

SYNTHESE VON TRISACCHARID-EINHEITEN DER KAPSELPOLY-SACCHARIDE VON *Streptococcus pneumoniae**†

HANS PAULSEN, BERND HELPAP UND JENS PETER LORENTZEN

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1987; angenommen am 15. Dezember 1987)

ABSTRACT

In the presence of silver silicate as promoter, the reaction of glycosyl bromides of 2-azido-2-deoxy-D-mannose with 1,6-anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranose led to derivatives of the disaccharide β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)-D-GlcP. The derivatives were activated into disaccharide halides and employed as glycosyl donors in block synthesis. By chain extension with L-rhamnose and D-glucose, four trisaccharides were synthesized. They represent components of capsular polysaccharide “repeating units” of various *Streptococcus pneumoniae* types, β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcP-(1 \rightarrow 2)-L-Rhap (type 19 F), β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcP-(1 \rightarrow 3)-L-Rhap (type 19 A), β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcP-(1 \rightarrow 4)-D-GlcP (type 9 A), and β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcP-(1 \rightarrow 4)-D-GlcP (type 9 V).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Glycosylbromiden der 2-Azido-2-desoxy-D-mannose mit 1,6-Anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranose mit Silbersilikat als Promotor ergibt Derivate des Disaccharides β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)-D-GlcP. Die Derivate werden wiederum zu Disaccharidhalogeniden aktiviert und als Glycosyldonatoren für Blocksynthesen eingesetzt. Durch Kettenverlängerungen mit L-Rhamnose und D-Glucose werden vier Trisaccharide synthetisiert. Sie stellen Bestandteile der “repeating units” der Kapselpolysaccharide verschiedener Typen von *Streptococcus pneumoniae* dar: β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcP-(1 \rightarrow 2)-L-Rhap (Typ 19 F), β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcP-(1 \rightarrow 3)-L-Rhap (Typ 19 A), β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- α -D-GlcP-(1 \rightarrow 4)-D-GlcP (Typ 9 A) und β -D-ManpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcP-(1 \rightarrow 4)-D-GlcP (Typ 9 V).

*Diese Arbeit ist Professor Bengt Lindberg mit den besten Wünschen gewidmet.

†LXXXVII. Mitteilung der Serie “Bausteine von Oligosacchariden”. LXXXVI. Mitteil., siehe Zit. 1.

EINFÜHRUNG

In der Gruppe der grampositiven Bakterien *Streptococcus pneumoniae* findet man in der Mehrzahl der Typen eine dicke schleimige Oberflächenkomponente von Kapselpolysacchariden. Die Kapselpolysaccharide sind aus Oligosaccharideinheiten als "repeating units" aufgebaut, deren Strukturen stark variieren. Bis 1980 waren 84 Typen von *Streptococcus pneumoniae* bekannt². Die Kapselpolysaccharide stellen die dominierenden typspezifischen Determinanten dar, gegen die sich die Immunantwort eines Wirtsorganismus richten kann. Gereinigte Kapselpolysaccharide können zur Immunisierung eingesetzt werden. Dabei ist auch eine kombinatorische Verwendung von mehreren Kapsel-Typen möglich, wobei man zu einem multivalenten Impfstoff gelangt, der gegen einen hohen Prozentsatz der Erregertypen schützt².

In der vorliegenden Arbeit wird die chemische Synthese von Trisaccharideinheiten beschrieben, die "repeating units" verschiedener Kapselpolysaccharide oder Teilsegmente dieser Einheiten darstellen. Es handelt sich um Trisaccharideinheiten von *Streptococcus pneumoniae* Typ 19 F, Typ 19 A, Typ 9 A und Typ 9 V, die folgende Strukturen besitzen: (19 F), →4)- β -D-ManpNAc-(1→4)- α -D-GlcP-(1→2)- α -L-Rhap-(1-PO₄)²⁻ (Zit. 3,4); (19 A), →4)- β -D-ManpNAc-(1→4)- α -D-GlcP-(1→3)- α -L-Rhap-(1-PO₄)²⁻ (Zit. 5,6); (19 A), →3)- α -D-Galp-(1→3)- β -D-ManpNAc-(1→4)- α -D-GlcP-(1→4)- β -D-GlcP-(1→4)- α -D-GlcP-(1→4)- β -D-ManpNAc-(1→4)- β -D-GlcP-(1→4)-



α -D-GlcP-(1→ (Zit. 8). Allen Strukturen ist gemeinsam, daß sie den Baustein 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose in β -(1→4)-glycosidischer Verknüpfung mit D-Glucose enthalten. Die Herstellung dieser Verknüpfungsart stellt eine besondere Schwierigkeit dar. In der Untersuchung wird eine Lösung angegeben, welche die Synthese unterschiedlicher Sequenzen mit diesem Baustein erlaubt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Synthese der oben aufgeführten "repeating units" besteht das Hauptproblem darin, einen Syntheseblock der Disaccharideinheit β -D-ManpNAc-(1→4)-D-GlcP (**17**) zu gewinnen, der in geeigneter Weise für Aufbaureaktionen verwendet werden kann. Die Herstellung der β -glycosidischen Verknüpfung der 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose mit der wenig reaktiven OH-4-Gruppe der D-Glucose kann nur in einer Glycosidsynthese ohne Nachbargruppenunterstützung bei Gegenwart eines heterogenen Katalysators wie Silbersilikat⁹ erfolgen. Eine ebenfalls nicht durch Nachbargruppen unterstützte Reaktion in Gegenwart eines Lewis-Katalysators würde nach einem Anomerisierungsprozeß ausschließlich das α -glycosidisch verknüpfte Produkt ergeben. Auch bei der heterogenen Katalyse durch Silbersilikat ist eine genügende Reaktivität von Glycosyldonor und Glycosylakzeptor notwendig, da sonst der Anteil an α -glycosidischem Produkt zunimmt¹⁰. Als Glycosyldonatoren kommen daher nur die Derivate der 2-Azido-2-desoxy-D-

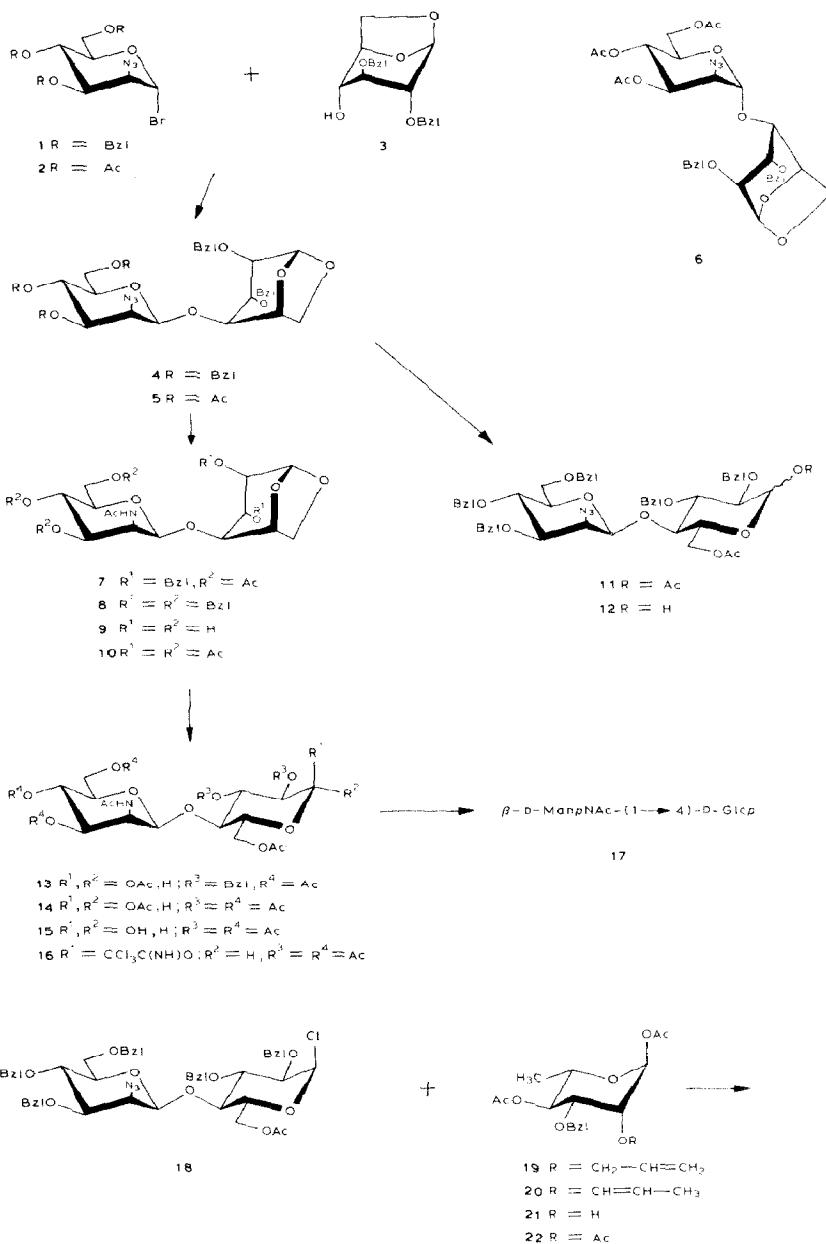
mannose **1** oder **2** in Frage¹¹⁻¹³, die eine nicht nachbargruppenaktive Azidogruppe enthalten, die später leicht reduziert werden kann. Die Halogenide **1** und **2** wurden bereits mit Erfolg für Glycosidierungen von uns eingesetzt¹¹⁻¹⁷. Als Glycosylakzeptor wählten wir die 1,6-Anhydro-Verbindung **3** (Zit. 18). Sie enthält eine axiale OH-4-Gruppe, die wesentlich reaktiver ist, als eine äquatoriale OH-4-Gruppe in der normalen ⁴C₁(D)-Konformation der D-Glucose.

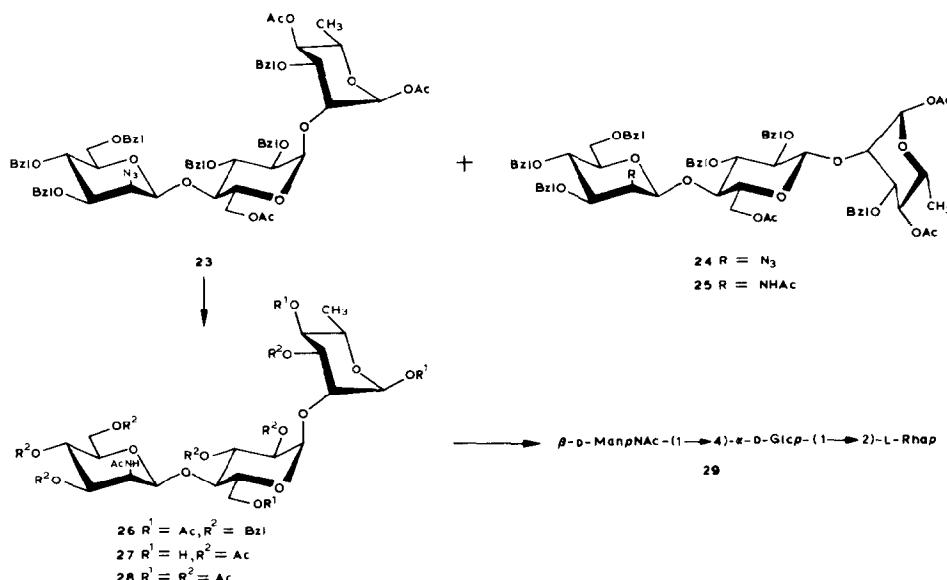
Die Umsetzung des durch die Benzylethergruppen aktivierten Halogenids **1** mit **3** liefert in Toluol bei Gegenwart von Silbersilikat stereoselektiv das β -Glycosid **4** in 61% Ausbeute. Ausbeuteverluste treten durch eine teilweise Zersetzung der hochreaktiven Verbindung **1** während der Reaktion ein. Besser zu kontrollieren ist daher die Umsetzung des weniger reaktiven Acetats **2** mit **3**, die in hoher Ausbeute ein Glycosidgemisch liefert, aus dem in 80% Ausbeute das β -Produkt **5** und zu 15% das α -Produkt **6** isolierbar ist. Die Zuordnung der Anomeren gelingt leicht aus den ¹³C-N.m.r.-Spektren anhand der direkten Kopplung¹⁹ J_{C-1',H-1'}, die für **5** 160.7 Hz und für **6** 172.1 Hz beträgt.

Die Disaccharide **4** und **5** lassen sich durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff²⁰ und anschließender N-Acetylierung leicht in **7** und **8** überführen. Die hydrogenolytische Abspaltung der Benzylethergruppen in **8** liefert **9**, aus dem durch Acetylierung das an beiden Einheiten acetylierte Produkt **10** erhältlich ist. Die Acetolyse von **7** und **10** ergibt unter Öffnung des 1,6-Anhydro-Ringes die entsprechenden Acetate **13** und **14**. In beiden Verbindungen liegt ein Anomerengemisch vor, wobei das α : β -Verhältnis bei **13** 2.7:1 und bei **14** 3.2:1 beträgt. Das Acetat **14** ist auch vorteilhaft aus **13** durch Hydrogenolyse der Benzylgruppe und unmittelbare Acetylierung zu gewinnen. Aus **14** wird durch Deacetylierung nach Zemplén das vollständig entblockierte Disaccharid **17** erhalten. In wäßriger Lösung liegt ein Anomerenverhältnis von α : β wie 1:2.1 vor.

Für die weiteren Umsetzungen sind unterschiedliche Glycosyldonatoren des β -glycosidisch verknüpften Disaccharids einzusetzen. Aus **13** erhält man mit Titan-tetrabromid²¹ in hoher Ausbeute das Bromid **30**, das eine gute Reaktivität und Handhabbarkeit aufweist. Ein ebenfalls sehr reaktives Glycosylhalogenid ist aus dem noch eine Azidogruppe enthaltenden Disaccharid herstellbar. Hierzu wird der 1,6-Anhydro-Ring in **4** mit Trifluoressigsäure acetolytisch geöffnet zu **11**. Die selektive Hydrolyse der anomeren Acetatgruppe mit Piperidin²² ergibt **12**. Dieses kann mit dem Vilsmeier-Reagenz²³ zum Halogenid **18** chloriert werden. Das entsprechende Bromid führt wegen seiner Empfindlichkeit zu schlechteren Ergebnissen in der Glycosidsynthese. Die Halogenide **18** und **30** sind für eine nicht-Nachbargruppen-unterstützte Reaktion zum α -Glycosid geeignet. Für eine Nachbargruppen-unterstützte Reaktion zum β -Glycosid erwies es sich als am günstigsten, das Imidat **16** als Glycosyldonorator einzusetzen. Die Verbindung ist aus **14** zugänglich, indem zunächst selektiv die anomere Acetylgruppe mit Piperidin zu **15** abgespalten wird. Daraus erhält man durch Umsetzung mit Trichloracetonitril bei Gegenwart von Kaliumcarbonat²⁴ das Imidat **16**.

Als Glycosylakzeptoren werden die L-Rhamnose-Derivate²⁵ **21** und **31** einge-

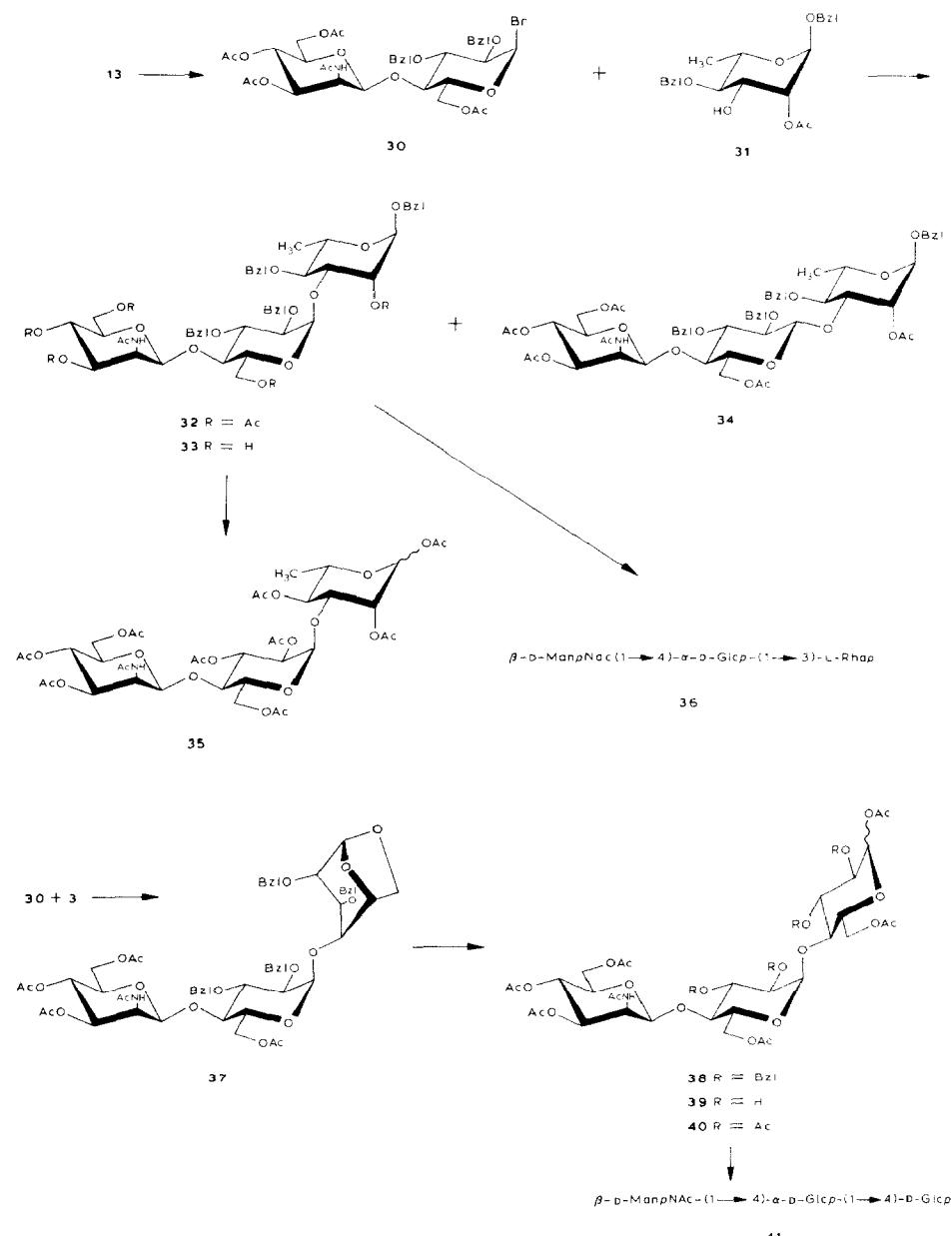




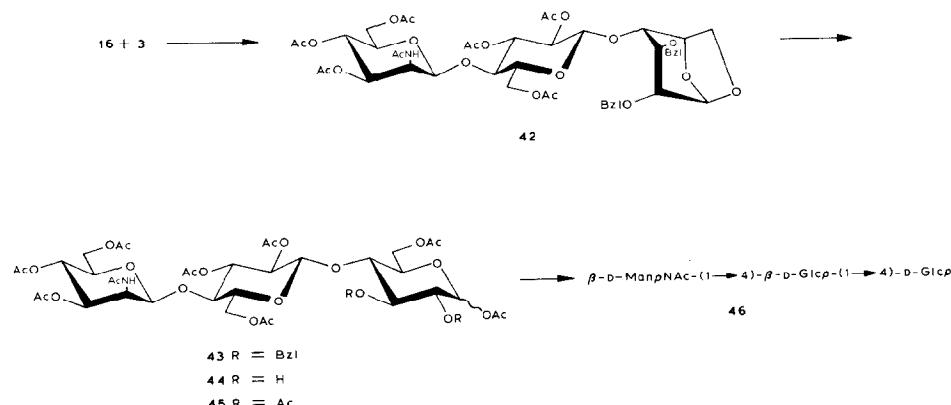
setzt. Die Komponente **21** ist durch Isomerisierung der bekannten Allyl-Verbindung²⁶ **19** zu **20** mit Hilfe von (1,5-Cyclooctadien)bis(methyldiphenylphosphan)-iridiumhexafluorophosphat²⁷ als Katalysator und Abspaltung der Propenyletherfunktion unter Verwendung von Quecksilbersalzen²⁸ darstellbar. Bei Acetylierung ergibt **21** das Triacetat **22**.

Zur Gewinnung der α -L-(1→2)-glycosidisch mit L-Rhamnose verknüpften Verbindung wird **18** mit **21** bei Gegenwart von Silbercarbonat in Dichlormethan umgesetzt. Andere Katalysatoren erwiesen sich als ungünstiger. In 73% Ausbeute entsteht ein Anomerengemisch aus **23** und **24** im Verhältnis 1.7:1, das auf dieser Stufe noch nicht zu trennen ist. Nach Reduktion der Azidogruppe mit Schwefelwasserstoff²⁹ und anschließender N-Acetylierung ist das Gemisch von **26** und **25** chromatographisch gut trennbar. Das gewünschte α -Produkt **26** ist in 49%, das β -Produkt **25** in 28% Ausbeute isolierbar. Zur Entblockierung von **26** werden zunächst die Benzylgruppen hydrogenolytisch abgespalten zu **27**. Die Nachacetylierung von **27** ergibt **28**, dessen $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum mit der angegebenen Struktur übereinstimmt. Durch alkalische Abspaltung der drei Acetylgruppen in **27** gelangt man zum Trisaccharid **29**, das in wässriger Lösung ein Anomerieverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 2.2:1 aufweist. Durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -korrelierte 2D-N.m.r.-Spektroskopie von **29** war eine vollständige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -N.m.r.-Signale möglich. Die gefundenen $^{13}\text{C-N.m.r.}$ -Daten stimmen vollständig mit den entsprechenden Daten³ des aus *Streptococcus pneumoniae* 19 F als "repeating unit" isolierten Trisaccharids überein.

Für die Herstellung des α -L-(1→3)-glycosidisch mit L-Rhamnose verknüpften Trisaccharides ist es günstiger, vom Glycosyldonor **30** auszugehen. Die Umsetzung von **30** mit **31** liefert ein Trisaccharidgemisch, aus dem chromatographisch das α -



Glycosid **32** in 53% und das β -Glycosid **34** in 18% Ausbeute gut isolierbar sind. Zur N.m.r.-spektroskopischen Charakterisierung wird **32** nach Hydrogenolyse acetyliert zu **35**. Die Entblockierung von **32** erfolgt am besten stufenweise. Zunächst wird entacetyliert zu **33** und dann werden die Benzylgruppen hydrogenolytisch entfernt zum entblockierten Trisaccharid **36**. Von **36** werden wiederum durch



2D-N.m.r. Spektroskopie die ^1H - und ^{13}C -N.m.r. Spektren zugeordnet. Die ^{13}C -N.m.r.-Daten von **36** stimmen vollständig mit den Daten⁶ der aus *Streptococcus pneumoniae* Typ 19 A isolierten "repeating unit" überein.

Außer den Kettenverlängerungen mit L-Rhamnose wurde die Anknüpfung einer weiteren D-Glucose-Einheit durchgeführt, um zu Segmenten der Kapselpolysaccharide von *Streptococcus pneumoniae* vom Typ 9 A und 9 V zu kommen. Für die Herstellung der α -D-(1→4)-glycosidischen Verknüpfung eignete sich der Donator **30** und der Akzeptor **3** (Zit. 18). Die Umsetzung von **30** mit **3** bei Gegenwart von Quecksilberbromid-Quecksilbercyanid liefert in diesem Falle stereoselektiv in 76% das α -Produkt **37**. Die α -glycosidische Verknüpfung ergibt sich aus der kleinen Kopplungskonstanten $J_{1',2'}$ 3.7 Hz. Durch Acetolyse mit Trifloressigsäure lässt sich der 1,6-Anhydro-Ring selektiv öffnen zu **38**, das in 90% isoliert wird. Die Entblockierung erfolgt stufenweise durch primäre hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppen zu **39** und anschließende Entacylierung zu **41**. Zur Charakterisierung wird **39** in die voll acetylierte Verbindung **40** überführt. In wässriger Lösung weist das Trisaccharid **41** ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 1:1.6 auf. Die Sequenz **41** ist in der "repeating unit" des Kapselpolysaccharides von *Streptococcus pneumoniae* Typ 9 A enthalten.

Zur Gewinnung des β -D-(1→4)-glycosidisch mit D-Glucose verlängerten Trisaccharides wird am zweckmäßigsten als Donator das Imidat **16** eingeetzt²⁹, das mit Nachbargruppenunterstützung reagieren kann. Die Reaktion von **16** mit **3** (Zit. 18) bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat ergibt in schneller Reaktion, wie erwartet selektiv, zu 81% das β -glycosidisch verknüpfte Produkt **42** mit einer Kopplungskonstanten $J_{1',2'}$ 7.8 Hz. Mit **42** ist in analoger Weise wie bei **37** eine Entblockierung möglich. Die Acetolyse liefert **43**, die anschließende Hydrogenolyse **44**. Die durch Acetylierung von **44** erhältene vollacetylierte Verbindung **45** wird charakterisiert und ergibt nach alkalischer Spaltung das entblockierte Trisaccharid **46**, das in Lösung ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 1:1.5 aufweist. Die Sequenz **46** ist in der "repeating unit" des Kapselpolysaccharides von *Streptococcus pneumoniae* Typ 9 V enthalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Schmelzpunkte: Leitz-Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. Optische Drehungen: Perkin-Elmer-Polarimeter 241 oder 243 in 1-dm-Küvetten bei 589 nm. ¹H-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 oder WM 400, innerer Standard TMS. Bei Messungen von Lösungen in D₂O beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die DOH-Resonanz bei δ 4.64. Zur Zuordnung der Protonen wurden vielfach 2D-N.m.r.-Experimente durchgeführt. Die Kopplungskonstanten wurden 1. Ordnung ausgewertet. Die bei 1,6-Anhydroverbindungen auftretenden kleinen Fernkopplungen wurden nicht berücksichtigt. ¹³C-N.m.r.-Spektren: Bruker WM 400 bei 100.64 MHz. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die Chloroform-Resonanz bei δ 77. Die nicht entkoppelten Spektren wurden nach der “gated-decoupling”-Methode aufgenommen. Alle Reaktionen wurden dünnsschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie (Merck, GF₂₅₄) verfolgt. Detektion: Ethanol-H₂SO₄ 10:1 (v/v) und Wärmebehandlung. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (230–400 mesh) bei Mitteldruck. Alle Lösungsmittel wurden destilliert. Alle Glycosidsynthesen wurden in einer N₂-atmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Bei Silbersalzkatalyse wurde unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet.

1,6-Anhydro-4-O-(2-azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl-β-D-glucopyranose (4). — Verbindung¹⁸ 3 (2.9 g, 8.47 mmol) wird zusammen mit Ag₂SiO₃ (Zit. 9, 5.0 g) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 5.0 g) in Toluol (80 mL) unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach 1 h wird das Bromid^{11–13} 1 (2.34 g, 4.35 mmol), gelöst in Toluol (40 mL), in 2 h zugetropft. Nach 24 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol-Ethylacetat 4:1, v/v). Nach Zugabe von Dichlormethan wird filtriert und eingeengt. Der Sirup wird in Pyridin (30 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (10 mL) versetzt. Nach 10 h wird in Hochvakuum eingeengt und der Rückstand mehrfach mit Toluol codestilliert. Es erfolgt eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Toluol-Ethylacetat 10:1, v/v); Ausb. 2.12 g (61%), Sirup, [α]_D²⁰ –81° (c 1.8, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.40–7.18 (m, 25 H, 5 Ph), 4.89, 4.73, 4.63, 4.60, 4.57, 4.54, 4.54, 4.49, 4.49, 4.31 (10 d, 10 H, 5 CH₂Ph); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, CDCl₃): δ 101.07 (d, J_{C-1,H-1} 175.1 Hz, C-1), 96.40 (d, J_{C-1',H-1'} 159.8 Hz, C-1').

Anal. Ber. für C₄₇H₄₉N₃O₉ (799.9): C, 70.57; H, 6.17; N, 5.25. Gef.: C, 70.38; H, 6.27; N, 5.15.

1,6-Anhydro-2,3-di-O-benzyl-4-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranose (5) und 1,6-Anhydro-2,3-di-O-benzyl-4-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-α-D-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranose (6). — Verbindung¹⁸ 3 (280 mg, 0.82 mmol) wird zusammen mit Ag₂SiO₄ (Zit. 9, 500 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 500 mg) in Toluol (8 mL) unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei 0° gerührt. Nach 2 h wird das Bromid^{11,12} 2 (390 mg, 0.99 mmol), gelöst in Toluol (5 mL) in 4 h zugetropft. Nach 70 h ist die Reaktion

beendet (D.c.: Toluol-Aceton 4:1, v/v). Nach Zugabe von Dichlormethan wird filtriert und eingeengt. Der Sirup wird in Pyridin (6 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (3 mL) versetzt. Nach 2 h wird in Hochvakuum eingeengt und der Rückstand mehrfach mit Toluol codestilliert. Die Produkte werden säulen-chromatographisch an Kieselgel getrennt (Toluol-Aceton 15:1, v/v); Ausb. 427 mg (80%) **5**, 82 mg (15%) **6**.

Verbindung 5. Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 105^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.38–7.24 (m, 10 H, 2 Ph), 4.62, 4.54, 4.52, 4.35 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 2.11, 2.05, 1.99 (3 s, 9 H, 3 CH_3CO); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ 100.54 (d, $J_{\text{C}-1,\text{H}-1}$ 173.6 Hz, C-1), 96.69 (d, $J_{\text{C}-1',\text{H}-1'}$ 160.7 Hz, C-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{12}$ (655.7): C, 58.62; H, 5.69; N, 6.41. Gef.: C, 58.80; H, 5.74; N, 6.50.

Verbindung 6. Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 11^\circ$ (c 1.1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.40–7.26 (m, 10 H, 2 Ph), 4.60, 4.59, 4.53, 4.48 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 2.10, 2.06, 2.03 (3 s, 9 H, 3 CH_3CO); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ 100.59 (d, $J_{\text{C}-1,\text{H}-1}$ 176.0 Hz, C-1), 98.12 (d, $J_{\text{C}-1',\text{H}-1'}$ 172.1 Hz, C-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_{12}$ (655.7): C, 58.62; H, 5.69; N, 6.41. Gef.: C, 58.75; H, 5.64; N, 6.47.

4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranose (7). — Eine Lösung der Verbindung **5** (1.90 g, 2.90 mmol) in Pyridin (36 mL), Wasser (19 mL) und Triethylamin (9 mL) wird 10 min mit H_2S -Gas gesättigt. Man beläßt 24 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol-Aceton 2:1, v/v), engt im Hochvakuum ein und codestilliert mehrfach mit Toluol. Der Rückstand wird in Pyridin (20 mL) aufgenommen und mit Acetanhydrid (10 mL) versetzt. Nach 2 h wird in Hochvakuum eingeengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Der Sirup wird in Ethanol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird *in vacuo* eingeengt. Die Reinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule mit Toluol-Aceton 5:1 (v/v); Ausb. 1.67 g (86%), Schmp. 116°, $[\alpha]_D^{20} - 60^\circ$ (c 1.4, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.38–7.24 (m, 10 H, 2 Ph), 5.93 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.3 Hz, NH), 4.60, 4.54, 4.52, 4.47 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 2.07, 2.02, 1.97, 1.90 (4 s, 12 H, 4 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_{13}$ (671.7): C, 60.80; H, 6.15; N, 2.09. Gef.: C, 60.64; H, 6.17; N, 2.05.

4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranose (8). — Eine Lösung der Verbindung **4** (286 mg, 0.36 mmol) in Pyridin (8 mL), Wasser (4 mL) und Triethylamin (2 mL) wird 10 min mit H_2S -Gas gesättigt. Man beläßt 30 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol-Aceton 4:1, v/v), engt im Hochvakuum ein und codestilliert mehrfach mit Toluol. Der Rückstand wird in Pyridin (6 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (3 mL) versetzt. Nach 30 min wird wie bei **7** aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 2:1 (v/v) als Laufmittel chromatographiert;

TABELLE I

¹H-N.M.R.-DATEN DER OLIGOSACCHARIDE (PYRANOSERING-PROTONEN)^a

Verbindung	Chemische Verschiebung (δ) und Multiplicität					Kopplungskonstanten (erster Ordnung) (Hz)						Lösungsmittel		
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	
D-Mannose-Einheit														
4	4.83s	4.13d	3.63ddd	3.54ddd	3.43ddddd	3.73ddd	3.69dd	0.9	3.5	9.2	9.8	2.2	5.4	10.7
5	5.02d	4.16ddd	4.98ddd	5.28ddd	3.61ddkk	4.20m	4.20m	1.7	3.8	9.9	10.0	2.8	4.9	CDCl ₃
6	4.83d	3.85ddd	5.40ddd	5.28dd	4.13ddkk	4.20dd	4.10dd	1.7	3.9	9.6	10.0	5.3	2.3	CDCl ₃
7^b	4.93d	4.68dddd	4.95ddd	5.07dd	3.61dddd	4.23dd	4.12dd	2.1	3.9	8.8	8.1	5.4	3.5	CDCl ₃
8	4.76d	4.81ddd	3.62ddk	3.67dd	3.45dddd	3.71dd	3.66dd	1.5	3.9	8.9	9.1	1.3	2.5	12.0
9	4.87d	4.50ddd	3.67dd	3.48ddd	3.29dd	3.89dd	3.79dd	1.4	4.3	9.6	9.4	2.4	5.4	CDCl ₃
10	5.05d	4.77ddd	4.97dd	5.08dd	3.77ddd	4.20dd	4.12dd	1.7	4.0	9.9	9.8	5.2	2.6	CDCl ₃
11^a	4.60d	3.96ddd	3.58ddd	3.77dd	3.21ddd	3.51m	3.51m	0.8	3.7	9.5	9.7	2.2	4.3	CDCl ₃
11^b	4.51d	3.93dd	3.55ddd	3.74dd	3.24ddd	3.57dd	3.49dd	1.0	3.5	9.2	9.6	1.7	5.3	CDCl ₃
12	4.59s	3.89m	3.89m	3.43dd	3.34dd	3.63dd	3.57dd	1.4	3.9	9.3	9.6	1.3	5.5	CDCl ₃
13	5.02d	4.72ddd	4.83ddd	5.07dd	3.28ddd	4.11dd	3.91dd	1.4	3.9	10.1	9.9	4.5	2.5	CDCl ₃
14^a	4.74d	4.64ddd	4.93dd	5.07dd	3.64ddd	4.36dd	4.34dd	1.5	4.0	10.0	9.8	5.2	2.4	CDCl ₃
14^b^c	4.73d	4.63ddd	4.92dd	5.06dd	3.63ddd	4.35dd	4.31dd	1.6	3.9	9.9	9.8	2.3	5.6	CDCl ₃
15^a	4.75d	4.60ddd	4.93dd	5.06dd	3.64ddd	4.33dd	4.06dd	1.4	3.9	10.2	9.8	4.3	2.4	CDCl ₃
15^b	4.74d	4.59ddd	4.93dd	5.06dd	3.64ddd	4.33dd	4.06dd	1.4	3.9	10.2	9.8	4.3	2.4	CDCl ₃
16	4.74d	4.62ddd	4.92dd	5.07dd	3.61ddd	4.35dd	4.05dd	1.5	3.9	9.9	9.9	5.3	2.5	CDCl ₃
17	4.70d	4.37dd	3.64dd	3.34dd	3.27ddd	3.75dd	3.63dd	1.3	4.3	8.5	10.3	2.1	4.8	D ₂ O
23	4.79s													C ₆ D ₆
24	4.80s													C ₆ D ₆
25	4.64d	5.08ddd	3.51ddd	3.77dd	3.21ddd	3.59dd	3.47dd	0.9	3.9	9.2	9.7	3.4	1.8	10.3
26	4.95d	5.18ddd	3.74dd	4.34dd	3.43m	3.54m	3.54m	0.9	3.9	9.2	9.6			C ₆ D ₆
27^b	4.72d	4.52dd	3.65dd						1.4	4.0	9.5			CD ₃ OD
28	4.78d	5.04ddd	5.23dd	5.50dd	3.50dd	4.49dd	4.07dd	1.5	3.9	9.7	9.9	4.7	2.3	C ₆ D ₆
29^a	4.74d	4.40dd	3.67dd	3.37dd	3.30dd	3.78dd	3.66dd	1.3	4.2	9.3	10.3	2.1	5.1	D ₂ O
30^b	4.92d	4.68ddd	4.77dd	5.04dd	3.20ddd	4.07dd	3.90dd	1.5	4.0	9.8	9.8	4.2	2.3	CDCl ₃
32	4.91d	4.57ddd	4.73dd	5.03dd	3.14ddd	4.10dd	3.84dd	1.5	3.9	10.1	9.9	4.1	2.5	CDCl ₃
33^b	4.82d	4.54ddd	3.61dd	3.50dd	3.13m	3.76m	3.76m	1.1	4.0	9.5	9.8	4.0	2.5	CD ₃ OD
34	4.87d	4.64ddd	4.77dd	5.01dd	3.19ddd	4.05dd	3.85dd	1.3	4.0	9.9	10.1	4.7	2.4	CDCl ₃

35	4.71d	4.58ddd	5.06dd	3.60ddd	4.35dd	4.02dd	1.3	3.9	10.2	10.0	5.1	2.4	12.6	CDCl ₃		
36α	4.73d	4.38dd	3.66dd	3.36dd	3.29ddd	3.77dd	3.65dd	1.4	4.4	10.1	9.6	2.3	5.0	12.3	D ₂ O	
37	4.97d	4.68ddd	4.77dd	5.05dd	3.17ddd	4.04dd	3.90dd	1.3	4.0	9.8	10.2	3.9	2.3	12.6	CDCl ₃	
38	5.00d	4.68ddd	4.78dd	5.03dd	3.10ddd	4.02dd	3.78dd	1.4	3.9	10.1	9.9	4.3	2.5	12.4	CDCl ₃	
40α	4.73d	4.62ddd	4.92dd	5.06dd	3.63ddd	4.29dd	4.09dd	1.5	4.0	9.9	9.8	5.4	2.5	12.4	CDCl ₃	
40β	4.72d	4.61ddd	4.91dd	5.06dd	3.83ddd	4.29dd	4.00dd	1.5	4.0	9.9	9.8	4.5	2.6	12.3	CDCl ₃	
41	4.72d	4.41dd	3.66dd	3.36dd	3.28ddd	3.76dd	3.65dd	1.3	4.3	9.4	9.9	2.1	4.1	12.3	D ₂ O	
42^b	4.68d	4.61ddd	4.90dd	5.06dd	3.52ddd	4.36dd	4.08dd	1.5	4.0	10.1	9.9	2.6	4.2	12.2	CDCl ₃	
43	4.63d	4.57ddd	4.87dd	5.04dd	3.35ddd	4.02dd	4.00dd	1.5	4.0	10.1	9.8	2.7	3.7	12.4	CDCl ₃	
44	4.74d	4.63dd	4.93dd	5.06dd	3.60ddd	4.30dd	4.06dd	1.4	4.0	10.1	9.8	2.7	3.7	12.4	CDCl ₃	
45	4.68d	4.62ddd	4.90dd	5.06dd	3.28ddd	3.76dd	3.64dd	1.2	4.4	9.2	10.3	2.0	5.4	12.2	D ₂ O	
46	4.72d	4.38dd	3.65dd	3.34dd	3.65dd	3.28ddd	3.76dd	1.2	4.4	9.2	10.3	2.0	5.4	12.2	D ₂ O	
<i>D-Glucose-Einheit (1\rightarrow4)-gebunden an D-Mannose</i>																
4	5.44s	3.30s	4.00s	3.77s	4.64dd	4.02dd	3.71dd					0.8	6.3	7.3	CDCl ₃	
5	5.45s	3.33s	3.74m	3.94s	4.68dd	4.01dd	3.77dd					0.9	6.0	7.3	CDCl ₃	
6	5.46s	3.41m	4.03m	3.57s	4.65dd	3.97dd	3.70dd					0.8	5.9	7.3	CDCl ₃	
7^b	5.45s	3.36s	3.67m	3.74s	4.59dd	4.00dd	3.72dd					0.8	6.1	7.3	CDCl ₃	
8	5.45s	3.35m	3.72m	3.75s	4.61d	3.96d	3.70dd					0.9	5.9	7.2	CDCl ₃	
9	5.26s	3.33m	3.70m	3.70m	4.58dd	3.99dd	3.65dd					0.9	5.8	7.2	CD ₃ OD	
10	5.46s	4.58s	5.16m	3.54s	4.61d	3.94d	3.81dd					0.9	5.9	7.7	CDCl ₃	
11α	6.28d	3.55dd	3.98dd	3.78dd	4.02ddd	4.40dd	4.23dd	3.5	9.2	8.7	10.1	3.4	2.1	12.4	CDCl ₃	
11β	5.61d	3.51dd	3.77dd	3.87dd	3.73ddd	4.34dd	4.27dd	8.0	8.7	8.8	9.7	3.8	2.0	12.3	CDCl ₃	
12	5.07d	3.46dd	4.13dd	4.00dd	4.29ddd	4.37dd	4.37dd	3.4	9.2	8.7	9.9	3.5	2.4	12.4	C ₆ D ₆	
13	6.31d	3.67dd	3.94dd	3.80dd	3.93ddd	4.37dd	4.05dd	3.7	9.5	8.7	9.5	1.9	3.8	12.2	CDCl ₃	
14α	6.27d	5.03dd	5.33dd	3.82dd	4.04ddd	4.22dd	4.05dd	3.7	10.3	8.9	10.1	3.6	2.7	12.5	CDCl ₃	
14β^b	5.67d	5.09dd	5.21dd	3.80dd	4.04ddd	4.21dd	4.07dd	8.2	9.8	8.7	10.1	5.4	2.4	12.4	CDCl ₃	
15α	4.20dd	4.82dd	5.43dd	3.75dd	4.38m	4.38m	4.18m	3.6	10.1	9.0	9.7				CDCl ₃	
15β	4.21dd	4.87dd	5.15dd	3.81dd	3.86dd	4.12ddd	4.40dd	4.21dd	3.9	7.9	9.5	9.0	9.9		CDCl ₃	
16	6.50d	5.07dd	5.44dd	3.86dd	3.65dd	3.56m	3.56m	3.56m	7.9	10.2	9.4	10.2	2.5	3.8	12.5	CDCl ₃
17	4.46d	3.09dd	3.47dd	3.65dd	3.56m	3.56m	3.56m	3.7				9.7	9.4		D ₂ O	
23	4.88d														C ₆ D ₆	
24	4.84d														C ₆ D ₆	
25	4.61d	3.61dd	3.84dd	3.67dd	3.50ddd	4.67dd	4.34dd	7.3	9.3	8.8	8.7	2.4	5.2	11.8	C ₆ D ₆	
26	4.92d	3.68dd	4.16dd	3.87dd	4.64m	4.64m	4.64m	3.4	10.3	8.8	9.7				CD ₃ OD	
27^b															C ₆ D ₆	
28	5.30d	4.95dd	5.77dd	3.74dd	4.41m	4.41m	4.41m	3.4	10.1	8.7	9.3				CD ₃ OD	

TABELLE I (continued)

Ver- bindung	Chemische Verschiebung (δ) und Multiplett- zähligkeit						Kopplungskonstanten (erster Ordnung) (Hz)						J_{mittel}	
	$H \cdot 1$	$H \cdot 2$	$H \cdot 3$	$H \cdot 4$	$H \cdot 5$	$H \cdot 6a$	$H \cdot 6b$	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6a}$	$J_{5,6b}$	
29 α	4.85d	3.41ddd	3.74ddd	3.54ddd	3.94ddd	3.60ddd	3.58ddd	3.9	9.9	9.0	10.2	1.9	3.7	12.7
29 β	4.93d	3.46ddd	3.75ddd	3.52ddd	4.06ddd	3.78ddd	4.15ddd	4.43ddd	4.09ddd	3.7	8.9	9.3	10.0	1.5
30 ν	6.36d	5.32ddd	5.09dd	3.55ddd	3.99ddd	3.70ddd	3.96ddd	4.14ddd	3.61ddd	3.7	9.5	8.8	9.7	12.2
32														12.5
33 ν	5.06d	3.53m	3.53m	3.82m	3.82m	3.82m	3.82m	3.49m	3.43m	3.7				CDCl ₃
34	4.71d	3.45ddd	3.59ddd	3.73ddd	4.50d	4.36ddd	3.96ddd	7.9	8.8	8.8	10.0	1.8	4.9	12.0
35	5.12d	4.94ddd	5.17dd	3.75ddd	3.98ddd	4.38ddd	4.25ddd	3.4	10.7	8.7	10.1	2.8	3.4	12.4
36 α	4.89d	3.45ddd	3.74ddd	3.55ddd	3.86ddd	3.58m	3.58m	3.8	9.8	8.9	9.9			D ₂ O
36 β	4.92d	3.51ddd	4.09ddd	3.69ddd	4.14ddd	4.41ddd	4.01ddd	3.7	9.6	8.8	10.3	1.7	4.6	12.2
37	4.92d	3.45ddd	3.95dd	3.70dd	4.03ddd	4.43ddd	4.19dd	3.8	9.5	8.6	9.9	2.0	4.0	12.2
38	5.61d	3.45ddd	5.31dd	3.75dd	3.92ddd	4.36dd	4.16dd	4.0	10.5	8.7	10.1	2.3	3.5	12.3
40 α	5.33d	4.82ddd	5.30d	4.80ddd	5.33ddd	3.72dd		4.1	10.4	8.9	10.0			CDCl ₃
41	5.22d	3.45ddd	5.10dd	3.77dd	3.60ddd	4.31ddd	4.06ddd	3.9	9.8	7.8	9.8	8.7	9.9	12.2
42 ν	4.73d	4.90dd	5.03dd	3.73dd	3.89ddd	4.37dd	4.07dd	7.9	9.7	8.9	9.8	2.0	4.7	12.1
43	4.67d	4.92dd												CDCl ₃
44	4.53d	4.98dd												CDCl ₃
45	4.47d	4.92dd	5.05dd	3.76dd	3.61ddd	4.28m	4.28m	-7.9	9.8	8.8	9.8			CDCl ₃
46	4.34d	3.19dd												D ₂ O
1-Rhamnose-Einheit														
20	6.11d	3.95ddd	3.78dd	5.18dd	3.81ddq	1.20d						3.3	9.7	9.7
21	6.14d	3.98ddd	3.79dd	5.12dd	3.87dq	1.21d						3.4	9.4	9.7
22	6.03d	5.35ddd	3.81dd	5.02dd	3.82dq	1.21d						3.4	9.5	9.7
23	6.45d	4.01ddd	3.79dd	5.62dd	3.77dq	1.20d						3.3	9.9	9.7
24	6.79d	4.05dd	3.89dd	5.71dd	3.83dq	1.26d						3.0	9.8	9.7
25	6.76d	4.09dd	3.88dd	5.70dd	3.95dq	1.25d						3.2	10.0	9.7
26	6.47d	4.06dd	3.81dd	5.63dd	3.86dq	1.21d						3.3	10.0	9.5
27 ν	6.09d													C ₆ D ₆
28	6.23d	4.10dd	5.52dd	5.25dd	3.93dq	1.12d						1.8		CD ₃ OD
29 α	5.07d	3.77dd	3.73dd	3.34dd	3.73ddq	1.13d						2.3	3.2	C _n D _t
												1.5	3.4	D ₂ O

29β	4.79s	3.84dd	3.51ddd	3.21ddd	3.28dq	1.14d		3.4	9.3	9.8	6.4	D ₂ O
32	4.76d	5.35dd	4.13dd	3.52ddd	3.79dq	1.35d		1.9	3.1	9.5	9.4	CDCl ₃
33β	4.78d	3.95m	3.95m	3.51dd	3.69dq	1.19d		1.6		9.8	6.1	CD ₃ OD
34	4.83d	5.23dd	4.24dd	3.54dd	3.80dq	1.33d		1.7	3.3	9.7	9.6	CDCl ₃
35	6.01d	5.23dd	4.08dd	5.13dd	3.85dq	1.22dd		1.9	3.2	10.1	9.8	CDCl ₃
36α	4.98d	3.94dd	3.67dd	3.36dd	3.73dq	1.12d		2.0	3.0	9.8	9.5	D ₂ O
36β	4.70d	3.97dd	3.49m	3.28m	3.28m	1.14d		0.9	3.0		6.3	D ₂ O
<i>D-Glucose-Einheit (1\rightarrow4) gebunden an D-Glucose^e</i>												
37	5.46s	3.38s	3.68m	3.56s	4.67dd	3.98dd	3.70ddd		9.5	8.7	9.8	0.8
38	6.33d	3.71dd	4.04dd	3.94dd	3.76ddd	4.32dd	3.96dd		10.1	8.8	9.9	6.0
40α	6.24d	4.96dd	5.49dd	3.99dd	4.10ddd	4.45dd	4.22dd		3.7	9.1	8.8	7.2
40β	5.74d	4.97dd	5.27dd	3.98dd					8.1	9.4	9.5	CDCl ₃
41	4.48d	3.10dd	3.59dd	3.47dd					8.0	8.6	9.8	CDCl ₃
42β	5.43s	3.34s	3.67m	3.73s	3.67m	3.97dd	3.73dd		9.0	9.8	9.8	CDCl ₃
43	6.26d	3.61dd	3.88dd	3.74dd	3.57ddd	4.32dd	4.09dd		9.5	8.6	10.1	D ₂ O
44	6.19d	5.00dd	5.43dd	3.79dd	3.98ddd	4.46dd	4.10dd		3.6	3.7	5.3	12.2
45	6.25d	3.11dd	3.50m	3.50m					7.9	8.9	10.2	CDCl ₃
46	4.48d										9.9	12.5
											2.0	CDCl ₃
											4.3	D ₂ O

^a400 MHz. ^b270 MHz.

Ausb. 240 mg (82%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -55^\circ$ (*c* 0.8, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.39–7.19 (m, 25 H, 5 Ph), 5.99 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9.4 Hz, NH), 4.88, 4.85, 4.58, 4.54, 4.52, 4.51, 4.47, 4.46, 4.45, 4.42 (10 d, 10 H, 5 CH_2Ph), 1.90 (s, 3 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{NO}_{10}$ (816.0): C, 72.13; H, 6.55; N, 1.72. Gef.: C, 72.27; H, 6.49; N, 1.68.

4-O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (9**).** — Verbindung **8** (200 mg, 0.25 mmol) wird in Methanol (14 mL) aufgenommen, mit Pd–C (200 mg, 10%) versetzt und 36 h (D.c.: Chloroform–Methanol–Wasser 10:4.1:1, v/v) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Anschließend wird filtriert und *in vacuo* eingeengt; Ausb. 84 mg (94%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -89^\circ$ (*c* 1.0, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CD_3CO , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 2.04 (s, 3 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}$ (365.3): C, 46.03; H, 6.35; N, 3.83. Gef.: C, 45.93; H, 6.36; N, 3.76.

4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-2,3-di-O-acetyl-1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (10**).** — Verbindung **9** (80 mg, 0.22 mmol) wird in Pyridin (4 mL) aufgenommen und bei Raumtemp. mit Acetanhydrid (2 mL) versetzt. Nach 4 h ist die Umsetzung vollständig (D.c.: Toluol–Ethanol 3:1, v/v). Man engt im Hochvakuum ein und codestilliert den Rückstand mehrfach mit Toluol. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 4:5 → 3:5 (v/v) gereinigt; Ausb. 111 mg (88%). Schmp. 144°, $[\alpha]_D^{20} -45^\circ$ (*c* 0.5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.86 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.5 Hz, NH), 2.15, 2.13, 2.09, 2.06, 2.02 (6 s, 18 H, 6 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_{15}$ (575.5): C, 50.09; H, 5.78; N, 2.43. Gef.: C, 50.07; H, 5.81; N, 2.35.

1,6-Di-O-acetyl-4-O-(2-azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α , β -D-glucopyranose (11**).** — Eine Lösung der Substanz **4** (1.46 g, 1.83 mmol) in Acetanhydrid (24 mL) wird bei 0° mit Trifluoressigsäure (2 mL) versetzt. Nach 8 h (D.c.: Toluol–Ethylacetat 2:1, v/v) wird mit Toluol verdünnt, im Hochvakuum eingeengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Die im α : β -Verhältnis von 3:1 entstandenen Anomeren von **11** lassen sich, falls gewünscht, säulenchromatographisch trennen (Toluol–Ethylacetat 15:1, v/v): Gesamtausb. 1.26 g (77%).

*Verbindung α -**11**.* Sirup, $[\alpha]_D^{20} +14^\circ$ (*c* 0.8, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.40–7.13 (m, 25 H, 5 Ph), 5.04, 4.89, 4.81, 4.72, 4.66, 4.64, 4.59, 4.48, 4.44, 4.40 (10 d, 10 H, 5 CH_2Ph), 2.17, 2.10 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{O}_{12}$ (902.0): C, 67.91; H, 6.15; N, 4.66. Gef.: C, 68.04; H, 6.34; N, 4.75.

*Verbindung β -**11**.* Sirup, $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.41–7.13 (m, 25 H, 5 Ph), 5.13, 4.82, 4.81, 4.74, 4.72,

4.69, 4.66, 4.48 (8 d, 8 H, 4 CH₂Ph), 4.41 (s, 2 H, CH₂Ph), 2.07, 2.04 (2 s, 6 H, 2 CH₃CO).

6-O-Acetyl-4-O-(2-azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α,β -D-glucopyranose (12). — Verbindung **11** (640 mg, 0.71 mmol) wird in Oxolan (20 mL) gelöst und mit Piperidin (5 mL) versetzt. Nach 40 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v) wird *in vacuo* eingeengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit 0.5M HCl, gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 6:1 (v/v); Ausb. 483 mg (79%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -7.4^\circ$ (c 1.0, Chloroform); das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 2.3:1; ¹H-N.m.r. (α -Anomer; 400 MHz, C₆D₆, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.52–7.04 (m, 25 H, 5 Ph), 5.29, 4.96, 4.83 (3 d, 3 H, 3 CHPh), 4.49–4.37 (m, 7 H, 7 CHPh), 1.73, 1.70 (2 s, 3 H, CH₃CO); OH gegen Deuterium ausgetauscht.

Anal. Ber. für C₄₉H₅₃N₃O₁₁ (860.0): C, 68.44; H, 6.21; N, 4.89. Gef.: C, 68.47; H, 6.34; N, 4.87.

4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-1,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α,β -D-glucopyranose (13). — Eine Lösung der Verbindung **7** (1.66 g, 2.47 mmol) in Acetanhydrid (30 mL) wird bei 0° mit Trifluoressigsäure (2 mL) versetzt, 7 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Toluol–Aceton 1:1, v/v) und wie bei **11** aufgearbeitet. Es wird säulenchromatographisch (Toluol–Aceton 7:1 → 5:1, v/v) gereinigt. Die Anomeren können chromatographisch nicht getrennt werden; Ausb. 1.76 g (92%), Sirup; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 2.7:1; ¹H-N.m.r. (α -Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.41–7.22 (m, 10 H, 2 Ph), 5.80 (d, 1 H, J_{2',NH} 8.9 Hz, NH), 5.05, 4.81, 4.66, 4.57 (4 d, 4 H, 2 CH₂Ph), 2.15, 2.09, 2.02, 2.01, 1.97, 1.90 (6 s, 18 H, 6 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₃₈H₄₇NO₁₆ (773.8): C, 58.99; H, 6.12; N, 1.81. Gef.: C, 58.87; H, 6.28; N, 1.73.

4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl- α,β -glucopyranose (14). — (a). Eine Lösung der Verbindung **10** (98 mg, 0.17 mmol) in Acetanhydrid (3 mL) wird bei 0° mit Trifluoressigsäure (0.2 mL) versetzt, 24 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Toluol–Ethanol 3:1, v/v) und wie bei **11** aufgearbeitet. Eine säulenchromatographische Reinigung erfolgt mit Toluol–Ethylacetat 1:1 (v/v) als Laufmittel. Die Anomeren können chromatographisch nicht getrennt werden; Ausb. 96 mg (83%), Sirup; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 3.2:1.

(b). Verbindung **13** (990 mg, 1.28 mmol) wird in Methanol (20 mL) aufgenommen, mit Pd–C (1.0 g, 10%) versetzt und 45 h bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Es wird filtriert und *in vacuo* eingeengt. Der Rückstand wird in Pyridin (20 mL) gelöst und bei 0° mit Acetanhydrid (10 mL) versetzt. Nach 3 h (D.c.: Toluol–Ethanol 2:1, v/v) wird wie bei **10** aufgearbeitet. Es wird wie bei (a)

chromatographiert; Ausb. 748 mg (86%); $^1\text{H-N.m.r.}$ (α -Anomeren; 400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.85 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 7.7 Hz, NH), 2.19, 2.14, 2.11, 2.11, 2.09, 2.05, 2.02, 2.00 (8 s, 24 H, 8 CH_3CO); (β -Anomeren; 270 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.88 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 7.7 Hz, NH), 2.14, 2.12, 2.10, 2.09, 2.08, 2.08, 2.05, 2.04 (8 s, 24 H, 8 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_{18}$ (677.6): C, 49.63; H, 5.80; N, 2.07. Gef.: C, 49.46; H, 5.75; N, 2.01.

O-[2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl]-2,3,6-tri-O-acetyl- α,β -D-glucopyranose (15). — Verbindung **14** (530 mg, 0.78 mmol) wird in Oxolan (10 mL) gelöst und mit Piperidin (0.5 mL) versetzt. Nach 20 h (D.c.: Toluol-Ethanol 3:1, v/v) bei Raumtemp. wird wie bei **12** aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 7:10 (v/v) gereinigt; Ausb. 420 mg (85%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -3.5^\circ$ (c 1.0, Chloroform); das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 4:1; $^1\text{H-N.m.r.}$ (α -Anomeren; 400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 6.00 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 7.7 Hz, NH), 5.36 (d, 1 H, $J_{1',\text{OH}}$ 3.6 Hz, OH), 2.14, 2.11, 2.09, 2.08, 2.07, 2.04, 1.99 (7 s, 21 H, 7 CH_3CO); (β -Anomeren; 400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.96 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 7.7 Hz, NH).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NO}_{17}$ (635.6): C, 49.13; H, 5.87; N, 2.20. Gef.: C, 48.98; H, 5.87; N, 2.09.

O-[4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl]trichloracetimidat (16). — Verbindung **15** (200 mg, 0.31 mmol) wird in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und mit Trichloracetonitril (0.31 mL, 3.12 mmol) versetzt. Nach Zugabe von geglühtem K_2CO_3 (50 mg, 0.36 mmol) wird 2 Tage bei Raumtemp. gerührt (D.c.: Toluol-Ethanol 3:1, v/v). Es wird mit Dichlormethan verdünnt, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird mehrfach mit Toluol codestilliert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 3:2 (v/v) als Laufmittel; Ausb. 221 mg (90%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} -13^\circ$ (c 0.9, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 8.68 (s, 1 H, NH), 5.78 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 7.5 Hz, NH), 2.12, 2.11, 2.10, 2.10, 2.05, 2.02, 2.00 (7 s, 21 H, 7 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_{17}$ (780.0): C, 43.12; H, 4.78; Cl, 13.64; N, 3.59. Gef.: C, 43.07; H, 4.80; Cl, 13.51; N, 3.34.

4-O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)- α,β -D-glucopyranose (17). — Eine Lösung von Disaccharid **14** (96 mg, 0.14 mmol) in Methanol (5 mL) wird mit Natriummethoxidlösung (0.5%) in Methanol (0.3 mL) versetzt und 10 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v). Es wird mit Ionenaustauscherharz Lewatit CP 3050 neutralisiert, filtriert und eingeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung an Sephadex 25 in Wasser schließt sich an; Ausb. 50 mg (92%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} -7.3^\circ$ (c 1.0, Wasser); das Produkt weist in wässriger Lösung ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 10:21 auf; $^1\text{H-N.m.r.}$

N.m.r. (β -Anomer; 400 MHz, D_2O , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 1.89 (s, 3 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{25}NO_{11}$ (383.35): C, 43.86; H, 6.57; N, 3.65. Gef.: C, 43.97; H, 6.44; N, 3.39.

6-O-Acetyl-4-O-(2-azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosylchlorid (18). — Verbindung 12 (178 mg, 0.21 mmol) wird zusammen mit Molekularsieb 4A (gepulvert, 135 mg) in Dichlormethan (14 mL) 30 min bei Raumtemp. gerührt. Ein Gemisch aus Chloro-N,N-dimethylformamidiniumchlorid²³ (280 mg, 2.19 mmol) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 220 mg) in Dichlormethan (5 mL) und Acetonitril (1 mL) wird 10 min bei Raumtemp. gerührt. Man gibt die Lösungen zusammen, beläßt 20 min bei Raumtemp. (D.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v), verdünnt mit Toluol, filtriert durch eine Schicht Celite und engt *in vacuo* ein. Es wird in Toluol aufgenommen, abermals durch Celite filtriert und eingeengt; Ausb. 172 mg (95%), Sirup; das 1H -N.m.r. zeigt, daß zu 95% das α -Chlorid vorliegt; 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.39–7.13 (m, 25 H, 5 Ph), 5.98 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.4 Hz, H-1), 5.04, 5.02, 4.89, 4.85 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 4.83 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.4 Hz, H-1'), 4.49 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.3, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6a), 2.10 (1 s, 3 H, CH_3CO). Das Halogenid ist eine empfindliche Verbindung, die unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden muß.

1,4-Di-O-acetyl-3-O-benzyl-2-O-(1-propenyl)- α -L-rhamnopyranose (20). — Eine Lösung der Verbindung²⁶ 19 (375 mg, 0.99 mmol) in Oxolan (20 mL) wird mit (1,5-Cyclooctadien)bis(methyldiphenylphosphan)iridiumhexafluorophosphat²⁷ (10 mg) versetzt. Nachdem die Lösung entgast ist, wird der Katalysator durch Einleiten von H_2 in die Reaktionsapparatur aktiviert. Anschließend wird 1 h (D.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v) bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre belassen. Es wird eingeengt, in Diethylether aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Sirup säulenchromatographisch (Toluol–Ethylacetat 15:1, v/v) gereinigt; Ausb. 359 mg (96%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$ (c 1.6, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.38–7.26 (m, 5 H, Ph), 6.10, 5.04 (2 m, 2 H, Propenyl), 4.66, 4.57 (2 d, 2 H, CH_2Ph), 2.09, 2.04 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO), 1.54 (m, 3 H, Propenyl).

Anal. Ber. für $C_{20}H_{26}O_7$ (378.4): C, 63.48; H, 6.93. Gef.: C, 63.26; H, 6.98.

1,4-Di-O-acetyl-3-O-benzyl- α -L-rhamnopyranose (21). — Unter Rühren wird zu einem Gemisch von 20 (355 mg, 0.94 mmol), HgO (300 mg, 1.39 mmol), Aceton (10 mL) und Wasser (1 mL) bei Raumtemp. eine Lösung von $HgCl_2$ (300 mg, 1.10 mmol) in Aceton (10 mL) und Wasser (1 mL) getropft. Nach 10 min ist die Umsetzung beendet (D.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v). Es wird filtriert, *in vacuo* eingeengt, in Diethylether aufgenommen und mit 10%iger KI-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt über eine Kieselgelsäule mit Toluol–Ethylacetat 10:1 (v/v); Ausb. 277 mg (87%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -48^\circ$ (c 0.4, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.40–7.28 (m, 5 H, Ph), 4.69 (2 d, 2 H, CH_2Ph), 2.11, 2.05 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO); OH gegen Deuterium ausgetauscht.

Anal. Ber. für $C_{17}H_{22}O_7$ (338.4): C, 60.35; H, 6.55. Gef.: C, 60.47; H, 6.53.

1,2,4-Tri-O-acetyl-3-O-benzyl- α -L-rhamnopyranose (22). — Eine Lösung von **21** (27 mg, 80 μ mol) in Pyridin (2 mL) wird bei Raumtemp. mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 2 h ist die Acetylierung beendet (D.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Man arbeitet wie bei **10** auf und reinigt säulenchromatographisch (Toluol-Ethylacetat 15:1, v/v) an Kieselgel; Ausb. 29 mg (96%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -6.4^\circ$ (*c* 0.8, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.38–7.27 (m, 5 H, Ph), 4.67, 4.44 (2 d, 2 H, CH_2Ph), 2.17, 2.11, 2.05 (3 s, 9 H, 3 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{24}O_8$ (380.4): C, 59.99; H, 6.36. Gef.: C, 59.97; H, 6.46.

O-(2-Azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-1,4-di-O-acetyl-3-O-benzyl- α -L-rhamnopyranose (23) und O-(2-Azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-1,4-di-O-acetyl-3-O-benzyl- α -L-rhamnopyranose (24). — Verbindung **21** (66 mg, 0.20 mmol) wird zusammen mit Ag_2CO_3 (130 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 250 mg) in Dichlormethan (6 mL) unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wird $AgClO_4$ (40 mg) hinzugefügt und das Chlorid **18** (160 mg, 0.18 mmol), gelöst in Dichlormethan (6 mL), in 30 min zuge-tropft. Die Reaktion ist nach 24 h beendet (D.c.: Toluol-Ethylacetat 3:1, v/v). Der Ansatz wird mit Dichlormethan verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Eine Reinigung des Produktgemisches erfolgt an Kieselgel mit Hexan-Ethylacetat 3:1 (v/v) als Laufmittel. Die im Verhältnis 17:10 entstandenen Verbindungen **23** und **24** lassen sich chromatographisch nicht trennen; Gesamtausb. 157 mg (73%), Sirup.

Verbindung 23. 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.65–7.01 (m, 30 H, 6 Ph), 1.78, 1.63, 1.63 (3 s, 9 H, 3 CH_3CO).

Verbindung 24. 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.65–7.01 (m, 30 H, 6 Ph), 1.77, 1.64, 1.63 (3 s, 9 H, 3 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{66}H_{73}N_3O_{17}$ (1180.3): C, 67.16; H, 6.23; N, 3.56. Gef.: C, 67.12; H, 6.26; N, 3.38.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-1,4-di-O-acetyl-3-O-benzyl- α -L-rhamnopyranose (25) und O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-1,4-di-O-acetyl-3-O-benzyl- α -L-rhamnopyranose (26). — Ein Gemisch der Verbindungen **23** und **24** (120 mg, 0.10 mmol) wird in Pyridin (8 mL), Wasser (4 mL) und Triethylamin (2 mL) aufgenommen. Man sättigt die Lösung 10 min mit H_2S -Gas, beläßt 20 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol-Ethylacetat 2:1, v/v), engt im Hochvakuum ein und codestilliert mehrfach mit Toluol. Der Rückstand wird in Pyridin (4 mL) gelöst und bei 0° mit Acetanhydrid (2 mL) versetzt. Nach 30 min wird wie bei **7** aufgearbeitet. Das Stoffgemisch wird an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 3:1 → 2:1 (v/v) chromatographiert; Ausb. 59 mg (49%) **26**, 34 mg (28%) **25**.

Verbindung 26. Sirup, $[\alpha]_D^{20} +42^\circ$ (*c* 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.55–7.00 (m, 30 H, 6 Ph), 6.02 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9.4 Hz, NH), 5.19, 5.03, 4.92, 4.87, 4.54, 4.53, 4.50, 4.46, 4.39, 4.39, 4.30 (12 d, 12 H, 6 CH_2Ph), 1.78, 1.70, 1.61, 1.61 (4 s, 12 H, 4 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{77}\text{NO}_{18}$ (1196.4): C, 68.27; H, 6.49; N, 1.17. Gef.: C, 68.16; H, 6.65; N, 1.16.

Verbindung 25. Sirup, $[\alpha]_D^{20} -7.8^\circ$ (*c* 1.3, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.61–7.00 (m, 30 H, 6 Ph), 5.97 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9.2 Hz, NH), 5.41, 5.07, 5.02, 4.99, 4.93, 4.81, 4.51, 4.48, 4.43, 4.36, 4.33, 4.23 (12 d, 12 H, 6 CH_2Ph), 1.88, 1.72, 1.66, 1.62 (4 s, 12 H, 4 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{77}\text{NO}_{18}$ (1196.4): C, 68.27; H, 6.49; N, 1.17. Gef.: C, 67.96; H, 6.51; N, 1.13.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-1,4-di-O-acetyl- α -L-rhamnopyranose (27). — Verbindung 26 (56 mg, 47 μmol) wird in Methanol (6 mL) aufgenommen, mit Pd–C (45 mg, 10%) versetzt und 3 h (D.c.: Chloroform–Methanol–Wasser 10:4:1, v/v) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Anschließend wird filtriert und *in vacuo* eingeengt; Ausb. 30 mg (98%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +23^\circ$ (*c* 1.3, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CD_3OD , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 2.10, 2.09, 2.07, 2.03 (4 s, 12 H, 4 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_{18}$ (655.6): C, 47.63; H, 6.30; N, 2.14. Gef.: C, 47.53; H, 6.28; N, 2.06.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-1,3,4-tri-O-acetyl- α -L-rhamnopyranose (28). — Eine Lösung von 27 (8.4 mg, 13 μmol) in Pyridin (2 mL) wird mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt und 5 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v). Es wird wie bei 10 aufgearbeitet und säulenchromatographisch (Toluol–Ethanol 12:1, v/v) gereinigt; Ausb. 11.1 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +27^\circ$ (*c* 0.6, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 6.16 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 7.6 Hz, NH), 2.02, 1.97, 1.92, 1.92, 1.92, 1.84, 1.81, 1.70, 1.69, 1.50 (10 s, 30 H, 10 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{53}\text{NO}_{24}$ (907.8): C, 50.28; H, 5.88; N, 1.54. Gef.: C, 50.29; H, 6.03; N, 1.51.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- α , β -L-rhamnopyranose (29). — Eine Lösung von Verbindung 27 (21.6 mg, 33 μmol) in Methanol (4 mL) wird mit Natriummethoxidlösung (0.5%) in Methanol (0.3 mL) versetzt und 1.5 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Chloroform–Methanol–Wasser 5:4:1, v/v). Es wird wie bei 17 aufgearbeitet und über Sephadex 25–Wasser gereinigt; Ausb. 17.1 mg (98%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} +50^\circ$ (*c* 0.9, Methanol); das Produkt weist in wäßriger Lösung ein Anomerenverhältnis von α : β wie 11:5 auf; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, D_2O , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 1.92 (s, 3 H, CH_3CO); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, D_2O , bezogen auf Methanol, δ 49.8); δ 176.4 (CO, NAc), 102.0 (β -C-1'), 100.3 (C-1''), 98.7 (α -C-1'), 94.8 (β -C-

1), 92.6 (α -C-1), 81.9 (β -C-2), 79.6 (α -C-4'), 79.4 (β -C-4'), 78.3 (α -C-2), 77.5 (C-5'), 73.2 (β -C-5), 73.1 (α -C-4), 73.0 (C-3''), 72.9 (α -C-3), 72.8 (β -C-2'), 72.8 (α -C-4), 72.5 (β -C-3'), 72.3 (α -C-3'), 72.1 (α -C-2'), 71.5 (β -C-5'), 71.3 (α -C-5'), 70.3 (α -C-3), 69.6 (α -C-5), 67.6 (C-4''), 61.4 (C-6''), 60.7 (α -C-6'), 60.7 (β -C-6'), 54.3 (C-2''), 23.0 (CH_3 , NAc), 17.7 (α -C-6), 17.7 (β -C-6).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_{15}$ (529.5): C, 45.37; H, 6.66; N, 2.65. Gef.: C, 45.42; H, 6.47; N, 2.53.

4-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosylbromid (30). — Zu einer Lösung von **13** (180 mg, 0.23 mmol) in Dichlormethan (13.5 mL) und Ethylacetat (1.5 mL) wird portionsweise TiBr_4 (250 mg) gegeben. Nach 1 h (D.c.: Toluol–Aceton 1:1, v/v) wird Toluol (10 mL) und Acetonitril (5 mL) hinzugefügt. Der Ansatz wird mit wasserfreiem Natriumacetat (2.0 g) bis zur Entfärbung gerührt. Es wird durch eine mit Celite beschichtete Glasfritte filtriert und das Filtrat *in vacuo* eingeengt. Der Sirup wird in Diethylether aufgenommen und es wird erneut filtriert und eingeengt; Ausb. 181 mg (98%), Sirup; das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt, daß zu 95% das α -Bromid vorliegt; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.42–7.26 (m, 10 H, 2 Ph), 5.80 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.7 Hz, NH), 5.06, 4.82, 4.69, 4.63 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 2.09, 2.04, 2.02, 1.98, 1.95 (5 s, 15 H, 5 CH_3CO). Das Halogenid ist eine empfindliche Verbindung, die unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden muß.

Benzyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-2-O-acetyl-4-O-benzyl- α -L-rhamnopyranosid (32) und Benzyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-2-O-acetyl-4-O-benzyl- α -L-rhamnopyranosid (34). — Verbindung ²⁵ **31** (86 mg, 0.22 mmol) wird zusammen mit HgBr_2 (180 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 180 mg) in Dichlormethan (8 mL) unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wird das Bromid **30** (88 mg, 0.11 mmol), gelöst in Dichlormethan (6 mL), zugetropft. Nach 6 h (D.c.: Toluol–Aceton 2:1, v/v) wird der Ansatz mit Dichlormethan verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit einer 10%igen KI-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingeengt. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch (Toluol–Ethylacetat 2:1 \rightarrow 3:2, v/v) getrennt; Ausb. 65 mg (53%) **32**, 22 mg (18%) **34**.

Verbindung 32. Sirup, $[\alpha]_D^{20} +33^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.39–7.22 (m, 20 H, 4 Ph), 5.41 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.2 Hz, NH), 5.10, 4.84, 4.81, 4.66, 4.64, 4.61, 4.53, 4.48 (8 d, 8 H, 4 CH_2Ph), 2.05, 2.01, 1.98, 1.97, 1.93, 1.70 (6 s, 18 H, 6 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{NO}_{20}$ (1100.2): C, 63.32; H, 6.32; N, 1.27. Gef.: C, 63.09; H, 6.33; N, 1.31.

Verbindung 34. Sirup, $[\alpha]_D^{20} +1.8^\circ$ (c 0.5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.38–7.18 (m, 20 H, 4 Ph), 5.70 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.6 Hz, NH), 4.95, 4.93, 4.83, 4.74, 4.68, 4.67, 4.64, 4.49 (8 d,

8 H, 4 CH₂Ph), 2.14, 2.01, 2.00, 2.00, 1.97, 1.90 (6 s, 18 H, 6 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₅₈H₆₉NO₂₀ (1100.2): C, 63.32; H, 6.32; N, 1.27. Gef.: C, 63.21; H, 6.28; N, 1.29.

Benzyl-O-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3-di-O-benzyl-α-D-glucopyranosyl)-(1→3)-4-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosid (33). — Eine Lösung von Verbindung **32** (53 mg, 48 µmol) in Methanol (5 mL) wird mit Natriummethoxidlösung (0.5%) in Methanol (0.4 mL) versetzt und 24 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Toluol–Ethanol 2:1, v/v). Es wird wie bei **17** aufgearbeitet und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol–Ethanol 5:1 (v/v) als Laufmittel gereinigt; Ausb. 41 mg (96%), Sirup, [α]_D²⁰ +8.3° (c 1.2, Methanol); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.47–7.22 (m, 20 H, 4 Ph), 5.09, 4.81, 4.75, 4.70, 4.66, 4.64, 4.61, 4.49, (8 d, 8 H, 4 CH₂Ph), 1.90 (s, 3 H, CH₃CO).

Anal. Ber. für C₄₈H₅₉NO₁₅ (890.0): C, 64.78; H, 6.68; N, 1.57. Gef.: C, 64.46; H, 6.70; N, 1.41.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-α-D-glucopyranosyl)-(1→3)-1,2,4-tri-O-acetyl-α,β-L-rhamnopyranose (35). — Eine Lösung von Verbindung **32** (31 mg, 28 µmol) in Methanol (3 mL) wird mit Pd–C (50 mg, 10%) versetzt und 18 h bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Es wird filtriert und *in vacuo* eingeengt. Der Rückstand wird in Pyridin (2 mL) aufgenommen und mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 7 h (D.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v) bei Raumtemp. wird wie bei **10** aufgearbeitet und mit Toluol–Ethanol 12:1 (v/v) als Laufmittel gereinigt. Die Anomeren können chromatographisch nicht getrennt werden; Ausb. 23 mg (90%), Sirup; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von α:β wie 6:1; ¹H-N.m.r. (α-Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.92 (d, 1 H, J_{2'',NH} 7.2 Hz, NH), 2.18, 2.17, 2.17, 2.11, 2.11, 2.07, 2.05, 2.05, 2.00, 2.00 (10 s, 30 H, 10 CH₃CO); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, CDCl₃): δ 97.99 (d, J_{C-1'',H-1'} 163.8 Hz, C-1''), 92.11 (d, J_{C-1'',H-1'} 177.9 Hz, C-1''), 90.81 (d, J_{C-1,H-1} 177.3 Hz, C-1'').

Anal. Ber. für C₃₈H₅₃NO₂₄ (907.8): C, 50.28; H, 5.88; N, 1.54. Gef.: C, 50.11; H, 5.89; N, 1.53.

O-(2-Acetamido-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1→3)-α,β-L-rhamnopyranose (36). — Eine Lösung von Trisaccharid **33** (37 mg, 42 µmol) in Methanol (6 mL) wird mit Pd–C (50 mg, 10%) versetzt und 40 h (D.c.: Chloroform–Methanol–Wasser 5:4:1, v/v) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Es wird filtriert, *in vacuo* eingeengt und über Sephadex 25–Wasser gereinigt; Ausb. 21 mg (95%), amorphes Pulver, [α]_D²⁰ +49° (c 1.0, Methanol); das Produkt weist in wässriger Lösung ein Anomerenverhältnis von α:β wie 21:10 auf; ¹H-N.m.r. (400 MHz, D₂O, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 1.90 (s, 3 H, CH₃CO); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, D₂O, bezogen auf externes Tetramethyl-

*Zuordnung kann auch vertauscht werden.

silan, δ 0): δ 176.4 (CO, NAc), 100.5 (C-1''), 96.7 (α -C-1'), 96.4 (β -C-1'), 94.8 (α -C-1), 94.6 (β -C-1), 79.7 (C-4'), 79.0 (β -C-3), 77.7 (C-5''), 76.9 (α -C-3), 73.2 (C-3''), 73.2 (α -C-4), 72.7 (C-3'), 72.4 (C-2'), 71.6 (α -C-4), 71.3 (β -C-5), 71.3 (C-5'), 69.6 (α -C-5), 69.1 (β -C-2), 68.8 (α -C-2), 67.9 (C-4''), 61.6 (C-6''), 60.9 (C-6'), 54.5 (C-2''), 23.2 (CH₃, NAc), 18.1 (C-6).

Anal. Ber. für C₂₀H₃₅NO₁₅ (529.5): C, 45.37; H, 6.66; N, 2.65. Gef.: C, 45.22; H, 6.59; N, 2.49.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranose (**37**). — Verbindung¹⁸ **3** (237 mg, 0.69 mmol) wird zusammen mit Hg(CN)₂ (240 mg), HgBr₂ (270 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 500 mg) in Dichlormethan (6 mL) unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wird das Bromid **30** (240 mg, 0.30 mmol), gelöst in Dichlormethan (3 mL), in 1 h zugetropft. Nach 24 h (D.c.: Toluol-Aceton 2:1, v/v) wird wie bei **32** und **34** aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 1:1 (v/v); Ausb. 242 mg (76%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +3.6° (c 1.0, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.42–7.19 (m, 20 H, 4 Ph), 5.82 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 8.5 Hz, NH), 5.02, 4.78 (2 d, 2 H, CH₂Ph), 4.58–4.46 (m, 6 H, 3 CH₂Ph), 2.07, 2.04, 2.01, 1.97, 1.90 (5 s, 15 H, 5 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₅₆H₆₅NO₁₉ (1056.1): C, 63.69; H, 6.20; N, 1.33. Gef.: C, 63.94; H, 6.16; N, 1.23.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α , β -D-glucopyranose (**38**). — Das Trisaccharid **37** (140 mg, 0.13 mmol) wird in Acetanhydrid (7.5 mL) gelöst und bei 0° mit Trifluoressigsäure (0.5 mL) versetzt. Nach 10 h (D.c.: Toluol-Aceton 1:1, v/v) wird wie bei **11** aufgearbeitet und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol-Ethylacetat 1:1, v/v) gereinigt. Die Anomeren können chromatographisch nicht getrennt werden; Ausb. 138 mg (90%), Sirup; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von α : β wie 3:1; ¹H-N.m.r. (α -Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.38–7.05 (m, 20 H, 4 Ph), 5.71 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 8.6 Hz, NH), 5.04, 5.00, 4.80, 4.78, 4.63, 4.53, 4.49, 4.46 (8 d, 8 H, 4 CH₂Ph), 2.19, 2.11, 2.10, 2.02, 2.00, 1.97, 1.93 (7 s, 21 H, 7 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₆₀H₇₁NO₂₂ (1158.2): C, 62.22; H, 6.18; N, 1.21. Gef.: C, 61.99; H, 6.20; N, 1.13.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(6-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-di-O-acetyl- α , β -D-glucopyranose (**39**). — Eine Lösung von Verbindung **38** (61 mg, 53 μ mol) in Methanol (5 mL) und 1,4-Dioxan (0.5 mL) wird mit Pd-C (100 mg, 10%) versetzt und 22 h (D.c.: Toluol-Ethanol 1:1, v/v) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Anschließend wird filtriert und das Filtrat *in vacuo* eingeengt; Ausb. 40 mg (95%), Sirup; ¹H-N.m.r. (α -Anomer; 400 MHz, CD₃OD): δ 5.13 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 10.0, $J_{4'',5''}$ 9.4 Hz, H-4''),

5.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.9 Hz, H-1), 4.74 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 1.3, $J_{2'',3''}$ 3.6 Hz, H-2''), 4.60 (dd, 1 H, H-3''), 2.07, 2.07, 2.07, 2.04, 2.04, 2.04, 1.96 (7 s, 21 H, 7 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₃₂H₄₇NO₂₂ (797.7): C, 48.18; H, 5.94; N, 1.76. Gef.: C, 48.03; H, 5.88; N, 1.69.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-1,2,3,6-tetra-O-acetyl- α , β -D-glucopyranose (**40**). — Verbindung **39** (40 mg, 50 μ mol) wird in Pyridin (2 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 7 h (D.c.: Toluol-Aceton 1:1, v/v) wird wie bei **10** aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 1:1 (v/v) als Laufmittel gereinigt; Ausb. 42 mg (87%), amorphes Pulver; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von α : β wie 8:5; ¹H-N.m.r. (α -Anomeren; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.79 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 7.5 Hz, NH), 2.21, 2.15, 2.14, 2.12, 2.08, 2.08, 2.05, 2.01, 2.00, 1.99 (11 s, 33 H, 11 CH₃CO); (β -Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.81 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 7.5 Hz, NH), 2.14, 2.13, 2.11, 2.10, 2.08, 2.08, 2.07, 2.06, 2.01, 2.01, 2.00 (11 s, 33 H, 11 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₄₀H₅₅NO₂₆ (965.9): C, 49.74; H, 5.74; N, 1.45. Gef.: C, 49.88; H, 5.73; N, 1.29.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α , β -D-glucopyranose (**41**). — Eine Lösung des peracetylierten Trisaccharides **40** (41.0 mg, 42 μ mol) in Methanol (5 mL) wird mit Natriummethoxid-Lösung (0.5%) in Methanol (0.2 mL) versetzt und 8 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v). Es wird wie bei **17** aufgearbeitet und säulenchromatographisch über Sephadex 25-Wasser gereinigt; Ausb. 22.9 mg (99%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} +42^\circ$ (c 1.0, Wasser); das Produkt weist in wäßriger Lösung ein Anomerenverhältnis von α : β wie 5:8 auf; ¹H-N.m.r. (β -Anomer; 400 MHz, D₂O, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 1.91 (s, 3 H, CH₃CO).

Anal. Ber. für C₂₀H₃₅NO₁₆ (545.5): C, 44.04; H, 6.47; N, 2.57. Gef.: C, 43.94; H, 6.47; N, 2.49.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-glucopyranose (**42**). — Eine Lösung von **3** (Zit. 18; 75 mg, 0.22 mmol) und **16** (150 mg, 0.19 mmol) in Dichlormethan (4 mL) wird bei -20° gerührt. Es wird eine 0.04M Lösung von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat in Dichlormethan (1 mL, 40 μ mol) in 30 min zugetropft. Nach weiteren 15 min wird mit Dichlormethan verdünnt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 3:2 (v/v); Ausb. 149 mg (81%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -53^\circ$ (c 1.1, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.50–7.20 (m, 10 H, 2 Ph), 5.83 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 7.5 Hz, NH), 4.57, 4.55, 4.54, 4.42 (4 d, 4 H, 2 CH₂Ph), 2.11, 2.08, 2.07, 2.04, 2.04, 2.00, 1.99 (7 s, 21 H, 7 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₄₆H₅₇NO₂₁ (960.0): C, 57.55; H, 5.99; N, 1.46. Gef.: C, 57.52; H, 6.03; N, 1.38.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-1,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-α,β-D-glucopyranose (**43**). — Verbindung **42** (160 mg, 0.17 mmol) wird in Acetanhydrid (7.5 mL) gelöst und bei 0° mit Trifluoressigsäure (0.5 mL) versetzt. Man beläßt 2 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) und arbeitet wie bei **11** auf. Es wird an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 1:1 (v/v) gereinigt. Die Anomeren können chromatographisch nicht getrennt werden; Ausb. 154 mg (87%), Sirup; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von α:β wie 5:1; H-N.m.r. (α-Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.50–7.20 (m, 10 H, 2 Ph), 5.77 (d, 1 H, J_{2'',NH} 7.6 Hz, NH), 4.96, 4.89, 4.62, 4.55 (4 d, 4 H, 2 CH₂Ph), 2.17, 2.10, 2.10, 2.07, 2.06, 2.05, 2.03, 1.99, 1.98 (9 s, 27 H, 9 CH₃CO).

Anal. Ber. für C₅₀H₆₃NO₂₄ (1062.0): C, 56.55; H, 5.98; N, 1.32. Gef.: C, 56.81; H, 5.93; N, 1.20.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-1,6-di-O-acetyl-α,β-D-glucopyranose (**44**). — Eine Lösung von Verbindung **43** (85 mg, 80 μmol) in Methanol (5 mL) und 1,4-Dioxan (0.5 mL) wird mit Pd-C (100 mg, 10%) versetzt und 18 h (D.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Dann wird filtriert und das Filtrat *in vacuo* eingeengt; Ausb. 70 mg (99%), Sirup; ¹H-N.m.r. (α-Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 2.16, 2.12, 2.10, 2.08, 2.08, 2.07, 2.06, 2.05, 2.00 (9 s, 27 H, 9 CH₃CO); NH und OH gegen Deuterium ausgetauscht.

Anal. Ber. für C₃₆H₅₁NO₂₄ (881.8): C, 49.04; H, 5.83; N, 1.59. Gef.: C, 48.86; H, 5.92; N, 1.54.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl-α,β-D-glucopyranose (**45**). — Verbindung **44** (70 mg, 79 μmol) wird in Pyridin (3 mL) gelöst und bei 0° mit Acetanhydrid (1.5 mL) versetzt. Nach 3 h (D.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) wird wie bei **10** aufgearbeitet. Es wird mit Toluol-Ethylacetat 3:2 (v/v) an Kieselgel chromatographiert; Ausb. 65 mg (85%), amorphes Pulver; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von α:β wie 2:1; ¹H-N.m.r. (α-Anomer; 400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.80 (d, 1 H, J_{2'',NH} 7.8 Hz, NH), 2.18, 2.15, 2.15, 2.14, 2.12, 2.07, 2.05, 2.04, 2.04, 2.02, 1.96 (11 s, 33 H, 11 CH₃OH).

Anal. Ber. für C₄₀H₅₅NO₂₆ (965.9): C, 49.74; H, 5.74; N, 1.45. Gef.: C, 49.73; H, 5.66; N, 1.36.

O-(2-Acetamido-2-desoxy-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-α,β-D-glucopyranose (**46**). — Das Trisaccharid **45** (32.2 mg, 33 μmol) wird in Methanol (6 mL) gelöst und mit Natriummethoxidlösung (0.5%) in Methanol (0.2 mL) versetzt. Die Lösung wird 20 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Chloroform-Methanol-Wasser 5:4:1, v/v). Es wird wie bei **17** aufgearbeitet und

über Sephadex 25-Wasser gereinigt; Ausb. 16.5 mg (91%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} +1.6^\circ$ (*c* 0.8, Wasser); das Produkt weist in wäßriger Lösung ein Anomerieverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 2:3 auf; $^1\text{H-N.m.r.}$ (β -Anomer; 400 MHz, D_2O , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 1.90 (s, 3 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_{16}$ (545.5): C, 44.04; H, 6.47; N, 2.57. Gef.: C, 44.10; H, 6.32; N, 2.31.

DANK

Herrn E. Meinjohanns sind wir für seine sorgfältige und engagierte Mitarbeit an diesem Projekt zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. V. Sinnwell danken wir für die Durchführung von 2D-N.m.r.-Experimenten und die Aufnahme der ^{13}C -N.m.r.-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ihre Unterstützung durch Sachmittel gedankt.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND W. RAUWALD, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 2 H. J. JENNINGS, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 41 (1983) 155–208.
- 3 N. OHNO, T. YADOMAE UND T. MIYAZAKI, *Carbohydr. Res.*, 80 (1980) 297–304.
- 4 H. J. JENNINGS, K.-G. ROSELL UND D. J. CARLO, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 1069–1074.
- 5 C.-J. LEE UND B. A. FRASER, *J. Biol. Chem.*, 255 (1980) 6847–6853.
- 6 E. KATZENELLENBOGEN UND H. J. JENNINGS, *Carbohydr. Res.*, 124 (1983) 235–245.
- 7 L. G. BENNETT UND C. T. BISHOP, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 2724–2727.
- 8 M. B. PERRY, V. DAOUST UND D. J. CARLO, *Can. J. Biochem.*, 59 (1981) 524–533.
- 9 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114; H. PAULSEN UND W. KUTSCHKER, *Carbohydr. Res.*, 120 (1983) 25–42.
- 10 H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 21 (1982) 155–173.
- 11 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Carbohydr. Res.*, 133 (1984) c1–c4.
- 12 H. PAULSEN, J. P. LORENTZEN UND W. KUTSCHKER, *Carbohydr. Res.*, 136 (1985) 153–176.
- 13 H. PAULSEN, B. HELPAP UND J. P. LORENTZEN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1987) 431–437.
- 14 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 791–792.
- 15 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 6043–6046.
- 16 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Carbohydr. Res.*, 150 (1986) 63–70.
- 17 H. PAULSEN UND J. P. LORENTZEN, *Carbohydr. Res.*, 165 (1987) 207–227.
- 18 J. MICHEL, Dissertation, Universität Konstanz, 1983.
- 19 K. BOCK, I. LUNDT UND C. PEDERSEN, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 1037–1040; K. BOCK UND C. PEDERSEN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974) 293–297.
- 20 T. ADACHI, Y. YAMADA, I. INOUE UND M. SANEYOSHI, *Synthesis*, (1977) 45–46.
- 21 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 2204–2215.
- 22 R. M. ROWELL UND M. S. FEATHER, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 486–491.
- 23 H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMIDT UND H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 1653–1658.
- 24 G. GRUNDLER UND R. R. SCHMIDT, *Carbohydr. Res.*, 135 (1985) 203–218.
- 25 H. PAULSEN, W. KUTSCHKER UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3233–3241.
- 26 W. KUTSCHKER, Dissertation, Universität Hamburg 1982.
- 27 J. J. OLTVOORT, C. A. A. VAN BOECKEL, J. H. DE KONING UND J. H. VAN BOOM, *Synthesis*, (1981) 305–308.
- 28 R. GIGG UND C. D. WARREN, *J. Chem. Soc., C*, (1968) 1903–1911.
- 29 R. R. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 213–236.