



ger  $\beta$ -glycosidischer Verknüpfungen von Mannose mit sekundären Hydroxylgruppen ist ein bisher sehr unbefriedigend gelöstes Problem. Um zu dieser Bindung zu kommen, sind strapaziöse synthetische Umwege eingeschlagen worden. Dabei wurde zunächst die  $\beta$ -glycosidische Verknüpfung mit einem Glucosederivat durchgeführt, das dann nach Oxidation an C-2 zur *manno*-Konfiguration reduziert werden mußte<sup>3-5</sup>).

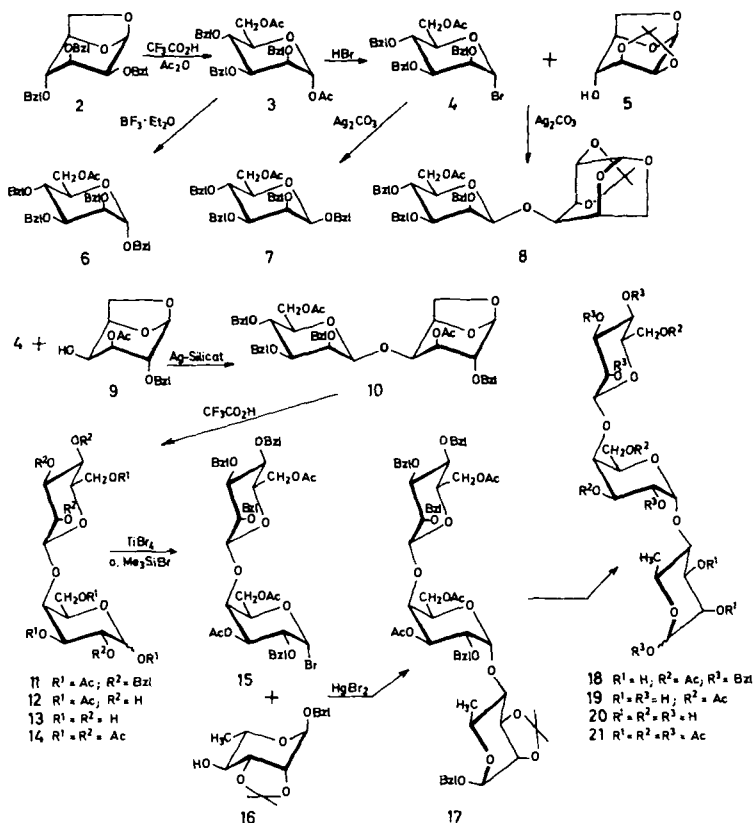
Ausgehend von Glycosylhalogeniden mit *manno*-Konfiguration ergibt die Nachbargruppen-unterstützte Glycosidsynthese stets  $\alpha$ -Glycoside. Zur Herstellung eines  $\beta$ -Glycosides müßte ein Halogenid mit nicht Nachbargruppen-aktivem Substituenten an C-2 eingesetzt werden. Das stabilere  $\alpha$ -Halogenid müßte dann, möglichst unter strenger Inversion, zum  $\beta$ -Glycosid reagieren. Dies ist eine schwierige Reaktion, denn Anomerisierungen des  $\alpha$ -Halogenides, wie sie in der *gluco*- und *galacto*-Reihe zur  $\alpha$ -Glycosidsynthese genutzt werden, sind auch bei entsprechenden  $\alpha$ -Mannopyranosylhalogeniden relevant. Dabei liefert das intermediär entstehende hochreaktive  $\beta$ -Halogenid dann Anteile an  $\alpha$ -Glycosid. Die Bildung eines Anomerengemisches wäre somit unvermeidlich, was auch bei der Methanolyse benzylierter  $\alpha$ -D-Mannopyranosylhalogenide zu beobachten ist<sup>6</sup>). Auch der bisher praktizierte Einsatz von 2,3-Carbonatgeschützten  $\alpha$ -Mannopyranosylhalogeniden ergibt nur begrenzte Resultate<sup>7</sup>). Nach unserer Ansicht sind hier nur Fortschritte zu erzielen, wenn unter Ausschluß von Lewis-Säuren, die die Anomerisierung katalysieren, mit einem unlöslichen Katalysator in heterogener Phase gearbeitet wird. Untersuchungen mit einem aktivierten Silbercarbonat-Katalysator hatten wir bereits unternommen<sup>8</sup>). *Garegg* et al.<sup>9</sup>) konnten mit Halogeniden der 2,3;4,6-Di-*O*-cyclohexylden-D-mannopyranose zu vergleichbaren Ergebnissen kommen.

Wie wählten als Ausgangsprodukt die 1,6-Anhydro-2,3,4-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranose (**2**)<sup>10</sup>). Durch Acetolyse bei Gegenwart von Trifluoressigsäure ist das  $\alpha$ -anomere Diacetat **3** erhältlich. Dessen Umsetzung mit HBr in Dichlorethan oder mit Titan-tetrabromid liefert in guten Ausbeuten das  $\alpha$ -Bromid **4**. Damit stand ein für die  $\beta$ -Glycosidsynthese geeignetes Halogenid zur Verfügung.

Mit dem unlöslichen Katalysator Silbercarbonat reagiert **4** mit Benzylalkohol einheitlich mit 79% zum  $\beta$ -Glycosid **7**. Bei Gegenwart von Quecksilbercyanid oder Tetraethylammoniumbromid liefert **4** mit Benzylalkohol stets Anomerengemische der Benzylglycoside **6** und **7**. Dies zeigt die Wichtigkeit des Ausschlusses von Anomerisierungs-Katalysatoren und die notwendige Anwendung eines Katalysators in heterogener Phase, der ausschließlich die Reaktion unter Inversion an C-1 fördert. Interessanterweise reagiert das Acetat **3** bei Gegenwart von Bortrifluorid mit Benzylalkohol stereoselektiv zum  $\alpha$ -Glycosid **6**.

Die Reaktion von einfachen Alkoholen mit Pyranosylhalogeniden ist, wie von uns diskutiert<sup>11</sup>), sehr wenig charakteristisch und nicht als Modellreaktion für eine Disaccharidsynthese geeignet. Die jeweiligen Reaktivitäten müssen in einer Disaccharidsynthese überprüft werden. Wir haben daher die Probereaktion von **4** mit dem *manno*-Derivat **5** durchgeführt. Die Umsetzung mit **5** in Dichlormethan bei Gegenwart von Silbercarbonat und Drierite bei Raumtemperatur liefert zu 26% ein Disaccharid, welches ausschließlich aus dem  $\beta$ -glycosidischen Produkt **8** besteht. Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute und eine Verkürzung der Reaktionszeit ließ sich mit einem neuen

Silbersilicat-Katalysator erreichen, der einheitlich das  $\beta$ -Glycosid **8** bei einer Reaktionstemperatur von  $-10^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 min in 76proz. Ausbeute liefert. Damit ist der Weg für eine effektive stereoselektive  $\beta$ -Glycosidsynthese von mannosehaltigen Oligosacchariden offengelegt.



Der Silbersilicat-Katalysator wird durch Fällung<sup>12)</sup> auf der Oberfläche von neutralem Aluminiumoxid dargestellt. Hierzu wird Silbernitrat mit Natriumsilicat in wäßriger Lösung bei Gegenwart von neutralem Aluminiumoxid umgesetzt. Der fertige Katalysator muß sorgfältig getrocknet und möglichst unter Lichtausschluß aufbewahrt werden. Dieses Reagenz hat sich als besonders geeignet für die Synthese von  $\beta$ -D-mannosidisch verknüpften Oligosacchariden erwiesen. Dementsprechend ist auch eine Anwendung in der L-Rhamnose-Reihe mit Erfolg möglich. Auch hier lassen sich mit guter Ausbeute und hoher Stereoselektivität  $\beta$ -L-glycosidisch verknüpfte Disaccharide aus z. B. zwei Rhamnose-Einheiten darstellen<sup>13)</sup>.

Die anomere Zuordnung in den Glycosiden **6**, **7** und **8** ist mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums unsicher. Die Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  unterscheiden sich bei der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form nur wenig voneinander, da gleiche Interplanarwinkel vorliegen. Zur Anomeren-

zuordnung wurde daher auf die nicht entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zurückgegriffen, bei denen die Kopplungskonstante  $J_{\text{C-1,1-H}}$  beobachtbar ist. Diese Kopplung hat beim  $\beta$ -Mannosid **7** den Wert von 153.6 Hz. Hierdurch<sup>14)</sup> und durch Vergleiche der optischen Drehungen der anomeren Benzylmannoside **6** und **7** war die Zuordnung einfach möglich.

Nachdem die Synthese von **8** gelungen war, konnte die Darstellung des Mannosehaltigen Schlüsselements im Saccharid **1** aus Mannose und Galactose in Angriff genommen werden. Eine geeignete Kopplungskomponente für **4** ist das selektiv blockierte Galactose-Derivat **9**<sup>1)</sup>. Die Umsetzung des Halogenides **4** mit **9** bei Gegenwart von Silbercarbonat und Drierite liefert stereoselektiv das Verknüpfungsprodukt **10**, aber nur mit 28% Ausbeute. Setzt man dagegen molare Mengen von **4** und **9** in Methylenchlorid bei Gegenwart von Silbersilicat um, so läuft die Reaktion bei  $-15^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten ab. Das einheitliche  $\beta$ -glycosidisch verknüpfte Disaccharid **10** kann dann mit 80% Ausbeute isoliert werden. Anteile an  $\alpha$ -glycosidisch verknüpftem Disaccharid wurden nicht gefunden.

Für das Disaccharid **10** wurde somit ein ergiebiger Syntheseweg aufgefunden, so daß **10** umgewandelt und für weitere aufbauende Oligosaccharid-Synthesen eingesetzt werden konnte. Die acetolytische Öffnung des 1,6-Anhydrorings in **10** gelingt bei Gegenwart von Trifluoressigsäure und man erhält das Acetat **11**. Die hydrierende Abspaltung der Benzylgruppen von **11** führt zu **12**, das katalytisch leicht zum vollständig entblockierten Disaccharid **13** entacetyliert werden kann. Zur Charakterisierung wurde **13** in das Octaacetat **14** übergeführt. Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten stimmen gut mit den angegebenen Strukturen überein.

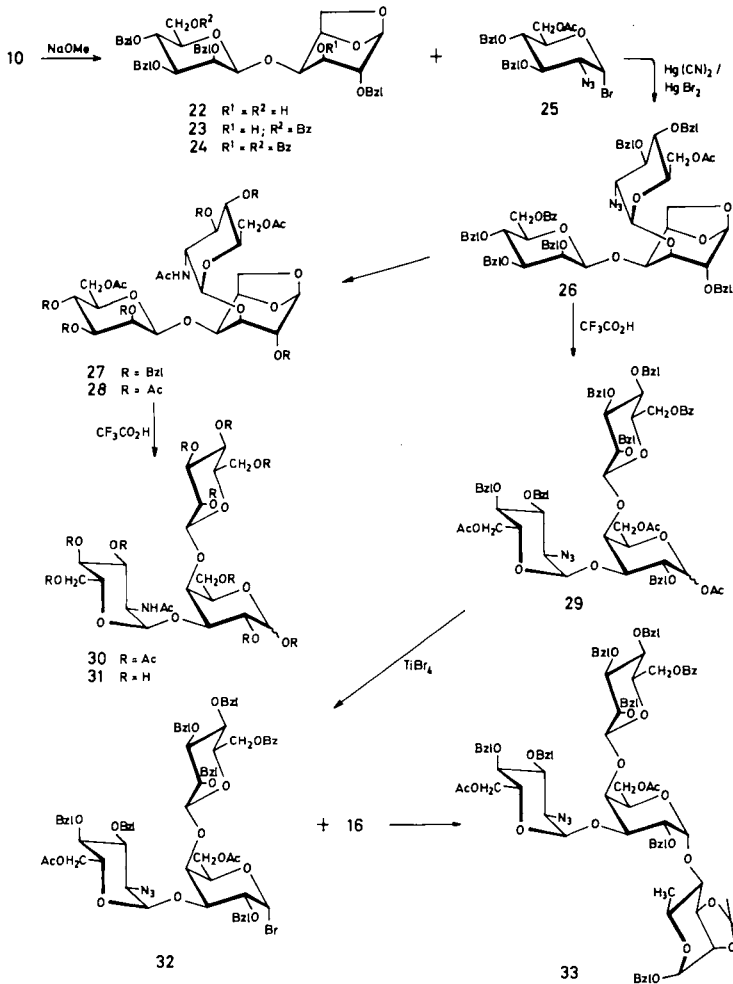
Das Disaccharid **11** sollte für eine Block-Synthese herangezogen werden. Es gelang, **11** sowohl mit Trimethylsilylbromid<sup>15)</sup>, als auch mit Titanatetrabromid<sup>16)</sup> unter streng wasserfreien Bedingungen<sup>17)</sup> in das Bromid **15** zu überführen. Dieses war relativ stabil, im Vergleich zu den früher untersuchten an C-3 der *galacto*-Einheit glycosidierten Disaccharid-Bausteinen<sup>1)</sup>. Die erhöhte Stabilität von **15** und die daraus sich ergebende geringere Reaktivität sollte sich nach den Überlegungen in der vorherigen Mitteilung<sup>1)</sup> in hoher Selektivität der  $\alpha$ -Glycosidsynthese kundtun.

Die Umsetzung von **15** mit dem Rhamnose-Derivat **16**<sup>18)</sup> bei Gegenwart von Quecksilberbromid lieferte in der Tat stereoselektiv das Trisaccharid **17** mit 80% Ausbeute. Die neue hergestellte  $\alpha$ -glycosidische Bindung ist eindeutig aus dem Dublett von  $1'\text{-H}$  der Galactose-Einheit bei  $\delta = 5.21$  mit der Aufspaltung  $J_{1',2'} = 3.5$  Hz zu erkennen. Anteile an  $\beta$ -glycosidisch verknüpftem Produkt werden nicht beobachtet.

Zur Entblockierung von **17** wird zunächst die Isopropylidengruppe mit wäßriger Trifluoressigsäure abgespalten. Die anschließende hydrogenolytische Entfernung der Benzylgruppen liefert **19**, das mit Triethylamin zum vollständig entblockierten Trisaccharid **20** entacetyliert werden kann. Zur zusätzlichen Charakterisierung wurde **20** in das peracetylierte Trisaccharid **21** übergeführt.

Aus der Mannosehaltigen Disaccharid-Einheit **10** läßt sich auch eine verzweigte Trisaccharid-Einheit darstellen, die mit Strukturelementen von **1** vergleichbar ist. Die Entacetylierung von **10** liefert das Diol **22**. In **22** ist die primäre Hydroxylgruppe reaktiver. Mit Benzoylcyamid gelingt es, selektiv nur die primäre Hydroxylgruppe zum Monoben-

zoat **23** umzusetzen, das allerdings von dem in geringer Menge gebildeten Dibenzoat **24** chromatographisch abgetrennt werden muß. Die Acylierung der sekundären 3-OH-Gruppe in **23** ist im NMR-Spektrum von **24** u. a. an der starken Tieffeldverschiebung von 3-H zu erkennen, das bei  $\delta = 5.92$  als Multipllett erscheint.



Das Disaccharid **23** ließ sich mit dem Azido-Bromid **25**<sup>19)</sup> nach den von uns entwickelten bewährten Methoden der  $\alpha$ -Glycosidsynthese<sup>1,11)</sup> mit 76% stereoselektiv zum Trisaccharid **26** umsetzen. Es wird nur das  $\alpha$ -glycosidische Produkt gebildet.

Zur Entblockierung von **26** ist es vorteilhafter, zunächst die Azidogruppe mit Natriumborant/Nickelchlorid<sup>20)</sup> zu reduzieren. Hierbei werden gleichzeitig alle O-Acylgruppen abgespalten, so daß das Produkt zu **27** nachacetyliert wurde. Anschließende hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppen und Acetylierung ergibt **28**.

Die 1,6-Anhydringöffnung der *galacto*-Einheit ist jetzt problemlos möglich. Diese wird durch Acetolyse bei Gegenwart von Trifluoressigsäure bewirkt und liefert das Acetat **30**, von dem das  $\alpha$ -Anomere kristallisiert erhältlich ist. Mit Triethylamin läßt sich vollständige *O*-Entacetylierung erzielen und man erhält das freie Trisaccharid **31**. Auch hier stimmen die gemessenen NMR-Spektren mit den genannten Strukturen gut überein.

Um erstmalig eine Blocksynthese mit einem Trisaccharid-Block zu erproben, sollte das nach unserer Ansicht hierfür geeignete Trisaccharid **26** in das entsprechende Halogenid übergeführt werden. Eine Acetolyse von **26** war bei Gegenwart von Trifluoressigsäure möglich und lieferte das geöffnete Produkt **29**. Mit Titan-tetrabromid unter wasserfreien Bedingungen<sup>17)</sup> ließ sich **29** nahezu vollständig in das  $\alpha$ -Bromid **32** überführen. Dieses mußte wegen seiner Empfindlichkeit sofort zur Glycosidsynthese eingesetzt werden. Da an C-3 und C-4 anstelle von Acetylresten Glycosidreste gebunden sind, ist das Halogenid empfindlicher und reaktiver. Dadurch ist es nicht zu vermeiden, daß, wie von uns eingehend diskutiert wurde<sup>1)</sup>, mit Hydroxylgruppen höherer Nucleophilie die Stereoselektivität der  $\alpha$ -Glycosidsynthese vermindert wird.

Bei der Reaktion von **32** mit dem Rhamnose-Derivat **16** in Gegenwart von Quecksilberbromid bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird **32** vollständig umgesetzt. Das Hauptprodukt läßt sich mit 32% abtrennen. Es besitzt nach den NMR-Daten die Struktur des Tetrasaccharids **33**. Insbesondere sind die charakteristischen Signale der *rhamno*-Einheit zu erkennen. Die  $\alpha$ -Konfiguration der neu gebildeten glycosidischen Bindung zur Rhamnose ergibt sich aus dem Dublett von 1'-H bei  $\delta = 5.22$  mit der charakteristischen Kopplungskonstanten  $J_{1',2'} = 3.6$  Hz.

Mit dieser Umsetzung ist erstmalig gezeigt, daß eine Blocksynthese mit einem Trisaccharid-Halogenid zu einer Tetrasaccharid-Einheit möglich ist. Damit dürfte auch der Weg geebnet sein für die Synthese der repeating-unit **1**. Im Gegensatz zu **1** liegt in **33** zwischen der 2-Azido-*gluco*-Einheit und der *galacto*-Einheit eine  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Bindung vor. Diese Bindungsart war zuerst als Strukturelement in der repeating-unit der *O*-antigenen Kette des Lipopolysaccharides aus *Escherichia coli* O 75 angenommen worden<sup>21)</sup>. Inzwischen ist diese Struktur korrigiert und es wird für die entsprechende Bindung eine  $\beta(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Verknüpfung angegeben<sup>2)</sup>. Die vorstehend gegebene Synthese ist somit nach diesen neuen Befunden umzudisponieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Methoden sind die gleichen wie in der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei allen Glycosidsynthesen auf strengen Feuchtigkeitsausschluß zu achten ist. Spuren von Wasser vermindern die Ausbeute.

*1,6-Anhydro-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranose* (**2**): Zu der Lösung von 20.0 g (123.4 mmol) 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose in 500 ml absol. Dimethylformamid werden 49 g (155.3 mmol)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und 224 g (1460.8 mmol) BaO gegeben. Die Mischung wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und mit 108.2 g (75 ml, 632.6 mmol) Benzylbromid versetzt. Nach 1 h ist die Reaktion beendet. Zur Zersetzung überschüssiger Reagenzien werden 150 ml Methanol zugegeben

und 20 min weitergerührt. Es wird mit 1.5 l Chloroform verdünnt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird i. Vak. eingengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. eingengt. Der leicht verunreinigte Sirup wird ohne weitere Reinigung zu 3 verarbeitet. Zur Charakterisierung werden 500 mg Rohsirup säulenchromatographisch gereinigt (40 g Kieselgel, Toluol/Aceton 9:1). Ausb. 49.2 g Rohsirup (92%); Schmp. 60–61 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -30.6^\circ$  ( $c = 2.35$  in  $\text{CHCl}_3$ ); (Lit.<sup>8</sup>) Schmp. 60–61 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -31.2$  bis  $-32^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.66$  t, 2-H 3.25 t, 3-H 3.86 m, 4-H 3.64 dd, 5-H 4.22 m, 6a-H 4.07 dd, 6b-H 3.53 dd;  $J_{1,2} = 1.7$ ,  $J_{1,3} = 1.7$ ,  $J_{2,3} = 1.8$ ,  $J_{3,4} = 5.2$ ,  $J_{3,5} = 1.7$ ,  $J_{4,5} = 1.7$ ,  $J_{5,6a} = 1.0$ ,  $J_{5,6b} = 6.2$ ,  $J_{6a,6b} = 6.9$  Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5$  (432.5) Ber. C 74.98 H 6.53 Gef. C 74.80 H 6.49

*1,6-Di-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranose* (3): 10.0 g (23.1 mmol) 2 (Rohsirup) werden in 100 ml Acetanhydrid gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit 5 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 6 h wird i. Vak. eingengt, mehrmals mit Toluol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Man erhält 12.3 g Rohsirup der anomeren Acetate (98%), aus dem das  $\alpha$ -Acetat aus Ether/Petrolether kristallisiert. Ausb. 10.4 g (84%); Schmp. 101 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +28.9^\circ$  ( $c = 1.25$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 6.43$  d, 2-H 3.72 d, 3-H 3.88 dd, 4-H 4.12 t, 5-H 4.00 ddd, 6a-H 4.46 dd, 6b-H 4.37 dd, OAc 1.58 s und 1.66 s;  $J_{1,2} = 1.9$ ,  $J_{2,3} = 3.2$ ,  $J_{3,4} = 9.5$ ,  $J_{4,5} = 9.8$ ,  $J_{5,6a} = 2.1$ ,  $J_{5,6b} = 4.9$ ,  $J_{6a,6b} = 11.9$  Hz.

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_8$  (534.6) Ber. C 69.65 H 6.41 Gef. C 69.77 H 6.44

*6-O-Acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranosylbromid* (4): In die gerührte Lösung von 1.0 g (1.87 mmol) 3 in 50 ml absol. Dichlormethan wird bei Raumtemp. ein Strom getrockneten Bromwasserstoff-Gases eingeleitet. Die Reaktion ist beendet, wenn HBr-Nebel am Ableitungsrohr auftreten. Der Ansatz wird i. Vak. eingengt und dreimal mit Toluol i. Vak. nachdestilliert. Der erhaltene Sirup wird in 50 ml Dichlormethan gelöst und zur Entfernung geringer Mengen Hydrolyseproduktes über Kieselgel filtriert. Ausb. 885 mg (85%),  $[\alpha]_D^{20} = +116^\circ$  ( $c = 1.09$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 6.40$  d, 2-H 3.87 dd, OAc 1.59 s;  $J_{1,2} = 1.6$ ,  $J_{2,3} = 3.1$  Hz. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 6.40$  d, 2-H 3.94 dd, OAc 2.04 s;  $J_{1,2} = 1.6$ ,  $J_{2,3} = 3.1$  Hz.

$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BrO}_6$  (555.5) Ber. C 62.71 H 5.63 Br 14.39 Gef. C 62.01 H 5.41 Br 14.96

*Benzyl-6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -D-mannopyranosid* (6): 380 mg (0.71 mmol) 3 und 626 mg (0.6 ml, 5.79 mmol) Benzylalkohol werden in 2 ml Dichlormethan gelöst und bei 0 °C mit 0.5 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktion 30 min bei Raumtemp. fortgeführt. Es wird mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und in Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird mit verd. Ammoniaklösung und mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wird i. Vak. eingengt und das Hauptprodukt säulenchromatographisch isoliert (50 g Kieselgel, Toluol/Essigester 5:1). Ausb. 212 mg (51%),  $[\alpha]_D^{20} = +40.1^\circ$  ( $c = 0.85$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.99$  d, 2-H 3.82 dd, 3-H 4.08 dd, 4-H 4.19 dd, 5-H 4.00 ddd, 6a-H 4.58 dd, 6b-H 4.46 dd, OAc 1.66 s;  $J_{1,2} = 1.8$ ,  $J_{2,3} = 2.9$ ,  $J_{3,4} = 9.4$ ,  $J_{4,5} = 9.4$ ,  $J_{5,6a} = 2.2$ ,  $J_{5,6b} = 5.1$ ,  $J_{6a,6b} = 11.6$  Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_7$  (582.7) Ber. C 74.21 H 6.57 Gef. C 74.26 H 6.62

*Benzyl-6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosid* (7): 312 mg (2.88 mmol) Benzylalkohol werden in 3.0 ml Dichlormethan gelöst und in Gegenwart von 500 mg (1.79 mmol) frisch hergestelltem Silbercarbonat und 500 mg Drierite 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird auf 0 °C gekühlt und mit 500 mg (0.90 mmol) 4 in 2 ml Dichlormethan tropfenweise versetzt. Nach 30 min bei 0 °C wird auf Raumtemp. erwärmt, mit 20 ml Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert, zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. ein-

geengt. Kristallisation aus etherischer Lösung. Es wird aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 413 mg (79%), Schmp. 96–97 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -75.7^\circ$  ( $c = 0.85$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.17$  s, 2-H 3.77 d, 3-H 3.27 dd, 4-H 4.43 t, 5-H 3.34 ddd, 6a-H 4.59 dd, 6b-H 4.39 dd, OAc 1.68 s. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , innerer Standard TMS): C-1  $\delta = 100.74$ ;  $J_{\text{C-1,1-H}} = 153.6$  Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_7$  (582.7) Ber. C 74.21 H 6.57 Gef. C 74.26 H 6.62

*4-O-(6-O-Acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-mannopyranose (8)*: 150 mg (0.74 mmol) 1,6-Anhydro-2,3-O-isopropyliden- $\beta$ -D-mannopyranose (5) werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und in Gegenwart von 250 mg (0.89 mmol) frisch hergestelltem Silbercarbonat und 400 mg Drierite 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit 400 mg (0.72 mmol) 4 in 2 ml Dichlormethan versetzt. Nach 30 min wird auf Raumtemp. erwärmt und die Reaktion noch 1 h weitergeführt. Es wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der erhaltene Sirup wird chromatographisch gereinigt (50 g Kieselgel, Toluol/Essigester 3:1). 8 wird zuerst eluiert. Ausb. 127 mg (26%),  $[\alpha]_D^{20} = -53.2^\circ$  ( $c = 1.40$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.37$  d, 2-H 3.95 dd, 3-H 3.49 t, 4-H 3.83 dd, 5-H 4.12 m, 1'-H 4.14 s, 2'-H 3.77 d, 3'-H 3.36 dd, 4'-H 4.01 t, 5'-H 3.36 ddd, OAc 1.68 s,  $\text{C}(\text{Me})_2$  1.30 s und 1.67 s;  $J_{1,2} = 2.9$ ,  $J_{2,3} = 6.0$ ,  $J_{3,4} = 7.2$ ,  $J_{4,5} = 1.1$ ,  $J_{1,2'} < 0.4$ ,  $J_{2,3'} = 3.0$ ,  $J_{3,4'} = 9.4$ ,  $J_{4,5'} = 9.6$  Hz.

Die Verwendung von 800 mg Silbersilicat als Kondensationsmittel liefert in entsprechender Reaktion bei –10 °C innerhalb von 5 min das Disaccharid 8 in 76proz. Ausbeute. Aufarbeitung wie oben.

$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$  (676.2) Ber. C 67.44 H 6.55 Gef. C 67.42 H 6.61

*Darstellung des Silbersilicat-Katalysators*: 15 g Aluminiumoxid (neutr.) werden in einer Lösung von 17.0 g (0.1 mol) Silbernitrat in 100 ml Wasser suspendiert. Unter Rühren werden 47.3 g (34.5 ml, 0.4 mol) Natronwasserglas (Merck) in 70 ml Wasser zugetropft. Das erhaltene Produkt wird 15 min auf 70 °C erwärmt und zentrifugiert. Der Rückstand wird in 130 ml Wasser aufgeschlämmt und filtriert. Bei 70 °C wird erneut mit 50 ml 10proz. Silbernitratlösung suspendiert und nach Zugabe von 100 ml Aceton filtriert. Der Rückstand wird mit 100 ml Aceton und 75 ml Toluol nachgewaschen und am Rotationsverdampfer bei 60 °C Badtemp. i. Vak. getrocknet. Anschließend wird das gelblich-grüne Pulver 6 h bei 70 °C im Hochvak. getrocknet. Ausb. 40 g.

*3-O-Acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro-2-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranose (10)*: Die Suspension von 2.5 g (8.49 mmol) 9<sup>1</sup> und 6.5 g Silbersilicat/Aluminiumoxid in 40 ml Dichlormethan wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abkühlen auf –20 °C werden 4.86 g (8.75 mmol) 4, gelöst in 25 ml Dichlormethan, zugetropft (ca. 20 min). Anschließend wird 30 min bei –20 °C weitergerührt, dann auf Raumtemp. erwärmt, mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und über Celite filtriert. Das Filtrat wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. zum Sirup eingeeengt und säulenchromatographisch von geringen Mengen an Hydrolyseprodukt befreit (400 g Kieselgel, Toluol/Essigester 3:1). Ausb. 5.26 g (81%),  $[\alpha]_D^{20} = -48.8^\circ$  ( $c = 1.22$  in  $\text{CHCl}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.50$  t, 2-H 3.46 t, 3-H 5.60 dddd, 4-H 4.13 t, 5-H 4.84 t, 6a-H 4.40 d, 6b-H 3.65 dd, 1'-H 3.97 s, 2'-H 3.67 d, 3'-H 3.25 dd, 4'-H 3.88 t, 5'-H 3.14 ddd, 6a'-H 4.36 dd, 6b'-H 4.24 dd, OAc 1.69 s und 1.71 s;  $J_{1,2} = 1.3$ ,  $J_{1,3} = 1.3$ ,  $J_{2,3} = 1.3$ ,  $J_{3,4} = 5.3$ ,  $J_{3,5} = 1.3$ ,  $J_{4,5} = 4.4$ ,  $J_{5,6a} < 0.5$ ,  $J_{5,6b} = 5.2$ ,  $J_{6a,6b} = 7.4$ ,  $J_{1,2'} < 0.5$ ,  $J_{2,3'} = 3.0$ ,  $J_{3,4'} = 9.4$ ,  $J_{4,5'} = 9.5$ ,  $J_{5,6a'} = 2.2$ ,  $J_{5,6b'} = 5.8$ ,  $J_{6a',6b'} = 11.9$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , innerer Standard TMS): C-1  $\delta = 100.23$ , C-1' 102.24;  $J_{\text{C-1,1-H}} = 175.2$ ,  $J_{\text{C-1',1'-H}} = 153.6$  Hz.

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_{12}$  (678.9) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.61 H 6.24



*1,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-D-galactopyranose (11)*: 680 mg (0.88 mmol) **10** werden in 7 ml Acetanhydrid gelöst und bei 0°C mit 0.7 ml Trifluoressigsäure versetzt. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach 2 h wird i. Vak. eingedampft, mehrmals mit Toluol aufgenommen und i. Vak. eingeengt. Ausb. 769 mg (100%). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): α-Anomer: 1-H δ = 6.77 d; J<sub>1,2</sub> = 3.6 Hz. β-Anomer: 1-H δ = 5.87 d; J<sub>1,2</sub> = 8.0 Hz.

C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>O<sub>15</sub> (871.0) Ber. C 66.19 H 6.25 Gef. C 66.35 H 6.24

*4-O-(β-D-Mannopyranosyl)-D-galactopyranose (13)*: 350 mg (0.40 mmol) **11** werden in 5 ml Eisessig und 0.2 ml Acetanhydrid hydriert. Nach 100 min wird filtriert, dreimal mit Toluol versetzt und i. Vak. eingeengt. Der erhaltene Sirup von **12** wird über Nacht mit 10 ml Methanol/Wasser/Triethylamin 4: 1: 3 versetzt. Es wird i. Vak. eingeengt, mehrmals Ethanol zugefügt und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird in 5 ml Wasser gelöst und mit Amberlite IR 120 H<sup>⊕</sup> gerührt. Nach 15 min wird filtriert, i. Vak. eingeengt und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 130 mg (95%), Schmp. 208°C (Zers.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +9.9° (c = 0.57 in H<sub>2</sub>O).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (342.3) Ber. C 42.11 H 6.48 Gef. C 41.96 H 6.51

*1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-mannopyranosyl)-D-galactopyranose (14)*: 30 mg (0.09 mmol) **13** werden in 3 ml Pyridin gelöst und mit 2 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 2 h bei 40°C wird i. Vak. eingeengt und mehrmals mit Toluol i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Ausb. 56 mg (94%). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): α-Anomer: 1-H δ = 6.66 d; J<sub>1,2</sub> = 3.4 Hz. β-Anomer: 1-H δ = 5.87 d; J<sub>1,2</sub> = 8.0 Hz.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (678.6) Ber. C 49.56 H 5.64 Gef. C 49.63 H 5.65

*3,6-Di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-α-D-galactopyranosylbromid (15)*

a) 2.20 g (2.53 mmol) **11** werden in 50 ml Dichlormethan und 5 ml Essigester gelöst und 8 h mit 1.39 g (3.78 mmol) Titan(IV)-bromid gerührt. Es wird mit 100 ml Acetonitril verdünnt und nach Zugabe von ca. 4 g wasserfreiem Natriumacetat ca. 5 min bis zur vollständigen Entfärbung des Ansatzes gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ml Toluol wird über Celite filtriert und i. Vak. bis auf 20 ml eingeengt. Es wird erneut in Toluol aufgenommen (100 ml) und vom restlichen ausgefallenen Natriumacetat abfiltriert. Nach dem Einengen i. Vak. erhält man 1.83 g leicht verunreinigten Sirup. Ausb. 1.83 g (81%).

b) 300 mg (0.34 mmol) **11** werden in 15 ml Toluol gelöst und unter wasserfreien Bedingungen mit 527 mg (0.455 ml, 3.44 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt. Nach 1 h bei 80°C wird auf Raumtemp. abgekühlt, i. Vak. eingeengt, dreimal mit Toluol verdünnt und i. Vak. eingeengt. Ausb. 297 mg (97%), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +85° (c = 2.10 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die Substanz muß unmittelbar weiter umgesetzt werden. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1-H δ = 6.48 d, 2-H 3.77 dd, 3-H 5.60 dd, 1'-H 4.27 s, 2'-H 3.86 d, 3'-H 3.32 dd, 4'-H 4.00 t, 5'-H 3.21 ddd, OAc 1.64 s, 1.70 s und 1.90 s; J<sub>1,2</sub> = 3.6, J<sub>2,3</sub> = 10.0, J<sub>3,4</sub> = 3.0, J<sub>1',2'}</sub> < 0.5, J<sub>2',3'}</sub> = 2.8, J<sub>3',4'}</sub> = 9.4, J<sub>4',5'}</sub> = 9.4, J<sub>5',6a'}</sub> = 2.2, J<sub>5',6b'}</sub> = 5.2 Hz.

*Benzyl-4-O-[3,6-di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-α-D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden-α-L-rhamnopyranosid (17)*

a) 388 mg (0.45 mmol) **11** werden in 12 ml Dichlormethan und 1.2 ml Essigester gelöst und mit 220 mg (0.60 mmol) Titan(IV)-bromid versetzt. Nach 7 h ist dünnschichtchromatographisch kein Acetat **11** mehr nachzuweisen. Der Ansatz wird mit 15 ml Dichlormethan verdünnt und mit 600 mg (2.38 mmol) Quecksilber(II)-cyanid versetzt. Nach 30 min Rühren hat sich der Ansatz von Dunkelrot auf Hellgelb entfärbt. Gelegentlich wird mit Stickstoff gespült um freigesetztes HCN

abzublauen. Nach Zugabe von 1 g Molekularsieb 4 Å wird 20 min weitergerührt, dann wird auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 150 mg (0.51 mmol) **16**<sup>18)</sup> versetzt. Die Temperatur wird 5 h beibehalten, dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Zur Aufarbeitung des Ansatzes wird mit 20 ml Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und nacheinander mit wässriger Kaliumiodidlösung und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der erhaltene Rohsirup wird säulenchromatographisch getrennt, wobei das Hauptprodukt zuerst eluiert wird (50 g Kieselgel, Toluol/Aceton 9:1). Ausb. 389 mg (79%).

b) 528 mg (1.79 mmol) **16** werden in 16 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 65 mg (0.18 mmol) Quecksilberbromid und 1.50 g Molekularsieb 4 Å 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 1.60 g (1.79 mmol) **15** versetzt. Die Temperatur wird 5 h beibehalten, dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Es wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet und entsprechend chromatographisch gereinigt. Ausb. 1.53 g (77%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +15.1^{\circ}$  ( $c = 2.58$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.14$  s, 5-H 3.84 dq, 6-H 1.38 d, 1'-H 5.21 d, 3'-H 5.74 dd, 1''-H 4.17 s, 3''-H 3.37 dd, 5''-H 3.23 ddd,  $\text{C}(\text{Me})_2$  1.27 s und 1.59 s, OAc 1.70 s, 1.81 s und 1.87 s;  $J_{4,5} = 9.9$ ,  $J_{5,6} = 6.3$ ,  $J_{1',2'} = 3.5$ ,  $J_{2',3'} = 10.6$ ,  $J_{1'',2''} < 0.6$ ,  $J_{2'',3''} = 2.9$ ,  $J_{3'',4''} = 9.2$ ,  $J_{4'',5''} = 9.6$ ,  $J_{5'',6a''} = 2.2$ ,  $J_{5'',6b''} = 4.6$  Hz.

$\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{O}_{18}$  (1105.3) Ber. C 67.38 H 6.57 Gef. C 67.19 H 6.62

*Benzyl-4-O-[3,6-di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl]- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid (18)*: 170 mg (0.15 mmol) **17** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 2 ml Trifluoressigsäure/Wasser 99:1 versetzt. Nach 5 min wird mit 10 ml Toluol verdünnt und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird dreimal in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingeengt. Ausb. 161 mg (98%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.8^{\circ}$  ( $c = 1.26$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$\text{C}_{59}\text{H}_{68}\text{O}_{18}$  (1065.2) Ber. C 66.53 H 6.43 Gef. C 66.59 H 6.44

*4-O-[4-O-( $\beta$ -D-Mannopyranosyl)- $\alpha$ -D-galactopyranosyl]-L-rhamnopyranose (20)*: 150 mg (0.14 mmol) **18** werden in 5 ml Methanol und 1 ml Dioxan gelöst und in Gegenwart von 40 mg Palladiumkohle (10proz.) hydriert. Nach 5 h wird mit 10 ml Methanol verdünnt, filtriert und i. Vak. eingeengt. Man erhält einen einheitlichen, farblosen Sirup von **19** (87 mg, 100%), der mit 5 ml Methanol/Wasser/Triethylamin 4:1:3 versetzt wird. Nach 3 d bei Raumtemp. wird wie bei **13** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 62 mg (90%); Schmp.  $135^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +82.5^{\circ}$  ( $c = 0.37$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$  (488.5) Ber. C 44.26 H 6.60 Gef. C 44.10 H 6.79

*1,2,3-Tri-O-acetyl-4-O-[2,3,6-tri-O-acetyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)- $\alpha$ -D-galactopyranosyl]-L-rhamnopyranose (21)*: 20 mg (0.04 mmol) **20** werden in 4 ml Pyridin gelöst und mit 3 ml Acetanhydrid versetzt. Es wird wie bei **14** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 35 mg (94%). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\alpha$ -Acetat: 1-H  $\delta = 5.94$  d, 6-H 1.37 d;  $J_{1,2} = 1.7$  Hz.  $\beta$ -Acetat: 1-H  $\delta = 5.80$  d, 6-H 1.41 d;  $J_{1,2} = 1.0$  Hz.

$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_{25}$  (908.8) Ber. C 50.22 H 5.77 Gef. C 50.23 H 5.61

*1,6-Anhydro-2-O-benzyl-4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranose (22)*: 6.00 g (7.80 mmol) **10** werden in 20 ml Dichlormethan und 150 ml absol. Methanol gelöst und in Gegenwart von 1 ml *N* Natriummethanolat-Lösung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird mit Amberlite IR 120  $\text{H}^+$  neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingeengt. Man erhält 5.31 g Sirup, aus dem nach Aufnehmen in Ether und Zugabe von Petrolether (60/70) Kristalle erhalten werden. Ausb. 5.06 g (95%), Schmp.  $115^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -44.1^{\circ}$  ( $c = 1.17$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.61$  t, 2-H 3.67 t, 5-H 4.76 t, 1'-H 4.09 s, 3'-H 3.31 dd, 5'-H 3.07 ddd;  $J_{1,2} = 1.4$ ,  $J_{1,3} = 1.4$ ,  $J_{2,3} = 1.4$ ,  $J_{4,5} = 3.9$ ,  $J_{5,6b} = 5.2$ ,  $J_{2',3'} = 2.8$ ,  $J_{3',4'} = 9.4$ ,  $J_{4',5'} = 9.4$  Hz.

$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$  (684.8) Ber. C 70.16 H 6.48 Gef. C 70.36 H 6.59

*1,6-Anhydro-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranose (23)*: 1.43 g (2.09 mmol) **22** werden in 15 ml Acetonitril gelöst und mit einem Tropfen Triethylamin versetzt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 0.33 g (2.50 mmol) Benzoylcyamid in 5 ml Acetonitril versetzt. 30 min nach der letzten Zugabe ist im DC neben ca. 5% Ausgangsprodukt **22** und ca. 10% Dibenzoat **24** das Monobenzoat **23** als Hauptprodukt zu erkennen. Nach Zugabe von 2 ml Methanol wird auf Raumtemp. erwärmt und noch 10 min weitergerührt. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und das Monobenzoat säulenchromatographisch isoliert. Es wird nach dem Dibenzoat **24** als zweite Substanz eluiert. Ausb. 1.14 g (69%),  $[\alpha]_D^{20} = -36.2^\circ$  ( $c = 1.27$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.56$  t, 2-H 3.63 t, 4-H 3.96 t, 6b-H 3.58 dd, 1'-H 4.00 s, 2'-H 3.64 d, 3'-H 3.31 dd, 4'-H 4.03 t, 5'-H 3.33 ddd, 6a'-H 4.74 dd;  $J_{1,2} = 1.4$ ,  $J_{1,3} = 1.4$ ,  $J_{2,3} = 1.4$ ,  $J_{3,4} = 5.2$ ,  $J_{4,5} = 4.5$ ,  $J_{5,6b} = 5.4$ ,  $J_{6a,6b} = 7.2$ ,  $J_{2',3'} = 3.0$ ,  $J_{3',4'} = 9.2$ ,  $J_{4',5'} = 9.4$ ,  $J_{5',6a'} = 2.3$ ,  $J_{5',6b'} = 5.7$ ,  $J_{6a',6b'} = 12.0$  Hz.

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{O}_{11}$  (788.9) Ber. C 71.56 H 6.13 Gef. C 71.44 H 6.09

*1,6-Anhydro-3-O-benzoyl-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranose (24)*: 800 mg (1.17 mmol) **22** werden in 10 ml Pyridin gelöst und mit 0.5 ml Benzoylchlorid versetzt. Es wird 1 h auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird 1 ml Methanol zugegeben und 30 min gerührt. Der Ansatz wird i. Vak. eingeengt, mehrmals in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird in 40 ml Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, i. Vak. eingeengt und chromatographisch gereinigt (40 g Kieselgel, Toluol/Aceton 19:1). Ausb. 866 mg (83%),  $[\alpha]_D^{20} = -49.1^\circ$  ( $c = 0.96$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.53$  t, 2-H 3.54 t, 3-H 5.92 dddd, 4-H 4.23 dd, 5-H 4.95 dd, 1'-H 4.06 s, 2'-H 3.70 d, 3'-H 3.31 dd, 4'-H 4.01 t, 5'-H 3.26 m, 6a'-H 4.71 dd;  $J_{1,2} = 1.2$ ,  $J_{1,3} = 1.1$ ,  $J_{2,3} = 1.2$ ,  $J_{3,4} = 5.5$ ,  $J_{3,5} = 1.1$ ,  $J_{4,5} = 4.2$ ,  $J_{5,6b} = 5.0$ ,  $J_{6a,6b} = 7.0$ ,  $J_{2',3'} = 3.0$ ,  $J_{3',4'} = 9.4$ ,  $J_{4',5'} = 9.4$ ,  $J_{5',6a'} = 2.2$ ,  $J_{5',6b'} = 5.7$ ,  $J_{6a',6b'} = 11.6$  Hz.

$\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$  (893.0) Ber. C 72.63 H 5.87 Gef. C 72.42 H 5.84

*3-O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranose (26)*: 950 mg (1.20 mmol) **23** werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und zusammen mit 20 mg (0.06 mmol) Quecksilberbromid, 180 mg (0.71 mmol) Quecksilbercyanid und 650 mg Molekularsieb 4 Å 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt und mit 750 mg (1.53 mmol) **25**<sup>19</sup> in 3 ml Dichlormethan versetzt. Nach 4 h wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Aufarbeitung erfolgt wie bei **17** beschrieben. Bei der chromatographischen Reinigung (Toluol/Aceton 19:1  $\rightarrow$  8:1) erscheint **26** als erste eluierte Substanz. Ausb. 1.09 g (76%),  $[\alpha]_D^{20} = -1.7^\circ$  ( $c = 1.87$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.53$  t, 2-H 3.75 dd, 6b-H 3.58 dd, 1'-H 4.89 d, 2'-H 3.19 dd, 3'-H 4.04 dd, 4'-H 3.45 t, 1''-H 4.16 s, 2''-H 3.99 d, 3''-H 3.45 dd, 4''-H 4.12 t, 5''-H 3.36 ddd, OAc 1.70 s;  $J_{1,2} = 1.6$ ,  $J_{1,3} = 1.2$ ,  $J_{2,3} = 2.2$ ,  $J_{5,6b} = 5.2$ ,  $J_{6a,6b} = 6.8$ ,  $J_{1',2'} = 3.6$ ,  $J_{2',3'} = 10.2$ ,  $J_{3',4'} = 9.0$ ,  $J_{4',5'} = 9.0$ ,  $J_{2'',3''} = 3.0$ ,  $J_{3'',4''} = 9.4$ ,  $J_{4'',5''} = 9.4$ ,  $J_{5'',6a''} = 2.2$ ,  $J_{5'',6b''} = 5.4$ ,  $J_{6a'',6b''} = 9.5$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , innerer Standard TMS): C-1  $\delta = 100.54$ , C-1' 98.59, C-1'' 101.46;  $J_{\text{C-1},1\text{-H}} = 174$ ,  $J_{\text{C-1}',1'\text{-H}} = 170$ ,  $J_{\text{C-1}'',1''\text{-H}} = 157$  Hz.

$\text{C}_{69}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{16}$  (1198.4) Ber. C 69.16 H 5.97 N 3.51 Gef. C 69.01 H 5.91 N 3.46

*3-O-(2-Acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro-2-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranose (27)*: 200 mg (0.17 mmol) **26** werden in 5 ml Ethanol und 2 ml Dioxan gelöst und mit 100 mg (2.64 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Es wird auf 70°C erwärmt und während 1 h werden 0.3 ml Nickelchloridlösung (2 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Ethanol) zugegeben. Die Temperatur wird 3 h beibehalten, dann wird auf Raumtemp. abgekühlt. Die Suspension wird zentrifugiert, der Niederschlag

wird mit Ethanol nachgewaschen und erneut zentrifugiert. Die vereinigten ethanolischen Lösungen werden i. Vak. eingengt. Der erhaltene Rohsirup wird in 10 ml Pyridin gelöst und mit 5 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 1 h bei 50°C wird mehrfach in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Der erhaltene Sirup wird chromatographisch gereinigt (15 g Kieselgel, Toluol/Aceton 7:1). Ausb. 136 mg (71%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.1^{\circ}$  ( $c = 1.80$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$\text{C}_{66}\text{H}_{73}\text{NO}_{17}$  (1152.3) Ber. C 68.79 H 6.39 N 1.22 Gef. C 68.98 H 6.37 N 1.32

3-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-2-O-acetyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose (**28**): 130 mg (0.11 mmol) **27** werden in 5 ml Methanol und 1 ml Dioxan gelöst und 5 h in Gegenwart von 60 mg Palladiumkohle (10proz.) hydriert. Nach dem Filtrieren und Einengen i. Vak. wird in 2 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid bei 50°C acetyliert. Nach 1 h wird mehrfach in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Der erhaltene Rohsirup wird von UV-aktiven, aber mit verd. Schwefelsäure in der Wärme nicht anfärbbaren Nebenprodukten chromatographisch gereinigt (15 g Kieselgel, Toluol/Aceton 5:2). Ausb. 82 mg (84%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12.7^{\circ}$  ( $c = 1.41$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): NH  $\delta = 6.44$  d, OAc 2.00–2.27;  $J_{2,\text{NH}}$  = 8.6 Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{NO}_{23}$  (863.8) Ber. C 50.06 H 5.72 N 1.62 Gef. C 49.98 H 5.75 N 1.65

1,6-Di-O-acetyl-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-D-galactopyranose (**29**): 200 mg (0.17 mmol) **26** werden in 5 ml Acetanhydrid gelöst und mit 0.3 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wird i. Vak. eingengt, zweimal mit Toluol aufgenommen und i. Vak. eingedampft. Reiner Sirup der beiden anomeren Acetate im Verhältnis  $\alpha : \beta = 7 : 5$ . Ausb. 217 mg (100%). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\alpha$ -Acetat: 1-H  $\delta = 6.77$  d;  $J_{1,2} = 3.0$  Hz.  $\beta$ -Acetat: 1-H  $\delta = 5.81$  d;  $J_{1,2} = 8.0$  Hz. – Anomerengemisch: OAc  $\delta = 1.56$  s, 1.66 s, 1.67 s, 1.69 s, 1.70 s und 1.75 s.

$\text{C}_{73}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{O}_{19}$  (1300.4) Ber. C 67.42 H 5.97 N 3.23 Gef. C 67.25 H 5.99 N 3.41

3-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-1,2,6-tri-O-acetyl-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-D-galactopyranose (**30**): 70 mg (0.08 mmol) **28** werden in 1 ml Nitromethan und 3 ml Acetanhydrid gelöst und mit 0.5 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 16 h bei Raumtemp. wird mehrfach mit Toluol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Der Sirup wird in 15 ml Dichlormethan/Ethanol 1:1 gelöst und über Kieselgel filtriert. Ausb. 67 mg (86%) Sirup. Das  $\alpha$ -Acetat kristallisiert aus Dichlormethan/Petrolether (60/70) und ist daraus umzukristallisieren. Ausb. 45 mg (58%). Daten des  $\alpha$ -Acetats: Schmp. 238°C;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +78.1^{\circ}$  ( $c = 0.47$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 6.28$  d, NH' 6.36 d,  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{2,\text{NH}}$  = 8.4 Hz.

$\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{NO}_{26}$  (965.9) Ber. C 49.74 H 5.74 N 1.45 Gef. C 49.76 H 5.86 N 1.49

3-O-(2-Acetamido-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-4-O-( $\beta$ -D-mannopyranosyl)-D-galactopyranose (**31**): 55 mg (0.06 mmol) des Anomerengemisches **30** werden in 1 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe von 8 ml Methanol/Wasser/Triethylamin 4:1:3 24 h stehengelassen. Es wird wie bei **13** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 26 mg (84%), Schmp. 181°C (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +92.7^{\circ}$  ( $c = 0.26$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{NO}_{16}$  (545.5) Ber. C 44.04 H 6.47 N 2.57 Gef. C 43.99 H 6.44 N 2.82

Benzyl-4-O-[6-O-acetyl-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid (**33**): 86 mg (0.07 mmol) **29** werden in 2 ml Dichlormethan und 0.2 ml Essigester gelöst und bei Raumtemp. mit 36 mg (0.10 mmol) Titan(IV)-bromid versetzt. Nach 3 h wird wie bei **15** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 78 mg (89%) Sirup von

**32**, der, in 1 ml Dichlormethan gelöst, bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zu der gerührten Mischung von 20 mg (0.07 mmol) **16**, 2 mg (0.01 mmol) Quecksilberbromid, 20 mg (0.08 mmol) Quecksilbercyanid und 30 mg Molekularsieb  $4 \text{ \AA}$  in 1 ml Dichlormethan gegeben wird. Die Temperatur wird 8 h beibehalten, dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **17** beschrieben. Der erhaltene Sirup wird chromatographisch aufgetrennt (20 g Kieselgel, Toluol/Aceton 9:1). Zuerst werden 29 mg reines **33** eluiert, die folgenden Fraktionen enthalten weitere Mengen an **33**, zusammen mit einem Nebenprodukt. Ausb. 29 mg (32%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36.1^{\circ}$  ( $c = 1.01$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  
 –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.12$  s, 6-H 1.36 d, 1'-H 5.22 d, 1''-H 4.73 d, 2''-H 3.13 dd, 1'''-H 4.19 s,  $\text{C}(\text{Me})_2$  1.27 s und 1.58 s, OAc 1.75 s und 1.86 s;  $J_{5,6} = 6.3$ ,  $J_{1',2'} = 3.6$ ,  $J_{1'',2''} = 3.6$ ,  $J_{2'',3''} = 10.2$  Hz.

$\text{C}_{87}\text{H}_{95}\text{N}_3\text{O}_{22}$  (1534.7) Ber. C 68.09 H 6.24 N 2.74 Gef. C 67.98 H 6.28 N 2.82

- 1) XXIX. Mitteil.: H. Paulsen und O. Lockhoff, Chem. Ber. **114**, 3079 (1981), vorstehend.
- 2) C. Erbing, L. Kenne, B. Lindberg und S. Hammarström, Carbohydr. Res. **60**, 400 (1978).
- 3) G. Ekborg, B. Lindberg und J. Lönngren, Acta Chem. Scand. **26**, 3287 (1972).
- 4) H. B. Boren, G. Ekborg, K. Eklind, P. J. Garegg, A. Pilotti und C.-G. Swahn, Acta Chem. Scand. **27**, 2639 (1973).
- 5) N. K. Kochetkov, B. A. Dmitriev, N. N. Malysheva, A. Ya. Chernyak, E. M. Klimov, N. E. Bairamova und V. I. Torgov, Carbohydr. Res. **45**, 283 (1975).
- 6) P. A. J. Gorin und A. S. Perlin, Can. J. Chem. **39**, 2474 (1961).
- 7) M. A. E. Shaban und R. W. Jeanloz, Carbohydr. Res. **52**, 103, 115 (1976).
- 8) H. Paulsen und O. Lockhoff, Tetrahedron Lett. **1978**, 4027.
- 9) P. J. Garegg und T. Iversen, Carbohydr. Res. **70**, C 13 (1979).
- 10) J. Frechet und C. Schuerch, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1161 (1969).
- 11) H. Paulsen und C. Kolář, Chem. Ber. **114**, 306 (1981).
- 12) G. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. **326**, 254 (1964).
- 13) H. Paulsen, W. Kutschker und O. Lockhoff, Chem. Ber., im Druck.
- 14) K. Bock und C. Pedersen, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 258 (1975).
- 15) J. Thiem und B. Meyer, Chem. Ber. **113**, 3075 (1980).
- 16) H. Paulsen, A. Richter, V. Sinnwell und W. Stenzel, Carbohydr. Res. **64**, 339 (1978).
- 17) H. Paulsen und A. Bünsch, Angew. Chem. **92**, 929 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 902 (1980).
- 18) J. S. Brimacombe und L. C. N. Tucker, Carbohydr. Res. **5**, 36 (1967).
- 19) H. Paulsen und W. Stenzel, Chem. Ber. **111**, 2334, 2348 (1978).
- 20) H. Paulsen und V. Sinnwell, Chem. Ber. **111**, 879 (1978).
- 21) C. Erbing, S. Svensson und S. Hammarström, Carbohydr. Res. **44**, 259 (1975).

[426/80]