

Synthese der verzweigten Nonasaccharid-Sequenz der "bisected" Struktur von *N*-Glycoproteinen*

Hans Paulsen, Matthias Heume und Helga Nürnberger

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

(Eingegangen am 25. März 1989; angenommen am 18. Juli 1989)

ABSTRACT

A highly branched nonasaccharide, β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)- α -D-Manp-(1 \rightarrow 3)-[β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)- α -D-Manp-(1 \rightarrow 6)]- β -D-Manp-(1 \rightarrow 4)-D-GlcNAc, that represents the carbohydrate chain of the "bisected" structure of lactosamine-type *N*-glycoproteins was synthesized by a block synthesis approach. The activated trisaccharide block β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)-D-Man was coupled first with the low reactive OH-3 group and, in a second step, with the reactive OH-6 group of the central β -D-mannopyranosyl residue within the suitably protected trisaccharide block β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-Manp-(1 \rightarrow 4)-D-GlcNAc. During these coupling steps, the α -glycosidic linkages of D-mannopyranosyl residues were formed without neighboring-group participation, which is only successful by use of the imidate procedure.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Synthese eines stark verzweigten Nonasaccharides, β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)- α -D-Manp-(1 \rightarrow 3)-[β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 4)]- β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)- α -D-Manp-(1 \rightarrow 6)]- β -D-Manp-(1 \rightarrow 4)-D-GlcNAc beschrieben, das die Kohlenhydratkette der "bisected" Struktur von *N*-Glycoproteinen des Lactosamintyps darstellt. Die Synthese gelingt durch eine Blocksynthese, wobei an einen entsprechend geschützten Trisaccharidblock aus β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 4)- β -D-Manp-(1 \rightarrow 4)-D-GlcNAc primär an die wenig reaktive OH-3-Gruppe und in zweiter Stufe an die reaktive OH-6-Gruppe der mittelständigen β -D-Mannose-Einheit der am anomeren Zentrum aktivierte Trisaccharidblock β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- β -D-GlcpNAc-(1 \rightarrow 2)-D-Man gekuppelt wird. Bei dem Kupplungsschritt handelt es sich um eine α -glycosidische Verknüpfung der D-Mannose-Einheit ohne Nachbargruppenbeteiligung, die nur mit dem Imidatverfahren gelingt.

EINFÜHRUNG

N-Glycoproteine enthalten komplexe Kohlenhydratketten, bei denen jedoch die sogenannte "Core" Struktur, über die die Verknüpfung zum L-Asparagin erfolgt, nicht

*XCIII. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". XCII. Mitteil., siehe Zit. 1.

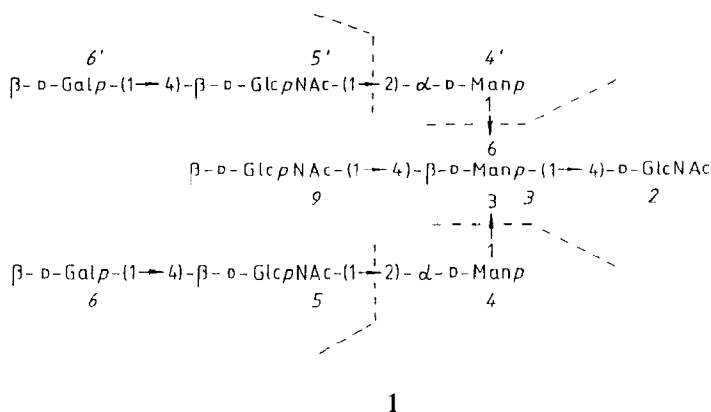
[†]In this paper phth has been used for phthalimido although it is usually written pht in German text.

variiert. Die "Core" Struktur besteht aus einer Chitobiose-Einheit, die an das L-Asparagin β -glycosidisch gebunden ist und an die sich eine Verzweigungseinheit aus drei D-Mannose-Einheiten anschließt, wobei die zwei Seitenketten von D-Mannose-Einheit an OH-3 und OH-6 der als Verzweigungsglied fungierenden D-Mannose gebunden sind². An die Seitenketten schließen sich stark variierende Reste an, beim Lactosamintyp findet man hier Lactosamin-Einheiten. Die sogenannte "bisected" Struktur zeichnet sich dadurch aus, daß an der OH-4-Gruppe der D-Mannose-Einheit des Verzweigungspunktes zusätzlich eine 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose-Einheit gebunden ist³. Die "bisected" Struktur kommt unter anderem in Glycoproteinen des Ovalbumins und zahlreichen Hybridstrukturen vor². Sie besitzt eine bedeutende Kontrollfunktion innerhalb der Biosynthese des Glycanteils der N-Glycoproteine⁴.

Die "bisected" Struktur stellt eine stark verzweigte komplexe Anordnung von Saccharid-Einheiten dar. An dieser Struktur werden in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeiten und die Grenzen der derzeit verfügbaren Methoden der Glycosid-Verknüpfungsreaktionen überprüft.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Zielmolekül wählten wir das Nonasaccharid **1**. Es enthält die nahezu vollständige "bisected" Struktur des Lactosamintyps. Es fehlt nur die 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose-Einheit **1**, die direkt an das L-Asparagin gebunden ist. Die Numerierung der einzelnen Saccharid-Einheiten erfolgt in der gesamten Arbeit nach der in der Formel **1** angegebenen Weise.



Für die Synthese eines derart komplexen Moleküls sind mehrere Strategien möglich. Im ersten Schritt müßte unbedingt die (1→4)- β -D-glycosidische Bindung zwischen der D-Mannose-Einheit **3** und der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose-Einheit **2** geknüpft werden. Die Herstellung dieser β -D-mannosidischen Bindung ist schwierig⁵ und sollte im Monosaccharidbereich durchgeführt werden, da dann die Reaktionsmöglichkeiten am besten zu steuern sind. Für den weiteren Aufbau ergeben sich

mehrere Möglichkeiten. Bei einer stufenweisen Synthese werden an die zentrale D-Mannose-Einheit 3 zunächst die Seitenketten, die beiden D-Mannose-Einheiten 4 und 4' oder die "bisected" Einheit 9, angefügt. An die vierfach verzweigte Pentasaccharid-Einheit müßten dann an den Seitenketten die beiden Lactosamin-Einheiten 5,6 und 5',6' gekuppelt werden. Dieser Weg hat sich bei der Darstellung einer entsprechenden Einheit vom normalen Lactosamintyp gut bewährt⁶.

Als Alternative kommt eine Blocksynthese in Frage. Hierfür wäre zunächst der Trisaccharidblock der Einheiten 9,3,2 von 1 zu synthetisieren. An OH-3 und OH-6 der zentralen D-Mannose-Einheit müßte dann ein Trisaccharidblock aus Lactosamin- und D-Mannose-Einheiten 6,5,4 geknüpft werden. Die Kupplung könnte in einem Schritt oder sequenziell erfolgen. Ein Risiko besteht stets bei der Frage der Reaktivität von größeren Blöcken. Diese Methode hat auch zur Darstellung der einfacheren vergleichbaren Verbindung des Lactosamintyps Anwendung gefunden⁷.

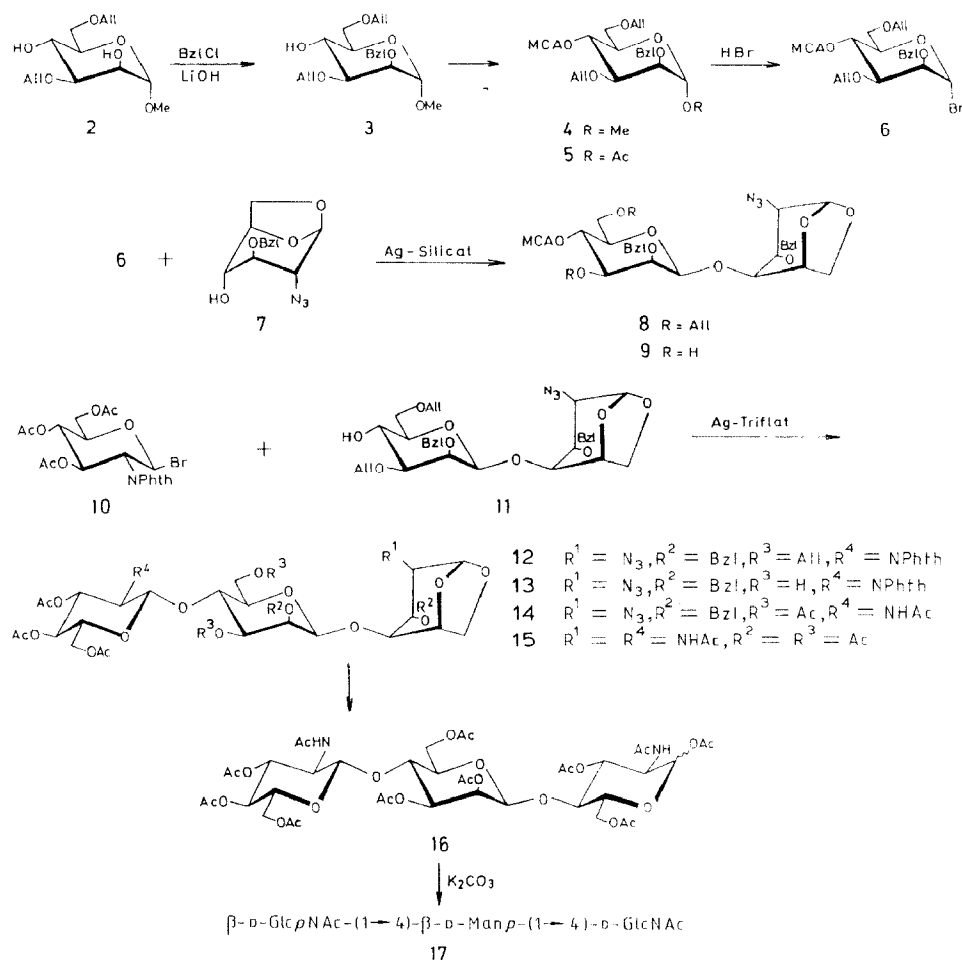
Die stufenweise Synthese.— Als Ausgangsprodukt dient das D-Mannose-Derivat⁸ 2. Dieses läßt sich mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Lithiumhydroxid⁹ selektiv zu 3 benzylieren, das in das Monochloracetat 4 überführt wird. Die Acetolyse von 4 ergibt nahezu quantitativ das Acetat 5, das sich leicht mit Bromwasserstoff in das sehr reaktive Bromid 6 überführen läßt, das in hoher Reinheit anfällt.

Der Donator 6 sollte für eine β -glycosidische Verknüpfung der D-Mannose gut geeignet sein. Nach Überlegungen von van Boeckel und Mitarb.¹⁰ soll die β -Selektivität durch Etherfunktionen an C-3 und C-6 und elektronenanziehende Esterfunktionen an C-4 gefördert werden. Diese Voraussetzungen sind in 6 gegeben. In der Tat liefert die Umsetzung von 6 mit dem Akzeptor¹¹ 7 in heterogener Phase mit Silbersilicat in 67% das Disaccharid 8, wobei eine Diastereoselektivität von $\beta:a$ wie 8:1 bis 10:1 erhalten wird. Die Chloracetyl-Gruppe in 6 wirkt sich somit günstig aus, denn bei einem Donator mit einer Acetylgruppe an entsprechender Position erhält man eine ungünstigere Diastereoselektivität¹² ($\beta:a = 6:1$). Das Silbersilicat sollte unter Lichtausschluß etwas gelagert haben (2–4 Monate), denn frisches Silbersilicat ist zuweilen ungünstiger. Die β -D-mannosidische Verknüpfung in 8 ergibt sich aus der Kopplungskonstanten¹³ des anomeren Protons mit C-1 aus dem ¹³C-N.m.r.-Spektrum. Nach Abspaltung der Allylgruppen in 8 zum Diol 9 wurde eine Glycosidsynthese mit dem α -D-Mannosylchlorid¹⁴ 18 untersucht. Überraschenderweise ist aus 9 und 18 das erwartete Tetrasaccharid nicht oder nur in geringer Ausbeute zu erhalten. Offenbar wird durch die Anwesenheit der Chloracetyl-Gruppe die Glycosidierungs-Reaktion an den Hydroxylgruppen so verlangsamt, daß sich der Glycosyldonator 18 während der Reaktionszeit weitgehend zersetzt. Die primäre Einführung weiterer D-Mannose-Reste ist somit kein gangbarer Weg.

Alternativ läßt sich zuerst die "bisected" Einheit einführen. Der Glycosyldonor¹⁵ 10 reagiert mit dem aus 8 erhältlichen Akzeptor 11 bei Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat in 78% zum gewünschten β -D-glycosidisch verknüpften Trisaccharid 12. Zur Entblockierung von 12 werden zunächst die Allylgruppen abgespalten. Dieses gelingt am besten mit dem Katalysator 1,5-Cyclooctadienylbis(methyldiphenylphosphan)iridium(I)-hexafluorophosphat¹⁶. Der hierbei durch Isomerisierung gebildete 1-

Propenylether wird mit Iod in Oxolan-Wasser¹⁷ gespalten (83%). Das Produkt **12** muß hierfür in guter Reinheit eingesetzt werden. Nach Zemplén-Verseifung der Acetatreste zu **13** wird die Phthalimidgruppe mit Hydrazin¹⁵ abgespalten und nach Acetylierung erhält man **14**. Im folgenden Reaktionsschritt werden die beiden Benzylether und die Azidogruppe simultan an Palladium-Kohle hydriert. Nach Acetylierung gelangt man zu **15**, bei dem mit Trifluoressigsäure der 1,6-Anhydrring zu **16** geöffnet wird. Eine abschließende Deacetylierung unter kontrollierten Bedingungen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat¹⁸ in Methanol führt dann in 95% zur gewünschten entblockierten Trisaccharidsequenz **17**. Aus dem ¹H-N.m.r.-Spektrum ergibt sich, daß bei **17** ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 5:4 in wäßriger Lösung vorliegt.

Das Trisacchariddiol **13** läßt sich nun gut mit dem α -D-Mannopyranosylchlorid **18** umsetzen. Unter milder Katalyse von Quecksilber(II)bromid-Quecksilber(II)cyanid erhält man in 68% das Pentasaccharid **19**. Diese Verbindung wurde bereits früher von



uns erhalten und vollständig entblockiert¹². Mit **19** sind jedoch keine weiteren Aufbaureaktionen möglich. An den beiden D-Mannose-Einheiten **4** und **4'** müssen die 2-*O*-Acetylgruppen selektiv entblockiert werden, um hier Lactosaminreste anzuknüpfen. Dies läßt sich nicht durchführen, da die Einheit **9** ebenfalls Acetylgruppen trägt. Die Synthese muß daher mit einem anderen Akzeptor durchgeführt werden.

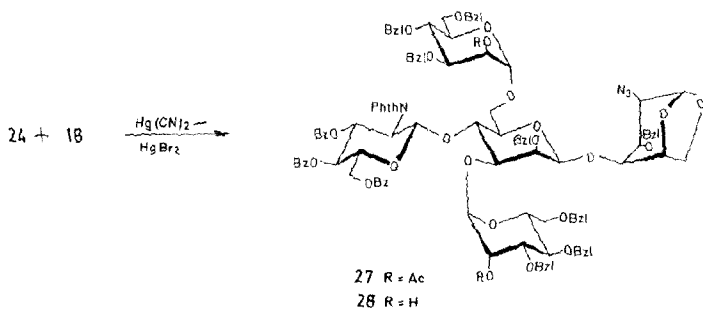
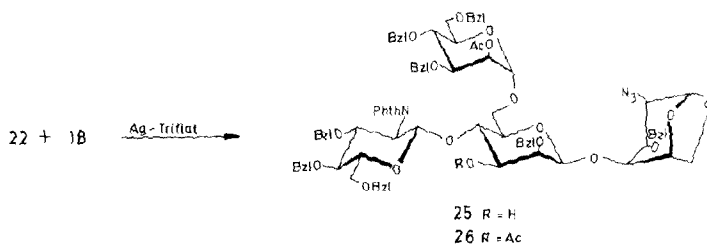
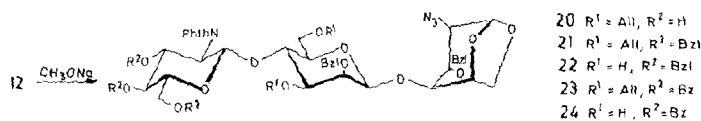
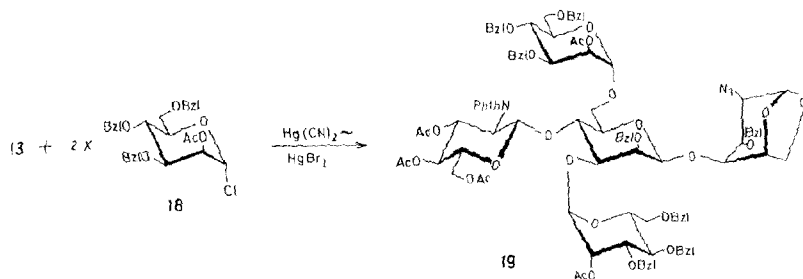
Hierzu wird **12** zu **20** deacetyliert. Die anschließende Benzylierung der freien Hydroxylgruppen ergibt **21**. Nach Entfernung der Allylgruppen in **21** gelangt man zum neuen Akzeptor **22**. Die Umsetzung von **22** mit dem Donator **18** bei Gegenwart von Silbertriflat liefert in 88% nur das Tetrasaccharid **25**. Die OH-3-Gruppe der mittleren D-Mannose-Einheit **3** ist in **25** offensichtlich sehr wenig reaktiv. Auch mit den milderen Quecksilberkatalysatoren erfolgt eine Weiterreaktion zum Pentasaccharid nur in Spuren. Die geringe Reaktivität dieser OH-3-Gruppe zeigt sich auch bei der Acetylierung. Das Acetat **26** wird erst nach drei Tagen vollständig gebildet. Offensichtlich schirmen die Benzylethergruppen der "bisected" Einheit **9** die OH-3-Gruppe so ab, daß eine Weiterreaktion erschwert wird.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, erschien es sinnvoll, die Benzylethergruppierungen in der Einheit **9** von **25** durch Benzoylgruppen auszutauschen, da diese erfahrungsgemäß weniger starke Abschirmungseffekte bewirken. Um dies zu erreichen, wird **20** zu **23** benzyliert. Nach Abspaltung der Allylgruppen gelangt man dann zum Akzeptor **24**. Mit **24** ist jetzt eine Reaktion mit dem Donator **18** unter milder Quecksilbersalz-Katalyse möglich. Bei 12fachem molarem Überschuß von **18** erhält man in sieben Tagen 56% des Pentasaccharides **27**. Daneben isoliert man 23% von dem (1→6)-*α*-D-verknüpften entsprechenden Tetrasaccharid, das erneut zur Glycosidsynthese eingesetzt werden kann. Die *α*-glycosidischen Verknüpfungen der D-Mannose-Reste ergeben sich aus ¹H- und ¹³C-N.m.r.-Spektren.

Eine selektive Abspaltung der Acetylgruppen in den D-Mannose-Einheiten **4** und **4'** unter Erhalt der Benzoatgruppen in der Einheit **9** in **27** war unter alkalischen Bedingungen nicht möglich. Im System Chlorwasserstoff-Methanol in Dichlormethan¹⁹ gelingt es aber selektiv die *O*-Acetylgruppen in **27** abzuspalten, und man erhält in 87% das gewünschte Diol **28**. Mit **28** wurden zunächst Glycosidierungsversuche mit dem exzellenten, reaktiven Monosaccharid-Donator **10** unternommen. Bei Synthesen von Ketten der Oligosaccharide des einfachen Lactosamintyps hatte sich **10** bisher hervorragend bewährt⁶. Unter keinen Bedingungen ließ sich jedoch **10** mit **28** zum Heptasaccharid umsetzen. Aus **10** wurden ferner das entsprechende Ethylthioglycosid²⁰, das Trichloracetimidat²¹ und das β -1-Acetat dargestellt. Alle drei Donatoren ergeben mit dem Diol **28** unter verschiedenen Bedingungen der Glycosidierungs-Reaktion nach der Thioglycosid-Methode²² und der Trichloracetimidat-Methode²¹ sowie mit Trimethylsilyltriflat²³ keine Umsetzung. In allen Fällen wurde das Pentasaccharid **28** in unveränderter Form zurückgewonnen. Die beiden Hydroxylgruppen in dem sehr voluminösen Molekül **28** sind somit für eine weitere Glycosidierungsreaktion nicht zu erreichen. Sie könnten abgeschirmt in den inneren Teil des Moleküls ragen. Dieser Befund wäre jedoch sehr überraschend, da das entsprechende Tetrasaccharid ohne die "bisected" Einheit **9** ohne die geringsten Schwierigkeiten weiter glycosidiert werden kann⁶.

Eine weitere Synthese nach dem Verfahren des stufenweisen Aufbaus ist somit hier nicht durchführbar, und es zeigen sich die Grenzen der Glycosidierungsmöglichkeiten.

Die blocksynthese. — Als Glycosylakzeptor für eine Blocksynthese kommt das Trisaccharid-Diol **13** in Frage, das die Einheiten 9,3,2 enthält. Als weiteren Trisaccharidblock wird eine Einheit aus Lactosamin und D-Mannose (Einheit 6,5,4) benötigt, bei der die D-Mannose am anomeren Zentrum aktivierbar ist. Als D-Mannose-Baustein ist das Ethylthioglycosid **29**, das sich leicht aus **18** mit Natriumethylmercaptid darstellen



läßt, von Interesse. Die Ethylthiogruppierung läßt sich leicht aktivieren und auch gut in andere Glycosyldonator-Typen umwandeln. Es ergab sich die Frage, ob die OH-2-Gruppe von **29** sich unter so milden Bedingungen glycosidieren läßt, daß die Ethylthiogruppe nicht angegriffen wird. In der Tat läßt sich **29** schon bei -20° mit dem Donator **10** bei Gegenwart von Silbertriflat zum Disaccharid **30** glycosidieren, das in 69% zugänglich ist. Die Hydrazinolyse von **30** entfernt die Phtalimidogruppe, die Nachacetylierung ergibt **31**. Bei **31** ist bei Gegenwart der Ethylthiogruppe eine hydrogenolytische Entfernung der Benzylethergruppen möglich. Dies ist wichtig, da **31** auf diesem Wege in das Acetat **32** überführt werden kann. Aus **31** ist durch Behandlung mit Chlor²⁴ der Donator **33**, und aus **32** ist durch Behandlung mit Brom²⁴ der Donator **34** zugänglich. Mit **30–34** steht somit schon eine Reihe von Modelldonatoren zur Verfügung. Alle fünf Verbindungen ließen sich jedoch nicht erfolgreich mit dem Akzeptor **13** umsetzen.

Ebensogut wie **10** kann der bewährte Lacosamin-Donator²⁵ **35** mit dem Thioglycosid **29** umgesetzt werden. Bei -20° verläuft die Reaktion sehr einheitlich und liefert in 81% das gewünschte Trisaccharid **36**. Die β -D-glycosidische Bindung wird durch die ¹H- und ¹³C-N.m.r.-Spektren bewiesen. Das Trisaccharid **36** stellt ein sehr gutes Ausgangsmaterial dar, um entsprechende Glycosyldonatoren mit unterschiedlicher Reaktivität und für unterschiedliche Glycosidierungsverfahren zu erhalten. Aus **36** ist mit Chlor direkt das Chlorid **37** erhältlich. Zweckmäßiger ist es jedoch, die Phtalimidogruppe in **36** zu entfernen und in die Acetamidogruppe unter Gewinnung von **38** umzuwandeln. In **38** können auch die Benzylether durch Hydrogenolyse entfernt werden, und man erhält nach Acetylierung das Derivat **42**. Sowohl **38** wie **42** sind interessante Donatoren für das Thioglycosidierungsverfahren. Hierbei ist **38** infolge der Anwesenheit der Benzylethergruppen die reaktivere, aber instabilere Verbindung, während bei **42** eine Stabilisierung durch die Acetylgruppen im D-Mannoserest erfolgt. Bei der Umsetzung von **38** und **42** mit dem Akzeptor **13** ließ sich jedoch bei Gegenwart von Dimethyl(methylthio)sulfoniumtrifluormethansulfonat (DMTST)²² oder Methyltriflat kein entsprechendes Reaktionsprodukt nachweisen.

Aus **38** wurde daher mit Chlor der Donator **39** und aus **42** mit Brom der Donator **43** hergestellt. Die Pyranosylhalogenide der Trisaccharide erwiesen sich jedoch als relativ instabil. Auch hier konnte bei Glycosidierungsreaktionen mit dem Akzeptor **13** kein entsprechendes Produkt nachgewiesen werden. Um jetzt zu den Trichloracetimiden zu gelangen, war es am zweckmäßigsten, **39** zu **40**, und **43** zu **44** zu hydrolysieren. Die beiden OH-1-freien Trisaccharide lassen sich mit Trichloracetonitril in die entsprechenden Trichloracetimide **41** und **45** überführen. Als Base wurde in diesem Fall 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)²⁶ eingesetzt. Hierbei entstanden nur die α -Trichloracetimide. Beim Einsatz von Kaliumcarbonat als Base sind in geringer Menge die β -Trichloracetimide nachweisbar, die sich jedoch sehr schnell in die α -Form umwandeln.

Die Umsetzung des Diols **13** mit dem Trichloracetimidat **45** verlief bei Gegenwart von Bortrifluorid²¹ erfolgreich. Nach Optimierung ließ sich in 53% das Hexasaccharid **46** isolieren. Der nicht umgesetzte Akzeptor **13** konnte bei der Reinigung zurück-

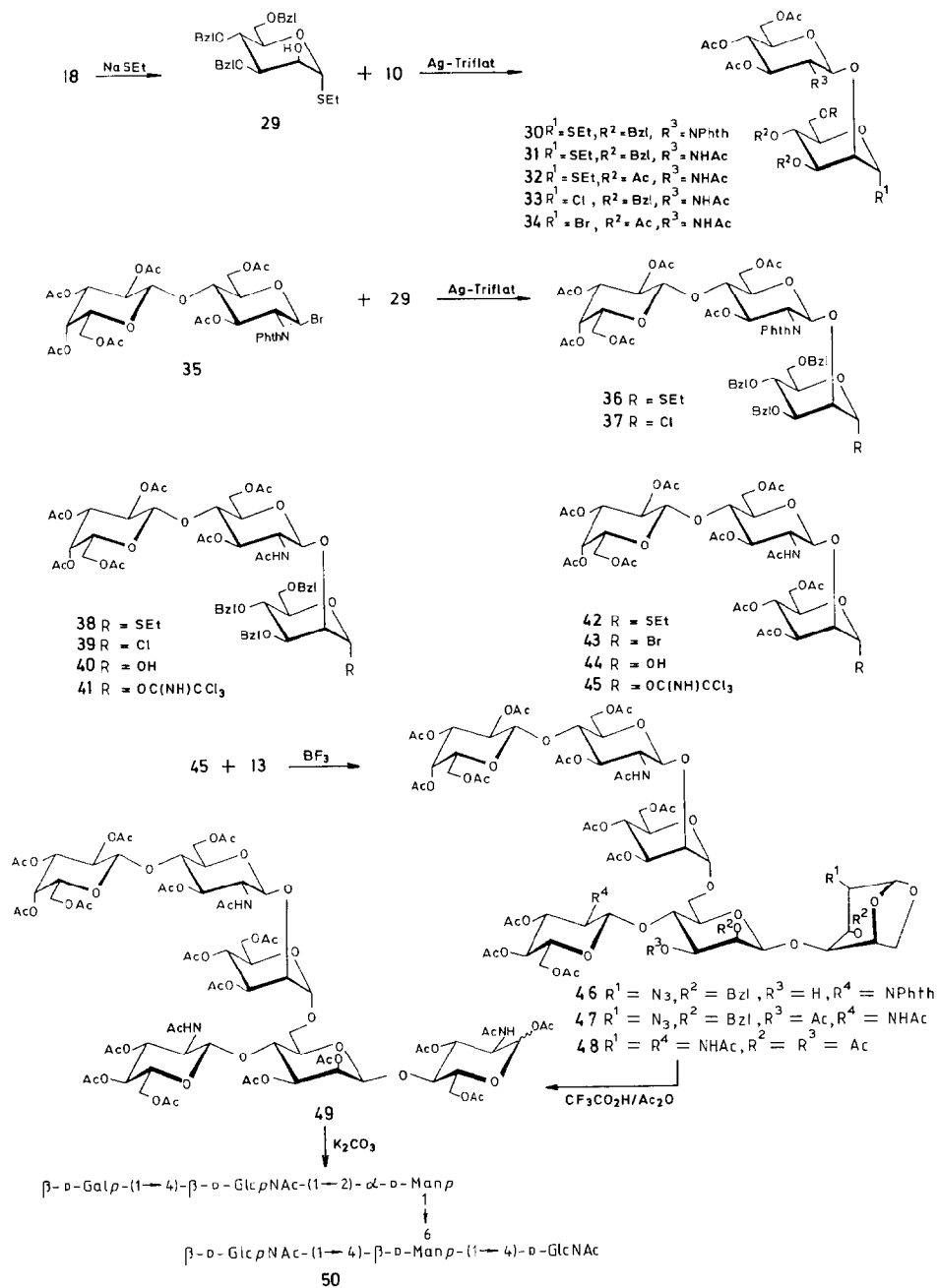
gewonnen werden. Es reagiert somit die sehr viel reaktivere OH-6-Gruppe der mittleren D-Mannose-Einheit. Mit dem reaktiveren Donator **41** wird auch die Bildung eines **46** entsprechenden Hexasaccharides beobachtet. Jedoch ist die Ausbeute geringer, da der instabilere Donator **41** sich während der Reaktion zersetzt. Mit Trimethylsilyltriflat als Katalysator anstelle von Bortrifluorid ergibt sich ebenfalls eine erheblich geringere Ausbeute. Das ^1H - und ^{13}C -N.m.r.-Spektrum von **46** ist sehr komplex. Die Spektren lassen sich nur durch zweidimensionale Techniken lösen. Durch ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -Korrelation sind die Spektren weitgehend zuzuordnen. Die angegebene Struktur und die Verknüpfungsweise stehen mit den analytischen Daten in guter Übereinstimmung.

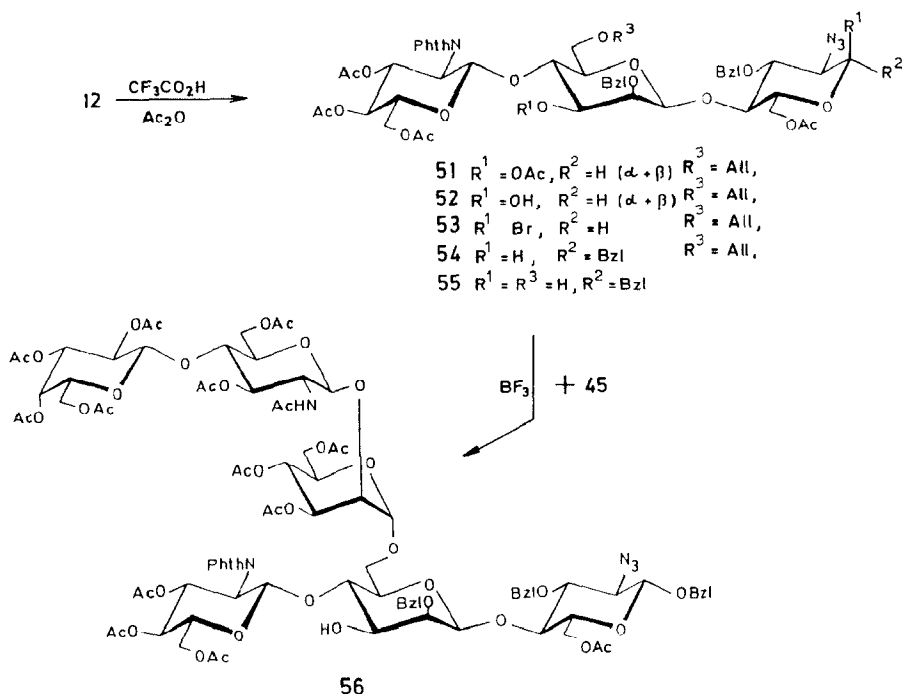
Zur Entblockierung des Hexasaccharides **46** ist zunächst die Phthalimidogruppe mit Hydrazin zu entfernen. Nach Acetylierung des erhaltenen Amins gelangt man zu **47**. Durch katalytische Hydrierung werden gleichzeitig die Benzylethergruppen abgespalten und die Azidogruppe reduziert. Das erhaltene Produkt wird acetyliert zu **48**. Mit **48** ist jetzt unter kontrollierten Bedingungen durch Acetolyse mit Trifluoressigsäure der 1,6-Anhydroring zu öffnen zum Produkt **49**, das als Gemisch der Anomeren mit etwa gleichen Teilen in α - und β -Form vorliegt. In letzten Schritt wird mit Kaliumcarbonat in Methanol bei 0° vollständig entacetyliert zum entblockierten Produkt **50**. Die milden Entacetylierungsbedingungen sind notwendig, um eine Isomerisierung an der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose-Einheit 2 zur D-manno-Konfiguration zu vermeiden, die bei stärker alkalischen Lösungen auftreten kann²⁷. Das Hexasaccharid **50** liegt in wäßriger Lösung als Anomerengemisch $\alpha:\beta$ wie 1.2:1 vor.

Setzt man bei der Glycosidierungsreaktion von **13** mit **45** den Donator **45** in großem Überschuß ein, so läßt sich in keiner Weise eine Weiterreaktion von **46** an der OH-3-Gruppe der D-Mannose-Einheit 3 erzwingen. Der größte Teil von **45** unterliegt dabei der Zersetzung. Auch wenn gereinigtes Produkt **46** mit dem Donator **45** erneut zur Reaktion gebracht wird, ist nur eine Spur von Weiterreaktion (etwa 2%) zum Nona-saccharid zu beobachten. Auch hierbei wird **45** nahezu vollständig zersetzt. Die OH-3-Gruppe ist somit äußerst wenig reaktiv.

Es wurde zunächst vermutet, daß die 1,6-Anhydro-Form der Einheit 2 die Reaktivität der in Frage stehenden OH-3-Gruppe beeinflussen würde. Um dies zu prüfen, wurde **12** acetolytisch geöffnet zum Acetat **51**. Nach selektiver Hydrolyse der 1-O-Acetyl-Gruppe in **51** ergibt sich das Produkt **52**, das mit dem Vilsmeier-Salz Bromo-N,N-dimethylformamidiniumbromid²⁸ zum Halogenid **53** führt. Hieraus ist das β -Benzylglycosid **54** zugänglich. Spaltet man jetzt die Allylgruppen ab, so gelangt man zum Akzeptor **55**. Die Reaktion von **55** mit dem Donator **45** führt bei Gegenwart von Bortrifluorid ebenfalls zu einem Hexasaccharid **56**. Die Ausbeute ist jedoch hier mit 41% geringer als bei dem Produkt **46**. Eine Weiterreaktion der OH-3-Gruppe in **56** mit dem Donator **45** gelingt nicht. Ein Einfluß des Ringes der Einheit 2 auf die weitere Reaktivität ist somit nicht gegeben.

Um die Schwierigkeiten der zweifachen Glycosidierung von **13** zu umgehen, erschien es notwendig, die gesamte Reaktionssequenz umzustellen. Im Trisacchariddiol **13** sollte zunächst selektiv die OH-6'-Gruppe blockiert werden, um mit der sehr wenig reaktiven OH-3'-Funktion eine Glycosidierung durchzuführen. Anschließend wäre die



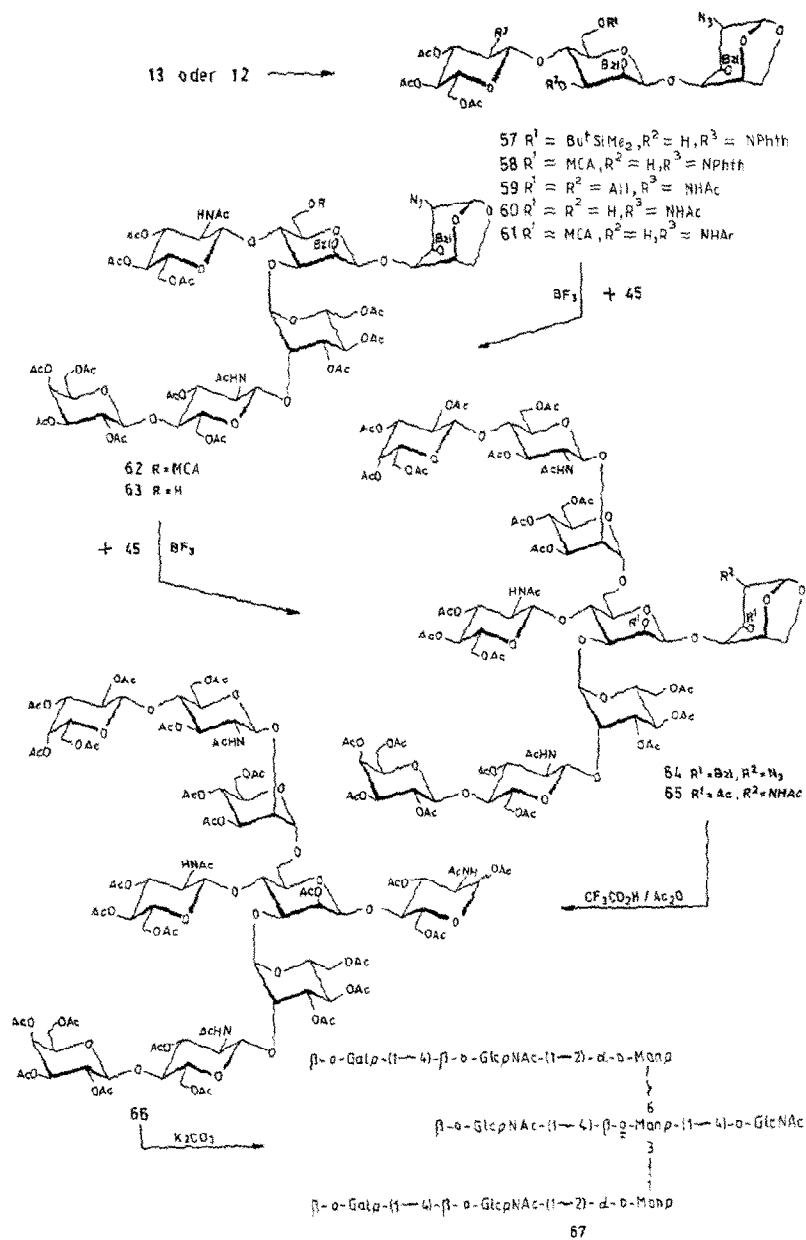


OH-6'-Gruppe wieder freizusetzen, wobei dann die sehr viel reaktivere primäre Hydroxylgruppe in zweiter Stufe sehr leicht reagieren sollte. Zur Blockierung der OH-6'-Gruppe wird **13** mit *tert.*-Butylchlordinmethylsilan und Imidazol²⁹ zum Silylether **57** umgesetzt. Eine weitere Möglichkeit ist die selektive Acylierung mit Chloressigsäureanhydrid in *N,N*-Dimethylformamid bei Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat³⁰. Man gelangt dann zum Trisaccharid **58**.

Bei der Glycosidierung von **57** mit dem Donator **45** wird kein Verknüpfungsprodukt gebildet. Möglicherweise ist bereits die Silyletherfunktion sterisch zu anspruchsvoll. Mit dem Chloracetat **58** läßt sich bei Umsetzung mit dem Donor **45** ein (1→3)-verknüpftes Hexasaccharid in geringer Menge nachweisen. Die Ausbeute ist jedoch mit 5% unbefriedigend, außerdem ist das Produkt nur schwierig zu reinigen.

Eine weitere Betrachtung des Molekülmodells von **13** läßt vermuten, daß möglicherweise die Phtalimidogruppe in der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-Einheit **9** für eine Abschirmung der OH-3'-Gruppe von Einheit **3** verantwortlich gemacht werden kann. Um dies zu prüfen, wurde in **12** die Phtalimidogruppe entfernt und in eine Acetamidogruppierung zum Produkt **59** umgewandelt. In **59** ließen sich jetzt die beiden Allylgruppen zum Diol **60** abspalten. Mit dem Diol **60** wurde wiederum eine selektive Acylierung mit Chloracetanhydrid an der OH-6'-Gruppe zum neuen Akzeptor **61** durchgeführt.

Die Glycosidierung von **61** mit dem Donator **45** verläuft in der Tat günstiger. Ein Einfluß der Phtalimidogruppe ist daher von Bedeutung. Es lassen sich bei dieser Reaktion 19% des inversen Hexasaccharides **62** in reiner Form isolieren. Außerdem



werden 69% des Akzeptors **61** und 41% des hydrolysierten Donators **44** zurückgewonnen. Beide Verbindungen können für erneute Umsetzungen eingesetzt werden, so daß genügend Substanz von **62** gewinnbar ist.

Die selektive Abspaltung der Chloracetylgruppierung in **62** gelingt mit Hydrazindithiocarbonat³¹. Die an OH-6' jetzt entblockierte Verbindung **63** kann ohne Schwierigkeiten mit dem Donator **45** in einem zweiten Glycosidierungsschritt umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise wie bei der Darstellung von **46** und ergibt das gewünschte Nonasaccharid **64** in 58% Ausbeute. Die N.m.r.-Spektren von **64** sind ebenfalls äußerst komplex. Durch zweidimensionale ¹H-¹H- und ¹H-¹³C-korrelierte Spektren läßt sich die angegebene Struktur zweifelsfrei festlegen.

Eine Entblockierung von **64** erfolgt in der Weise, daß **64** zunächst hydriert wird, wobei die Benzylethergruppen abgespalten und die Azidogruppe reduziert werden. Nach Acetylierung ergibt sich das Acetat **65**. Dieses wird der Acetolyse mit Trifluoressigsäure unterworfen, wobei der 1,6-Anhydroring geöffnet wird und man zum voll acetylierten Produkt **66** gelangt. Im letzten Schritt werden unter schonendsten Bedingungen mit Kaliumcarbonat in Methanol sämtliche O-Acetyl-Gruppen entfernt. Damit ist das gewünschte Nonasaccharid **67** verfügbar. Dieses Beispiel zeigt die Möglichkeiten, aber auch die Schwierigkeiten der Synthese eines derart komplexen Oligosaccharides auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Optische Drehungen: Polarimeter Perkin–Elmer 241 oder 243 in 10 cm-Küvetten bei 589 nm. N.m.r.-Spektren: Bruker WM 270 und WM 400, innerer Standard Tetramethylsilan. Die nicht entkoppelten ¹³C-N.m.r.-Spektren wurden nach der "gated decoupling"-Methode aufgenommen. 2-D-Experimente erfolgten mit Bruker Programmen am WM 270 und WM 400.

Sämtliche Reaktionen wurden dünnstichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie (Fa. Merck, GF₂₄₅) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch U.v.-Absorption, Ansprühen mit einer 10%igen ethanolischen H₂SO₄-Lösung bzw. einer ethanolischen Ninhydrinlösung und anschließender Wärmebehandlung auf 200°. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh) bei Normaldruck bzw. Kieselgel 60 (230–400 mesh) bei Mitteldruck (0.2–0.4 M Pa). H.p.l.c.-Trennungen: Waters mit einer Testsäule (250 × 4.6 cm i.d.) und einer präparativen Säule (250 cm × 20.1 cm i.d.) an Lichrosorb Si100, 10 µm (Fa. Merck). Gefriertrocknungen: Christ Beta 1102-Anlage.

Alle Glycosidsynthesen wurden in einer N₂-Atmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Außerdem wurde bei Silbersalzkatalyse unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und wurden über Molekularsieb aufbewahrt. Filtrationen von Katalysatoren, Molekularsieb, und Pd–C erfolgten über eine Seitz-Filterschicht (Fa. Seitz, Bad Kreuznach).

Methyl-3, 6-di-O-allyl-2-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (3). — Methyl-3, 6-di-O-allyl-α-D-mannopyranosid⁸ (**2**) (17.0 g, 0.062 mol) wird in Benzylchlorid (200 mL) ge-

löst, mit LiOH (11.8 g, 0.493 mol) versetzt und 8 h auf 140° erhitzt. Es wird im Hochvakuum eingengt, in Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit verd. Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol-Aceton 20:1, v/v), Ausb. 14.4 g (64%), Sirup; $[\alpha]_D^{20} - 2.2^\circ$ (c 1.13, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 7.38–7.29 (m, 5 H, Ph), 5.96–5.84 (m, 2 H, Allyl), 5.27, 5.16 (2 mc, 4 H, Allyl), 4.76 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.69, 4.65 (2 d, 2 H, 2 CH₂C₆H₅), 3.94 (ddd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.5, $J_{4,5}$ 9.1, $J_{4,OH}$ 2.3 Hz, H-4), 4.06–3.93 (m, 4 H, Allyl), 3.76 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.2, $J_{6a, 6b}$ 7.2 Hz, H-6a), 3.73 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7, $J_{2,3}$ 3.1 Hz, H-2), 3.70 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.2, $J_{5,6b}$ 5.8, $J_{4,5}$ 9.1 Hz, H-5), 3.68 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.8, $J_{6a,6b}$ 7.2 Hz, H-6b), 3.59 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.1, $J_{3,4}$ 9.5 Hz, H-3), 3.34 (s, 3 H, OMe), 2.90 (d, 1 H, $J_{4,OH}$ 2.3 Hz, OH).

Anal. Ber. für C₂₀H₂₈O₆ (364.4): C, 65.92; H, 7.74. Gef.: C, 65.77; H, 7.58.

Methyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl-4-O-chloracetyl-α-D-mannopyranosid (4). — Die Verbindung 3 (5.5 g, 15.1 mmol) wird in Pyridin (30 mL) gelöst und bei 0° mit Monochloracetanhydrid (2.85 g, 16.7 mmol) versetzt. Nach 30 min wird Methanol (5 mL) zugegeben, 30 min gerührt, im Hochvakuum eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Es wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt; Ausb. 6.6 g (99 %), Sirup. Zur Charakterisierung wird eine geringe Menge säulenchromatographisch gereinigt (Toluol-Aceton 20:1, v/v); $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ$ (c 1.04, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 7.40–7.15 (m, 5 H, Ph), 5.95–5.76 (m, 2 H, Allyl), 5.37 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.6, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 5.30–5.13 (m, 4 H, Allyl), 4.77 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CH₂C₆H₅), 4.73 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.68 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CH₂C₆H₅), 4.09–3.86 (m, 4 H, Allyl), 4.04 (s, 2 H, COCH₂Cl), 3.81 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{5,6b}$ 5.3 Hz, H-5), 3.77 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7, $J_{2,3}$ 3.3 Hz, H-2), 3.76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.3, $J_{3,4}$ 10.6 Hz, H-3), 3.57 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.3, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6b), 3.53 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.34 (s, 3 H, OCH₃).

Anal. Ber. für C₂₂H₂₉ClO₇ (440.9): C, 59.93; H, 6.63; Cl, 8.04. Gef.: C, 59.96; H, 6.72; Cl, 8.02.

1-O-Acetyl-3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl-4-O-chloracetyl-α-D-mannopyranose (5). — Eine Lösung der Verbindung 4 (3.80 g, 8.62 mmol) in Acetanhydrid (35 mL) wird auf 0–3° gekühlt und innerhalb von 10 min mit einer Lösung von 2 % (v/v) H₂SO₄ in Essigsäure (35 mL) versetzt. Nach 15 min erfolgt die Zugabe von Natriumacetat (3 g). Es wird 10 min gerührt, *in vacuo* zur Trockene eingengt und in Ethylacetat und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wird mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und zum Sirup eingengt. Die anomeren Acetate entstehen im Verhältnis α:β wie 20:1 und werden säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Aceton 20:1, v/v); Ausb. 3.85 g (95 %), Sirup; $[\alpha]_D^{19} + 23.5^\circ$ (c 1.14, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.45–7.31 (m, 5 H, Ph), 6.18 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.93–5.77 (m, 2 H, Allyl), 5.45 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.2, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 5.29–5.16 (m, 4 H, Allyl), 4.76 (s, 2 H, CH₂C₆H₅), 4.06 (s, 2 H, COCH₂Cl), 4.04–3.93 (m, 4 H, Allyl), 3.95 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6}$ 4.2 Hz, H-5), 3.77 (mc, 2 H, $J_{1,2}$ 1.8, $J_{3,4}$ 10.2 Hz, H-2, 3), 3.56 (d, 2 H, $J_{5,6}$ 4.2 Hz, H-6a, 6b), 2.01 (s, 3 H, COCH₃).

Anal.: Ber. für C₂₃H₂₉ClO₈ (468.9): C, 58.91; H, 6.23; Cl, 7.56. Gef.: C, 59.04; H, 6.31; Cl, 7.57.

3,6-Di-O-allyl-2-O-benzyl-4-O-chloracetyl- α -D-mannopyranosylbromid (6). —

Das Acetat **5** (1.10 g, 2.35 mmol) wird 15 min in einer gesättigten Lösung von HBr in Dichlormethan (30 mL) bei Raumtemp. belassen. Dann wird im Hochvakuum eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der erhaltene Sirup ist sehr reaktiv und wird sofort in Glycosidsynthesen umgesetzt, Ausb. 1.14 g (99 %); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.38–7.23 (m, 5 H, Ph), 6.41 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 5.94–5.75 (m, 2 H, Allyl), 5.48 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.9, $J_{4,5}$ 10.2 Hz, H-4), 5.31–5.15 (m, 4 H, Allyl), 4.73, 4.68 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.20 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 4.08–3.88 (m, 4 H, Allyl) 4.05 (s, 2 H, COCH_2Cl), 4.03 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.2, $J_{5,6}$ 4.6 Hz, H-5), 3.98 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.55 (d, 2 H, $J_{5,6}$ 4.6 Hz, H-6a,6b).

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl-4-O-chloracetyl- β -D-mannopyranosyl)- β -D-glucopyranose (8). — Der Glycosylakzeptor¹¹ **7** (1.5 g, 5.41 mmol) wird in Toluol (20 mL) gelöst und mit Silbersilikat (6 g) sowie pulverisiertem Molekularsieb 4A (2.5 g) 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Bromid **6** (3.5 g, 7.15 mmol) in Toluol (15 mL) wird langsam zugetropft. Nach 2 h wird mit Dichlormethan verdünnt, über eine Filterschicht filtriert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert, eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan–Aceton 100:1 v/v). Es wird aus Diethylether–Hexan kristallisiert; Ausb. 2.49 g (67 %), Schmelzpt. 74–75°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ –46.5° (c 1.00, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.44–7.24 (m, 10 H, 2 Ph), 5.86–5.71 (m, 2 H, Allyl), 5.54 (s, 1 H, H-1), 5.31 (dd, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 9.0 Hz, H-4), 5.24–5.11 (m, 4 H, Allyl), 4.94, 4.84 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.74 (s, 1 H, H-1'), 4.70 (dd, $J_{5,6a}$ 1.0, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-5), 4.66, 4.59 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.0, $J_{6a,6b}$ 7.1 Hz, H-6a), 4.05 (s, 2 H, COCH_2Cl), 4.00 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 2.8 Hz, H-2'), 3.98 (s, 1 H, H-4), 3.96–3.77 (m, 4 H, Allyl), 3.79 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6, $J_{6a,6b}$ 7.1 Hz, H-6b), 3.79 (s, 1 H, H-3), 3.65–3.53 (m, 3 H, H-5', 6a', 6b'), 3.46 (dd, $J_{2,3}$ 2.8, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3'), 3.25 (s, 1 H, H-2); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ 100.64 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 176.5 Hz, C-1), 98.32 (d, $J_{\text{C-1',H-1'}}$ 155.3 Hz, C-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{ClN}_3\text{O}_{10}$ (686.2): C, 59.52; H, 5.88; Cl, 5.17; N, 6.12. Gef.: C, 59.42; H, 5.95; Cl, 5.05; N, 6.05.

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-4-O-(2-O-benzyl-4-O-chloracetyl- β -D-mannopyranosyl)-2-desoxy- β -D-glucopyranose (9). — Die Verbindung **8** (148 mg, 0.22 mmol) wird unter N_2 -Inertgas in frisch destilliertem Oxolan (5 mL) gelöst und bei Raumtemp. mit $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (~ 2 mg) versetzt. Die Lösung wird 5 min unter H_2 und anschließend 2 h unter N_2 gerührt. Es wird *in vacuo* eingengt, in Aceton–Wasser (10 mL, 10:1, v/v) aufgenommen und mit 0.1M HCl (2.5 mL) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit verdünnter wäßriger NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, das Aceton im Vakuum verdampft und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingengt. Säulenchromatographie erfolgt an Kieselgel mit Toluol–Aceton (3:1 v/v); Ausb. 80 mg (61%), amorph, $[\alpha]_{\text{D}}^{24}$ –39.5° (c 1.18, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3 –2% CD_3OD): δ 7.37–7.29 (m, 10 H, 2 Ph), 5.54 (s, 1 H, H-1), 5.09 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.8, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4'), 5.08 (d, 1 H, J 11.7 Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.79 (s, 1 H, H-1'), 4.73 (d, 1 H, J 11.7 Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.70 (bd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-5), 4.67 (d, 1 H, J 11.4 Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.62 (d, 1

TABELLE 1 fortgesetzt

Einheit	Ver- bindung	Chemische Verschiebung (δ), Multiplizität										Kopplungskonstanten (J, Hz)									
		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	6a,6b						
3	12	4.56s	3.94d	3.45dd	3.91dd	3.33ddd	3.31dd	3.26dd	<0.5	3.1	9.1	9.2	1.8	6.4	10.8						
	13	4.58s	3.92d	3.64dd	3.92dd	3.07ddd	3.30dd	3.16dd	<0.5	3.1	9.2	9.4	2.0	4.2	12.0						
	14	4.77s	4.00d	4.87dd	3.98dd	3.52bm	4.43dd	4.26dd	<0.5	3.0	9.5	10.2	1.0	4.6	11.8						
	15	4.95s	5.47d	5.11dd	3.84dd	3.66dd	4.42d	4.25dd	<0.5	3.4	9.5	9.5	<0.5	4.9	12.0						
	16a	4.69s	5.38d	5.07dd	3.77dd	3.58mc	4.35mc	4.35mc	<0.5	3.3	9.2	9.6									
	17a ^d	4.77s	4.11d						<0.5	2.9											
	20 ^e	4.58s	3.93d	3.32dd	4.04dd	3.29ddd	3.50dd	3.44dd	<0.5	3.1	9.4	9.6	1.4	6.2	10.7						
	21	4.53s	3.89d	3.42dd	3.82dd	3.61ddd	3.70dd	3.77dd	<0.5	3.1	9.0	9.9	2.0	3.6	10.8						
	22 ^e	4.57s	3.92d	3.64dd	3.87dd	3.02mc	3.24d	3.02mc	<0.5	3.1	9.2	9.0			10.8						
	23	4.56s	3.94d	3.50dd	3.98dd	3.37ddd	3.37dd	3.26dd	<0.5	3.0	9.1	9.1	1.7	6.6	10.8						
4	24	4.58s	3.90d	3.70dd	4.01dd	3.12ddd	3.34dd	3.21dd	<0.5	3.1	9.0	9.5	2.0	4.2	12.0						
	25	4.53s	3.83d	3.46dd	3.65dd	3.24mc	3.45dd	3.26dd	<0.5	3.1	9.0	9.0	1.8	5.8	10.7						
	27	4.52s	3.83d	3.62dd	4.24dd	3.15ddd	3.60mc	3.71mc	<0.5	2.9	9.8	9.6	2.2	5.9							
	28 ^e	4.50s	3.86mc	3.86mc	4.21dd	3.18ddd	3.61mc	3.61mc	<0.5		8.8	9.3	1.8	6.3							
	46	4.33s	3.83d	3.54dd	3.86dd	2.95ddd	3.38dd	3.18dd	<0.5	3.1	9.6	10.0	1.0	4.0	12.1						
	47 ^e	4.80s	4.06d	4.89dd	3.82dd	3.57ddd	3.70mc	3.70mc	<0.5	3.4	9.4	10.1	2.0	7.5							
	48	4.87s	5.50d	5.08mc	4.04dd	3.53bd	3.88mc	3.88mc	<0.5	3.2	8.8	9.6									
	49b	4.69s	5.38d	5.02dd	4.08dd	3.44bd	3.69dd	4.03dd	<0.5	3.0	9.7	9.6	1.4	8.2	12.6						
	50a ^d	4.70s	4.12d						<0.5	2.8											
	5	51a	4.32s	3.84d	3.39dd	3.94dd	3.14ddd	3.21dd	3.05dd	<0.5	2.7	8.7	9.2	0.9	5.3	10.8					
52a ^c		4.32s	3.81d	3.38dd	3.91dd	3.13ddd	3.21dd	3.05dd	<0.5	2.8	9.6	8.8	1.8	5.4	11.6						
53		4.30s	3.84d	3.39dd	3.89dd	3.16ddd	3.22dd	3.03dd	<0.5	3.1	9.0	9.3	1.5	5.4	11.2						
54		4.32s	3.78d	3.34dd	3.93dd	3.10m	3.22dd	3.10m	<0.5	2.7	8.5	9.2	1.0	9.4							
55		4.34s	3.82d	3.59dd	3.75dd	2.94ddd	3.03dd	2.80dd	<0.5	3.2	9.2	9.3	2.2	5.6	11.9						
56		4.67s	3.79d	3.68dd		3.09ddd	3.25dd	2.95dd	<0.5	3.1	9.1	9.6	2.1	6.2	11.8						
57		4.67s	3.97d	3.66ddd	3.87dd	3.13ddd	3.42dd	3.32dd	<0.5	3.5	9.2	9.2	1.5	5.2	11.2						
58		4.64s	3.95d	3.66ddd	3.93dd	3.31ddd	4.18dd	3.57dd	<0.5	2.9	9.2	9.6	1.6	4.3	12.0						
59		4.62s	3.97d	3.48dd	3.98dd	3.42ddd	3.64dd	3.71dd	<0.5	3.1	9.1	9.4	2.0	5.5	11.4						
60 ^e		4.66s	4.00d	3.70dd	3.91dd	3.23ddd	3.69dd	3.58dd	<0.5	3.0	9.3	9.4	2.3	2.3	12.5						
6	61	4.71s	3.98d	3.68ddd	3.75dd	3.47d	4.37d	4.37d	<0.5	3.2	8.8	9.4	3.2	3.2	<0.5						
	62	4.81s	3.89d	3.73dd	4.49dd	3.50ddd	4.61dd	4.20dd	<0.5	3.0	9.7	10.1	2.8	5.0	12.0						
	63	4.92s							<0.5												
	64 ^e	4.40s	4.08d	3.87mc	4.66dd	2.97bs	3.78mc	3.97mc	<0.5	3.0	9.7	10.0									
7	65 ^e	4.59s	5.61d	3.98dd	4.66dd	3.17dt	3.86d	3.86d	<0.5	2.8	9.6	9.8	2.0	2.0							
	66 ^{ph}	4.93s	5.46d	3.92dd	4.45dd	3.54mc	3.83dd	3.93dd	<0.5	2.8	9.6	10.0	2.0	2.2	11.0						
	67a ^d	4.74s	4.08d						<0.5	3.1											

27	5.08d	5.84dd	3.95dd	3.81mc ^c	3.60mc ^c	3.60mc ^c	3.71mc ^c	1.8	3.1	9.4	
28 ^a	5.45d	4.28dd	3.79dd	3.61mc ^c	3.70mc ^c	3.54mc ^c	3.60mc ^c	1.7	3.0	9.4	
36 ^b	5.53d	4.46dd	4.05dd	3.87dd	4.25dd	3.47dd	3.18dd	1.8	3.0	8.9	9.6
37	5.94d	4.26dd	4.11dd	3.71dd	3.87mc	3.32dd	3.16dd	1.4	3.4	9.1	9.8
38	5.26d	4.17dd	3.83dd	3.91dd	4.05dd	3.64dd	3.73dd	1.8	3.0	8.8	8.8
42	5.25d	4.23dd	5.02dd	5.25dd	4.28dd	4.06dd	4.22dd	1.7	3.3	9.8	9.6
43	6.73d	4.42dd	5.44dd	5.34dd	4.11mc ^c	4.26mc ^c	4.26mc ^c	1.0	3.4	10.0	10.0
44 ^c	5.08d	4.11dd	5.14dd	5.22dd	4.12mc ^c	4.12mc ^c	4.12mc ^c	1.8	3.4	10.1	9.0
45	6.21d	4.36dd	5.12dd	5.38dd	4.10dd	4.10dd	4.21dd	1.8	3.4	10.0	10.3
62	5.18d	4.37dd	4.98dd	5.27dd	3.57dd	4.04mc ^c	3.97dd	1.4	3.3	10.2	10.3
63	5.33d	4.40dd	5.01dd	5.22dd				1.6	3.3	10.1	9.9
64 ^d	5.72d	4.82dd	5.59dd	5.86dd	3.98mc ^c			1.2	3.2	9.8	10.0
66 ^g	5.57d	4.53mc ^c	5.37mc ^c	5.67dd	4.48mc ^c	4.48mc ^c	4.48mc ^c	1.2		9.8	9.8
66 ^g	5.26d	4.17dd	5.00dd	5.27dd	4.00mc ^c			1.0		10.2	9.6
67 ^d	5.17bs	4.09dd	3.94mc ^c					3.1			

25	4.39d	5.10dd	3.66mc ^c	3.66mc ^c	3.24mc ^c	3.24mc ^c	3.52dd	1.8	2.6		4.6	11.0
27	4.91d	5.25dd	3.75dd	3.81mc ^c	3.60mc ^c	3.51dd	3.71mc ^c	1.9	3.2	9.6		11.1
28 ^b	4.92d	3.70dd	3.61mc ^c	3.61mc ^c	3.70mc ^c	3.54mc ^c	3.60mc ^c	1.5	2.9			
46	4.69d	4.08dd	5.01dd	5.25dd	3.66dd	3.92dd	4.09mc ^c	1.8	2.8	10.4	9.8	12.2
47 ^c	4.76d	4.08dd	5.20dd	4.93dd	3.85dt	4.05d	4.05d	1.7	3.5	10.0	10.4	3.5
48	4.95d	4.14dd	5.08mc ^c	5.08mc ^c	3.77mc ^c	4.44mc	4.05mc ^c	1.8	3.1			
49 ^g	4.84d	4.11dd	5.16dd	5.26dd	3.99dd	4.25dd	4.04dd	1.7	3.3	10.4	9.8	8.3
50 ^d	4.98d							1.9				
56	4.81d	4.02dd	5.07dd	5.26dd				1.3	2.9	10.0	10.1	
64 ^f	5.18d	4.39dd	5.38dd	5.62dd	4.25mc ^c			1.0	3.3	9.3	9.8	
65 ^c	5.07d	4.50dd	5.20dd	5.52dd	4.34mc ^c	4.34mc ^c	4.34mc ^c	1.4	3.0	10.0	9.4	
66 ^g	4.93 ^c	4.23d	5.03dd	5.23dd	4.00mc ^c				3.4	10.0	10.2	
67 ^d	5.04d	4.19dd						1.4	3.3			

36 ^f	5.67d	4.67dd	6.10dd	3.70dd	3.19dd	4.52dd	4.11dd	8.5	10.5	8.6	9.8	2.0	5.4	11.9
37	5.60d	4.40dd	3.54dd	3.90dd	3.79dd	4.62dd	4.14dd	8.5	10.6	8.0	9.9	1.5	6.4	11.9
38	4.96d	3.54dd	5.47dd	3.75dd	3.68dd	4.55dd	4.11dd	8.1	10.2	8.6	9.4	2.3	5.0	12.0
42	4.73d	3.81dd	5.26dd	3.74dd	3.64dd	4.40dd	4.15dd	7.5	9.6	8.2	8.8	2.8	5.6	11.8
43	4.72d	3.94dd	5.18dd	3.76dd	3.63bs	4.40dd	4.11mc ^c	7.8	9.8	8.4	8.4	2.0		11.6
44 ^c	4.66d	3.77dd	5.21dd	3.74dd	3.61dd	4.39dd	4.11dd	8.4	10.4	8.8	9.6	2.2	6.0	12.0
45	4.64d	4.02dd	5.16dd	3.79dd	3.62dd	4.42dd	4.12dd	8.0	10.0	8.5	9.2	2.4	5.2	11.9
62	4.58d	4.22dd	4.90dd	3.84mc ^c	3.84mc ^c	3.84mc ^c	3.84mc ^c	8.4	10.8	9.0				
63	4.65d			4.96mc ^c				8.4						
64 ^d	4.54mc ^c	4.25mc ^c	5.04mc ^c	4.54mc ^c	3.50mc ^c									
65 ^c	4.99d	4.47mc ^c	5.32mc ^c	4.05mc ^c	4.15mc ^c	4.45mc ^c	4.97dd	8.0					7.0	8.7
66 ^g	4.50d	4.02dd	5.12dd	3.89mc ^c	3.54mc ^c	4.48dd	4.13mc ^c	8.7	10.8	8.5		3.2		10.0
67 ^d	4.66d	3.78mc ^c						8.2						

TABELLE I fortgesetzt

Einheit	Ver- bindung	Chemische Verschiebung (δ), Multiplizität					Kopplungskonstanten (J, Hz)									
		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	6a,6b	
5'	46	4.27d	4.40dd	5.00dd	3.72dd	3.24ddd	4.20dd	3.92dd	8.1	10.1	8.3	9.8	2.2	4.5	12.5	
	47'	4.44d	4.00dd	5.07dd	3.79dd	3.53ddd	4.35dd	4.08dd	8.5	10.5	8.8	9.9	2.1	6.1	11.8	
	48	4.68d	4.12mc'	5.07dd	3.82dd	3.75mc'	4.38dd	4.07mc'	7.6	10.2	8.4	8.2	4.1		12.5	
	49 β	4.28d	4.22dd	4.94dd	3.87dd	3.23ddd	3.90dd	4.01dd	8.2	10.7	9.9	9.2	2.2	2.5	12.1	
	50 α^d	4.58d							7.9							
	56	4.16d		5.04dd					8.3	10.6	8.8					
	64'	4.54mc'	4.25mc'	5.04mc'	4.54mc'	3.50mc'										
	65'	5.11d	4.25dd	5.34mc'	3.78mc'	3.88mc'	4.58mc'	4.23dd	8.4	10.6			6.2		10.8	
	66 β^b	4.70d	4.07dd	5.06dd	3.92mc'				7.8	10.1	8.4					
	67 α^d	4.66d	3.78mc'						8.2							
6	36'	4.41d	5.54dd	5.14dd	5.47ddd	3.53ddd	4.03dd	4.10dd	7.9	10.4	3.3	0.8	5.8	6.4	11.1	
	37	4.56d	5.14dd	4.97dd	5.34d	3.87mc	4.10dd	4.04dd	7.9	10.4	3.4	<0.5	6.4	7.0	10.6	
	38	4.50d	5.11dd	4.96dd	5.36dd	3.88ddd	4.14dd	4.07dd	7.9	10.5	3.4	1.0	5.0	7.3	11.0	
	42	4.48d	5.11dd	4.97dd	5.36dd	3.89ddd	4.11dd	4.09dd	7.7	10.5	3.4	0.9	6.6	6.9	11.4	
	43	4.47d	5.10dd	4.98dd	5.36d	3.91mc'	4.11mc'	4.11mc'	7.8	10.5	3.2	<0.5				
	44'	4.53d	5.08dd	4.98dd	5.35dd	3.93dt	4.11d	4.11d	7.8	10.4	3.3	0.9	6.8	6.8		
	45	4.50d	5.09dd	4.97dd	5.36d	3.90t	4.11d	4.11d	7.8	10.4	3.4	<0.5	6.4		11.4	
	62	4.44d	4.92mc'	4.92mc'	5.33d	3.88dd	4.12dd	4.04mc'	7.8		3.4	<0.5	5.7	7.6		
	63	4.61d	4.96mc'	4.96mc'	5.20d				7.8		3.3	<0.5				
	64'	4.54mc'	5.37dd	5.13mc'	5.45mc'	3.53mc'				10.4	3.4					
	65'	4.59d	5.32mc'	5.14mc'	5.43mc'	3.80mc'	4.08mc'	4.08mc'	8.0			<0.5				
	66 β^b	4.70d	4.90dd	5.08dd	5.33dd	4.00mc'			8.0	10.1	3.4					
	67 α^d	4.51d	3.57mc'						7.7							
	5'	46	4.42d	5.08dd	4.92dd	5.33d	3.84mc	4.09mc'	4.09mc'	7.9	10.5	3.4	<0.5			
		47'	4.52d	5.09dd	4.96dd	5.34dd	3.91dt	4.10d	4.10d	7.9	10.4	3.3	0.8	6.9	6.9	
		48	4.52d	5.11dd	4.98dd	5.36dd	3.89ddd	4.07mc'	4.14dd	7.8	10.4	3.4	1.0	6.3	7.2	11.0
		49 β	4.51d	5.15dd	5.01dd	5.34dd	3.95mc	4.08dd	4.15dd	7.8	10.3	3.3	1.0	2.8	7.4	11.1
		50 α^d	4.47							7.8						
56		4.43d	5.10dd	4.93dd	5.36d				8.0	10.5	3.4	<0.5				
64'		4.41d	5.50mc'	5.14mc'	5.49mc'	3.49mc'			7.8							
65'		4.70d	5.22dd	5.16mc'	5.43mc'	3.80mc'	4.08mc'	4.08mc'	7.8	10.0						
66 β^b		4.73d	5.05dd	5.12dd	5.29d	4.00mc'			7.7	10.0	3.4	<0.5				
67 α^d		4.51d	3.57mc'						7.7							

9	12	5.73d	4.25dd	5.77dd	5.19dd	3.85ddd	4.12dd	4.29dd	8.6	10.7	9.1	10.2	2.2	3.8	12.4
	13	5.52d	4.34dd	5.81dd	5.12dd	4.02ddd	4.28dd	4.21dd	8.6	10.6	9.1	10.2	2.5	6.4	12.1
	14	4.60d	3.83ddd	5.21dd	5.04dd	3.64ddd	4.02dd	4.36dd	8.6	10.4	9.4	10.0	2.2	4.4	12.5
	15	4.76d	3.71ddd	5.32dd	5.04dd	3.68ddd	4.02dd	4.36dd	8.2	10.5	9.5	9.8	2.2	4.3	12.4
	16a	4.74d	3.69ddd	5.30dd	5.03dd	3.65ddd	4.35mc ^c	4.00dd	8.3	10.4	9.4	9.9	2.6	3.4	12.2
	17a ^d	4.55d							8.3						
	20 ^c	5.36d	4.04dd	4.28dd	3.51dd	3.44ddd	4.02dd	3.76dd	8.4	10.8	8.4	9.5	2.8	4.2	11.4
	21	5.46d	4.12dd	4.33dd	3.82dd	3.32ddd	3.31dd	3.20dd	8.6	10.8	8.7	9.6	1.7	7.0	10.6
	22 ^c	5.28d	4.18dd	4.39dd	3.69dd	3.82ddd	3.74mc ^c	3.74mc ^c	8.4	10.7	8.6	9.8	2.0	5.2	
	23	5.90d	4.51dd	6.25dd	5.77dd	4.21ddd	4.70dd	4.39dd	8.4	10.7	9.3	10.0	3.0	3.6	12.2
	24	5.77d	4.60dd	6.32dd	5.68dd	4.45mc ^c	4.74dd	4.45mc ^c	8.3	10.6	9.2	9.7	4.8	10.0	
	25	5.18d	4.19dd	4.38dd	3.75dd	3.79mc	3.74d	3.74d	8.4	10.8	8.2	9.8	6.0	6.0	12.2
	27	5.55d	4.58dd	6.25dd	5.92dd	4.04mc ^c	4.04mc ^c	4.59dd	8.2	10.4	9.1	9.9		6.8	
	28 ^c	5.58d	4.59dd	6.31dd	5.73dd	3.55mc	3.94dd	4.41dd	8.1	10.4	9.0	9.8	2.2	4.8	12.1
	46	5.53d	4.35dd	5.85dd	5.17dd	4.09mc ^c	4.34dd	4.23dd	8.5	10.6	9.1	10.3	2.4	5.5	12.5
	47 ^c	4.76d	3.77dd	5.20dd	5.00dd	3.71mc ^c	3.99dd	4.32dd	8.4	10.7	9.4	10.3	2.1	4.8	12.5
	48	4.50d	3.77mc ^c	5.32dd	5.04mc ^c	3.75mc ^c	4.49dd	4.12mc ^c	8.4	10.4	9.8		2.8		12.1
	49 ^ß	4.72d	3.87ddd	5.21dd	5.05dd	3.65ddd	4.06dd	4.35dd	8.3	10.4	9.2	10.0	2.2	4.0	12.7
	50a ^d	4.52d							8.2						
	51a	5.70d	4.23dd	5.76dd	5.19dd	3.84m	4.12dd	4.30dd	8.4	10.5	8.3	10.3	2.1	3.4	12.1
	52a ^c	5.70d	4.22dd	5.76dd	5.18dd	3.84mc ^c	4.12dd	4.29dd	8.4	10.6	9.4	10.0	2.2	3.8	12.0
	53	5.70d	4.23dd	5.76dd	5.18dd	3.85ddd	4.12dd	4.30dd	8.6	10.7	8.8	9.8	2.7	3.8	12.2
	54	5.67d	4.24dd	5.76dd	5.23dd	3.83ddd	4.12dd	4.29dd	8.3	10.7	9.3	10.0	2.2	3.7	11.9
	55	5.47d	4.31dd	5.79dd	5.11dd	4.03ddd	4.29dd	4.10dd	8.6	10.6	9.0	10.3	2.0	6.5	12.2
	56	5.48d	4.32dd	5.83dd	5.18dd				8.4	10.5	8.9	10.1			
	57	5.48d	4.35dd	5.81dd	5.12dd	3.97dt	4.24d	4.24d	8.4	10.6	9.0	10.2	4.3	4.3	
	58	5.52d	4.34dd	5.77dd	5.12dd	4.01ddd	4.28dd	4.20dd	8.5	10.7	9.2	10.3	2.4	6.5	12.4
	59	4.86d	4.03ddd	5.06dd	5.11dd	3.65ddd	4.09dd	4.22dd	8.6	9.3	9.3	9.7	2.2	4.1	12.3
	60 ^c	4.57d	4.21ddd	5.08dd	5.02dd	3.86ddd	4.28dd	4.13dd	8.6	9.4	9.4	9.4	2.5	6.8	12.2
	61	4.64d	4.02dd	5.18dd	5.01dd	3.81ddd	4.24dd	4.11dd	8.4	10.4	9.2	10.1	2.3	6.9	12.2
	62	4.45d	4.04mc ^c	5.08dd	4.81dd	3.71mc	4.20dd	4.38dd	8.3	10.7	9.5	10.1	2.8	6.3	12.1
	63	4.57d		5.09dd	4.80dd				8.1	10.7	9.0	9.9			
	64 ^c	4.25d	3.95dd	5.45mc ^c	5.15mc ^c	3.73mc ^c	4.33mc ^c	4.68dd	8.0	10.2			5.4		11.6
	65 ^ß	4.83d	4.36dd	5.43dd	5.09dd	4.07mc ^c	4.41mc ^c	4.62mc ^c	7.9	9.4	9.0	9.2			
	66 ^ß	4.67d	4.04dd	5.22dd	4.91dd	3.88mc ^c	4.24dd	4.37dd	8.3	10.7	8.9	9.8	3.4	4.0	12.3
	67a ^d	4.50d	3.72mc ^c						7.6						

^aDie ¹H-N.m.r.-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, bei 400 MHz für Lösungen in CDCl₃ aufgenommen. ^bDie zahlreichen, sehr kleinen Fernkopplungen bei 1,6-Anhydropranosen wurden nicht ausgewertet. ^cDie Protonen waren nicht 1. Ordnung auswertbar. ^dDas Spektrum wurde für eine Lösung in D₂O (Referenzsignal: HOD δ 4.64) gemessen. ^eDas Spektrum wurde für eine Lösung in CDCl₃-2% CD₃OD aufgenommen. ^fDas Spektrum wurde für eine Lösung in C₆D₆ aufgenommen. ^gDas Spektrum wurde für eine Lösung in C₆D₆-5% CD₃OD aufgenommen. ^hDas Spektrum wurde für eine Lösung in CD₃OD aufgenommen.

H, J 11.4 Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 0.8, $J_{6a,6b}$ 7.4 Hz, H-6a), 4.12 (s, 2 H, COCH_2Cl), 3.98 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-2'), 3.95 (s, 1 H, H-4), 3.83 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 7.4 Hz, H-6b), 3.79 (s, 1 H, H-3), 3.67 (dd, 1 H, $J_{5',6a'}$ 2.9, $J_{6a',6b'}$ 12.0 Hz, H-6a'), 3.64 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6, $J_{3,4'}$ 9.8 Hz, H-3'), 3.61 (dd, 1 H, $J_{5',6b'}$ 4.8, $J_{6a',6b'}$ 12.0 Hz, H-6b'), 3.41 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5',6a'}$ 2.9, $J_{5',6b'}$ 4.8 Hz, H-5'), 3.32 (s, 1 H, H-2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{ClN}_3\text{O}_{10}$ (606.0): C, 55.49; H, 5.32; Cl, 5.85; N, 6.93. Gef.: C, 55.32; H, 5.29; Cl, 5.74; N, 6.96.

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)- β -D-glucopyranose (11). — Das Disaccharid **8** (4.2 g, 6.12 mmol) wird in Methanol (90 mL) gelöst und mit 1% Natriummethoxid-Lösung (1 mL) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. ist die Umsetzung beendet. Es wird mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+) neutralisiert, filtriert und zum Sirup eingengt; Ausb. 3.7 g (99%), $[\alpha]_D^{20} -65^\circ$ (c 1.06, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.45–7.23 (m, 10 H, 2 Ph), 5.89–5.77 (m, 2 H, Allyl), 5.53 (s, 1 H, H-1), 5.26–5.10 (m, 4 H, Allyl), 4.97, 4.81 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.72 (s, 1 H, H-1'), 4.70 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.0, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-5), 4.67, 4.59 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.0, $J_{6a,6b}$ 7.3 Hz, H-6a), 4.03–4.00 (m, 2 H, Allyl), 3.99 (s, 1 H, H-4), 3.98 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2'), 3.96–3.91 (m, 1 H, Allyl), 3.88 (ddd, 1 H, $J_{4,\text{OH}}$ 2.0, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4'), 3.83 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 7.3 Hz, H-6b), 3.84–3.78 (m, 1 H, Allyl), 3.70 (dd, 1 H, $J_{5',6b'}$ 6.8, $J_{6a',6b'}$ 10.4 Hz, H-6b'), 3.45 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5',6a'}$ 3.1, $J_{5',6b'}$ 6.8 Hz, H-5'), 3.27 (s, 1 H, H-2), 3.26 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3'), 2.73 (d, 1 H, $J_{4,\text{OH}}$ 2.0 Hz, OH).

Anal. Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_9$ (609.7): C, 63.04; H, 6.45; N, 6.89. Gef.: C, 62.85; H, 6.38; N, 6.88.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (12). — Die Verbindung **11** (1.03 g, 1.69 mmol) wird mit Silbertriäthylmethansulfonat (753 mg, 2.93 mmol), pulverisiertem Molekularsieb 4A (850 mg) und 2,4,6-Trimethylpyridin (0.56 mL, 4.21 mmol) in Dichlormethan (22 mL) 1 h bei Raumtemp. verrührt. Es wird auf -20° abgekühlt und das Bromid **10** (1.35 g, 2.71 mmol) in Dichlormethan (33 mL) innerhalb von 2 h zugetropft. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Dichlormethan verdünnt, durch eine Filterschicht filtriert, mit Eiswasser, kalter 3% HCl, Eiswasser, wäßriger NaHCO_3 -Lösung und nochmals mit Eiswasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4), filtriert und zum Sirup eingengt. Säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol–Aceton 12:1 v/v); Ausb. 1.35 g (78%), amorph, $[\alpha]_D^{20} +15.5^\circ$ (c 1.03, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.92–7.75 (m, 4 H, Pht), 7.45–7.26 (m, 10 H, 2 Ph), 5.88, 5.46, 5.37, 5.19, 4.92, 4.89 (6 mc, 6 H, Allyl), 4.87–4.49 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.03 (mc, 2 H, Allyl), 3.60–3.47 (m, 2 H, Allyl), 2.10, 2.03, 1.86 (3 s, 9 H, 3 COCH_3); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (67.93 MHz, CDCl_3): δ 100.40 (d, $J_{\text{C-1},\text{H-1}}$ 173.4 Hz, C-1), 98.60 (d, $J_{\text{C-1}',\text{H-1}'}$ 154.6 Hz, C-1'), 97.96 (d, $J_{\text{C-1}',\text{H-1}'}$ 164.9 Hz, C-1'').

Anal. Ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (1027.1): C, 60.81; H, 5.69; N, 5.46. Gef.: C, 60.65; H, 5.65; N, 5.39.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**13**). — Eine Lösung von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (~ 1 mg) in frisch destilliertem, absolutem Oxolan (15 mL) wird 2 min bei Raumtemp. unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Man beobachtet eine Entfärbung der zuvor leicht rötlich gefärbten Lösung. Anschließend wird wiederholt kurzzeitig evakuiert und mit N_2 begast. Zu dieser Lösung wird unter N_2 eine Lösung des Trisaccharides **12** (556 mg, 0.54 mmol) in Oxolan (15 mL) gegeben. Nach 2 h wird mit Wasser (7.5 mL) und Iod (560 mg, 2.21 mmol) versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit Ethylacetat-Wasser aufgenommen, die organische Phase mit wäßriger 5% NaHSO_3 -Lösung ($2 \times$ je 35 mL) und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und *in vacuo* eingengt. Säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol-Aceton 5:1 v/v); Ausb. 423 mg (83%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 13.3^\circ$ (*c* 1.03 Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.94–7.79 (m, 4 H, Pht), 7.46–7.19 (m, 10 H, 2 Ph), 4.91–4.51 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.09, 2.06, 1.83 (3 s, 9 H, 3 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{18}$ (946.9): C, 58.35; H, 5.32; N, 5.92. Gef.: C, 58.53; H, 5.44; N, 5.96.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-acetyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**14**). — Das Trisaccharid **13** (186 mg, 0.20 mmol) wird in Methanol (5 ml) gelöst und mit 1% Natriummethoxid-Lösung (0.1 mL) deacetyliert. Nach 1 h wird mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+) neutralisiert, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in Ethanol-Wasser (5 mL, 19:1 v/v) gelöst und mit 80% Hydrazinhydrat (1 mL) 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird im Hochvakuum mehrmals mit Butanol und Toluol codestilliert, eingengt und in Pyridin-Acetanhydrid (4.5 mL, 2:1 v/v) mit einer katalytischen Menge 4-Dimethylaminopyridin nachacetyliert. Nach 30 min wird *in vacuo* eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Säulenchromatographische Trennung erfolgt an Kieselgel (Toluol-Aceton 2:1 v/v) sowie eine Reinigung an Sephadex LH-20 in Methanol; Ausb. 128 mg (69%), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 41.5^\circ$ (*c* 1.04, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.39–7.27 (m, 10 H, 2 Ph), 5.90 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.6 Hz, NH), 4.94, 4.69, 4.69, 4.60 (4 d, 4 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.05, 2.03, 2.02, 2.01, 1.94, 1.94 (6 s, 18 H, 6 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{19}$ (942.9): C, 56.05; H, 5.77; N, 5.94. Gef.: C, 55.94; H, 5.84; N, 6.02.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**15**). — Die Verbindung **14** (51 mg, 0.054 mmol) wird in Methanol (10 mL) aufgenommen und mit Acetanhydrid (0.1 mL) sowie 10% Pd-C (50 mg) versetzt. Es wird drei Tage unter zweimaliger Zugabe von Pd-C (je 25 mg) bei Normaldruck hydriert. Der Reaktionsansatz wird mit Methanol verdünnt, 10 min mit Ultraschall behandelt und über eine Filterschicht filtriert. Es wird eingengt und mit

Pyridin–Acetanhydrid (3 mL, 2:1 v/v) nachacetyliert. Nach 12 h wird mehrmals mit Toluol codestilliert und säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Aceton 1:1 v/v); Ausb. 30 mg (64%), $[\alpha]_D^{22} - 43.5^\circ$ (*c* 1.03, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 6.23 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9.1 Hz, NH'), 6.13 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9.5 Hz, NH), 2.19, 2.13, 2.10, 2.08, 2.03, 2.03, 2.02, 2.01, 1.96 (9 s, 27 H, 9 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{22}$ (862.8): C, 50.12; H, 5.84; N, 3.25. Gef.: C, 50.29; H, 5.98; N, 3.36.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2,3,6-tri-O-acetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-1,3,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**16**). — Das Trisaccharid **15** (26 mg, 0.03 mmol) wird in Acetanhydrid (2.6 mL) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0.17 mL) versetzt. Nach 48 h bei Raumtemp. wird mehrmals vorsichtig mit Toluol codestilliert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol–Aceton 1:3 v/v); Ausb. 20 mg (69%), amorph, Anomerengemisch; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.89 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.1 Hz, NH⁹), 5.52 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9.2 Hz, NH²), 2.18, 2.15, 2.13, 2.12, 2.11, 2.07, 2.02, 2.01, 2.00, 1.96, 1.94 (11 s, 33 H, 11 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{25}$ (964.9): C, 49.97; H, 5.85; N, 2.90. Gef.: C, 50.12; H, 5.89; N, 2.87.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**17**). — Das Acetat **16** (21 mg, 22 μmol) wird in Methanol (2.1 mL) gelöst und bei 0° innerhalb von 48 h mit K_2CO_3 (5 mg) entacetyliert. Zur Aufarbeitung wird mit Methanol verdünnt und mit Ionenaustauscher Dowex 50WX-8 neutralisiert. Es wird filtriert, eingeeengt, und über Sephadex G-10-Gel in Wasser gereinigt und gefriergetrocknet; Ausb. 12.2 mg (95%), $[\alpha]_D^{25} + 1.5^\circ$ (*c* 1.01 Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, D_2O , bezogen auf HOD δ 4.8, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 2.06, 2.04 (2 s, 6 H, 2 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{16}$ (586.5): C, 45.05; H, 6.53; N, 4.78. Gef.: C, 45.21; H, 6.59; N, 4.83.

O-(2-Desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**20**). — Das Trisaccharid **12** (650 mg, 0.63 mmol) wird in Methanol (20 ml) aufgenommen und mit Natriummethoxid-Lösung (0.1 mL) ein pH-Wert von 8 eingestellt. Nach 2.5 h wird mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+) neutralisiert, filtriert und eingeeengt; Ausb. 548 mg (96%). $[\alpha]_D^{20} - 26.5^\circ$ (*c* 1.06 Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 –2% CD_3OD , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.80–7.67 (m, 4 H, Ph), 7.35–7.20 (m, 10 H, 2 Ph), 5.77, 5.66, 5.25, 5.12, 5.09, 5.01 (6 mc, 6 H, Allyl), 4.90, 4.78, 4.60, 4.51 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.97–3.75 (m, 4 H, Allyl).

Anal. Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_{15}$ (900.9): C, 61.33; H, 5.82; N, 6.22. Gef.: C, 61.37; H, 5.93; N, 6.16.

O-(3,4,6-Tri-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**21**). — Das Trisaccharid **20** (548 mg, 0.61 mmol)

wird in *N,N*-Dimethylformamid (12 mL) gelöst, mit Benzylbromid (0.5 mL, 4.21 mmol) und NaH (90 mg, 3.91 mmol) versetzt und zwei Tage bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit Methanol (1 mL) versetzt, mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+) neutralisiert und eingeeengt. Es wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel schließt sich an (Toluol–Aceton 15:1); Ausb. 442 mg (62%), Sirup $[a]_D^{20} + 25^\circ$ (c 1.06, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.80–7.56 (m, 4 H, Ph), 7.43–6.81 (m, 25 H, 5 Ph), 5.78, 5.49, 5.25, 5.09, 4.94, 4.89 (6 mc, 6 H, Allyl), 4.84, 4.82, 4.81, 4.78, 4.65, 4.63, 4.57, 4.54, 4.48, 4.42 (10 d, 10 H, 5 $CH_2C_6H_5$).

Anal. Ber. für $C_{67}H_{70}N_4O_{15}$ (1171.3): C, 68.70; H, 6.02; N, 4.78. Gef.: C, 68.66; H, 6.11; N, 4.73.

O-(3,4,6-Tri-O-benzyl-2-desoxy-2-phtalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**22**). — Die Substanz **21** (412 mg, 0.35 mmol) wird unter N_2 -Atmosphäre in frisch destilliertem Oxolan (20 mL) gelöst und mit dem Katalysator $[Ir(COD)(PMePh_2)_2]PF_6$ (~ 2 mg) versetzt. Es wird kurzzeitig evakuiert und mit H_2 begast. Die rötliche Lösung wird dabei farblos. Nach 1 min wird mehrmals kurzzeitig evakuiert und mit N_2 begast. Nach 1 h ist die Isomerisierung beendet. Der Ansatz wird *in vacuo* eingeeengt, in Aceton–Wasser (15 mL, 10:1 v/v) aufgenommen und mit HgO (150 mg) sowie $HgCl_2$ (150 mg) versetzt. Nach 15 min wird das Aceton abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser, wäßriger Kaliumiodid-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und zum Sirup eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol–Aceton 9:1 v/v); Ausb. 330 mg (86 %); $[a]_D^{23} + 15.5^\circ$ (c 1.04 Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$ –2% CD_3OD , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.83–6.84 (m, 29 H, 5 Ph, 1 Phth), 4.87, 4.84, 4.81, 4.78, 4.61, 4.60, 4.54, 4.53, 4.50, 4.43 (10 d, 10 H, 5 $CH_2C_6H_5$).

Anal. Ber. für $C_{61}H_{62}N_4O_{15}$ (1091.2): C, 67.14; H, 5.73; N, 5.13. Gef.: C, 66.98; H, 5.79; N, 5.04.

O-(3,4,6-Tri-O-benzoyl-2-desoxy-2-phtalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**23**). — Die Verbindung **20** (405 mg, 0.45 mmol) wird in Pyridin (10 mL) gelöst und bei 0° mit Benzoylchlorid (0.4 mL, 3.44 mmol) versetzt. Es wird 5 h gerührt, dann mit Wasser (1 mL) versetzt, weitere 30 min gerührt und *in vacuo* eingeeengt. Es wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol–Aceton 10:1 v/v); Ausb. 501 mg (92 %), amorph, $[a]_D^{24} + 28.5^\circ$ (c 1.18, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 8.10–7.25 (m, 29 H, 1 Phth, 5 Ph), 5.89, 5.49, 5.37, 5.16, 4.95, 4.90 (6 mc, 6 H, Allyl), 4.87, 4.81, 4.58, 4.50 (4 d, 4 H, 2 $CH_2C_6H_5$), 4.06–3.51 (m, 4 H, Allyl).

Anal. Ber. für $C_{67}H_{64}N_4O_{18}$ (1213.3): C, 66.33; H, 5.32; N, 4.62. Gef.: C, 66.41; H, 5.36; N 4.68.

O-(3,4,6-Tri-O-benzoyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**24**).— Die Verbindung **23** (639 mg, 0.53 mmol) wird in frisch destilliertem Oxolan (16 mL) gelöst und unter N₂-Atmosphäre mit [Ir(COD)(PMePh₂)₂]PF₆ (~ 5 mg) versetzt. Es wird kurzzeitig evakuiert und mit H₂ begast. Nach 1 min wird wiederholt kurzzeitig evakuiert und mit N₂ begast. Nach 2 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol–Aceton 5:1 v/v) wird mit Wasser (4 mL) und Iod (530 mg, 2.09 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wird in Ethylacetat aufgenommen, die organische Phase zweimal mit wäßriger 5% NaHSO₃-Lösung (je 40 mL) und einmal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Säulenchromatographie erfolgt an Kieselgel (Toluol–Aceton 8:1 v/v); Ausb. 525 (88 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 16.7^\circ$ (c 1.00 Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 8.12–7.17 (m, 29 H, 1 Pht, 5 Ph), 4.84, 4.79, 4.53 (1 s, 2 d, 4 H, 2 CH₂C₆H₅).

Anal. Ber. für C₆₁H₅₆N₄O₁₈ (1133.1): C, 64.66; H, 4.98; N, 4.94. Gef.: C, 64.47; H, 4.96; N, 4.98.

O-(3,4,6-Tri-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-[(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**25**).— Die Hydroxylkomponente **22** (38 mg, 0.036 mmol) wird in Dichlormethan (5 ml) gelöst und mit Silbertrifluormethansulfonat (90 mg, 0.35 mmol) sowie pulverisiertem Molekularsieb 4A (600 mg) auf –20° gekühlt. Unter Rühren wird das Halogenid **18**¹⁴ (37 mg, 0.072 mmol) in Dichlormethan (3 mL) zugetropft. Der Reaktionsansatz wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, mit Dichlormethan verdünnt, durch eine Filterschicht filtriert, mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zum Sirup eingengt, der säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol–Aceton 8:1) gereinigt wird; Ausb. 48 mg (88 %), Sirup, $[\alpha]_D^{22} + 44.5^\circ$ (c 1.14, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.40–6.77 (m, 44 H, 1 Phth, 8 Ph), 4.84, 4.82, 4.79, 4.78, 4.65, 4.64, 4.61, 4.54, 4.48, 4.45, 4.42, 4.41, 4.40, 4.38, 4.28 (1 s, 14 d, 16 H, 8 CH₂C₆H₅), 1.96 (s, 3 H, COCH₃).

Anal. Ber. für C₉₀H₉₂N₄O₂₁ (1565.7): C, 69.04; H, 5.92; N, 3.58. Gef.: C, 68.87; H, 5.99; N, 3.64.

O-(2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(3,4,6-tri-O-benzoyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-O-[(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**27**).— Das Trisacchariddiol **24** (147 mg, 0.13 mmol) wird mit HgBr₂ (387 mg, 1.07 mmol), Hg(CN)₂ (298 mg, 1.18 mmol) und pulverisiertem Molekularsieb 4A (350 mg) in Dichlormethan (3 mL) 1 h bei Raumtemp. verrührt. Anschließend wird 2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosylchlorid¹⁴ **18** (275 mg, 0.54 mmol) in Dichlormethan (3 mL) zuge- tropft und weiter bei Raumtemp. gerührt. Nach einem Tag werden erneut HgBr₂ (380 mg), Hg(CN)₂ (300 mg), Molekularsieb (350 mg) sowie **18** (270 mg) in Dichlormethan (3 ml) zugesetzt. Nach weiteren zwei Tagen erfolgt eine nochmalige Zugabe von HgBr₂

(200 mg), $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (150 mg) und **18** (270 mg) in Dichlormethan (3 ml). Nach insgesamt sieben Tagen (D.C.: Toluol–Aceton 3:1 und 8:1 v/v) wird der Reaktionsansatz mit Dichlormethan verdünnt, über eine Filterschicht filtriert und mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung, wäßriger KI-Lösung sowie Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4), zum Sirup eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether–Ethylacetat 5:2 \rightarrow 1:1); Ausb. 151 mg (56 %) **27** und 49 mg (23 %) *O*-3,4,6-Tri-*O*-benzoyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[(2-*O*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-*O*-(2-*O*-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose.

Verbindung **27**. $[\alpha]_D^{20} + 26.5^\circ$ (c 1.32, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.86–6.95 (m 59 H, 1 Phth, 11 Ph), 4.86, 4.84, 4.82, 4.76, 4.73, 4.69, 4.67, 4.64, 4.53, 4.52, 4.47, 4.46, 4.43, 4.37, 4.31, 4.27 (16 d, 16 H, 8 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.13, 2.09 (2 s, 6 H, 2 COCH_3); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.6 MHz, CDCl_3): 100.77 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 175 Hz, C-1²), 100.20 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 176 Hz, C-1⁴), 97.91 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 154 Hz, C-1³), 97.59 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 174 Hz, C-1⁴), 97.44 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 167 Hz, C-1⁹).

Anal. Ber. für $\text{C}_{119}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_{30}$ (2082.2): C, 68.64; H, 5.62; N, 2.69. Gef.: C, 68.83; H, 5.65; N, 2.74.

O-(3,4,6-Tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-*O*-[(3,4,6-tri-*O*-benzoyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-*O*-[(3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-*O*-(2-*O*-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**28**).— Das Pentasaccharid **27** (192 mg, 0.092 mmol) wird in Dichlormethan (0.5 mL) gelöst, mit einer (0.56M) Lösung von HCl in Methanol (1.2 mL), versetzt und sechs Tage bei Raumtemp. belassen. Es wird mit Methanol verdünnt, mit Ionenaustauscher Amberlite IRA-68 neutralisiert, filtriert und zur Trockene eingengt. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Toluol–Aceton 7:1 v/v); Ausb. 123 mg (67 %), amorph, $[\alpha]_D^{18} + 18.5^\circ$ (c 0.88, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 –2% CD_3OD , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.95–7.04 (m, 59 H, 1 Phth, 11 Ph), 4.83, 4.79, 4.77, 4.72, 4.64, 4.62, 4.56, 4.53, 4.51, 4.48, 4.48, 4.48, 4.44, 4.44, 4.42, 4.39 (16 d, 16 H, 8 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

Anal. Ber. für $\text{C}_{115}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_{28}$ (1998.2): C, 69.13; H, 5.65; N, 2.80. Gef.: C, 69.19; H, 5.74; N, 2.76.

Ethylthio-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -D-mannopyranosid (**29**).— Natriumthioethanolat (1.75 g, 20.8 mmol) wird in abs. Ethanol gelöst, auf 0° gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von **18** (Zit. 14; 3.5 g, 6.8 mmol) versetzt. Nach 2 h wird *in vacuo* eingengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol–Aceton 10:1 v/v); Ausb. 3.15 g (92%), Sirup, $[\alpha]_D^{17} + 142^\circ$ (c 1.03, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.33–7.17 (m, 15 H, 3 Ph), 5.38 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.2 Hz, H-1), 4.81, 4.65, 4.63, 4.61, 4.48, 4.47 (6 d, 6 H, 3 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.15 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{5,6b}$ 4.5 Hz, H-5), 4.07 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.2, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{2,\text{OH}}$ 2.6, H-2), 3.89 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 3.82 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 3.78 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.5, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6b), 3.66 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6a), 2.89 (d, 1 H, $J_{2,\text{OH}}$ 2.6 Hz, OH), 2.63, 2.53 (2 dq, 2 H, SCH_2CH_3), 1.25 (t, 3 H, SCH_2CH_3).

Anal. Ber. für C₂₉H₃₄O₅S (494.7): C, 70.42; H, 6.93; S, 6.48. *Gef.:* C, 70.39; H, 6.90; S, 6.41.

Ethylthio-3,4,6-tri-O-benzyl-2-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-α-D-mannopyranosid (30). — Der Glycosylakzeptor **29** (800 mg, 1.62 mmol) wird in Toluol–Dichlormethan (18 mL, 2:1 v/v) gelöst, unter N₂-Atmosphäre mit pulverisiertem Molekularsieb 4A (1.5 g), Silbertrifluormethansulfonat (1.0 g, 3.90 mmol) und 2,4,6-Trimethylpyridin (0.52 mL, 3.93 mmol) versetzt und auf 20° gekühlt. Unter Rühren wird das Halogenid **10**¹⁵ (970 mg, 1.95 mmol), gelöst in Toluol–Dichlormethan (10 mL, 4:1 v/v), innerhalb von 1 h zugetropft. Nach 2 h wird mit Dichlormethan verdünnt, mit wäßriger 10 % Na₂S₂O₃-Lösung (5 mL) versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird über eine Filterschicht filtriert, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und zum Sirup eingeeengt, der säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol–Aceton 10:1 v/v) gereinigt wird; *Ausb.* 1.02 g (69 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 51.5^\circ$ (*c* 1.14, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.90–7.11 (m, 19 H, 1 Phth, 3 Ph), 5.84 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10.9, *J*_{3,4} 9.0 Hz, H-3'), 5.55 (d, 1 H, *J*_{1,2} 8.6 Hz, H-1'), 5.20 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.0, *J*_{4,5} 10.9 Hz, H-4'), 5.09 (d, 1 H, *J*_{1,2} 1.9 Hz, H-1), 4.79, 4.72, 4.52 (3 d, 3 H, CH₂C₆H₅), 4.51 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 8.6, *J*_{2,3} 10.9 Hz, H-2'), 4.38 (d, 1 H, CH₂C₆H₅), 4.33 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 4.8, *J*_{6a,6b} 12.2 Hz, H-6b'), 4.23 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} 2.4, *J*_{6a,6b} 12.2 Hz, H-6a'), 4.17 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 1.9, *J*_{2,3} 3.0 Hz, H-2), 4.07, 4.02 (2 d, 2 H, CH₂C₆H₅), 3.91 (ddd, 1 H, *J*_{4,5} 9.6, *J*_{5,6a} 1.8, *J*_{5,6b} 6.2 Hz, H-5), 3.91 (ddd, 1 H, *J*_{4,5} 10.9, *J*_{5,6a} 2.4, *J*_{5,6b} 4.8 Hz, H-5'), 3.76 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 3.0, *J*_{3,4} 8.7 Hz, H-3), 3.58 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 8.7, *J*_{4,5} 9.6 Hz, H-4), 3.39 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} 1.8, *J*_{6a,6b} 10.9 Hz, H-6a), 3.27 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 6.2, *J*_{6a,6b} 10.9 Hz, H-6b), 2.51, 2.44 (2 dq, 2 H, SCH₂CH₃), 2.07, 2.05, 1.89 (3 s, 9 H, 3 COCH₃), 1.89 (t, 3 H, SCH₂CH₃).

Anal. Ber. für C₄₉H₅₃NO₁₄S (912.0): C, 64.53; H, 5.86; N, 1.54; S, 3.52. *Gef.:* C, 64.72; H, 5.95; N, 1.48; S, 3.54.

Ethylthio-2-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (31). — Das Disaccharid **30** (260 mg, 0.29 mmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und bei Raumtemp. mit 1 % Natriummethoxid-Lösung (0.2 mL) innerhalb von 3 h deacetyliert. Nach der Neutralisation mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H⁺) wird filtriert, eingeeengt und in Ethanol–Wasser (10 mL, 19:1 v/v) aufgenommen, mit 80 % Hydrazinhydrat (2 mL) versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Butanol und Toluol codestilliert und zur Trockene eingeeengt. Anschließend wird mit Pyridin–Acetanhydrid (6 mL, 2:1 v/v) innerhalb von 12 h bei Raumtemp. nachacetyliert, dann mit Toluol die Reagenzien am Hochvakuum abdestilliert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol–Aceton 8:1 v/v); *Ausb.* 173 mg (74 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 44.5^\circ$ (*c* 1.28, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.39–7.25 (m, 15 H, 3 Ph), 5.76 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10.6, *J*_{3,4} 9.4 Hz, H-3'), 5.57 (d, *J*_{2,NH} 7.3 Hz, NH), 5.23 (d, 1 H, *J*_{1,2} 2.0 Hz, H-1), 5.23 (d, 1 H, *J*_{1,2} 8.3 Hz, H-1'), 5.01 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.2, *J*_{4,5} 10.2 Hz, H-4'), 4.91, 4.73, 4.57, 4.53, 4.51, 4.43 (6 d, 6 H, 3 CH₂C₆H₅), 4.27 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 5.0, *J*_{6a,6b} 12.4 Hz, H-6b'), 4.21 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 3.0, *J*_{2,3} 3.1 Hz, H-2), 4.16 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} 2.4, *J*_{6a,6b} 12.4 Hz, H-6a'), 4.03 (mc, 2 H, H-4,5), 3.84 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 3.1, *J*_{3,4} 9.0 Hz, H-3), 3.79 (ddd, 1 H, *J*_{4,5} 10.2, *J*_{5,6a} 2.4, *J*_{5,6b} 5.0 Hz,

H-5'), 3.77 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 3.0, $J_{6a,6b}$ 10.6 Hz, H-6b), 3.63 (d, 1 H, $J_{5,6a} < 0.5$, $J_{6a,6b}$ 10.6 Hz, H-6a), 3.28 (ddd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.3, $J_{2',3'}$ 10.6, $J_{2',NH}$ 7.3 Hz, H-2'), 2.63, 2.57 (2 dq, 2 H, SCH_2CH_3), 2.04, 2.01, 2.00, 1.75 (4 s, 12 H, 4 $COCH_3$), 1.27 (t, 3 H, SCH_2CH_3).

Anal. Ber. für $C_{43}H_{53}NO_{13}S$ (824.0): C, 62.68; H, 6.48; N, 1.70; S, 3.89. Gef.: C, 62.65; H, 6.58; N, 1.62; S, 3.95.

Ethylthio-2-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosid (32).— Die Substanz **31** (172 mg, 0.21 mmol) wird in Methanol–1,4-Dioxan–Ameisensäure (20 mL, 90:9:1 v/v) gelöst, mit 10 % Pd–C (30 mg), versetzt und unter Normaldruck hydriert. Es erfolgen vier weitere Zugaben von Pd–C (je 30 mg). Nach 20 h wird mit Methanol verdünnt, 15 min mit Ultraschall behandelt, über eine Filterschicht filtriert und eingeeengt. Anschließend wird in abs. Methanol (5 mL) aufgenommen und bis zur basischen Reaktion mit einer gesättigten Lösung von NH_3 in Methanol versetzt. Nach 15 min wird eingeeengt und mit Pyridin (5 mL), Acetanhydrid (2.5 mL) und einer katalytischen Menge 4-Dimethylaminopyridin innerhalb von 1 h acetyliert. Dann wird mehrmals mit Toluol codestilliert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol–Aceton 4:1 v/v); Ausb. 112 mg (79 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 28.5^\circ$ (c 1.12, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 6.13 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8.0 Hz, NH), 5.54 (dd, 1 H, $J_{2',3}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 5.25 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.1, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 5.23 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1), 5.05 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 5.01 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 4.99 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.3, $J_{3,4}$ 10.1 Hz, H-3), 4.30 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5, $J_{2,3}$ 3.3 Hz, H-2), 4.29 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{5,6b}$ 5.9 Hz, H-5), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5',6b'}$ 5.4, $J_{6a',6b'}$ 12.2 Hz, H-6b'), 4.23 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.9, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, H-6b), 4.04 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, H-6a), 4.01 (dd, 1 H, $J_{5',6a'}$ 2.2, $J_{6a',6b'}$ 12.2 Hz, H-6a'), 3.74 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0, $J_{5',6a'}$ 2.2, $J_{5',6b'}$ 5.4 Hz, H-5'), 3.59 (ddd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{2',NH}$ 8.0 Hz, H-2'), 2.66, 2.60 (2 dq, 2 H, SCH_2CH_3), 2.10, 2.10, 2.07, 2.06, 2.03, 2.03, 1.95 (7 s, 21 H, 7 $COCH_3$), 1.31 (t, 3 H, SCH_2CH_3).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{41}NO_{16}S$ (679.7): C, 49.48; H, 6.08; N, 2.06; S 4.72. Gef.: C, 49.42; H, 6.03; N, 2.14; S, 4.90.

2-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-mannopyranosylchlorid (33).— Das Disaccharid **31** (30 mg, 0.036 mmol) wird in Dichlormethan (3 mL) gelöst und bei 0° mit einer 0.25 M Lösung von Chlor in Dichlormethan (0.3 mL), versetzt. Nach 15 min wird am Hochvakuum eingeeengt und mehrmals mit abs. Toluol codestilliert. Das gebildete Halogenid ist sehr reaktiv und muß sofort in Glycosidsynthesen umgesetzt werden; Ausb. 28 mg (96 %), Sirup, 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.42–7.23 (m, 15 H, 3 Ph), 6.05 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 5.70 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.1, $J_{3',4'}$ 9.6 Hz, H-3'), 5.54 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8.2 Hz, NH), 5.28 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.1 Hz, H-1'), 5.03 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.6, $J_{4',5'}$ 10.3 Hz, H-4'), 4.93, 4.78, 4.62, 4.56, 4.51, 4.46, (6 d, 6 H, 3 $CH_2C_6H_5$), 4.28 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6, $J_{2,3}$ 2.8 Hz, H-2), 4.28 (mc, 1 H, H-5), 4.23 (dd, 1 H, $J_{5',6b'}$ 4.4, $J_{6a',6b'}$ 12.0 Hz, H-6b'), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5',6a'}$ 2.4, $J_{6a',6b'}$ 12.0 Hz, H-6a'), 4.08 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 9.2 Hz, H-4), 3.95 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 2.8, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, H-3), 3.82 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.3, $J_{5',6a'}$ 2.4, $J_{5',6b'}$ 4.4 Hz, H-5'), 3.78 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.2, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, H-6b), 3.57 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 11.2 Hz, H-6a), 3.32 (ddd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.1, $J_{2',3'}$ 10.1, $J_{2',NH}$ 8.2 Hz, H-2'), 2.04, 2.02, 2.01, 1.73 (4 s, 12 H, 4 $COCH_3$).

2-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosylbromid (34). — Das Thioglycosid **32** (30 mg, 0.044 mmol) wird in Dichlormethan (3 mL) gelöst und bei 0° mit einer m Lösung von Brom in Dichlormethan (0.1 mL) versetzt. Nach 20 min (D.c.: Petrolether-Ethylacetat 1:3 v/v) wird am Hochvakuum eingeeengt und zur Entfernung des gebildeten Ethylschwefelbromides mehrmals mit Toluol codestilliert; Ausb. 30 mg (97 %), Sirup. ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 6.30 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.9 Hz, H-1), 5.90 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 8.0 Hz, NH), 5.49 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.3, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 5.42 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.1, $J_{3,4}$ 10.0 Hz, H-3), 5.36 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 5.08 (d, 1 H, $J_{1',2}$ 8.2 Hz, H-1'), 5.02 (dd, 1 H, $J_{3',4}$ 9.4, $J_{4,5'}$ 10.1 Hz, H-4'), 4.48 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.9, $J_{2,3}$ 3.1 Hz, H-2), 4.30 (dd, 1 H, $J_{5',6b'}$ 5.4, $J_{6a',6b'}$ 12.0 Hz, H-6b'), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 11.8 Hz, H-6b), 4.13 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-5), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 11.8 Hz, H-6a), 4.02 (dd, 1 H, $J_{5',6a'}$ 2.2, $J_{6a',6b'}$ 12.0 Hz, H-6a'), 3.73 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.1, $J_{5',6a'}$ 2.2, $J_{5',6b'}$ 5.4 Hz, H-5'), 3.61 (ddd, 1 H, $J_{1',2}$ 8.2, $J_{3',4}$ 10.3, $J_{2',\text{NH}}$ 8.0 Hz, H-2'), 2.12, 2.09, 2.08, 2.06, 2.03, 2.02, 1.95 (7 s, 21 H, 7 COCH₃).

Ethylthio-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 2)-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosid (36). — Der Glycosylakzeptor **29** (670 mg, 1.35 mmol) wird mit pulverisiertem Molekularsieb 4A (2 g), Silbertrifluormethansulfonat (1.0 g, 3.89 mmol) und 2,4,6-Trimethylpyridin (0.52 mL, 3.93 mmol) 1 h bei Raumtemp. in Dichlormethan (14 mL) unter N₂-Atmosphäre gerührt. Es wird auf -20° gekühlt und das Bromid²⁵ **35** (1.26 g, 1.60 mmol) in Dichlormethan (11 mL) langsam zugetropft. Nach 2 h wird mit Dichlormethan verdünnt, mit wäßriger 10 % Na₂S₂O₃-Lösung (5 mL) versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird filtriert, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und zum Sirup eingeeengt, der säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol-Aceton 10:1 v/v) gereinigt wird; Ausb. 1.32 g (81 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 32.5^\circ$ (c 1.03, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.62–6.87 (m, 19 H, 3 Ph, 1 Phth), 4.87, 4.80, 4.36, 4.36, 4.04, 3.98 (6 d, 6 H, 3 CH₂C₆H₅, 2.46, 2.31 (2 dq, SCH₂CH₃), 1.99, 1.79, 1.77, 1.68, 1.66, 1.57 (6 s, 18 H, 6 COCH₃), 1.14 (t, 3 H, SCH₂CH₃); ¹³C-N.m.r. (100.6 MHz, CDCl₃): δ 100.71 (d, $J_{C-1'',H-1''}$ 162 Hz, C-1''), 96.04 (d, $J_{C-1',H-1'}$ 163 Hz, C-1'), 80.54 (d, $J_{C-1,H-1}$ 164 Hz, C-1).

Anal. Ber. für C₆₁H₆₉NO₂₂S (1200.3): C, 61.04; H, 5.79; N, 1.17; S, 2.67. Gef.: C, 61.21; H, 5.77; N, 1.15; S, 2.80.

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 2)-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosylchlorid (37). — Zu einer Lösung des Trisaccharides **36** (40 mg, 0.033 mmol) in Dichlormethan (3 mL) gibt man bei 0° eine Lösung von 0.25M Chlor in Dichlormethan (0.3 mL). Nach 20 min ist die Umsetzung beendet. Es wird im Hochvakuum eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert; Ausb. 38 mg (97 %), Sirup. Das entstandene Chlorid ist sehr reaktiv und muß daher unmittelbar in Glycosidsynthesen eingesetzt werden; ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.85–7.05 (m, 19 H, 1 Phth, 3 Ph), 4.80, 4.75, 4.53, 4.38, 4.02, 3.98 (6 d, 6 H, 3 CH₂C₆H₅), 2.14, 2.08, 2.06, 2.05, 1.97, 1.91 (6 s, 18 H, 6 COCH₃).

Ethylthio-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→2)-3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (38). — Das Trisaccharid **36** (1.4 g, 1.17 mmol) wird in Methanol (60 mL) und 1 % Natriummethoxid-Lösung (3 mL) innerhalb von 16 h entacetyliert. Es wird mit Ionenaustauscher Amberlite IR-120 (H⁺) neutralisiert, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in Ethanol-Wasser (33 mL, 19:1 v/v) aufgenommen, mit 80 % Hydrazinhydrat (6.6 mL) versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mehrmals mit Butanol und Toluol codestilliert, in Pyridin (30 mL) und Acetanhydrid (30 mL) aufgenommen und über Nacht bei Raumtemp. belassen. Dann wird eingengt, mehrmals mit Toluol codestilliert und säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt (Toluol-Aceton 5:1 v/v); Ausb. 1.16 g (89 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 27^\circ$ (c 1.19, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.37–7.16 (m, 15 H, 3 Ph), 5.51 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8.0 Hz, NH), 4.88, 4.72, 4.54, 4.53, 4.50, 4.49 (6 d, 6 H, 3 CH₂C₆H₅), 2.64, 2.60 (2 dq, 2 H, SCH₂CH₃), 2.16, 2.15, 2.07, 2.05, 2.04, 2.03, 1.97 (7 s, 21 H, 7 COCH₃), 1.27 (t, 3 H, SCH₂CH₃).

Anal. Ber. für C₅₅H₆₉NO₂₁S (1112.2): C, 59.40; H, 6.25; N, 1.26; S, 2.88. Gef.: C, 59.68; H, 6.31; N, 1.35; S, 2.76.

Ethylthio-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→2)-3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosid (42). — Die Verbindung **38** (600 mg, 0.54 mmol) wird in Methanol-Ameisensäure (40 mL, 90:1 v/v) gelöst, mit 10 % Pd-C (100 mg) versetzt und bei Normaldruck hydriert. Es erfolgen vier weitere Zugaben von Pd-C (je 100 mg). Nach 20 h ist die Umsetzung beendet. Es wird mit Methanol verdünnt, 15 min mit Ultraschall behandelt, filtriert und eingengt. Anschließend wird in abs. Methanol (5 mL) aufgenommen und bis zur basischen Reaktion mit einer gesättigten Lösung von NH₃ in Methanol versetzt. Nach 15 min wird eingengt und in Pyridin (10 mL) sowie Acetanhydrid (5 mL) aufgenommen. Nach weiteren 1.5 h bei Raumtemp. wird mit Toluol codestilliert. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol-Aceton 3:1 v/v); Ausb. 425 mg (82 %), amorph, $[\alpha]_D^{20} + 16^\circ$ (c 1.19, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 5.73 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8.4 Hz, NH), 2.68, 2.62 (2 dq, 2 H, SCH₂CH₃), 2.15, 2.11, 2.10, 2.08, 2.07, 2.05, 2.04, 1.99, 1.97, 1.95 (10 s, 30 H, 10 COCH₃), 1.32 (t, 3 H, SCH₂CH₃).

Anal. Ber. für C₄₀H₅₇NO₂₄S (967.9): C, 49.64; H, 5.94; N, 1.45; S, 3.31. Gef.: C, 49.42; H, 6.04; N, 1.39; S, 3.40.

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→2)-3, 4- 6- tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosylbromid (43). — Das Thioglycosid **42** (1.47 g, 1.52 mmol) wird in abs. Dichlormethan (100 ml) gelöst und bei 0° mit einer m Lösung von Brom in Dichlormethan (3.7 mL) versetzt. Nach 30 min ist die Reaktion beendet (D.C. Petrolether-Ethylacetat 1:3 v/v). Es wird im Vakuum eingengt, zweimal mit wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Toluol codestilliert; Ausb. 1.49 g (99 %), Sirup; ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 6.07 (bs, 1 H, NH), 2.15, 2.13, 2.12, 2.10, 2.07, 2.07, 2.05, 2.01, 1.97, 1.97 (10 s, 30 H, 10 COCH₃).

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 2)-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranose (**44**). — Das Bromid **43** (1.49 g, 1.51 mmol) wird in Aceton–Wasser (90 mL, 4:1 v/v) gelöst und 4 h bei Raumtemp. gerührt (D.C.: Toluol–Aceton 3:2 v/v). Anschließend wird mit Ethylacetat verdünnt und mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol–Aceton 3:2 v/v); Ausbeute: 1.25 g (90 %), Sirup, Anomerengemisch (α : β = 6:1).

α -Anomer: ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃–2 % CD₃OD, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 2.15, 2.13, 2.09, 2.07, 2.07, 2.06, 2.05, 2.00, 1.97, 1.91 (10 s, 30 H, 10 COCH₃).

Anal. Ber. für C₃₈H₅₃NO₂₅ (923.8): C, 49.41; H, 5.78; N, 1.52. Gef.: C, 49.35; H, 5.81; N, 1.55.

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 2)-3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyltrichloracetimidat (**45**). — Die Hydroxylkomponente **44** (1.25 g, 1.35 mmol) wird in Dichlormethan (18 ml) und Trichloracetonitril (2.74 mL, 27.3 mmol) gelöst und bei 0° mit einer 0.1M Lösung von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Dichlormethan (5.5 mL) gerührt. Nach 30 min wird der Reaktionsansatz unmittelbar auf eine Kieselgelsäule gegeben und gereinigt (Toluol–Aceton 7:4 v/v); Ausb. 1.25 g (87 %), amorph, $[\alpha]_D^{20}$ – 2.5° (*c* 1.05, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 8.74 (s, 1 H, C=NH), 5.97 (d, 1 H, *J*_{2,NH} 9.0 Hz, NH), 2.15, 2.12, 2.11, 2.09, 2.07, 2.06, 2.05, 2.01, 1.97, 1.96 (10 s, 30 H, 10 COCH₃); ¹³C-N.m.r. (67.9 MHz, CDCl₃): 160.10 [OC(NH)CCl₃], 95.23 (C-1), 90.83 (CCl₃).

Anal. Ber. für C₄₀H₅₃Cl₃N₂O₂₅ (1068.2): C, 44.98; H, 5.00; Cl, 9.96; N, 2.62. Gef.: C, 45.19; H, 5.08; Cl, 10.08; N, 2.73.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**46**). — Der Glycosylakzeptor **13** (198 mg, 0.21 mmol), das Imidat **45** (137 mg, 0.13 mmol) und pulverisiertes Molekularsieb 4A werden 1 h bei –10° in Dichlormethan (5 mL) verrührt. Es wird mit einer 0.08M Lösung von BF₃·Et₂O in Dichlormethan (1.7 mL) versetzt. Nach 3 h wird mit Dichlormethan verdünnt, durch eine Filterschicht filtriert, mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und *in vacuo* eingeeengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Ethylacetat–Hexan 3:1 \rightarrow 5:1); Ausb. 127 mg (53 %), amorph. Es werden 133 mg **13** zurückgewonnen, $[\alpha]_D^{20}$ + 8.5° (*c* 1.00 Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.92–7.78 (m, 4 H, Phth), 7.37–7.21 (m, 10 H, 2 Ph), 6.13 (d, 1 H, *J*_{2,NH} 9.5 Hz, NH^s), 4.97, 4.76, 4.62, 4.47 (4 d, 4 H, 2 CH₂C₆H₅), 2.15, 2.12, 2.08, 2.07, 2.06, 2.06, 2.05, 2.00, 1.98, 1.96, 1.96, 1.90, 1.87 (13 s, 39 H, 13 COCH₃); ¹³C-N.m.r. (100.6 MHz, CDCl₃): δ 101.17 (d, *J*_{C-1,H-1} 161 Hz, C-1⁶), 100.01 (d, *J*_{C-1,H-1} 175 Hz, C-1²), 100.01 (d, *J*_{C-1,H-1} 161 Hz, C-1⁵),

99.22 (d, $J_{C-1,H-1}$ 155 Hz, C-1^a), 97.97 (d, $J_{C-1,H-1}$ 170 Hz, C-1^a), 97.69 (d, $J_{C-1,H-1}$ 161 Hz, C-1^a).

Anal. Ber. für C₈₄H₁₀₁N₅O₄₂ (1852.7): C, 54.46; H, 5.50; N, 3.78. Gef.: C, 54.57; H, 5.47; N, 3.89.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-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→2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→6)]-O-(3-O-acetyl-2-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-β-D-glucopyranose (**47**). — Das Hexasaccharid **46** (247 mg, 133 μmol) wird in Methanol (14 mL) gelöst und mit 1 % methanolischer Natriummethanolat-Lösung (1 mL) innerhalb von 2 h entacetyliert. Nach der Neutralisation mit Dowex 50 WX-8 (H⁺) Ionenaustauscher wird abfiltriert und *in vacuo* zum Sirup eingengt. Es wird in Ethanol-Wasser (7 mL, 19:1 v/v) gelöst und mit 80 % Hydrazinhydrat (1.4 mL) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird im Hochvakuum mehrmals mit Butanol codestilliert, zur Trockene eingengt und der Rückstand in Pyridin-Acetanhydrid (6 mL, 2:1 v/v) nachacetyliert. Nach 18 h wird mit Toluol aufgenommen und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgedampft. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol-Aceton 2:1 v/v) und Sephadex LH-20 (Methanol); Ausb. 158 mg (66 %), amorph, $[\alpha]_D^{21} -17.5^\circ$ (c 1.02, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃-2% CD₃OD, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.37–7.14 (m, 10 H, 2 Ph), 4.87, 4.64, 4.62, 4.59 (4 d, 4 H, 2 CH₂C₆H₅), 2.15, 2.10, 2.08, 2.07, 2.07, 2.06, 2.05, 2.03, 2.03, 1.97, 1.95, 1.93, 1.93, 1.91, 1.75 (15 s, 45 H, 15 COCH₃).

Anal. Ber. für C₈₀H₁₀₃N₅O₄₂ (1806.7): C, 53.18; H, 5.75; N, 3.88. Gef.: C, 53.36; H, 5.81; N, 3.97.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-[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→2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→6)]-O-(2,3-di-O-acetyl-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2-desoxy-β-D-glucopyranose (**48**). — Die Verbindung **47** (157 mg, 87 μmol) wird in Methanol (25 mL) und 1,4-Dioxan (2.5 mL) gelöst und in Gegenwart von 10 % Pd-C (230 mg) sowie Acetanhydrid (15 Tropfen) 24 h bei Raumtemp. unter einem H₂-Druck von 2.5 MPa hydriert. Die Lösung wird über eine Filterschicht filtriert, im Hochvakuum zur Trockene eingengt und in Pyridin-Acetanhydrid (4.5 mL, 2:1 v/v) nachacetyliert. Nach 18 h wird im Hochvakuum eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol-Aceton 1:1 v/v); Ausb. 118 mg (79 %), $[\alpha]_D^{20} -26^\circ$ (c 0.975, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 6.20 (d, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, NH²), 5.17 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.6 Hz, NH⁵), 2.18, 2.17, 2.14, 2.14, 2.11, 2.11, 2.09, 2.07, 2.07, 2.06, 2.06, 2.05, 2.04, 2.03, 2.03, 2.01, 1.99, 1.97 (18 s, 54 H, 18 COCH₃).

Anal. Ber. für C₇₂H₉₉N₃O₄₅ (1726.6): C, 50.09; H, 5.78; N, 2.43. Gef.: C, 50.41; H, 5.87; N, 2.49.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-[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 2)-*O*-(3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]*O*-(2,3-di-*O*-acetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-1,3,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**49**). — Das Hexasaccharid **48** (99 mg, 57 μ mol) wird in Acetanhydrid (9.8 mL) gelöst und nach Zugabe von Trifluoressigsäure (0.65 mL) vier Tage bei Raumtemp. belassen. Es wird im Hochvakuum mit Toluol codestilliert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol–Ethanol) 8:1 \rightarrow 5:1 v/v). Das β -Anomer (α : β wie 1:1) läßt sich abtrennen; Ausb. 69 mg (66 %), amorph.

β -Anomer: $[\alpha]_D^{23} - 16.5^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 6.98 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 10.0 Hz, NH^2), 6.96 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 10.0 Hz, NH^3), 5.96 (bs, NH^9), 2.17, 2.17, 2.16, 2.14, 2.13, 2.11, 2.08, 2.08, 2.07, 2.07, 2.06, 2.04, 2.03, 2.03, 2.02, 2.01, 2.01, 1.99, 1.96, 1.95 (20 s, 60 H, 20 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{76}\text{H}_{105}\text{N}_3\text{O}_{48}$ (1828.7): C, 49.92; H, 5.79; N, 2.30. Gef.: C, 50.16; H, 5.98; N, 2.42.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-[*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-*O*- β -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**50**). — Das Anomerengemisch **49** (13 mg, 7 μ mol) wird in Methanol (1.3 mL) gelöst und bei 0° fünf Tage mit K_2CO_3 verrührt. Nach der Neutralisation mit Dowex 50 WX-8 (H^+) Ionenaustauscher wird filtriert, *in vacuo* zur Trockene eingengt, säulenchromatographisch an Sephadex G-25 in Wasser gereinigt und gefriergetrocknet; Ausb. 7.5 mg (95 %), $[\alpha]_D^{20} + 9.8^\circ$ (c 0.92, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, D_2O , bezogen auf HOD, δ 4.8, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 2.08, 2.05, 2.03 (3 s, 9 H, 3 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{31}$ (1114.0): C, 45.28; H, 6.42; N, 3.77. Gef.: C, 45.01; H, 6.26; N, 3.63.

O-(3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2-*O*-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-di-*O*-acetyl-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**51**). — Das Trisaccharid **12** (235 mg, 0.23 mmol) wird bei 0° in Acetanhydrid–Trifluoressigsäure (25 mL, 14:1 v/v) gelöst und unter langsamer Erwärmung auf Raumtemp. belassen. Nach 5.5 h wird im Hochvakuum mehrfach mit Toluol codestilliert und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol–Aceton 12:1 v/v) gereinigt. Die im α : β -Verhältnis von 3:1 entstandenen Anomeren lassen sich nicht vollständig trennen; Ausb. 209 mg (81 %), Sirup, Anomerengemisch.

α -Form $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.85–7.71 (m, 4 H, Phth), 7.41–7.12 (m, 10 H, 2 Ph), 5.91, 5.39, 5.31, 5.20 (4 mc, 4 H, Allyl), 5.10 (d, 1 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.88–4.80 (m, 2 H, Allyl), 4.86, 4.70, 4.60 (3 d, 3 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.13–4.05, 3.43–3.34 (2 m, 4 H, Allyl), 2.16, 2.07, 2.04, 2.02, 1.83 (5 s, 15 H, 5 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_{21}$ (1129.1): C, 59.57; H, 5.71; N, 4.96. Gef.: C, 59.69; H, 5.74; N, 5.05.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-6-O-acetyl-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- α , β -D-glucopyranose (**52**). — Die Substanz **51** (209 mg, 0.19 mmol) wird in Oxolan-Piperidin (2.2 mL, 15:1 v/v) gelöst und 6 h bei Raumtemp. belassen. Anschließend wird *in vacuo* eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol-Aceton 8:1 v/v) gereinigt; Ausb. 149 mg (74 %), Sirup, Anomerengemisch α : β 3:2.

α -Form $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 -2% CD_3OD , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.78 (mc, 4 H, Phth), 7.38–7.12 (m, 10 H, 2 Ph), 5.90, 5.40, 5.32, 5.20 (4 mc, 4 H, Allyl), 5.07, 4.82 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.82 (mc, 2 H, Allyl), 4.73, 4.59 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.05, 3.40 (2 mc, 4 H, Allyl), 2.07, 2.04, 2.03, 2.01 (4 s, 12 H, 4 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_{20}$ (1087.1): C, 59.66; H, 5.75; N, 5.15. *Gef.:* C, 59.39; H, 5.88; N, 5.20.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-6-O-acetyl-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosylbromid (**53**). — Die Hydroxylverbindung **52** (295 mg, 0.27 mmol) wird in Dichlormethan (15 mL) gelöst und bei Raumtemp. mit Bromo-*N,N*-dimethylformamidiniumbromid (700 mg, 3.22 mmol) in Acetonitril-Dichlormethan (28 mL, 4:3 v/v) versetzt. Nach 12 h wird mit Toluol verdünnt, durch eine Filterschicht filtriert und das Filtrat *in vacuo* eingeeengt; Aubs. 306 mg (98 %), Sirup; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.88–7.72 (m, 4 H, Phth), 7.41–7.13 (m, 10 H, 2 Ph), 5.92, 5.41, 5.32, 5.21 (4 mc, 4 H, Allyl), 5.09, 4.87 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.87–4.79 (m, 2 H, Allyl), 4.69, 4.57 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.12–4.04, 3.37–3.33 (2 m, 4 H, Allyl), 2.08, 2.04, 2.02, 1.84 (4 s, 12 H, 4 COCH_3).

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-6-O-acetyl-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosid (**54**). — Ein Gemisch aus Silbersilikat (300 mg), pulverisiertem Molekularsieb 4A (500 mg) und Benzylalkohol (0.3 mL, 2.9 mmol) wird in Dichlormethan (3 mL) 1 h unter Lichtausschluß bei -20° gerührt. Dann wird das Bromid **53** (306 mg, 0.27 mmol) in Dichlormethan (5 mL) langsam zugetropft. Nach 2 h wird mit Dichlormethan verdünnt, durch eine Filterschicht filtriert, eingeeengt, zur Entfernung des überschüssigen Benzylalkohols zunächst mit Wasser und schließlich mit Toluol codestilliert. Das gereinigte Produkt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether-Ethylacetat 9:4 v/v) erhalten. Die anomeren Glycoside entstehen im Verhältnis β : α wie 5:1; Ausb. 194 mg (62 %), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 14.2^\circ$ (c 1.00, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.85–7.71 (m, 4 H, Phth), 7.40–7.13 (m, 15 H, 3 Ph), 5.90, 5.38, 5.34, 5.20 (4 mc, 4 H, Allyl), 4.92, 4.88 (2 d, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.88, 4.83 (2 mc, 2 H, Allyl), 4.80, 4.69, 4.64, 4.63 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.11, 4.02, 3.41 (3 mc, 4 H, Allyl), 2.07, 2.06, 2.01, 1.83 (4 s, 12 H, 4 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{20}$ (1177.2): C, 62.24; H, 5.82; N, 4.76. *Gef.:* C, 62.14; H, 5.76; N, 4.88.

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-6-O-acetyl-2-azido-3-O-benzyl-2-des-

oxy-β-D-glucopyranosid (55). — Eine Lösung von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (~ 1 mg) in frisch destilliertem, absolutem Oxolan (5 mL) wird 2 min bei Raumtemp. unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Man beobachtet eine Entfärbung der zuvor leicht rötlich gefärbten Lösung. Anschließend wird wiederholt kurzzeitig evakuiert und mit N_2 begast. Zu dieser Lösung wird unter N_2 eine Lösung des Trisaccharides **54** (160 mg, 0.14 mmol) in Oxolan (5 mL) gegeben. Nach 2 h wird mit Wasser (2.5 mL) und Iod (160 mg, 0.63 mmol) versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit Ethylacetat-Wasser aufgenommen, die organische Phase mit 5% wäßriger NaHSO_3 -Lösung ($2 \times$ je 11 mL) und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und *in vacuo* eingengt. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol-Aceton 10:1 v/v); Ausb. 125 mg (84 %), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 24^\circ$ (*c* 1.02, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.86–7.75 (m, 4 H, Phth), 7.37–7.18 (m, 15 H, 3 Ph), 4.92, 4.89, 4.87, 4.74, 4.64, 4.59 (6 d, 6 H, 3 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.09, 2.07, 2.05, 1.85 (4 s, 12 H, 4 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{55}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{20}$ (1097.1): C, 60.21; H, 5.51; N, 5.11. Gef.: C, 60.24; H, 5.60; N, 5.18.

Benzyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-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→2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→6)]-O-(2-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-6-O-acetyl-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosid (56). — Die Hydroxyalkomponente **55** (20 mg, 0.018 mmol) wird zusammen mit dem Imidat **45** (20 mg, 0.019 mmol) und pulverisiertem Molekularsieb 4A (200 mg) in Dichlormethan (1.5 mL) 1 h bei 0° gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 0.08M $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan (0.25 mL), hinzugefügt. Nach 2 h wird mit Dichlormethan verdünnt, über eine Filterschicht filtriert, mit gesättigter, wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingengt. Es folgen zwei säulenchromatographische Trennungen an Kieselgel (Toluol-Aceton 3:1 \rightarrow 3:2 und Dichlormethan-Methanol 30:1); Ausb. 15 mg (41 %), amorph, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 13.8^\circ$ (*c* 1.50 Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.91–7.79 (m, 4 H, Phth), 7.36–7.17 (m, 15 H, 3 Ph), 5.88 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9.4 Hz, NH^{F}), 4.90, 4.85, 4.78, 4.72, 4.65, 4.48 (6 d, 6 H, 3 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.18, 2.15, 2.12, 2.10, 2.08, 2.08, 2.07, 2.04, 2.04, 2.02, 1.98, 1.97, 1.88, 1.86 (14 s, 42 H, 14 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{93}\text{H}_{111}\text{N}_5\text{O}_{44}$ (2002.9): C, 55.77; H, 5.59; N, 3.50. Gef.: C, 55.64; H, 5.68; N, 3.56.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-O-(2-O-benzyl-6-O-tert-butyltrimethylsilyl-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-β-D-glucopyranose (57). — Das Trisaccharid **13** (92 mg, 0.097 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (2 mL) gelöst, mit Imidazol (35 mg) und bei 0° mit *tert*-Butylchloridimethylsilan (35 mg, 0.22 mmol) versetzt. Nach 1 h wird mit Wasser (0.2 mL) gerührt, eingengt und mit Toluol codestilliert. Es wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingengt. Eine Reinigung erfolgt durch säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (To-

luol-Aceton 8:1); Ausb. 72 mg (70 %), amorph, $[\alpha]_D^{24} + 9.4^\circ$ (c 1.12, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.88–7.75 (m, 4 H, Phth), 7.40–7.22 (m, 10 H, 2 Ph), 4.90, 4.81, 4.54, 4.48 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.80 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 3.8 Hz, OH), 2.04, 2.03, 1.84 (3 s, 9 H, 3 COCH_3), 0.75 (s, 9 H, C_4H_9), -0.15, -0.16 (2 s, 6 H, 2 CH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{32}\text{N}_6\text{N}_4\text{O}_{18}\text{Si}$ (1061.2): C, 58.86; H, 6.08; N, 5.28. Gef.: C, 59.04; H, 6.12; N, 5.35.

O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-O-benzyl-6-O-chloroacetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**58**). — Zu einer Lösung der Hydroxylkomponente **13** (130 mg, 0.137 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (1 mL) werden NaHCO_3 (20 mg, 0.24 mmol) und bei 0° eine Lösung von Chloroetanhydrid (50 mg, 0.292 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (0.3 mL) gegeben. Nach 3 h wird mit Methanol versetzt, eingengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und zur Trockene eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol-Aceton 9:1 v/v); Ausb. 80 mg (57 %), amorph, $[\alpha]_D^{23} + 27.5^\circ$ (c 1.01, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.88–7.78 (m, 4 H, Phth), 7.42–7.22 (m, 10 H, 2 Ph), 4.94, 4.84, 4.55, 4.48 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.99 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 3.1, OH), 2.09, 2.07, 1.85 (3 s, 9 H, 3 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{ClN}_4\text{O}_{19}$ (1023.4): C, 56.33; H, 5.02; Cl, 3.46; N, 5.47. Gef.: C, 56.28; H, 5.09; Cl, 3.57; N, 5.51.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(3,6-di-O-allyl-2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**59**). — Das Trisaccharid **20** (290 mg; 0.32 mmol) wird in Methanol-Butylamin (20 mL, 5:1 v/v) 40 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wird *in vacuo* eingengt und mit Toluol codestilliert. Es wird in Pyridin (10 mL) aufgenommen und mit Acetanhydrid (5 mL) sowie einer katalytischen Menge 4-Dimethylaminopyridin versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. wird eingengt, mit Toluol codestilliert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol-Ethylacetat 2:1 \rightarrow 1:2 v/v, 0.2 MPa) und Sephadex LH-20 (Methanol) gereinigt; Ausb. 228 mg (75%), amorph, $[\alpha]_D^{18} - 31.5^\circ$ (c 1.03, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3 , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.43–7.24 (m, 10 H, 2 Ph), 5.86 (mc, 2 H, 2 Allyl), 5.74 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 9.4 Hz, NH), 5.30, 5.19, 5.16, 5.10 (4 mc, 4 H, 4 Allyl), 4.93, 4.82, 4.65, 4.58 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.16–4.11 (m, 2 H, 2 Allyl), 4.03–3.93 (m, 2 H, 2 Allyl), 2.05, 2.01, 2.01, 1.93 (4 s, 12 H, 4 COCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{17}$ (939.0): C, 58.84; H, 6.23; N, 5.97. Gef.: C, 58.79; H, 6.26; N, 5.88.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**60**). — Eine Lösung von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (~ 1 mg) in frisch destilliertem, absolutem Oxolan (5 mL) wird 2 min bei Raumtemperatur unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Man beobachtet eine Entfärbung der zuvor leicht rötlich gefärbten Lösung. Anschließend wird wiederholt kurzzeitig evakuiert und mit N_2

begast. Zu dieser Lösung wird unter N_2 eine Lösung des Trisaccharides **59** (115 mg, 0.122 mmol) in Oxolan (5 mL) gegeben. Nach 2 h wird mit Wasser (2.5 mL) und Iod (125 mg, 0.49 mmol) versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wird in Ethylacetat aufgenommen, die organische Phase mit 5% wäßriger $NaHSO_3$ -Lösung (2 \times je 9 mL) und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und *in vacuo* eingeeengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol-Aceton 2:1 v/v); Ausb. 94 mg (89 %), amorph, $[a]_D^{19} - 27^\circ$ (*c* 1.31, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$ -2% CD_3OD , Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.44–7.22 (m, 10 H, 2 Ph), 4.91, 4.85, 4.61 (1 s, 2 d, 4 H, 2 $CH_2C_6H_5$), 2.07, 2.05, 2.04, 1.95 (4 s, 12 H, 4 $COCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{40}H_{50}N_4O_{17}$ (858.9): C, 55.94; H, 5.87; N, 6.52. Gef.: C, 56.09; H, 5.78; N, 6.56.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-O-(2-O-benzyl-6-O-chloracetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**61**). — Zu einer Lösung der Hydroxylkomponente **60** (118 mg, 0.137 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (1 mL) werden $NaHCO_3$ (20 mg, 0.24 mmol) und bei 0° eine Lösung von Chloressigsäureanhydrid (50 mg, 0.292 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (0.3 mL) gegeben. Nach 45 min wird mit Methanol versetzt, eingeeengt, in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und zur Trockene eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Toluol-Ethylacetat 1:1 \rightarrow 1:2 v/v); Ausb. 98 mg (76 %), amorph, $[a]_D^{18} - 21.5^\circ$ (*c* 1.11, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$, Protonen der Pyranoseringe siehe Tabelle I): δ 7.43–7.24 (m, 10 H, 2 Ph), 5.97 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.2 Hz, NH^a), 4.95, 4.86, 4.62, 4.55 (4 d, 4 H, 2 $CH_2C_6H_5$), 4.14 (d, 1 H, $J_{3,OH}$ 2.4 Hz, OH^b), 4.02, 3.98 (2 d, 2 H, $COCH_2Cl$), 2.07, 2.04, 2.03, 1.96 (4 s, 12 H, 4 $COCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{42}H_{51}ClN_4O_{18}$ (935.3): C, 53.93; H, 5.50; Cl, 3.79; N, 5.99. Gef.: C, 53.84; H, 5.42; Cl, 3.72; N, 5.88.

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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-O-(2-O-benzyl-6-O-chloracetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**62**). — Die Verbindung **61** (157 mg, 168 μ mol) und der Glycosyldonor **45** (116 mg, 109 μ mol) werden mit pulverisiertem Molekularsieb 4A (1 g) in Dichlormethan (5 mL) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend kühlt man auf -20° , gibt eine Lösung von 0.08M $BF_3 \cdot Et_2O$ in Dichlormethan (1.35 mL) dazu und rührt weiter bei -20° . Nach 1.5 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach insgesamt 6 h wird mit Dichlormethan verdünnt, über eine Filterschicht filtriert, mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingeeengt. Es folgt eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel zunächst mit Toluol-Aceton 4:1 v/v, dabei erhält man Verbindung **61** (108.5 mg, 69%) zurück; anschließend wird mit Dichlormethan-Methanol 30:1 v/v eluiert; Ausb. (19%), amorph, $[a]_D^{22} - 14.5^\circ$ (*c* 1.0, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$; Protonen der Pyranoseringe, siehe Tab. I): δ 7.54–7.23 (m, 10 H, 2 Ph), 6.00 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.8 Hz, NH^a), 5.52 (bs, 1 H, NH^b),

4.94, 4.85, 4.68, 4.62 (4 d, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.05, 4.00 (2 d, 2 H, COCH_2Cl), 2.17, 2.11, 2.10, 2.10, 2.09, 2.08, 2.03, 2.03, 2.01, 1.99, 1.98, 1.98, 1.96, 1.95 (14 s, 42 H, 14 COCH_3); ^{13}C -N.m.r. (100.6 MHz, CDCl_3): δ 102.2 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 159 Hz, C-1⁵), 101.7 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 161 Hz, C-1⁶), 100.6 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 174 Hz, C-1²), 100.1 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 168 Hz, C-1⁴), 99.0 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 160 Hz, C-1⁹), 98.3 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 157 Hz, C-1³), 40.6 (s, COCClH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{102}\text{ClN}_5\text{O}_{42}$ (1841.1): C, 52.19; H, 5.58; Cl, 1.93; N, 3.80. Gef.: C, 52.48; H, 5.49; Cl, 2.01; N, 3.83.

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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**63**). — Die Verbindung **62** (244 mg, 0.13 mmol) wird in einem Gemisch aus 2,6-Dimethylpyridin (3.2 mL) und Eisessig (1.1 mL) gelöst. Man gibt eine Hydrazindithiocarbonat-Lösung³¹ (1.3 mL, 0.49 mmol) dazu und rührt bei Raumtemp. Nach 30 min wird mehrfach mit EthanolToluol *in vacuo* eingeeengt, säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol-Aceton 2:1 \rightarrow 1:1 v/v) getrennt und an Sephadex LH-20 mit Methanol nachgereinigt; Ausb. 126 mg (54%), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -25.5^\circ$ (c 1.0, Chloroform); ^1H -N.m.r. (400 MHz, CDCl_3 ; Protonen der Pyranoseringe, siehe Tab. I): δ 7.50–7.23 (m, 10 H, 2 Ph), 4.89, 4.84, 4.63 (1 s, 2 d, 2 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.16, 2.10, 2.10, 2.09, 2.09, 2.08, 2.06, 2.03, 2.03, 2.00, 1.98, 1.96, 1.96, 1.94 (14 s, 42 H, 14 CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{101}\text{N}_5\text{O}_{41}$ (1764.7): C, 53.09; H, 5.77; N, 3.97. Gef.: C, 53.30; H, 5.89; N, 2.06.

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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-1,6-anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy- β -D-glycopyranose (**64**). — Die Verbindung **63** (126 mg, 71 μmol) und der Glycosyldonor **45** (117 mg, 109 μmol) werden mit pulverisiertem Molekularsieb 4A (1 g) in Dichlormethan (3.5 mL) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend kühlt man auf -10° , gibt eine Lösung von 0.08M $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan (1.4 mL), dazu und rührt weiter bei -10° . Nach 2.5 h wird mit Dichlormethan verdünnt, über eine Filterschicht filtriert, mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingeeengt. Es folgt eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (Dichlormethan–Methanol 30:1 \rightarrow 15:1 v/v; Ausb. 110.3 mg (58%), $[\alpha]_{\text{D}}^{21} -6.5^\circ$ (c 1.16, Chloroform); ^1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6 ; Protonen der Pyranoseringe, siehe Tab. I): δ 7.70–7.16 (m, 10 H, 2 Ph), 5.06, 4.53, 4.32 (1 s, 2 d, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.40, 2.23, 2.13, 2.09, 2.05, 2.02, 2.01, 1.99, 1.93, 1.93, 1.92, 1.90, 1.84, 1.78, 1.77, 1.77, 1.76, 1.76, 1.72, 1.72, 1.66, 1.58, 1.57, 1.50 (24 s, 72 H, 24 CH_3CO); ^{13}C -N.m.r. (100.6 MHz, C_6D_6): δ 103.0 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 161 Hz, C-1⁵), 102.2 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 163 Hz, C-1⁶), 101.4 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 162 Hz, C-1⁶), 101.1 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 178 Hz, C-1²), 100.5 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 172 Hz, C-1⁴), 100.0 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 162 Hz, C-1⁵), 99.7 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 161 Hz, C-1⁹), 98.8 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 174 Hz, C-1⁴), 98.3 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 152 Hz, C-1³).

Anal. Ber. für $C_{116}H_{152}N_6O_{65}$ (2670.5): C, 52.17; H, 5.74; N, 3.15. Gef.: C, 52.12; H, 5.85; N, 3.19.

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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-acetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose (**65**). — Das Nonasaccharid **64** (80 mg, 30 μ mol) wird in Methanol (20 mL) und 1,4-Dioxan (2 mL) gelöst und in Gegenwart von 10% Pd-C (130 mg) sowie Acetanhydrid (18 Tropfen) zwei Tage bei Raumtemp. unter einem H_2 -Druck von 2.5 MPa hydriert. Die Lösung wird über eine Filterschicht filtriert, im Hochvakuum zur Trockene eingengt und in Pyridin-Acetanhydrid (3 mL, 2:1 v/v) nachacetyliert. Nach 18 h wird im Hochvakuum eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol-Aceton 1:1 v/v); Ausb. 48.3 mg (62.2%), $[\alpha]_D^{22} - 27^\circ$ (c 1.0, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6 -15% CD_3OD ; Protonen der Pyranoseringe, siehe Tab. I): δ 7.89 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, NH^9), 6.84 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, NH^9).

Anal. Ber. für $C_{108}H_{148}N_4O_{68}$ (2590.3): C, 50.08; H, 5.76; N, 2.16. Gef.: C, 50.15; H, 5.84; N, 2.15.

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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-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 2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 6)]-O-(2-O-acetyl- β -D-mannopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-1,3,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**66**). — Die Verbindung **65** (48.3 mg, 18.6 μ mol) wird in Acetanhydrid (4.5 mL) gelöst und nach Zugabe von Trifluoressigsäure (0.3 mL) zwei Tage bei Raumtemp. belassen. Es wird im Hochvakuum mit Toluol codestilliert und zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol-Aceton 2:3 v/v). Man erhält ein Anomerengemisch (α : β wie 1:1); Ausb. 30.4 mg (61%). Durch H.p.l.c. kann das β -Anomer (6 mg) abgetrennt werden (Toluol-Ethanol 5:1 v/v). β -D-Anomer: $[\alpha]_D^{22} - 31.5^\circ$ (c 0.5, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, CD_3OD ; Protonen der Pyranoseringe, siehe Tab. I): δ 2.15, 2.15, 2.13, 2.13, 2.12, 2.12, 2.11, 2.11, 2.11, 2.09, 2.09, 2.07, 2.05, 2.04, 2.04, 2.04, 2.03, 2.03, 2.02, 2.02, 1.99, 1.99, 1.98, 1.95, 1.95, 1.93, 1.92, 1.92, 1.90 (29 s, 87 H, 29 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{112}H_{154}N_4O_{71}$ (2692.4). C, 49.96; H, 5.77; N, 2.08. Gef.: C, 49.84; H, 5.81; N, 2.11.

O- β -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-O-[(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 4)]-O-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 \rightarrow 2)-O- α -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 6)]-O- β -D-mannopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxy- α,β -D-glucopyranose (**67**). — Das Anomerengemisch **66**

(29.5 mg, 10.9 μ mol) wird in absolutem Methanol (3.3 ml) gelöst und bei 0° zwei Tage mit K_2CO_3 (8.5 mg) verrührt. Nach der Neutralisation mit Dowex 50 WX-8 (H^+) Ionenaustauscher wird zur Trockene eingengt, säulenchromatographisch an Sephadex G-25 mit Wasser gereinigt und gefriergetrocknet, Ausb. 17.1 mg (95%). $[a]_D^{23} + 9.4^\circ$ (c 1.0, Wasser); 1H -N.m.r. (400 MHz, D_2O , bezogen auf HOD, δ 4.8; Protonen der Pyranoseringe, siehe Tab. I): δ 2.10, 2.09, 2.08, 2.07, (4 s, 12 H, 4 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{62}H_{104}N_4O_{46}$ (1641.5): C, 45.37; H, 6.39; N, 3.41; Gef.: C, 45.26; H, 6.32; N, 3.34.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung der Untersuchungen gedankt. Dr. V. Sinnwell danken wir für die Hilfe bei den N.m.r.-Experimenten. Der NATO sei für Unterstützung gedankt.

LITERATUR

- 1 H. Paulsen und A.C. Heitmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1989) 655.
- 2 J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 37 (1980) 157–223.
- 3 E. Berger, E. Buddicke, J.P. Kamerling, A. Kobata, J.C. Paulson, und J.F.G. Vliegthart, *Experientia*, 38 (1982) 1129–1258.
- 4 S. Narasimhan, *J. Biol. Chem.*, 257 (1982) 10 235–10 242; H. Schachter, S. Narasimhan, P. Gleeson und G. J. Vella, *Can. J. Biochem. Cell. Biol.*, 61 (1983) 1049–1066; S. Narasimhan, J.C. Freed, und H. Schachter, *Biochemistry*, 24 (1985) 1694–1700.
- 5 H. Paulsen, R. Lebuhn, und O. Lockhoff, *Carbohydr. Res.*, 103 (1982) C7–C11.
- 6 H. Paulsen und R. Lebuhn, *Carbohydr. Res.*, 125 (1984) 21–45.
- 7 T. Ogawa, T. Kitajima, und T. Nukada, *Carbohydr. Res.* 123 (1983) c8–c11.
- 8 T. Ogawa, K. Katano, K. Sarajima, und M. Matsui, *Tetrahedron*, 37 (1981) 2779–2786.
- 9 S. Koto, K. Takenaka, N. Morishima, A. Sugomoto, und S. Zen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 3603–3604.
- 10 C.A.A. van Boeckel, T. Beetz, und S.F. van Aelst, *Tetrahedron*, 40 (1984) 4097–4107; C.A.A. van Boeckel und T. Beetz, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 104 (1985) 171–173.
- 11 H. Paulsen und W. Stenzel, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2348–2357.
- 12 H. Paulsen, M. Heume, Z. Györgydeak, und R. Lebuhn, *Carbohydr. Res.*, 144 (1985) 57–70.
- 13 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; *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 29 (1975) 258–264.
- 14 T. Ogawa, K. Katano, und M. Matsui, *Carbohydr. Res.* 64 (1978) C3–C9; J. Arnarp, und J. Lönngren, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 32 (1978) 696–697.
- 15 R.U. Lemieux, T. Takeda, und B.J. Young, *ACS Symp. Ser.*, 39 (1976) 90–117.
- 16 D. Baudry, M. Ephritikhine, und H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 694–695; J.J. Olivoort, C.A.A. van Boeckel, J.H. de Koning, und J.H. van Boom, *Synthesis*, (1981) 305–308.
- 17 M.A. Nashed, und L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1274–1276.
- 18 B. Fraser-Reid, D.L. Walkers, S.Y.K. Tam, und N.L. Holder, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3950–3954.
- 19 N.E. Byramova, M.V. Ovchinnikov, L.M. Backinowsky, und N.K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.*, 124 (1983) c8–c11.
- 20 H. Lönn, *Carbohydr. Res.*, 139 (1985) 105–113.
- 21 G. Grundler und R.R. Schmidt, *Carbohydr. Res.*, 135 (1985) 203–218.
- 22 P. Fügedi und P.J. Garegg, *Carbohydr. Res.*, 149 (1986) c9–c12; F. Andersson, P. Fügedi, P.J. Garegg, und M.A. Nashed, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3919–3922.
- 23 T. Ogawa, K. Beppu, und S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) c6–c9.

- 24 F. Weygand, H.J. Bestmann, und H. Ziemann, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 1040–1043; F. Weygand, H. Ziemann, und H.J. Bestmann, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2534–2537; M.L. Wolfrom, und W. Groebke, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2986–2988.
- 25 J. Arnarp, und J. Lönnngren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1000–1002; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1981) 2070–2074; J. Arnarp, M. Haraldsson, und J. Lönnngren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1982) 1841–1844.
- 26 T. Ogawa, M. Sugimoto, T. Kitajima, K.K. Sadozai, und T. Nukada, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5739–5742.
- 27 R. Kuhn und R. Brossmer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 616 (1958) 221–225.
- 28 D.R. Hepburn und H.R. Hudson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1976) 754–757.
- 29 E.J. Corey und A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6190–6191.
- 30 G.J.F. Chittenden und H. Regeling, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 106 (1987) 44–47.
- 31 C.A.A. van Boeckel und T. Beetz, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3775–3778.