (dd, $J_{2',3'}$ 11.0, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 4.93 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.90 (d, J 11.7 Hz, 1 H, CHPh), 4.88 (d, J 9.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.86 (d, J 11.8 Hz, 1 H, CHPh), 4.74 (d, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1'), 4.74 (d, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1''), 4.63 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.63 (d, J 12 Hz, 1 H, CHPh), 4.49 (d, $J_{1,2}$ 7.6 Hz, 1 H, H-1), 4.48 (d, J 11.7 Hz, 1 H, CHPh), 4.44 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.37 (dd, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, 1 H, H-4), 4.31 (d, J 11.7 Hz, 1 H, CHPh), 4.23 (dd, $J_{5',6'a}$ 7.5, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, H-6'a), 4.01 (dd, $J_{1',2'}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 9.6 Hz, 1 H, H-2'), 4.00 (dd, $J_{5',6'b}$ 6, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6'b), 3.95 (dd, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, 1 H, H-6a), 3.87 (dd, $J_{5',6'a}$ 5.4, $J_{6'a,6'b}$ 10.4 Hz, 1 H, H-6'a), 3.86 (dd, $J_{1',2'}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 11.0 Hz, 1 H, H-2''), 3.86 (d, $J_{3',4'}$ 3.0 Hz, 1 H, H-4'), 3.80 (bd, 1 H, H-6b), 3.68 (dd, $J_{5',6'b}$ 6, $J_{6'a,6'b}$ 10.4 Hz, 1 H, H-6'b), 3.62 (dd, $J_{2,3}$ 9.2, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3), 3.59 (dd, $J_{1,2}$ 7.6, $J_{2,3}$ 9.2 Hz, 1 H, H-2), 3.53 (dd, $J_{2',3'}$ 9.6 Hz, $J_{3',4'}$ 3.0 Hz, 1 H, H-3'), 3.50 (bt, 1 H, H-5'), 3.36 (bt, 1 H, H-5''), 3.32 (m, 1 H, H-5), 1.86, 1.68, 1.62 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Durch Acetylierung von **5** ergibt sich ein Tieffeldshift des 3'-H-Protons auf δ 5.10.

Anal. Ber. für $C_{66}H_{73}N_3O_{18}$ (1196.3): C, 66.26; H, 6.15; N, 3.51. Gef.: C, 65.93; H, 6.11; N, 3.44.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-(3,6-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→3)-O-(4-O-acetyl-2,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (7). — Das Aglycon **2** (130 mg, 0.15 mmol) wird mit Molekularsieb 4A (100 mg) und Silbertriflat (45 mg, 0.175 mmol) in absol. Dichlormethan (6 mL) 1 h gerührt und auf -20° gekühlt. Dann wird eine Lösung von **6** (110 mg, 0.16 mmol) in absol. Dichlormethan (6 mL) langsam zugetropft und noch 4 h gerührt. Innerhalb von 8 h wird auf Raumtemp. erwärmt. Der Ansatz wird mit Dichlormethan verdünnt (40 mL) und 2 h gerührt. Danach wird in Pyridin (4 mL) und Acetanhydrid (2 mL) aufgenommen und bei 60° acetyliert. Nach dem Ende der Reaktion wird eingengt, mehrfach mit Toluol co-destilliert und chromatographisch gereinigt (Petrolether–

Ethylacetat 4:1); Ausb. 65 mg (29%), $[\alpha]_D^{22} +41^\circ$ (*c* 0.45, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.41–7.16 (m, 30 H, 6 Ph), 5.52 (dd, $J_{3',4'} 3.2$, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, 1 H, H-4'), 5.46 (dd, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 9.0 Hz, 1 H, H-3''), 5.34 (dd, $J_{3'',4''}$ 3.5, $J_{4'',5''}$ 0.9 Hz, 1 H, H-4''), 5.31 (d, $J_{1'',2'}$ 3.8 Hz, 1 H, H-1''), 5.09 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.3, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-2'''), 4.95 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.3, $J_{3'',4''}$ 3.5 Hz, 1 H, H-3'''), 4.94 (d, J 10.5 Hz, 1 H, CHPh), 4.94 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.90 (d, J 10.8 Hz, 1 H, CHPh), 4.75 (d, J 10.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.73 (d, J 10.8 Hz, 1 H, CHPh), 4.72 (d, J 10.5 Hz, 1 H, CHPh), 4.67 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.64 (d, J 10.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.63 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.50 (d, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'''), 4.50 (d, $J_{1',2'}$ 7.6 Hz, 1 H, H-1'), 4.47 (d, J 11.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.46 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh),), 4.45 (d, $J_{1,2}$ 7.2 Hz, 1 H, H-1), 4.41 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.9, $J_{5'',6''a}$ 2.0 Hz, 1 H, H-6''a), 4.26 (d, J 11.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.18 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 10.9, $J_{5'',6''a}$ 5.9 Hz, 1 H, H-6''a), 4.14 (ddd, $J_{5'',6''a}$ 2.0, $J_{5'',6''b}$ 4.1, $J_{4'',5''}$ 10.1 Hz, 1 H, H-5''), 4.07 (dd, $J_{3,4}$ 6.9, $J_{4,5}$ 10.5 Hz, 1 H, H-4), 4.03 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 10.9, $J_{5'',6''b}$ 8.0 Hz, 1 H, H-6''b), 3.95 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.9, $J_{5'',6''b}$ 4.1 Hz, 1 H, H-6''a), 3.83 (ddd, $J_{4'',5''}$ 0.9, $J_{5'',6''a}$ 5.9 Hz, $J_{5'',6''b}$ 8.0 Hz, 1 H, H-5'''), 3.76 (dd, $J_{5,6a}$ 3.7, $J_{6a,6b}$ 13.2 Hz, 1 H, H-6a), 3.72 (dd, $J_{2',3'}$ 9.7, $J_{3',4'}$ 3.2 Hz, 1 H, H-3'), 3.72 (dd, $J_{3'',4''}$ 9.0, $J_{4'',5''}$ 10.1 Hz, 1 H, H-4''), 3.71 (dd, $J_{6a,6b}$ 13.2, $J_{5,6b}$ 1.6 Hz, 1 H, H-6b), 3.59 (dd, $J_{1',2'}$ 7.6, $J_{2',3'}$ 9.7 Hz, 1 H, H-2'), 3.48 (ddd, $J_{4',5'}$ 0.8, $J_{5',6'a}$ 5.0, $J_{5',6'b}$ 8.1 Hz, 1 H, H-5'), 3.47 (dd, $J_{3,4}$ 6.9, $J_{2,3}$ 7.0 Hz, 1 H, H-3), 3.47 (dd, $J_{2,3}$ 7.0, $J_{1,2}$ 7.2 Hz, 1 H, H-2), 3.37 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 9.3, $J_{5',6'a}$ 5.0 Hz, 1 H, H-6'a), 3.28 (dd, $J_{5',6'b}$ 8.1, $J_{6'a,6'b}$ 9.3 Hz, 1 H, H-6'b), 3.24 (ddd, $J_{4,5}$ 10.6, $J_{5,6a}$ 3.7, $J_{5,6b}$ 1.6 Hz, 1 H, H-5), 3.12 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.4 Hz, $J_{1'',2''}$ 3.8 Hz, 1 H, H-2''), 2.20, 2.18, 2.08, 2.08, 2.07, 2.02, 1.96 (7 s, 21 H, 7 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{91}\text{N}_3\text{O}_{27}$ (1526.6): C, 62.94; H, 6.61; N, 2.75. Gef.: C, 63.55; H, 6.21; N, 2.72.

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose (**8**). — Die Verbindung **10** (125 mg, 0.081 mmol) wird in Methanol (20 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (0.4 mL) versetzt. Nach 24 h wird mit Ionenaustauscher Lewatit CNP LF (H^+) neutralisiert und eingeeengt. Der verbleibende Sirup wird in Methanol (10 mL) aufgenommen und 2 Tropfen Essigsäure zugegeben. Es wird bei 2.5 MPa mit Pd-C als Katalysator 1 h hydriert. Nach dem Einengen wird über Sephadex G-10 gereinigt und gefriergetrocknet. In Lösung zeigt die Substanz ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta = 1:2$; Ausb. 47.4 mg (82.7%), $[\alpha]_D^{20} +18^\circ$ (*c* 0.9, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, D_2O): δ 5.05 (d, $J_{1,2}$ 3.9 Hz, 0.33 H, H-1 α), 4.58 (d, $J_{1',2'}$ 8.1 Hz, 1 H, H-1'), 4.49 (d, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, 0.67 H, H-1 β), 4.31 (d, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1''), 4.26 (d, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'''), 3.98 (d, $J_{3',4'}$ 3.0 Hz, 1 H, H-4'), 3.81–3.39 (m, 21.33 H, H-2 α , 2', 2'', 3, 3', 3'', 3''', 4, 4'', 4''', 5, 5', 5'', 5''', 6a, 6b, 6'a, 6'b, 6''a, 6''b, 6'''a, 6'''b), 3.37 (dd, $J_{1'',2''}$ 8.1, $J_{2'',3''}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2''), 3.10 (dd, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 9.1 Hz, 0.67 H, H-2 β), 1.84 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NO}_{21}$ (707.7): C, 44.13; H, 6.41; N, 1.98. Gef.: C, 44.08; H, 6.40; N, 1.96.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-

acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→3)-O-(2,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (9). — Das Aglycon **2** (50 mg, 0.056 mmol) wird zusammen mit AgOSO₂CF₃ (12.3 mg, 0.056 mmol), 2,4,6-Trimethylpyridin (0.1 mL) und pulverisiertem Molekularsieb 4A (100 mg) in absol. Dichlormethan (3 mL) gerührt und auf –15° gekühlt. Nach 1 h wird eine Lösung des Bromids **11** (45 mg, 0.056 mmol) in absol. Dichlormethan (2 mL) zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und es wird noch 12 h gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie bei **12**. Die säulenchromatographische Reinigung (Toluol–Ethanol 50:1) ergibt **9** sowie **12** (9%); Ausb. von 59.1 mg (65%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +12.5^\circ$ (c 0.94, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆): δ 7.70–7.05 (m, 32 H, 6 Ph, Phth), 6.73 (bd, 2 H, Phth), 5.98 (dd, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 9.0 Hz, 1 H, H-3''), 5.60 (d, $J_{1'',2''}$ 8.5 Hz, 1 H, H-1''), 5.51 (dd, $J_{1'',2''}$ 8.0, $J_{2'',3''}$ 10.4 Hz, 1 H, H-2''), 5.46 (d, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4''), 5.22 (d, J 10.7 Hz, 1 H, CHPh), 5.13 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 4.96 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.86 (d, J 10.7 Hz, 1 H, CHPh), 4.82 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.76 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.62 (d, $J_{1,2}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1), 4.59 (dd, $J_{1',2'}$ 8.5, $J_{2',3'}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2''), 4.52 (d, J 12.1 Hz, 1 H, CHPh), 4.50–4.41 (m, 6 H, 5 CHPh, H-6'a), 4.38 (d, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1''), 4.36 (d, J 12 Hz, 1 H, CHPh), 4.25 (dd, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{3,4}$ 8.6 Hz, 1 H, H-4), 4.20 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.08 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.2, $J_{5'',6''a}$ 6.4 Hz, 1 H, H-6''a), 4.05–4.00 (m, 2 H, H-6''b, 3'), 3.98 (dd, $J_{5',6'b}$ 6.8, $J_{6'a,6'b}$ 11.6 Hz, 1 H, H-6''b), 3.94 (dd, $J_{5',6'a}$ 6.8, $J_{6'a,6'b}$ 9.7 Hz, 1 H, H-6'a), 3.77 (dd, $J_{1,2}$ 7.9, $J_{2,3}$ 9.1 Hz, 1 H, H-2), 3.74 (dd, $J_{5,6a}$ 3.5, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, 1 H, H-6a), 3.65 (dd, $J_{5',6'b}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 9.7 Hz, 1 H, H-6'b), 3.59–3.47 (m, 6 H, H-2', 3, 4'', 5', 5'', 6b), 3.27 (ddd, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{5'',6'b}$ 6.8 Hz, 1 H, H-5''), 3.08 (bs, 1 H, H-4'), 3.06 (m, 1 H, H-5), 1.79, 1.74, 1.74, 1.73, 1.63, 1.54 (6 s, 18 H, 6 OAc).

Anal. Ber. für C₈₆H₉₃NO₂₈ (1588.7): C, 65.02; H, 5.90; N, 0.88. Gef.: C, 65.79; H, 6.05; N, 0.84.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-(2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→3)-O-(4-O-acetyl-3,6-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (10). — Das Edukt **9** (220 mg, 0.14 mmol) wird in Methanol (20 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (0.2 mL) versetzt. Nach 18 h wird mit Ionenaustauscher Lewatit CNP LF (H⁺) neutralisiert und eingeeengt. Der verbleibende Sirup wird in Ethanol (90%, 45 mL) aufgenommen und mit Hydrazinhydrat (80%, 6.6 mL) versetzt. Es wird 6 h bei 100° gerührt. Nach dem Einengen wird in Pyridin (10 mL) und Acetanhydrid (5 mL) aufgenommen und 1 h bei 60° gerührt. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol–Ethanol 20:1); Ausb. 151 mg (70.7%), $[\alpha]_D^{20} -6.5^\circ$ (c 0.4, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆): δ 7.41–6.98 (m, 25 H, 5 Ph), 5.71 (bd, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4'), 5.54 (dd, $J_{1'',2''}$ 7.9, $J_{2'',3''}$ 10.5 Hz, 1 H, H-2''), 5.51 (bd, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4''), 5.45 (d, J 10.6 Hz, 1 H, CHPh), 5.13 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.5, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 5.10 (d, $J_{NH,2''}$ 9.0 Hz, 1 H, NH), 5.01 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 5.01 (dd, $J_{2',3'}$ 9.2, $J_{3',4'}$ 8.4 Hz, 1 H, H-3''), 4.94 (d, J 10.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.90 (d, J 12.1 Hz, 1 H,

CHPh), 4.84 (d, J 11.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.81 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.77 (d, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1'), 4.77 (d, J 11.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.71 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.4, $J_{5',6'a}$ 2.2 Hz, 1 H, H-6'a), 4.59 (d, J 12.1 Hz, 1 H, CHPh), 4.57 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.53 (d, $J_{1',2''}$ 7.2 Hz, 1 H, H-1''), 4.45 (d, $J_{1,2}$ 7.6 Hz, 1 H, H-1), 4.43 (d, J 11.7 Hz, 1 H, CHPh), 4.38–4.24 (m, 3 H, H-2'', 6''b), 4.36 (d, $J_{1'',2''}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1'''), 4.24 (d, J 11.7 Hz, 1 H, CHPh), 4.19–4.09 (m, 2 H, H-6'a, 6''b), 3.94 (dd, $J_{5,6b}$ 3.5, $J_{6a,6b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.85 (dd, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 9.7 Hz, 1 H, H-2'), 3.74 (dd, $J_{2',3'}$ 9.7, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3'), 3.71–3.60 (m, 3 H, H-6b, 6a, 4''), 3.55 (dd, $J_{5',6'b}$ 6.3, $J_{6'a,6'b}$ 10.0 Hz, 1 H, H-6'b), 3.51–3.44 (m, 2 H, H-5', 5''), 3.40–3.55 (m, 1 H, H-5''), 3.21 (bd, 1 H, H-5), 1.98, 1.97, 1.95, 1.91, 1.75, 1.68, 1.58, 1.55 (8 s, 24 H, 7 OAc, 1 NAc).

Anal. Ber. für $C_{82}H_{95}NO_{28}$ (1524.7): C, 63.84; H, 6.21; N, 0.91. Gef.: C, 63.99; H, 6.31; N, 0.88.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4))-2,3,6-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (12). — Das Aglycon **2** (562 mg, 0.64 mmol) wird zusammen mit Silbersilikat (1 g) und pulverisiertem Molekularsieb 4A (1 g) in absol. Toluol (20 mL) gerührt und auf +15° gekühlt. Nach 1 h wird eine Lösung des Bromids **11** (500 mg, 0.64 mmol) in absol. Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Die Kühlung wird abgeschaltet und der Ansatz noch 8 h gerührt. (D.c.: Toluol–Ethanol 10:1). Der Ansatz wird mit Dichlormethan (60 mL) verdünnt und 1 h in ein Ultraschallbad gestellt. Nach Filtration und Einengen erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung (Ethylacetat–Petrolether 3:1). Die Chromatographie ergibt **12** und **9** (13%); Ausb. von **12**, 656 mg (65.1%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +4.3^\circ$ (c 0.4, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.65 (bd, 2 H, Phth), 7.58 (bd, 2 H, Phth), 7.42–7.15 (m, 30 H, 6 Ph), 6.37 (dd, $J_{2',3'}$ 10.3, $J_{3',4'}$ 8.7 Hz, 1 H, H-3'), 5.60 (d, $J_{1',2''}$ 8.3 Hz, 1 H, H-1''), 5.55 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.4, $J_{1'',2''}$ 7.9 Hz, 1 H, H-2'''), 5.50 (dd, $J_{4'',5''}$ 0.7, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4'''), 5.39 (d, J 10.6 Hz, 1 H, CHPh), 5.13 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3'''), 5.01 (d, J 11.4 Hz, 1 H, CHPh), 5.01 (d, J 10.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.89 (d, J 12.1 Hz, 1 H, CHPh), 4.87 (d, J 14.4 Hz, 1 H, CHPh), 4.66 (d, J 11.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.65 (dd, $J_{1',2''}$ 8.6, $J_{2',3'}$ 10.3 Hz, 1 H, H-2''), 4.60 (dd, $J_{5',6'a}$ 2, $J_{6'a,6'b}$ 11.8 Hz, 1 H, H-6'a), 4.56 (d, J 12.1 Hz, 1 H, CHPh), 4.55 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.52 (d, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1'), 4.52 (d, $J_{1',2''}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1'''), 4.52 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.51 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.43 (d, $J_{1,2}$ 7.4 Hz, 1 H, H-1), 4.36 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.26 (dd, $J_{3,4}$ 9.3, $J_{4,5}$ 8.6 Hz, 1 H, H-4), 4.26 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.8, $J_{5',6'b}$ 4.2 Hz, 1 H, H-6''b), 4.09 (dd, $J_{6'a,6''b}$ 11.1, $J_{5'',6'a}$ 6.3 Hz, 1 H, H-6''a), 4.01 (dd, $J_{6'a,6''b}$ 11.1, $J_{5'',6''b}$ 7.4 Hz, 1 H, H-6''b), 3.92 (dd, $J_{3',4''}$ 8.7, $J_{4',5'}$ 9.6 Hz, 1 H, H-4''), 3.89 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 11.1, $J_{5',6'a}$ 5.5 Hz, 1 H, H-6'a), 3.82 (d, J 11.0 Hz, 1 H, CHPh), 3.82 (dd, $J_{6a,6b}$ 11.2, $J_{5,6a}$ 4 Hz, 1 H, H-6a), 3.75–3.67 (m, 2 H, H-6b, 6'b), 3.65 (d, $J_{3',4'}$ 2.8 Hz, 1 H, H-4'), 3.64–3.57 (m, 2 H, H-2,3), 3.49 (ddd, $J_{4',5'}$ 9.6, $J_{5',6'a}$ 2, $J_{5',6'b}$ 4.2 Hz, 1 H, H-5''), 3.44 (bt, 1 H, H-5''), 3.38 (bt, 1 H, H-5'), 3.33–3.28 (m, 1 H, H-5), 3.28 (dd, $J_{2',3'}$ 9.4, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, 1 H, H-2'), 3.11 (ddd, $J_{3',4'}$ 2.8, $J_{2',3'}$ 9.4, $J_{3',OH}$ 3.0 Hz, 1 H, H-3'), 1.96 (s, 3 H, OAc), 1.92 (d, $J_{OH,3'}$ 3.0 Hz, 1 H, OH), 1.85, 1.77, 1.73, 1.63, 1.56 (5 s, 15 H, 5 OAc).

Anal. Ber. für $C_{86}H_{93}NO_{28}$ (1588.7): C, 65.02; H, 5.90; N, 0.88. Gef.: C, 65.11; H, 5.96; N, 0.80.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3-O-acetyl-2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (13).

— Die Verbindung **12** (410 mg, 0.25 mmol) wird in Methanol (35 mL) gelöst und mit Butylamin (18 mL) versetzt. Es wird 5 h bei 80° gerührt. Die Lösung wird eingeeengt, mehrfach mit Toluol co-destilliert, in Pyridin (10 mL) und Acetanhydrid (5 mL) aufgenommen und 1 h bei 60° gerührt (D.c.: Toluol-Ethanol 10:1). Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol-Ethanol 20:1) ergibt ein amorphes Produkt; Ausb. 306 mg (76.9%), $[\alpha]_D^{20} +9.0^\circ$ (c 1.84, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.81–7.10 (m, 30 H, 6 Ph), 5.55 (dd, $J_{3',4'}$ 8.6, $J_{2',3'}$ 10.0 Hz, 1 H, H-3''), 5.53 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.1, $J_{1'',2''}$ 7.9 Hz, 1 H, H-2''), 5.47 (bd, $J_{3'',4''}$ 3.6 Hz, 1 H, H-4''), 5.12 (dd, $J_{3'',4''}$ 3.6, $J_{2'',3''}$ 10.1 Hz, 1 H, H-3''), 5.11 (dd, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 2.4 Hz, 1 H, H-3'), 5.05 (d, J 11.9 Hz, 1 H, CHPh), 5.01 (d, J 11.5 Hz, 1 H, CHPh), 5.00 (d, J 10.8 Hz, 1 H, CHPh), 4.97 (d, $J_{1'',2''}$ 7.4 Hz, 1 H, H-1''), 4.92 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.79 (d, J 11.9 Hz, 1 H, CHPh), 4.78 (d, J 11.5 Hz, 1 H, CHPh), 4.76 (d, $J_{1',2'}$ 7.6 Hz, 1 H, H-1'), 4.72 (d, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1), 4.60 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.54 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.52–4.48 (m, 1 H, H-6'a), 4.50 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.48 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.43 (d, $J_{1'',2''}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1''), 4.35 (dd, $J_{3,4}$ 8.4, $J_{4,5}$ 9.7 Hz, 1 H, H-4), 4.35 (d, J 11.6 Hz, 1 H, CHPh), 4.17 (dd, $J_{5'',6''a}$ 6.5, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6''a), 4.13 (dd, $J_{5'',6''b}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, 1 H, H-6''b), 4.06 (dd, $J_{5'',6''b}$ 7.1, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6''b), 4.04 (bd, $J_{3',4'}$ 2.4 Hz, 1 H, H-4'), 3.92 (dd, $J_{5,6a}$ 4.6, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, 1 H, H-6a), 3.91 (dd, $J_{1',2'}$ 7.6, $J_{2',3'}$ 10.1 Hz, 1 H, H-2'), 3.84 (dd, $J_{5',6'a}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 10.0 Hz, 1 H, H-6'a), 3.78–3.74 (m, 1 H, H-6b), 3.76 (dd, $J_{3',4'}$ 8.6, $J_{4',5'}$ 9.6 Hz, 1 H, H-4''), 3.73 (m, 1 H, H-3), 3.71 (dd, $J_{5',6'b}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6'b), 3.66–3.60 (m, 2 H, H-2'',2), 3.49 (bdd, 1 H, H-5'), 3.41–3.35 (m, 2 H, H-5'',5), 1.97, 1.94, 1.91, 1.79, 1.75, 1.68, 1.62, 1.56 (8 s, 24 H, 7 OAc, 1 NAc).

Anal. Ber. für $C_{82}H_{95}NO_{28}$ (1542.7): C, 63.84; H, 6.21; N, 0.91. Gef.: C, 64.01; H, 6.30; N, 0.89.

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose (14). — Das Edukt **13** (230 mg, 0.15 mmol) wird in Methanol (20 mL) gelöst, 0.1M Natriummethoxidlösung (0.2 mL) zugegeben und 48 h gerührt. Nach dem Neutralisieren mit Ionenaustauscher Lewatit CNP LF (H^+) und Einengen wird wieder in Methanol aufgenommen und bei 1.2 MPa in Gegenwart von Pd-C 6 h hydriert. Reinigung des Produkts erfolgt über Sephadex G-10 in Wasser. Anschließend wird gefriertrocknet. In Lösung zeigt die Substanz ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta = 1:3$; Ausb. 87.3 mg (84.8%), $[\alpha]_D^{23} +4.8^\circ$ (c 2.31, Wasser); 1H -N.m.r. (400 MHz, D_2O): δ 5.07 (d, $J_{1,2}$ 3.8 Hz, 0.25 H, H-1 α), 4.56 (d, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, 0.75 H, H-1 β), 4.51 (d, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1''), 4.32 (d, $J_{1'',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1''), 4.28 (d, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'), 3.93 (d, $J_{3',4'}$ 2.8 Hz, 1 H, H-4'), 3.83 (dd, J 2.0, J 12.4 Hz, 1 H), 3.77 (d,

$J_{3''',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4'''), 3.77–3.54 (m, 13.75 H), 3.52 (dd, $J_{2',3'}$ 10.0, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3'), 3.50–3.42 (m, 3 H), 3.41 (dd, $J_{1,2}$ 3.8, $J_{2,3}$ 9.4 Hz, 0.25 H, H-2 α), 3.38 (dd, $J_{1'',2''}$ 7.8, $J_{2'',3''}$ 9.8 Hz, 1 H, H-2'''), 3.25 (dd, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 9.8 Hz, 0.25 H, H-2' α), 3.24 (dd, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.0 Hz, 0.75 H, H-2' β), 3.12 (dd, $J_{1'',2''}$ 7.8, $J_{2'',3''}$ 9.0 Hz, 1 H, H-2''), 1.90 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für $C_{26}H_{45}NO_{21}$ (707.7): C, 44.13; H, 6.41; N, 1.98. Gef.: C, 44.21; H, 6.45; N, 1.95.

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[4-O-acetyl-2,6-di-O-(α^2 H)₂benzyl- β -D-galactopyranosyl]-(1 \rightarrow 4)-2-azido-3,6-di-O-(α^2 H)₂benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (16). — Das Aglycon **21** (82 mg, 0.1 mmol) wird mit Silbersilikat (120 mg) und Molekularsieb 4A (120 mg) in absol. Toluol (3 mL) 1 h gerührt und auf -20° gekühlt. Dann wird eine Lösung des Bromids **1** (39 mg, 0.1 mmol) in absol. Toluol (2 mL) zugetropft und noch 6 h in der Kälte gerührt. Nach 8 h bei Raumtemp. wird mit Dichlormethan verdünnt (15 mL) und 1 h gerührt, filtriert und eingeeengt. Die chromatographische Trennung (Petrolether–Ethylacetat 2:1) und Nachacetylieren des Nebenproduktes ergibt **16**; Ausb. 6.4 mg (5.5%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -45^\circ$ (c 1.01, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.68–7.07 (m, 25 H, 5 Ph), 5.62 (d, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4'), 5.36 (dd, $J_{3'',4''}$ 3.4, $J_{4'',5''}$ 1.0 Hz, 1 H, H-4''), 4.91 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.9, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 4.84 (d, J 12.1 Hz, 1 H, CHPh), 4.74 (d, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1''), 4.66 (d, $J_{1',2'}$ 7.6 Hz, 1 H, H-1'), 4.60 (d, J 12.1 Hz, 1 H, CHPh), 4.22 (dd, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, 1 H, H-4), 4.20 (d, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1), 4.20 (dd, $J_{5'',6''a}$ 7.2, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6''a), 3.99 (dd, $J_{5'',6''b}$ 6.1, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6''b), 3.95 (dd, $J_{1',2'}$ 7.6, $J_{2',3'}$ 9.6 Hz, 1 H, H-2'), 3.91 (dd, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{6a,6b}$ 11.1 Hz, 1 H, H-6a), 3.88 (dd, $J_{2',3'}$ 9.6, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3'), 3.80 (dd, $J_{1'',2''}$ 8.0, $J_{2'',3''}$ 10.9 Hz, 1 H, H-2''), 3.68 (dd, $J_{5,6b}$ 1.4, $J_{6a,6b}$ 11.1 Hz, 1 H, H-6b), 3.49 (dd, $J_{1,2}$ 8.2, $J_{2,3}$ 9.7 Hz, 1 H, H-2), 3.49 (m, 1 H, H-5'), 3.42 (dd, $J_{5',6'a}$ 6.1, $J_{6'a,6'b}$ 9.7 Hz, 1 H, H-6'a), 3.37 (dd, $J_{5',6'a}$ 6.1, $J_{6'a,6'b}$ 9.7 Hz, 1 H, H-6'b), 3.30 (dd, $J_{2,3}$ 9.7, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, 1 H, H-3), 3.15 (ddd, $J_{5'',6''a}$ 7.2, $J_{5'',6''b}$ 6.1, $J_{4'',5''}$ 1.0 Hz, 1 H, H-5''), 3.15–3.09 (m, 1 H, H-5), 1.88, 1.72, 1.66, 1.61 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{61}H_{60}D_8N_6O_{18}$ (1181.2): C, 62.03; H, 5.12; N, 7.11. Gef.: C, 62.39; H, 5.37; N, 7.07.

Benzyl-2-azido-2-desoxy-4-O-(3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosyl)- β -D-glucopyranosid (18). — Das Benzylglycosid **17** (1.5 g, 3.27 mmol) wird in absol. *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) gelöst und auf 80° erwärmt. Es werden 2,2-Dimethoxypropan (1.2 mL) und 4-Toluolsulfonsäure (40 mg) zugegeben (D.c.: Toluol–Ethanol 4:1). Nach 3 h ist die Reaktion beendet. Nach dem Abkühlen wird Triethylamin (0.5 mL) zugegeben, *in vacuo* eingeeengt und mehrfach mit Toluol co-destilliert. Säulenchromatographische Reinigung (Chloroform–Methanol 4:1) ergibt ein amorphes Produkt; Ausb. 1.01 g (62%), $[\alpha]_D^{20} +83^\circ$ (c 1.57, Methanol).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{31}N_3O_{10}$ (497.5): C, 53.11; H, 6.28; N, 8.45. Gef.: C, 53.44; H, 6.36; N, 8.43.

Benzyl-3,6-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-4-O-(2,6-di-O-acetyl-3,4-O-iso-

propyliden-β-D-galactopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (**19**). — Die Verbindung **18** (1.1 g, 2.21 mmol) wird in Pyridin (3 mL) und Acetanhydrid (1.5 mL) gelöst und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Rohprodukt kann sofort weiterverarbeitet werden. Zur Bestimmung der physikalischen Daten wird chromatographisch gereinigt (Toluol–Ethanol 20:1); Ausb. 1.47 g (100%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +2.5^\circ$ (c 0.81, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 7.35–7.05 (m, 5 H, Ph), 5.22 (dd, $J_{2',3'}$ 6.8 Hz, 1 H, H-2'), 5.13 (dd, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, 1 H, H-3), 4.67 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.48 (dd, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, 1 H, H-6a), 4.47 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.42–4.36 (m, 2 H, H-6'a,4'), 4.28 (d, $J_{1',2'}$ 7.2 Hz, 1 H, H-1'), 4.20 (dd, $J_{5,6b}$ 5.1, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, 1 H, H-6b), 4.09 (d, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1), 3.89 (bt, 1 H, H-5'), 3.71–3.61 (m, 3 H, H-4,3',6'b), 3.40 (dd, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2), 3.05 (ddd, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 2.0, J_{5m6b} 5.1 Hz, 1 H, H-5), 1.98, 1.89, 1.74, 1.72 (4 s, 12 H, 3 OAc), 1.49, 1.13 [2 s, 6 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$].

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_{14}$ (655.7): C, 54.13; H, 5.91; N, 6.31. Gef.: C, 54.36; H, 5.99; N, 6.22.

Benzyl-2-azido-3,6-di-O-(α²H₂)benzyl-2-desoxy-4-O-[2,6-di-O-(α²H₂)benzyl-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl]-β-D-glucopyranosid (20). — Das Glycosid **18** (130 mg, 0.26 mmol) wird in absol. *N,N*-Dimethylformamid (3 mL) gelöst, die Lösung auf 0° gekühlt, NaH (30 mg, 1.25 mmol) zugegeben und 15 min gerührt. Anschließend wird (α²H₂)Benzylbromid (200 mg, 1.15 mmol) zugegeben und 1.5 h gerührt. Nach dem Ende der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethanol 10:1) wird absol. Methanol (1.5 mL) zugegeben und noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird im Hochvak. eingeeengt, dann in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet und wieder eingeeengt; Ausb. 200 mg (88.3%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -4.2^\circ$ (c 1.35, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.72–7.02 (m, 25 H, 5 Ph), 4.81 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.57 (d, $J_{1',2'}$ 8.1 Hz, 1 H, H-1'), 4.55 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.20 (dd, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, 1 H, H-4), 4.16 (d, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1), 3.96 (dd, $J_{6a,6b}$ 11.1, $J_{5,6a}$ 3.8 Hz, 1 H, H-6a), 3.94 (dd, $J_{2',3'}$ 6.8, $J_{3',4'}$ 5.4 Hz, 1 H, H-3'), 3.78 (dd, $J_{3',4'}$ 5.4, $J_{4',5'}$ 1.4 Hz, 1 H, H-4'), 3.73 (bd, J 3.8 Hz, 1 H, H-6'a), 3.69 (dd, $J_{5,6b}$ 1.5, $J_{6a,6b}$ 11.1 Hz, 1 H, H-6b), 3.64 (dd, $J_{5',6'b}$ 2.0, $J_{6'a,6'b}$ 6.3 Hz, 1 H, H-6'b), 3.61 (bt, 1 H, H-5'), 3.58 (dd, $J_{1',2'}$ 8.1, $J_{2',3'}$ 6.8 Hz, 1 H, H-2'), 3.45 (dd, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 9.7 Hz, 1 H, H-2), 3.32 (dd, $J_{2,3}$ 9.7, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3), 3.16 (ddd, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{5,6b}$ 1.5 Hz, 1 H, H-5), 1.37, 1.23 [2 s, 6 H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$].

Anal. Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{D}_8\text{N}_3\text{O}_{10}$ (866.0): C, 69.35; H, 5.47; N, 4.85. Gef.: C, 69.71; H, 5.52; N, 4.79.

Benzyl-2-azido-3,6-di-O-(α²H₂)benzyl-2-desoxy-4-O-[2,6-di-O-(α²H₂)benzyl-β-D-galactopyranosyl]-β-D-glucopyranosid (21). — Die Verbindung **20** (280 mg, 3.23 mmol) wird in Essigsäure (2 mL, 80%ig) gelöst und 1.5 h bei 70° gerührt. Es wird mehrfach mit Toluol co-destilliert und dann chromatographisch (Toluol–Ethanol 10:1) gereinigt; Ausb. 232 mg (87.1%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -3.9^\circ$ (c 2, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.68–6.97 (m, 25 H, 5 Ph), 4.81 (d, J 12.2 Hz, CHPh), 4.56 (d, J 12.2 Hz, CHPh), 4.55 (d, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1'), 4.20 (dd,

$J_{2,3}$ 10.1, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3), 4.17 (d, $J_{1,2}$ 8.3 Hz, 1 H, H-1), 3.89 (dd, $J_{6a,6b}$ 11.2, $J_{5,6a}$ 4 Hz, 1 H, H-6a), 3.72 (bs, 1 H, H-4'), 3.67 (dd, $J_{6a,6b}$ 11.2, $J_{5,6b}$ 1.4 Hz, 1 H, H-6b), 3.63 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 10.0, $J_{5',6'a}$ 5.9 Hz, 1 H, H-6'a), 3.58 (dd, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 9.2 Hz, 1 H, H-2'), 3.49 (dd, $J_{1,2}$ 8.3, $J_{2,3}$ 10.1 Hz, 1 H, H-2), 3.47 (dd, $J_{6'a,6'b}$ 10.0, $J_{5',6'b}$ 6.2 Hz, 1 H, H-6'b), 3.36 (ddd, $J_{2',3'}$ 9.2, $J_{3',4'}$ 3.2, $J_{3',OH}$ 4.6 Hz, 1 H, H-3'), 3.30 (dd, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 9.7 Hz, 1 H, H-4), 3.26 (m, 1 H, H-5'), 3.10 (ddd, $J_{5,6a}$ 4, $J_{5,6b}$ 1.4, $J_{4,5}$ 9.7 Hz, 1 H, H-5), 3.03 (bd, $J_{4',OH}$ 2.8 Hz, 1 H, OH), 2.57 (bd, $J_{3',OH}$ 4.6 Hz, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{47}H_{43}D_8N_3O_{10}$ (825.9): C, 68.35; H, 5.25; N, 5.09. Gef.: C, 68.49; H, 5.33; N, 5.06.

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-[3-O-acetyl-2,6-di-O-(α²H₂)benzyl-β-D-galactopyranosyl]-(1→4)-2-azido-3,6-di-O-(α²H₂)benzyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (23). — Das bei der Darstellung von **16** durch Chromatographie abgetrennte Hauptprodukt wird acetyliert und erneut chromatographisch gereinigt; Ausb. 77.8 mg (66.5%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ -14° (c 1.0, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.84–7.05 (m, 25 H, 5 Ph), 5.41 (d, $J_{3'',4''}$ 3.3 Hz, 1 H, H-4''), 5.07 (dd, $J_{2',3'}$ 10.0, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3'), 4.82 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.80 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.8, $J_{3'',4''}$ 3.3 Hz, 1 H, H-3''), 4.69 (d, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'), 4.57 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.25 (dd, $J_{5'',6'a}$ 7.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, 1 H, H-6'a), 4.24 (dd, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, 1 H, H-4), 4.19 (dd, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.0 Hz, 1 H, H-2'), 4.18 (d, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1), 4.15 (d, $J_{1'',2''}$ 7.6 Hz, 1 H, H-1''), 3.94 (d, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4'), 3.87 (dd, $J_{5'',6'b}$ 6.1, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, 1 H, H-6'b), 3.85 (dd, $J_{1'',2''}$ 7.6, $J_{2'',3''}$ 10.8 Hz, 1 H, H-2''), 3.82 (dd, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{6a,6b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.74 (dd, $J_{5',6'a}$ 5, $J_{6'a,6'b}$ 10.7 Hz, 1 H, H-6'a), 3.63 (dd, $J_{5,6b}$ 1.4, $J_{6a,6b}$ 11.0 Hz, 1 H, H-6b), 3.58 (dd, $J_{5',6'b}$ 6.7, $J_{6'a,6'b}$ 10.7 Hz, 1 H, H-6'b), 3.42 (bt, 1 H, H-5'), 3.38 (dd, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 9.8 Hz, 1 H, H-2), 3.24 (dd, $J_{2,3}$ 9.8, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3), 3.08 (ddd, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{5,6b}$ 1.4, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, 1 H, H-5), 3.03 (bt, 1 H, H-5''), 1.90, 1.84, 1.71, 1.65 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{61}H_{60}D_8N_6O_{18}$ (1181.2): C, 62.03; H, 5.12; N, 7.11. Gef.: C, 62.33; H, 5.31; N, 7.03.

Benzyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-[3-O-acetyl-2,6-di-O-(α²H₂)benzyl-β-D-galactopyranosyl]-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-O-(α²H₂)benzyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (24). — Die Verbindung **23** (86 mg, 0.07 mmol) wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Pyridin (6 mL), Wasser (3 mL) und Triethylamin (1 mL) aufgenommen. Unter Rühren wird 15 min H_2S -Gas in die Lösung eingeleitet. Die Reaktion ist nach 4 h beendet. Es wird eingeeengt und mit Toluol co-destilliert. Die anschließende Acetylierung in Pyridin–Acetanhydrid (2:1, 5 mL) und säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel führt zum **24**; Ausb. 73.8 mg (83.6%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ -1.7° (c 1.02, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.69–7.07 (m, 25 H, 5 Ph), 5.82 (dd, $J_{2'',3''}$ 11.1, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 5.72 (bd, $J_{2'',NH}$ 6.0 Hz, 1 H, NH), 5.53 (d, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-4''), 5.39 (d, $J_{2,NH}$ 5.4 Hz, 1 H, NH), 5.11 (dd, $J_{2',3'}$ 10.3, $J_{3',4'}$ 2.8 Hz, 1 H, H-3'), 5.10 (d, $J_{1,2}$ 7.2 Hz, 1 H, H-1), 4.93 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.89

(d, $J_{1',2'}$ 8.2 Hz, 1 H, H-1''), 4.70 (d, $J_{1',2'}$ 7.4 Hz, 1 H, H-1'), 4.57 (d, J 12.2 Hz, 1 H, CHPh), 4.38–4.28 (m, 2 H, H-3,4), 4.25 (dd, $J_{5',6'a}$ 7.3, $J_{6'a,6'b}$ 10.8 Hz, 1 H, H-6'a), 4.02 (d, $J_{3',4'}$ 2.8 Hz, 1 H, H-4'), 3.97–3.88 (m, 3 H, H-2', 6a,6''b), 3.84 (dd, $J_{5,6b}$ 2.2, $J_{6a,6b}$ 10.2 Hz, 1 H, H-6b), 3.81–3.72 (m, 3 H, H-2'',5), 3.70 (dd, $J_{5',6'b}$ 4.9, $J_{6'a,6'b}$ 10.2 Hz, 1 H, H-6'a), 3.62 (dd, $J_{5',6'b}$ 6.4, $J_{6'a,6'b}$ 10.2 Hz, 1 H, H-6'b), 3.46 (bt, 1 H, H-5'), 3.41 (bt, 1 H, H-5''), 2.14, 1.81, 1.77, 1.71, 1.70, 1.68 (6 s, 18 H, 4 OAc, 2 NAc).

Anal. Ber. für $C_{65}H_{68}D_8N_2O_{20}$ (1213.3): C, 64.35; H, 5.65; N, 2.31. Gef.: C, 65.01; H, 5.72; N, 2.27.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy-D-glucopyranose (**26**). — Die Verbindung **24** (72 mg, 0.06 mmol) wird in Methanol (5 mL) aufgenommen und mit einer 0.1M Natriummethoxidlösung (0.5 mL) versetzt. Die Reaktion ist nach 3 h beendet und es wird mit Ionenaustauscher Dowex 50 WX-8 H⁺ neutralisiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Produkt in methanol (15 mL) und Wasser (0.5 mL) gelöst und mit Pd-C-Katalysator (60 mg, 10%) versetzt. Bei Raumtemp. wird 2 h mit geringerem H₂-Druck hydriert. Die Lösung wird filtriert und mit Methanol-Wasser (1:1, v/v) nachgewaschen. Es folgt eine chromatographische Reinigung an Sephadex G-10. Das Produkt **26** erhält man nach der Gefriertrocknung als amorphe Substanz. In Lösung zeigt die Verbindung ein Anomerenverhältnis von α/β wie 1.4:1; Ausb. 33.0 mg (98%), $[\alpha]_D^{20} +10^\circ$ (c 1.0, Methanol); ¹H-N.m.r. (400 MHz, D₂O): δ 5.03 (d, $J_{1,2}$ 2.5 Hz, 0.58 H, H-1 α), 4.55 (d, $J_{1,2}$ 7.4 Hz, 0.42 H, H-1 β), 4.45 (d, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, 0.58 H, H-1' α), 4.45 (d, $J_{1',2'}$ 8.3 Hz, 0.42 H, H-1' β), 4.29 (d, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1''), 3.92 (d, $J_{3',4'}$ 2.4 Hz, 1 H, H-4''), 3.89–3.35 (m, 15.58 H), 3.29–3.20 (m, 1.42 H), 1.89, 1.87 (2 s, 6 H, 2 NAc).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{38}N_2O_{16}$ (586.6): C, 45.05; H, 6.53; N, 4.78. Gef.: C, 45.01; H, 6.71; N, 4.78.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-(2,4,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-3,6-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**28**). — Das Aglycon **29** (69.5 mg, 0.11 mmol) wird mit Molekularsieb 4A (150 mg) und dem Silbersilikat-Katalysator (150 mg) 1 h in absol. Dichlormethan (5 mL) gerührt und auf -10° gekühlt. Anschließend wird eine Lösung des Bromids **11** (87.5 mg, 0.11 mmol) in absol. Dichlormethan (5 mL) zugegeben. Nach 2 h wird die Kühlung entfernt und es wird noch 8 h gerührt. Es wird Chloroform (10 mL) zugegeben und 3 h gerührt, dann filtriert und eingedunstet. Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Ethylacetat-Petrolether 1:2) ergibt ein Nebenprodukt, das durch Acetylierung mit Pyridin-Acetanhydrid und erneute Chromatographie an Kieselgel (Toluol-Ethanol 20:1) gereinigt wird; Ausb. 24.4 mg (16%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +19^\circ$ (c 0.34, Aceton); ¹H-N.m.r. [400 MHz, (2H₆)Aceton]: δ 7.88 (bs, 4 H, Phth), 7.44–7.28 (m, 5 H, Ph), 5.63 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.8, $J_{3'',4''}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3''), 5.45 (d, $J_{3',4'}$ 3.7 Hz, 1 H, H-4'), 5.43 (d, $J_{1',2'}$ 8.3 Hz, 1 H, H-1''), 5.32 (dd, $J_{3'',4''}$ 3.4, $J_{4'',5''}$ 1 Hz, 1 H, H-4''), 5.11 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 5.04 (dd,

$J_{1''',2''}$ 7.8, $J_{2'',3''}$ 10.4 Hz, 1 H, H-2'''), 4.88 (d, $J_{1''',2''}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'''), 4.86 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.85 (dd, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, 1 H, H-3), 4.75 (dd, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2'), 4.68 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.66 (dd, $J_{5'',6''a}$ 2, $J_{6''a,6''b}$ 11.8 Hz, 1 H, H-6''a), 4.62 (d, $J_{1,2}$ 8.3 Hz, 1 H, H-1), 4.55 (d, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'), 4.41 (dd, $J_{5,6a}$ 1.8, $J_{6a,6b}$ 11.7 Hz, 1 H, H-6a), 4.26–4.18 (m, 2 H, H-5'', 6''a), 4.13–4.05 (m, 5 H, H-6b, 6'a, 6'b, 6''b, 6''b), 4.03 (dd, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 3.7 Hz, 1 H, H-3'), 4.02 (bt, 1 H, H-5'), 3.95 (dd, $J_{1'',2''}$ 8.3, $J_{2'',3''}$ 10.8 Hz, 1 H, H-2''), 3.94 (dd, $J_{3'',4''}$ 8.8, $J_{4'',5''}$ 10.3 Hz, 1 H, H-4''), 3.82 (ddd, $J_{5'',6''a}$ 2, $J_{5'',6''b}$ 4, $J_{4'',5''}$ 10.3 Hz, 1 H, H-5''), 3.75 (dd, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, 1 H, H-4), 3.68 (ddd, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 1.8, $J_{5,6b}$ 5.4 Hz, 1 H, H-5), 3.46 (dd, $J_{1,2}$ 8.3, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2), 2.14, 2.08, 2.06, 2.05, 2.04, 2.02, 2.01, 1.97, 1.89, 1.86, 1.62 (11 s, 33 H, 11 OAc).

Anal. Ber. für $C_{61}H_{72}N_4O_{32}$ (1373.3): C, 53.35; H, 5.28; N, 4.08. Gef.: C, 54.09; H, 5.38; N, 4.03.

Benzyl-3,6-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-4-O-(2,6-di-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-β-D-glucopyranosid (29). — Das Edukt **19** (1.32 g, 1.98 mmol) wird 3.5 h bei 70° in Essigsäure (10 mL, 60%) gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemp. mehrfach mit Toluol co-destilliert. Anschließend wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethanol 10:1); Ausb. 1.02 g (82.3%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ 0° (c 1.0, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.40–7.05 (m, 5 H, Ph), 5.38 (dd, $J_{1',2'}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 9.7 Hz, 1 H, H-2'), 5.18 (dd, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3), 4.82 (d, J 12.0 Hz, 1 H, CHPh), 4.60–4.41 (m, 5 H, OH, H-6a, 6'a, 6'b, CHPh), 4.40 (d, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, 1 H, H-1'), 4.34 (d, $J_{1,2}$ 7.9 Hz, 1 H, H-1), 4.34–4.22 (m, 2 H, OH, H-6b), 4.09 (bs, 1 H, H-4'), 3.77–3.64 (6 m, 3 H, H-3', 4, 5'), 3.43 (dd, $J_{1,2}$ 7.9, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2), 3.37 (ddd, $J_{5,6b}$ 1.0, $J_{5,6a}$ 5.8, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, 1 H, H-5), 2.20, 2.16, 1.88, 1.83 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{27}H_{35}N_3O_{14}$ (625.6): C, 51.84; H, 5.64; N, 6.72. Gef.: C, 51.74; H, 5.58; N, 6.69.

Benzyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-(3,6-di-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-3,6-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (31). — Die säulenchromatographische Trennung des Ansatzes zur Darstellung von **28** ergibt ein Hauptprodukt das acetyliert und chromatographisch an Kieselgel (Toluol–Ethanol 20:1) gereinigt wird; Ausb. 50.3 mg (33%), $[\alpha]_D^{20}$ -1.2° (c 0.5, Aceton); 1H -N.m.r. [400 MHz, (2H_6)Aceton]: δ 7.40–7.32 (m, 5 H, Ph), 7.23 (bd, 2 H, Phth), 7.16 (bd, 2 H, Phth), 5.80 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.8, $J_{3'',4''}$ 8.8 Hz, 1 H, H-3''), 5.47 (d, $J_{1'',2''}$ 8.4 Hz, 1 H, H-1''), 5.33 (dd, $J_{2'',3''}$ 3.4, $J_{3'',4''}$ 1 Hz, 1 H, H-4''), 5.10 (dd, $J_{2'',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, 1 H, H-3''), 5.04 (dd, $J_{1''',2''}$ 7.4, $J_{2'',3''}$ 10.4 Hz, 1 H, H-2''), 4.93 (dd, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 3.3 Hz, 1 H, H-3'), 4.89 (dd, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, 1 H, H-3), 4.87 (d, J 11.8 Hz, 1 H, CHPh), 4.87 (d, $J_{1''',2''}$ 7.4 Hz, 1 H, H-1'''), 4.70 (d, J 11.8 Hz, 1 H, CHPh), 4.63 (d, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, 1 H, H-1), 4.58 (d, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, 1 H, H-1'), 4.54 (dd, $J_{5'',6''a}$ 2, $J_{6''a,6''b}$ 12.2 Hz, 1 H, H-6''b), 4.53 (dd, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2'), 4.41 (dd, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 12.2 Hz, 1 H, H-6a), 4.27–4.21 (m, 3 H, H-5'', 6'a, 6''a), 4.19 (d, $J_{3',4'}$ 3.3 Hz, 1 H, H-4'), 4.18–4.09 (m, 4 H, H-

6'b,6''b,6'''b,2''), 4.06 (dd, $J_{5,6b}$ 5.4, $J_{6a,6b}$ 12.2 Hz, 1 H, H-6b), 4.03 (dd, $J_{3',4'}$ 8.8, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, 1 H, H-4'), 3.95 (bt, 1 H, H-5'), 3.85 (ddd, $J_{5',6'a}$ 2, $J_{5',6'b}$ 4.4, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, 1 H, H-5'), 3.74 (dd, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, 1 H, H-4), 3.69 (ddd, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{5,6b}$ 5.4 Hz, 1 H, H-5), 3.48 (dd, $J_{1,2}$ 8.4, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, 1 H, H-2), 2.13, 2.11, 2.10, 2.07, 2.05, 2.01, 1.99, 1.98, 1.96, 1.94, 1.92 (11 s, 33 H, 11 OAc).

Anal. Ber. für $C_{61}H_{72}N_4O_{32}$ (1373.3): C, 53.35; H, 5.28; N, 4.08. Gef.: C, 54.07; H, 5.39; N, 4.07.

Benzyl-2,6-di-O-benzyl-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (36). — Eine Lösung von **33** (430 mg, 954 μmol) in absol. Toluol (10 mL) und absol. Dichlormethan (2 mL) wird unter Feuchtheitsausschluß mit Molekularsieb 4A (600 mg) in gepulverter Form und Silbersilikat (970 mg) versetzt, auf -20° gekühlt und 1 h gerührt. Dann wird eine Lösung von **1** (380 mg, 954 μmol) in absol. Toluol (7 mL) zugetropft und noch 3 h gerührt. Innerhalb von 16 h wird auf Raumtemp. erwärmt und mit Dichlormethan (60 mL) verdünnt noch 1 h gerührt, abfiltriert und eingeengt. Isolierung von **36** erfolgt durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Toluol–Aceton 12:1, v/v); Ausb. 67 mg (9%) kristalline Substanz aus Ethylacetat–Petrolether, Schmp. $146-148^\circ$, $[\alpha]_D^{20} -40^\circ$ (c 1.01, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.57–7.06 (m, 15 H, 3 Ph), 5.34 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.3, $J_{4',5'}$ 1.0 Hz, H-4'), 5.12 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.95 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.88 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.8, $J_{3',4'}$ 3.3 Hz, H-3'), 4.84 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.62 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7 Hz, H-1), 4.46 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 4.40 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.36 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.07 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7, $J_{2,3}$ 9.4 Hz, H-2), 4.03–3.98 (m, 3 H, H-4,6'a,6'b), 3.87 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.1, $J_{6a,6b}$ 9.5 Hz, H-6a), 3.81 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 10.8 Hz, H-2'), 3.80 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.8, $J_{6a,6b}$ 9.5 Hz, H-6b), 3.63 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 3.2 Hz, H-3), 3.49 (bt, 1 H, H-5'), 3.09 (bt, 1 H, H-5), 2.48 (d, 1 H, $J_{4,OH}$ 2.4 Hz, OH), 1.71, 1.66, 1.65 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{39}H_{45}N_3O_{13}$ (763.8): C, 61.33; H, 5.94; N, 5.50. Gef.: C, 61.52; H, 5.98; N, 5.50.

Benzyl-3-O-acetyl-2,6-di-O-benzyl-4-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (38). — Ansatz und Aufarbeitung erfolgen wie bei **36**. Das durch Säulenchromatographie an Kieselgel erhaltene Hauptprodukt wird in Pyridin–Acetanhydrid (10 mL, 2:1, v/v) acetyliert und chromatographisch gereinigt; Ausb. 440 mg (66%) bezogen auf **1**, Sirup, $[\alpha]_D^{20} -34^\circ$ (c 1.01, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.40–7.07 (m, 15 H, 3 Ph), 5.36 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 1.0 Hz, H-4'), 5.12 (d, 1 H, J 11.7 Hz, CHPh), 5.09 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.90 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 4.56 (d, 1 H, J 11.7 Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H, J 12.1 Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.43 (d, 1 H, J 12.1 Hz, CHPh), 4.22 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.2 Hz, H-2'), 4.16 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7, $J_{2,3}$ 10.8 Hz, H-2), 4.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7 Hz, H-1), 3.98 (bd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-4), 3.89 (dd, 1 H, $J_{5,6'a}$ 6.1, $J_{6'a,6'b}$ 10.8 Hz, H-6'a), 3.81 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.75 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.1, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6b), 3.72 (dd, 1 H,

$J_{5',6'b}$ 7.7, $J_{6'a,6'b}$ 10.8 Hz, H-6'b), 3.45 (bdd, 1 H, H-5), 3.00 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 1.0, $J_{5',6'a}$ 6.1, $J_{5',6'b}$ 7.7 Hz, H-5'), 1.94, 1.73, 1.70, 1.68 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{39}H_{45}N_3O_{13}$ (763.8): C, 61.33; H, 5.94; N, 5.50. Gef.: C, 60.98; H, 6.01; N, 5.48.

Benzyl-2,6-di-O-benzyl-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosid)-β-D-galactopyranosid (39). — Zu einer Lösung von **35** (54.4 mg, 120 μmol), Silbersilikat (100 mg) und Molekularsieb 4A (50 mg) in gepulverter Form in absol. Dichlormethan (4 mL) wird bei -20° eine Lösung des Halogenids **34** (55.3 mg, 120 μmol) in absol. Dichlormethan (2.5 mL) zugetropft. Nach 12 h wird auf Raumtemp. erwärmt. Der Ansatz wird mit Dichlormethan (15 mL) verdünnt und noch 1 h gerührt. Dann wird abfiltriert und eingengt. Die Isolierung von **39** erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol–Ethanol, 50:1); eine Mischfraktion muss ein zweites Mal getrennt werden; Ausb. 10.4 mg (11.9%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -39^\circ$ (c 0.1, Chloroform); **39** R_F 0.29 (**40** R_F 0.28); 1H -N.m.r. (270 MHz, C_6D_6): δ 7.52–6.67 (m, 19 H, 3 Ph, Phth), 6.08 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.1, $J_{2',3'}$ 10.6 Hz, H-3'), 5.64 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 5.22 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0, $J_{3',4'}$ 9.1 Hz, H-4'), 4.81 (d, 1 H, J 12.3 Hz, CHPh), 4.68 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.6, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-2'), 4.60 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.44 (d, 1 H, J 12.1 Hz, CHPh), 4.43 (d, 1 H, J 12.3 Hz, CHPh), 4.38 (d, 1 H, J 12.1 Hz, CHPh), 4.32 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.07–4.01 (m, 2 H, H-6',6'b), 3.99–3.96 (m, 1 H, H-4), 3.94 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 10.5, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-6b), 3.84 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.6, $J_{6a,6b}$ 10.5 Hz, H-6a; 3.84 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.6, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-2), 3.45 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.3, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-5), 3.27 (ddd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.0, $J_{5',6'b}$ 4.0, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-5'), 2.82 (s, 1 H, –OH), 1.70, 1.59, 1.44 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{47}H_{49}NO_{15}$ (867.9): C, 65.04; H, 5.69; N, 1.61. Gef.: C, 65.04; H, 5.77; N, 1.62.

Benzyl-2,6-di-O-benzyl-4-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (40). — Die langsamer laufende Fraktion bei der Abtrennung von **39** ergibt **40**; Ausb. 69.6 mg (79.9%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -26^\circ$ (c 0.5, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.62–6.97 (m, 19 H, 3 Ph, Phth), 6.42 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.6, $J_{3',4'}$ 9.2 Hz, H-3'), 5.61 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.3 Hz, H-1'), 5.37 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.2, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 4.82 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.81 (d, 1 H, J 11.3 Hz, CHPh), 4.74 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.3, $J_{2',3'}$ 10.6 Hz, H-2'), 4.59 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.53 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.49 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.26 (dd, 1 H, $J_{6'a,6'b}$ 12.3, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-6'b), 4.24 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7 Hz, H-1), 4.02 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 3.7, $J_{6'a,6'b}$ 12.3 Hz, H-6'a), 3.94 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.9, $J_{6a,6b}$ 9.7 Hz, H-6b), 3.82 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 9.7, $J_{5,6a}$ 5.9 Hz, H-6a), 3.75 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 1, $J_{3,4}$ 2.8 Hz, H-4), 3.70 (d, 1 H, J 11.3 Hz, CHPh), 3.43 (ddd, 1 H, $J_{4',4'}$ 10.0, $J_{5',6'a}$ 3.7, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-5'), 3.37 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.9, $J_{5,6b}$ 5.9 Hz, H-5), 3.33 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7, $J_{2,3}$ 9.6 Hz, H-2), 3.15 (ddd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.8, $J_{2,3}$ 9.6, $J_{3,OH}$ 2.8 Hz, H-3), 1.90 (s, 1 H, OH), 1.76, 1.67, 1.47 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{47}H_{49}NO_{15}$ (867.9): C, 65.04; H, 5.69; N, 1.61. Gef.: C, 65.47; H, 5.72; N, 1.60.

DANK

Frau H. Nürnberger und Frau Dipl.-Chem. A. Pollex sei für die Mitarbeit an den Untersuchungen gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN, M. STIEM UND F. M. UNGER, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- 2 H. PAULSEN, D. HADAMCZYK, W. KUTSCHER UND A. BÜNSCH, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1985) 129–141.
- 3 H. PAULSEN, M. PAAL, D. HADAMCZYK UND K. M. STEIGER, *Carbohydr. Res.*, 131 (1984) c1–c5.
- 4 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114.
- 5 M. HOROWITZ UND W. PIGMAN, *The Glycoconjugates*, 2 Bde., Academic Press, New York, 1978.
- 6 H. PAULSEN UND M. PAAL, *Carbohydr. Res.*, 137 (1985) 39–62.
- 7 G. CATELANI, A. MARRA, F. PAQUET UND P. SINAY, *Gaz. Chim. Ital.*, 115 (1985) 565–567.
- 8 R. KUHN UND H. WIEGANDT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 866–880.
- 9 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE, Offenlegungsschrift 2816340, BRD, Deutsches Patentamt, 19.10.1978; *Chem. Abstr.*, 90 (1979) 87846K.
- 10 H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201.
- 11 J. ARNAP UND J. LÖNNINGREN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1981) 2070–2074.
- 12 R. KUHN UND A. GAUHE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 518–522; R. KUHN UND H. WIEGANDT, *Z. Naturforsch. Teil B*, (1964) 80–81.
- 13 H. PAULSEN, W. RÖBEN UND F. R. HEIKER, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3679–3680.
- 14 J. ALAIS UND A. VEYRIÈRES, *Tetrahedron Lett.*, 47 (1983) 5223–5226.
- 15 H. PAULSEN, A. RICHTER, V. SINNWELL UND W. STENZEL, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) 339–364.
- 16 R. B. BAKER, J. P. JOSEPH, R. E. SCHAUB UND J. H. WILLIAMS, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1786–1792.