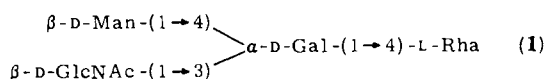


Chem. Ber. 114, 3115 – 3125 (1981)

Bausteine von Oligosacchariden, XXXI¹⁾**Synthese der Repeating-Unit der O-spezifischen Kette des Lipopolysaccharides des Bakteriums *Escherichia coli* O 75***Hans Paulsen* * und *Oswald Lockhoff*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. Dezember 1980

Durch eine Synthese, bei der der Trisaccharidhalogenid-Block **12** verwendet wird, läßt sich nach vollständiger Entblockierung das verzweigte Tetrasacchariderhalten, das die repeating-unit der O-spezifischen Kette des Bakteriums *Escherichia coli* O 75 darstellt. Durch Verknüpfung des Blocks **12** mit dem Rhamnosid **19**, einem Glycosid des 8-Ethoxycarboxyloctanols, wurde das Spacer-haltige Tetrasaccharid **20** synthetisiert. Dieses ist ein Hapten, das zur Anknüpfung an ein Protein und somit zur Gewinnung eines synthetischen Antigens geeignet ist.**Building Units for Oligosaccharides, XXXI¹⁾****Synthesis of the Repeating-Unit of the O-Specific Chain of the Lipopolysaccharide from *Escherichia coli* O 75**Reaction of the trisaccharidehalide-block **12** with the benzyl rhamnoside **13** gave a tetrasaccharide which, after complete removal of the protecting groups, yielded the branched tetrasaccharid **1** (see german summary). This represents the repeating-unit of the O-specific chain of the lipopolysaccharide from *Escherichia coli* O 75. A similar reaction between the block **12** and the 8-ethoxycarboxyloctyl rhamnoside **19** leads to the tetrasaccharide **20** which contains a suitable spacer-unit for coupling with a protein to give a synthetic antigen.

Die O-spezifischen Ketten der Lipopolysaccharide von gramnegativen Bakterien sind für biologische Reaktionen von besonderem Interesse, da sie als Endgruppen über die Außenmembran des Bakteriums hinausragen. Sie wirken als O-Antigene und können im Säugetierorganismus die Bildung von spezifischen Antikörpern stimulieren, die bei immunologischen Abwehrreaktionen gegen die Bakterien von zentraler Bedeutung sind. Eine synthetische repeating-unit, aus der die O-spezifischen Ketten aufgebaut sind, sollte ganz entsprechende serologische Eigenschaften besitzen und, an ein polymeres Protein geknüpft, in der Lage sein, die Bildung spezifischer Antikörper zu induzieren.

Für die Synthese der repeating-unit der O-spezifischen Kette des Lipopolysaccharides von *Escherichia coli* O 75²⁾ haben wir bereits Vorstudien durchgeführt^{1,3)}. Es wurde insbesondere das Problem der Herstellung einer β -mannosidischen Bindung in

Chem. Ber. 114 (1981)

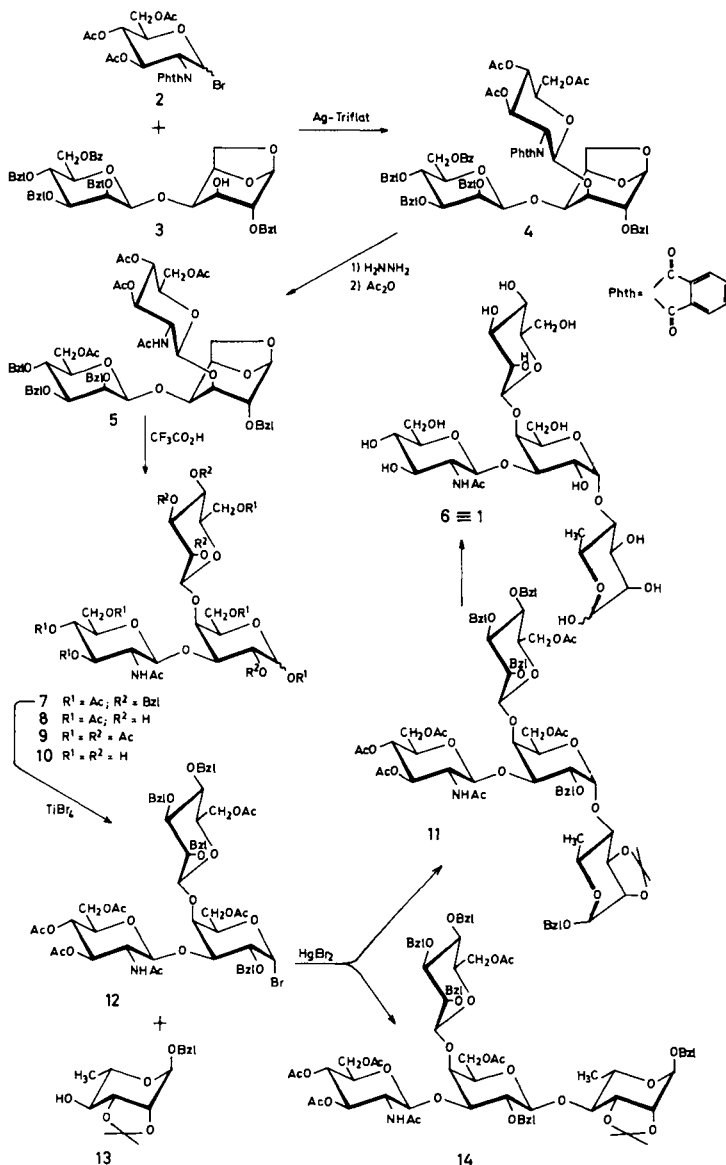
Oligosaccharid-Bausteinen gelöst¹⁾. Teilsegmente der repeating-unit konnten bereits synthetisiert werden^{1,3)}. Es ist jetzt gelungen, die vollständige Tetrasaccharid-Einheit **1** in freier Form und auch mit einem Spacer verbunden zu synthetisieren, wobei sich die von uns entwickelte Block-Synthese als besonders günstig erwies.

Als Startverbindung konnte das Disaccharid **3**¹⁾ aus Mannose und Galactose in β -glycosidischer Verknüpfung verwendet werden. Um nun den Aminozucker an die 3-OH-Gruppe der *galacto*-Einheit zu knüpfen, wurde das Phthalimido-Verfahren⁴⁾ angewandt. Hierzu wurde **3** mit dem Bromid **2** in Nitromethan bei Gegenwart von Silbertriflat und Collidin umgesetzt. Das verzweigte Trisaccharid **4** wird hierbei in 93proz. Ausbeute in stereoselektiver Reaktion erhalten. Aus dem NMR-Spektrum, das durch Vergleich mit den Spektren der Partialstrukturen vollständig gelöst werden konnte, ergibt sich eindeutig, daß eine β -glycosidische Bindung mit der angeknüpften Aminozucker-Einheit vorliegt. Das Proton 1'-H bei $\delta = 5.43$ weist eine große Kopplung von $J_{1',2'} = 8.4$ Hz auf.

Zur Entblockierung von **4** wird zunächst mit Hydrazin die Phthalimidogruppe abgespalten und anschließend peracetyliert, wobei man zum Trisaccharid **5** kommt. Die Acetolyse von **5** bei Gegenwart von Trifluoressigsäure liefert unter 1,6-Anhydringöffnung das Gemisch der anomeren Acetate **7** im Verhältnis $\alpha : \beta = 4 : 1$. Beide Anomere können durch Chromatographie rein erhalten und NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Zur weiteren Entblockierung wurde das Anomerengemisch **7** zur Abspaltung der Benzylethergruppen hydriert zu **8**, das in die peracetylierte Verbindung **9** übergeführt werden kann. Mit Hilfe von Triethylamin ließen sich aus **9** alle *O*-Acetylgruppen abspalten. Das vollständig entblockierte Trisaccharid **10** konnte nach Reinigung über Sephadex-Gel rein erhalten werden. Die NMR-Daten stimmen mit der Struktur **10** gut überein.

Die Trisaccharid-Einheit **7** sollte jetzt für eine Block-Synthese zum Tetrasaccharid **1** vorbereitet werden. Mit Titanatetrbromid läßt sich **7** bei 0°C in guter Ausbeute zum α -Bromid **12** umsetzen. Diese Reaktionsbedingungen sind genau einzuhalten, da bei höheren Temperaturen teilweise Weiterreaktion zu Nebenprodukten erfolgt. Das Bromid **12** wird unmittelbar mit dem Rhamnose-Derivat **13** bei Gegenwart von Quecksilberbromid in 16 h vollständig umgesetzt. Es werden hierbei zwei Hauptprodukte gebildet, die sich im Dünnschichtchromatogramm relativ unterschiedlich verhalten und die daher durch Säulenchromatographie rein isoliert werden konnten. Es handelt sich um die beiden Tetrasaccharide **11** und **14** mit α - und β -glycosidisch verknüpftem Rhamnose-Rest. Die geringe Selektivität der Reaktion ist auf die hohe Reaktivität des Halogenids zurückzuführen, da in der Galactose-Einheit sowohl 3-OH als auch 4-OH mit Glycosylresten substituiert sind. Dies führt, in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen an Modellsubstanzen³⁾, bei der Glycosidsynthese zu einem relativ höheren Anteil an β -Produkt **14**. Die Reaktivität ist aber glücklicherweise geringer als bei der 2,3,4-Tri-*O*-benzyl-Einheit³⁾, bei der das Anomeren-Verhältnis bei der entsprechenden Glycosidsynthese noch stärker zum β -Produkt verschoben ist.

Die neu geknüpften α -glycosidische Bindung in **11** ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Resonanzsignals des Protons 1'-H der *galacto*-Einheit bei $\delta = 5.16$, das die kleine Kopplungskonstante von $J_{1',2'} = 3.5$ Hz aufweist. Sehr viel besser ist die Art der glycosidischen Bindung aller Einheiten aus den ¹³C-NMR-Spektren zu erkennen. In



entkoppelten Spektren erscheinen die vier anomeren C-Atome als getrennte Singulets bei $\delta = 102.9, 102.8, 98.5$ und 97.1 . Im nicht entkoppelten Spektrum spalten die Singulets auf. Die beiden Resonanzen bei tiefem Feld zeigen eine kleinere Kopplung von $J_{\text{C-1,1-H}} = 157$ Hz, was anzeigt, daß diese beiden Signale der *manno*- und der *gluco*-Einheit zugeordnet werden müssen, bei denen das anomere Proton jeweils axial steht⁵⁾. Die beiden Resonanzen bei höherem Feld ergeben eine höhere Kopplungskonstante

$J_{C-1,1-H}$ von 167.4 Hz. Sie sind der *galacto*- und der *rhamno*-Einheit zuzuordnen, bei der das anomere Proton äquatorial steht⁵⁾ und somit in beiden Fällen die α -glycosidische Verknüpfung vorliegt.

Die Struktur des Tetrasaccharides **14** läßt sich entsprechend überzeugend durch ¹³C-NMR-Spektroskopie beweisen. Man findet jetzt vier anomere C-Atome bei $\delta = 102.34, 102.28, 102.16$ und 96.77 . Die drei Singulets bei $\delta = 102$ spalten im nicht entkoppelten Spektrum mit jeweils $J_{C-1,1-H} = 159.4$ Hz auf. Dies zeigt, daß drei axialständige anomere Protonen und somit drei β -glycosidische Bindungen vorliegen. Das eine Singulett bei $\delta = 96.77$ spaltet mit $J_{C-1,1-H} = 167.4$ Hz auf. Es kommt der *rhamno*-Einheit zu, die in **14** als einzige eine α -glycosidische Bindung enthält.

Die Entblockierung von **11** gelingt ohne Isolierung der einzelnen Zwischenstufen. Die Isopropylidengruppe wird mit wäßriger Trifluoressigsäure, die *O*-Acetylgruppen werden mit katalytischen Mengen Natriummethylat und die Benzylethergruppen durch Hydrogenolyse entfernt. Man erhält somit direkt das vollständig entblockierte Tetrasaccharid **6** in reiner Form.

Das 270-MHz-NMR-Spektrum von **6** in D₂O bei 80°C liefert in guter Auflösung getrennte Signale für die anomeren Protonen. Es zeigt sich, daß ein Anomerengemisch von α - zur β -Form im Verhältnis 2:1 vorliegt. Von der reduzierenden *rhamno*-Einheit sind beide anomeren Protonen erkennbar. Das α -1-H liegt bei $\delta = 5.55$ (2/3-Intensität) mit $J_{1,2} = 1.7$ Hz. Das β -1-H ergibt ein Signal bei $\delta = 5.29$ (1/3-Intensität) mit $J = 0.8$ Hz. Die Kopplungen entsprechen denen der Modellsubstanzen. Das 1'-H der *galacto*-Einheit erscheint bei $\delta = 5.52$ als verbreitertes Dublett von 3.0 Hz. Das 1''-H der β -glycosidisch verknüpften Glucosamin-Einheit bei $\delta = 5.21$ weist als einziges die erwartete hohe Aufspaltung von 8.0 Hz auf. Beim 1'''-H der *manno*-Einheit ist die Kopplung so klein, daß dieses als Singulett bei $\delta = 5.41$ zu erkennen ist.

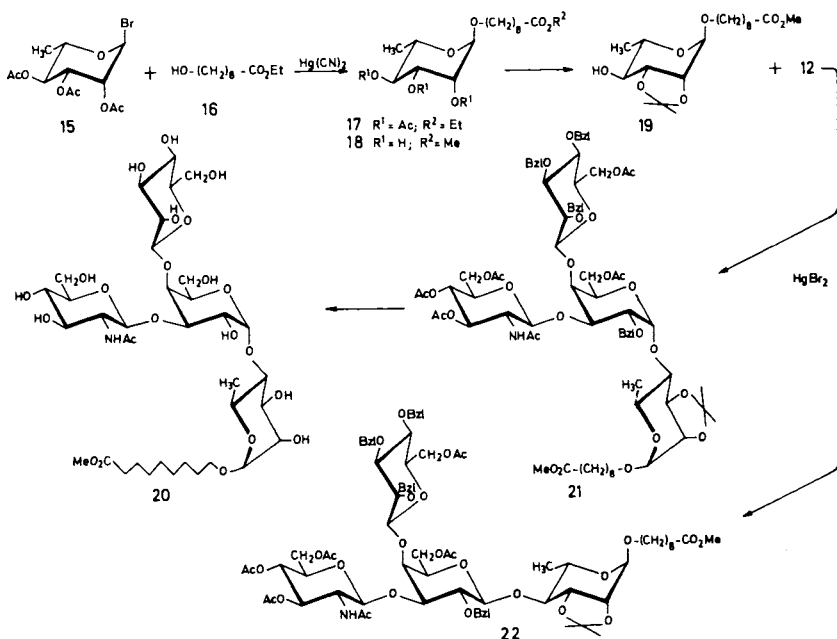
Die gefundenen NMR-Daten stehen in relativ guter Übereinstimmung mit denen, die *Erbing et al.*²⁾ für das isolierte Naturprodukt aus *Escherichia coli* O 75 angeben. Auch wenn das angegebene 100-MHz-Spektrum des Naturproduktes wesentlich weniger aufgelöst ist, läßt sich die Identität mit dem synthetischen Tetrasaccharid **6** feststellen. Auch der von **6** bestimmte optische Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +39.6^\circ$ steht in guter Übereinstimmung mit dem isolierten Naturprodukt. Damit wäre die Richtigkeit der mit **1** angegebenen Struktur für die repeating-unit des Lipopolysaccharides aus Bakterium *Escherichia coli* O 75 bewiesen.

Mit Hilfe der hier entwickelten Block-Synthese sollte aber nicht nur das freie Tetrasaccharid **6**, sondern auch ein entsprechendes Tetrasaccharid zugänglich sein, das am reduzierenden Ende ein Spacer-Molekül trägt, das eine Anknüpfung z. B. an ein Protein erlaubt. Für ein Antigen, das die Bildung von Antikörpern stimuliert, ist außer dem antigenen Hapten auch ein makromolekularer Anteil, wie ein Protein, notwendig. Die Anknüpfung des Haptens an das Protein erfolgt vorteilhaft über einen Spacer, damit das komplette Hapten für die Antikörper-Reaktion sterisch frei verfügbar ist.

Bei der step-by-step-Synthese müßte man, wenn man **6** am glycosidischen Ende mit einem Spacer versehen wollte, die Synthese mit einer entsprechenden glycosidierten Rhamnose-Einheit in allen Schritten von vorne wiederholen. Die Block-Synthese erlaubt jedoch hier eine erhebliche Vereinfachung. Man könnte den jetzt vorhandenen

reaktiven Trisaccharid-Block **12** an eine mit Spacer vorbereitete Rhamnose-Einheit knüpfen und käme dann in einem Reaktionsschritt, aufbauend auf den Erfahrungen der Synthese von **6**, zu dem gewünschten Tetrasaccharid **21** mit Spacer. Es erschien daher sinnvoll, dieses vereinfachte Konzept zu erproben.

Zur Herstellung des Rhamnose-Bausteines wird das L-Rhamnopyranosylbromid **15** mit 8-Ethoxycarbonyloctanol⁶⁾ als Spacer-Molekül bei Gegenwart von Quecksilbercyanid umgesetzt. Man erhält in guter Ausbeute das α -Glycosid **17**. Bei der Abspaltung der *O*-Acetyl-Gruppen mit Natriummethylat in Methanol tritt erwartungsgemäß eine Umesterung zum Methylester **18** ein, so daß man nach der Umsetzung von **18** mit 2,2-Dimethoxypropan das Produkt **19** als den gewünschten Spacer-haltigen Baustein erhält, der mit dem Trisaccharid-Halogenid **12** in einer Block-Synthese umgesetzt werden soll.

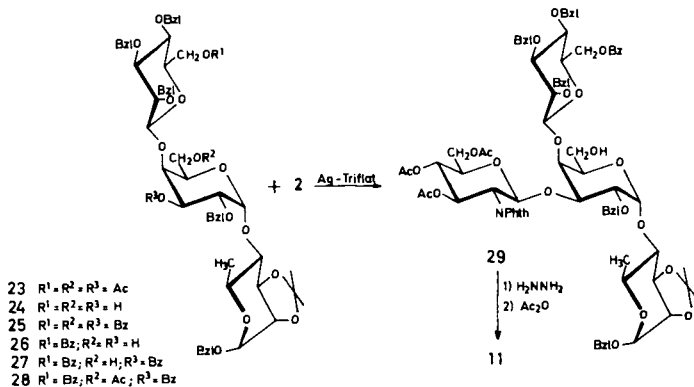


Die Reaktion von **12** mit **19** bei Gegenwart von Quecksilberbromid verläuft völlig analog wie bei der Umsetzung mit **13**. Auch hier bilden sich die beiden anomeren Tetrasaccharide **21** und **22** im Verhältnis 1 : 1. Beide Produkte ließen sich quantitativ durch Säulenchromatographie voneinander trennen. Das 270-MHz-NMR-Spektrum von **21** stimmt im Zuckerteil bis auf sehr geringe Abweichungen überein mit dem der analogen Verbindung **11**. Zusätzlich treten bei **21** nur die Signale für die Methylengruppen des Spacers und die Methoxygruppe der Esterfunktion auf.

Die Entblockierung von **21** ist ebenfalls ohne Probleme möglich. Zunächst wird sauer die Isopropylidengruppe, dann werden die *O*-Acetylgruppen mit Natriummethylat und zum Schluß die Benzylethergruppen durch Hydrogenolyse abgespalten. Man erhält hierbei das entblockierte Produkt **20** als einheitlichen Sirup. Mit **20** steht jetzt eine Ein-

heit zur Verfügung, die für eine Anknüpfung über den Spacer an ein Protein geeignet ist. Der Methylester der Spacer-Gruppe müßte in das Hydrazid, und dieses in das Azid übergeführt werden⁶⁾. Anschließend könnte eine Kupplung mit den ϵ -Aminogruppen des Lysins von z. B. Serumalbumin erfolgen. Damit würde die Synthese eines synthetischen Antigens erreicht sein.

Es wurde auch noch eine alternative Synthese für das Zwischenprodukt **11** erprobt, die im wesentlichen nach der step-by-step-Methode vorging. Die oft unerwarteten Schwierigkeiten dieser Methode seien hierbei demonstriert. Das bereits vorher synthetisierte Trisaccharid **23**¹⁾ wurde hierfür eingesetzt. Es erschien relativ einfach, an die mittlere Galactose-Einheit, wie gewünscht, eine Glucosamin-Einheit zu knüpfen. Aus **23** lassen sich durch *O*-Entacetylierung drei Hydroxylgruppen freisetzen und man erhält **24**. Es war erwartet worden, daß bei der selektiven Benzoylierung mit Benzoylcyanid nur die beiden primären Hydroxylgruppen der Mannose- und Galactose-Einheit benzoyliert werden würden. Die 3-OH-Gruppe der Galactose-Einheit stände dann für einen Kondensationsschritt bereit.



Die Benzoylierungsversuche zeigten jedoch, daß je nach Menge des Benzoylcyanids ein Monobenzoat **26**, ein Dibenzoat **27** und Tribenzoat **25** zu erhalten war. Überraschenderweise sind im Dibenzoat **27** die 6'-OH-Gruppe der *manno*-Einheit und die 3'-OH-Gruppe der *galacto*-Einheit benzoyliert. Offensichtlich ist die 6'-OH-Gruppe der *galacto*-Einheit äußerst wenig reaktiv. Am Molekülmodell ist auch zu erkennen, daß sie weitgehend von der *manno*-Einheit sterisch abgeschirmt wird.

Diese geringe Reaktivität von 6'-OH gegenüber 3'-OH sollte sich auch bei der Glycosid-Synthese nutzen lassen. Daher wurde das Monobenzoat **26** mit dem Phthalimidoderivat **2** unter den Bedingungen⁴⁾ der β -Glycosid-Synthese umgesetzt. Als Produkt erhielt man in der Tat das Tetrasaccharid **29**, wenn auch in nicht ganz einheitlicher Reaktion. Die 6'-OH-Gruppe der *galacto*-Einheit hatte auch bei der Glycosid-Synthese wegen ihrer geringen Reaktivität nicht reagiert. Durch Behandlung mit Hydrazin ließ sich aus **29** die Phthalimidogruppe abspalten. Die anschließende Acetylierung lieferte ein Produkt, das in allen physikalisch-chemischen Daten mit dem Produkt **11** übereinstimmte.

Frau *H. Nürnberg* sind wir für die Hilfe bei den Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, die die Untersuchungen mit Sachmitteln gefördert haben.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Methoden sind die gleichen, wie in der vorhergehenden Arbeit beschrieben. Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß bei allen Glycosidsynthesen strengster Ausschluß von Feuchtigkeit erforderlich ist, da Spuren davon die Ausbeute mindern.

3-O-(3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-β-D-galactopyranose (4): Die Mischung von 3.67 g (4.65 mmol) **3**¹), 1.42 g (1.56 ml, 11.7 mmol) Collidin und 10 g Drierite in 40 ml Nitromethan wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit 3.0 g (11.67 mmol) Silbertrifluormethansulfonat versetzt und auf -30°C gekühlt. Es werden 3.94 g (7.91 mmol) **2**⁴), gelöst in 30 ml Nitromethan, während 1 h zugetropft, dann wird 3 h weiter bei -30°C gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird mit 200 ml Chloroform verdünnt, über Celite filtriert, mit kaltem Wasser, kalter 3proz. Salzsäure, kalter gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Man erhält 7.3 g Rohprodukt, das chromatographisch getrennt wird (400 g Kieselgel, Chloroform/Essigester 9:1). Ausb. 5.19 g (92.7%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -41.6^\circ$ ($c = 1.04$ in CHCl_3). - ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H δ = 5.19 t, 2-H 3.49 t, 6b-H 3.16 dd, 1'-H 5.43 d, 2'-H 4.65 dd, 3'-H 6.23 dd, 4'-H 5.30 dd, 1''-H 4.19 s, 3''-H 3.57 dd, 5''-H 3.41 ddd, 6a''-H 4.74 dd, OAc 1.76 s, 1.67 s und 1.45 s; $J_{1,2} = 1.3$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{5,6b} = 5.2$, $J_{6a,6b} = 7.4$, $J_{1',2'} = 8.4$, $J_{2',3'} = 10.8$, $J_{3',4'} = 9.1$, $J_{4',5'} = 10.0$, $J_{2'',3''} = 3.0$, $J_{3'',4''} = 9.2$, $J_{4'',5''} = 10.2$, $J_{5'',6a''} = 2.2$, $J_{5'',6b''} = 5.2$, $J_{6a'',6b''} = 11.8$ Hz.

$\text{C}_{67}\text{H}_{67}\text{NO}_{20}$ (1206.3) Ber. C 66.71 H 5.60 N 1.16 Gef. C 66.70 H 5.60 N 1.19

3-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-1,6-anhydro-2-O-benzyl-β-D-galactopyranose (5): 7.40 g (6.13 mmol) **4** werden in 150 ml Ethanol/Wasser 95:5 gelöst und in Gegenwart von 30 ml Hydrazinhydrat (80proz.) unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 h wird auf 20°C abgekühlt und mehrfach zusammen mit *n*-Butanol i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird in 150 ml Pyridin gelöst und mit 75 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 16 h bei Raumtemp. wird i. Vak. eingeengt, mehrmals in Toluol aufgenommen und wieder i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird in 300 ml Chloroform aufgenommen, vom unlöslichen Phthalsäurehydrazid abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt (10.0 g) wird chromatographisch gereinigt (1 kg Kieselgel, Toluol/Aceton = 6:1 → 3:1). Ausb. 4.86 g (75%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -53.1^\circ$ ($c = 1.08$ in CHCl_3). - ¹H-NMR (270 MHz, C_6D_6): OAc, NAc δ = 1.67 s, 1.68 s, 1.70 s, 1.71 s und 1.72 s.

$\text{C}_{56}\text{H}_{65}\text{NO}_{19}$ (1056.1) Ber. C 63.69 H 6.20 N 1.33 Gef. C 63.67 H 6.22 N 1.40

4-O-[3-O-(2-Acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-4-O-(β-D-mannopyranosyl)-α-D-galactopyranosyl]-L-rhamnopyranose (6): 169 mg (0.12 mmol) **11** werden in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit 2 ml Trifluoressigsäure/Wasser 99:1 versetzt. Nach 10 min wird i. Vak. eingeengt und 5mal mit Toluol zusammen i. Vak. eingedampft. Der einheitliche Sirup (160 mg; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15.5^\circ$, $c = 1.33$ in CHCl_3) wird in 16 ml Methanol gelöst und in Gegenwart von 0.2 ml Natriummethanolat-Lösung (1.0 g/100 ml Methanol) 5 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird mit Amberlite IR 120 H[⊕] neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Der einheitliche Sirup wird in 10 ml Methanol/Wasser 9:1 gelöst und in Gegenwart von 50 mg Palladiumkohle (10proz.) über Nacht hydriert. Filtrieren und Einengen i. Vak. ergibt einen reinen Sirup. Ausb. 55 mg (65%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +39.6^\circ$ ($c = 0.27$ in H_2O). - ¹H-NMR (270 MHz, D_2O , 80°C, Standard D_2O): 1-H (α-

Anomeres $\delta = 5.55$ d, 1-H (β -Anomeres) 5.29 d, 1'-H 5.52 d, 1''-H 5.21 d, 1'''-H 5.41 s; $J_{1,2}(\alpha) = 1.7$, $J_{1,2}(\beta) = 0.8$, $J_{1',2'} = 3.0$, $J_{1'',2''} = 8.0$ Hz.

$C_{26}H_{45}NO_{20}$ (691.7) Ber. C 45.15 H 6.56 N 2.03 Gef. C 45.00 H 6.62 N 2.10

3-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-1,6-di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-D-galactopyranose (7): 4.65 g (4.40 mmol) **5** werden in 50 ml Acetanhydrid gelöst und mit 3.5 ml Trifluoressigsäure versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. wird mehrmals in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Der Rohsirup (5.1 g) besteht aus den anomeren Acetaten im Verhältnis $\alpha : \beta = 4 : 1$, die durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden können (250 g Kieselgel, Toluol/Essigester 1:2). Zuerst wird das α -Acetat eluiert, dann das β -Acetat. Gesamtausb. 4.26 g (83.5%).

α -Acetat: Ausb. 3.41 g (67%), $[\alpha]_D^{20} = -4.5^\circ$ ($c = 0.99$ in $CHCl_3$). - 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6.79$ d, NAc, OAc 1.42 s, 1.62 s, 1.63 s, 1.69 s, 1.71 s, 1.72 s und 1.91 s; $J_{1,2} = 3.6$ Hz.

β -Acetat: Ausb. 0.85 g (17%), $[\alpha]_D^{20} = -28.0^\circ$ ($c = 1.02$ in $CHCl_3$). - 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.88$ d, NAc, OAc 1.44 s, 1.54 s, 1.65 s, 1.70 s, 1.72 s, 1.79 s und 1.89 s; $J_{1,2} = 8.0$ Hz.

$C_{60}H_{71}NO_{22}$ (1158.2) Ber. C 62.22 H 6.18 N 1.21

α -Acetat: Gef. C 62.16 H 6.23 N 1.21

β -Acetat: Gef. C 62.06 H 6.23 N 1.27

3-O-(2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-4-O-(β -D-mannopyranosyl)-D-galactopyranose (10): 600 mg (0.52 mmol) **7** werden in 12 ml Methanol und 2.4 ml Dioxan gelöst und in Gegenwart von 240 mg Palladiumkohle (10proz.) 4 h hydriert. Der nach dem Filtrieren und Einengen i. Vak. erhaltene einheitliche Sirup (370 mg, 90%) wird in 2.5 ml Dioxan gelöst und mit 10 ml Methanol/Wasser/Triethylamin 4:1:3 versetzt. Nach 8 d wird i. Vak. eingengt, mehrmals mit Ethanol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in 20 ml Wasser gelöst, mit Amberlite IR 120 H^+ gerührt und i. Vak. eingengt. Der erhaltene Sirup wird über Sephadex-Gel G 25 gereinigt (fl. Phase Wasser). Ausb. 204 mg (72%), $[\alpha]_D^{20} = -3.8^\circ$ ($c = 1.17$ in CH_3OH).

$C_{20}H_{35}NO_{16}$ (545.5) Ber. C 44.04 H 6.47 N 2.57 Gef. C 44.23 H 6.45 N 2.54

3-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (12): 800 mg (0.69 mmol) **7** werden in 35 ml absol. Dichlormethan und 3.5 ml absol. Essigester gelöst und bei 0°C mit 380 mg (1.04 mmol) Titan(IV)-bromid versetzt. Nach 16 h bei 0°C wird mit 20 ml Acetonitril verdünnt und mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Die Suspension wird mit 40 ml Toluol versetzt, über Celite filtriert und bis zu einem Restvolumen von 5 ml i. Vak. eingengt. Das restliche gelöste Natriumacetat wird durch Zugabe von 50 ml Toluol ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt. Man erhält einen leicht verunreinigten, stark feuchtigkeitsempfindlichen Sirup (800 mg, 98%), der sofort zur Glycosidsynthese eingesetzt werden muß. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung werden 100 mg des Sirups schnell chromatographisch gereinigt (10 g Kieselgel, Toluol/Aceton 7:1). Ausb. 800 mg Rohprodukt (98%). $[\alpha]_D^{20}$ (Reinprodukt) = $+32.9^\circ$ ($c = 1.18$ in CH_2Cl_2). - 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6.49$ d, 5'-H 3.17 ddd, 1''-H 4.25 s, 4''-H 4.07 dd, 5''-H 3.35 ddd, NAc, OAc 1.48 s, 1.66 s, 1.67 s, 1.72 s, 1.79 s und 1.90 s; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{4',5'} = 10.0$, $J_{5',6a'} = 4.0$, $J_{5',6b'} = 2.0$, $J_{3'',4''} = 8.8$, $J_{4'',5''} = 9.6$, $J_{5'',6a''} = 2.2$, $J_{5'',6b''} = 5.0$ Hz.

Benzyl-4-O-[3-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- α - und - β -D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden- α -L-rhamnopyranosid (11 und 14): 200 mg (0.68 mmol) **13**³⁾ werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und in Gegenwart von 122 mg (0.34 mmol) Quecksilberbromid, 258

mg (1.02 mmol) Quecksilbercyanid und 500 mg Molekularsieb 4 Å 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird auf 0°C gekühlt und mit 700 mg (0.59 mmol) **12** in 2 ml Dichlormethan versetzt. Die Temperatur wird 5 h beibehalten, dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Es wird mit 10 ml Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und mit wäbr. Kaliumiodidlösung sowie Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. erhält man 900 mg Rohsirup, der zur leichteren Abtrennung von nicht umgesetztem **13** in 5 ml Pyridin gelöst wird und durch Zugabe von 2.5 ml Acetanhydrid acetyliert wird. Nach 16 h bei Raumtemp. wird i. Vak. eingengt, mehrmals in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene Gemisch wird säulenchromatographisch aufgetrennt (100 g Kieselgel 60, 230–400 mesh; Toluol/Essigester = 2:1 → 1:1). Zunächst wird **13** als 4-*O*-Acetat eluiert, dann das α -verknüpfte **11** und anschließend das β -verknüpfte **14**.

11: Ausb. 169 mg (20%, bezogen auf **7**). $[\alpha]_D^{20} = -16.8^\circ$ ($c = 1.08$ in CHCl_3) – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.13$ s, 6-H 1.39 d, 1'-H 5.16 d, 3''-H 5.30 ddd, 1'''-H 4.19 s, 5'''-H 3.25 ddd, NAc, OAc 1.41 s, 1.60 s, 1.61 s, 1.69 s, 1.80 s und 1.90 s, C(Me)₂ 1.27 s und 1.61 s; $J_{5,6} = 6.3$, $J_{1',2'} = 3.6$, $J_{2',3''} = 10.0$, $J_{3'',4''} = 9.5$, $J_{4'',5''} = 9.8$, $J_{5'',6a''} = 3.8$, $J_{5'',6b''} = 2.0$, $J_{4''',5'''} = 9.6$, $J_{5''',6a'''} = 2.4$, $J_{5''',6b'''} = 3.9$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.89 MHz, C_6D_6 , innerer Standard TMS): C-1 $\delta = 97.06$, C-1' 98.54, C-1'' und C-1''' 102.80 und 102.91; $J_{\text{C-1},1\text{-H}} = J_{\text{C-1}',1'\text{-H}} = 167.4$, $J_{\text{C-1}'',1''\text{-H}} = J_{\text{C-1}''',1'''\text{-H}} = 157.0$ Hz.

14: Ausb. 139 mg (17%, bezogen auf **7**). $[\alpha]_D^{20} = -34.9^\circ$ ($c = 1.03$ in CHCl_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.89 MHz, C_6D_6 , innerer Standard TMS): C-1 $\delta = 96.77$, C-1', C-1'' und C-1''' 102.16, 102.28 und 102.34; $J_{\text{C-1},1\text{-H}} = 167.4$, $J_{\text{C-1}',1'\text{-H}} = J_{\text{C-1}'',1''\text{-H}} = J_{\text{C-1}''',1'''\text{-H}} = 159.4$ Hz.

$\text{C}_{74}\text{H}_{89}\text{NO}_{25}$ (1392.5) Ber. C 63.83 H 6.44 N 1.01 **11**: Gef. C 63.81 H 6.61 N 1.08

14: Gef. C 63.70 H 6.70 N 1.10

(8-Ethoxycarbonyloctyl)-2,3,4-tri-*O*-acetyl- α -L-rhamnopyranosid (**17**): 5.00 g (24.72 mmol) 8-Ethoxycarbonyloctanol (**16**)⁶ werden in 750 ml Benzol und 600 ml Nitromethan gelöst, mit 5.50 g (21.77 mmol) Quecksilbercyanid versetzt und zum Sieden erhitzt. Von dieser Mischung werden 250 ml abdestilliert. Bei 60°C werden dann 10.20 g (28.88 mmol) **15**, in 100 ml Benzol/Nitromethan 1:1 gelöst, innerhalb von 4 h zugetropft. Die Temperatur wird 2 h beibehalten, dann wird auf Raumtemp. abgekühlt. Es wird mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, verd. Kaliumiodidlösung sowie mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingengt. Das in geringer Menge entstandene Hydrolyseprodukt wird durch Chromatographie abgetrennt (400 g Kieselgel, Toluol/Aceton 19:1). Ausb. 9.86 g (84%), $[\alpha]_D^{20} = -42.3^\circ$ ($c = 0.88$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 4.75$ d, 2-H 5.59 dd, 3-H 5.70 dd, 4-H 5.50 dd, 5-H 4.00 dq, 6-H 1.27 d, OAc 1.70 s, 1.71 s und 1.74 s, (C-1)-O- CH_2H_b - CH_2 -3.16 dt und 3.50 dt, - CH_2 - CH_2 - CO_2 -2.16 t, CO_2 - CH_2 - CH_3 4.00 q, CO_2 - CH_2 - CH_3 1.01 t, - $[\text{CH}_2]_n$ -1.10 bis 1.23; $J_{1,2} = 1.7$, $J_{2,3} = 3.4$, $J_{3,4} = 10.2$, $J_{4,5} = 9.7$, $J_{5,6} = 6.3$ Hz.

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$ (474.6) Ber. C 58.21 H 8.07 Gef. C 58.23 H 8.10

(8-Methoxycarbonyloctyl)-2,3-*O*-isopropyliden- α -L-rhamnopyranosid (**19**): 4.8 g (10.11 mmol) **17** werden in 200 ml Methanol gelöst und mit 4 ml *N* Natriummethanolat/Methanol versetzt. Nach 16 h bei Raumtemp. wird mit Amberlite IR 120 H[®] neutralisiert und i. Vak. eingengt. Der erhaltene Sirup (**18**, 3.32 g) wird in 20 ml Dimethylformamid gelöst und mit 8 ml 2,2-Dimethoxypropan und 80 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 30 min erreicht die Reaktion ein Gleichgewicht (ca. 90% Umsatz), das durch Abziehen des gebildeten Methanols i. Vak. zugunsten von **19** verschoben wird. Nach weiteren 10 min ist die Reaktion beendet. Es wird 1 ml Triethylamin zugegeben, i. Vak. eingengt, zweimal in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingengt. Nach dem Lösen des Rückstandes in 100 ml Dichlormethan wird mehrmals gegen Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase wird getrocknet und eingengt. Chromatographische Abtrennung von Nebenprodukten (250 g Kieselgel, Toluol/Aceton 9:1). Ausb. 3.48 g (92%), $[\alpha]_D^{20} = -18.7^\circ$ ($c = 1.16$

in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.10$ s, 2-H 4.22 d, 3-H 4.16 dd, 4-H 3.51 dd, 5-H 3.81 dq, 6-H 1.41 d, $\text{C}(\text{Me})_2$ 1.26 s und 1.50 s, CO_2CH_3 3.36 s, (C-1)–O– CH_2H_b – CH_2 –3.18 dt und 3.60 dt; $J_{2,3} = 5.9$, $J_{3,4} = 7.2$, $J_{4,5} = 9.7$, $J_{5,6} = 6.3$ Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_7$ (374.5) Ber. C 60.94 H 9.15 Gef. C 60.93 H 9.11

(8-Methoxycarbonyloctyl)-4-O-[3-O-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-4-O-(β -D-mannopyranosyl)- α -D-galactopyranosyl]- α -L-rhamnopyranosid (20): 120 mg (0.08 mmol) **21** werden in 3.5 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C mit 1.4 ml Trifluoressigsäure/Wasser 99:1 versetzt. Nach 10 min wird i. Vak. eingengt und 5mal mit Toluol zusammen i. Vak. eingengt. Der einheitliche Sirup (113 mg; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -15.3^\circ$, $c = 1.13$ in CHCl_3) wird in 10 ml Methanol gelöst und 5 h in Gegenwart von 0.15 ml Natriummethanolat-Lösung (1.0 g/100 ml Methanol) stehengelassen. Es wird mit Amberlite IR 120 H^{\oplus} neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Der einheitliche Sirup wird in 8 ml Methanol/Wasser 9:1 gelöst und in Gegenwart von 50 mg Palladiumkohle (10proz.) 16 h hydriert. Durch Filtrieren und Eindampfen i. Vak. erhält man einen reinen Sirup. Ausb. 55 mg (78.5%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.9^\circ$ ($c = 1.00$ in CH_3OH).

$\text{C}_{36}\text{H}_{63}\text{NO}_{22}$ (861.9) Ber. C 50.17 H 7.37 N 1.63 Gef. C 50.12 H 7.34 N 1.70

(8-Methoxycarbonyloctyl)-4-O-[3-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- α - und - β -D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden- α -L-rhamnopyranosid (**21** und **22**): Die Umsetzung von 264 mg (0.70 mmol) **19** mit 700 mg (0.59 mmol) **12** wird vorgenommen wie bei 11/14 beschrieben. Der erhaltene Rohsirup (980 mg) wird chromatographisch getrennt (100 g Kieselgel 60, 230–400 mesh; Toluol/Aceton 5:1). Zuerst wird nicht umgesetztes **19** eluiert (116 mg), dann das α -verknüpfte Produkt **21** (155 mg, 17%) und danach das β -Produkt **22** (121 mg, 13%). **21**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -14.0^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3). **22**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -30.2^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).

21: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.09$ s, 6-H 1.48 d, 1'-H 5.04 d, 3''-H 5.29 dd, 1'''-H 4.24 s, 5'''-H 3.27 ddd, NAc 1.44 s, 1.61 s, 1.63 s, 1.71 s, 1.80 s und 1.91 s, $\text{C}(\text{Me})_2$ 1.29 s und 1.53 s, CO_2CH_3 3.37 s, (C-1)–O– CH_2H_b – CH_2 –3.16 dt und 3.52 dt, – CH_2 – CO_2 –2.10 t, – $[\text{CH}_2]_n$ –1.04–1.19.

$\text{C}_{77}\text{H}_{101}\text{NO}_{27}$ (1472.7) Ber. C 62.80 H 6.91 N 0.95 **21**: Gef. C 62.71 H 7.02 N 0.98

22: Gef. C 62.55 H 7.05 N 0.92

Benzyl-4-O-[2-O-benzyl-4-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)- α -D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden- α -L-rhamnopyranosid (**24**): 150 mg (0.14 mmol) **23**¹⁾ werden in 11 ml Methanol/Dichlormethan 10:1 gelöst, mit 1.0 ml N Natriummethanolat-Lösung versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Amberlite IR 120[⊕] neutralisiert, filtriert und i. Vak. eingengt. Ausb. 131 mg (99%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.9^\circ$ ($c = 1.00$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{O}_{15}$ (979.1) Ber. C 68.69 H 6.79 Gef. C 68.78 H 6.78

Benzyl-4-O-[3,6-di-O-benzoyl-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- α -D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden- α -L-rhamnopyranosid (**25**): 10 mg (0.01 mmol) **24** werden in 2 ml Pyridin gelöst und mit 0.3 ml Benzoylchlorid versetzt. Nach 16 h bei Raumtemp. wird 1 ml Methanol zugesetzt, 1 h auf 40°C erwärmt, auf Raumtemp. abgekühlt, i. Vak. eingengt und der entstandene Sirup chromatographisch gereinigt (2 g Kieselgel, Toluol/Aceton 40:1). Ausb. 11.9 mg (90%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +13.2^\circ$ ($c = 1.64$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 3'-H $\delta = 6.16$ dd; $J_{2,3'} = 10.5$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

$\text{C}_{77}\text{H}_{78}\text{O}_{18}$ (1291.5) Ber. C 71.61 H 6.09 Gef. C 71.57 H 6.07

Benzyl-4-O-[4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl- α -D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden- α -L-rhamnopyranosid (**26**): 40 mg (0.04 mmol) **24** werden in 1 ml Acetonitril mit 1 Tropfen Triethylamin versetzt, auf 0°C gekühlt und portionsweise mit ins-

gesamt 10.8 mg (0.08 mmol) Benzoylcyamid, gelöst in 0.5 ml Acetonitril, versetzt. Das DC zeigt neben wenig **24** ca. 60% **26** und ca. 40% **27**. Es werden 2 ml Methanol zugegeben, dann wird auf Raumtemp. erwärmt und 10 min weitergerührt. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und chromatographisch aufgetrennt (8 g Kieselgel, Toluol/Aceton = 19:1 → 9:1). Zuerst wird das Dibenzooat **27** (14 mg), dann das Monobenzooat **26** (19 mg, 43%) eluiert. $[\alpha]_D^{20} = +19.4^\circ$ ($c = 0.46$ in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{63}\text{H}_{70}\text{O}_{16}$ (1083.3) Ber. C 69.85 H 6.51 Gef. C 69.88 H 6.57

Benzyl-4-O-[3-O-benzoyl-4-O-(6-O-benzoyl-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-O-benzyl-α-D-galactopyranosyl]-2,3-O-isopropyliden-α-L-rhamnopyranosid (27): 200 mg (0.20 mmol) **24** werden in 3 ml Acetonitril/1 Tropfen Triethylamin gelöst und bei 0°C portionsweise mit 96.5 mg (0.73 mmol) Benzoylcyamid, gelöst in 2 ml Acetonitril, versetzt. Es wird wie bei **26** beschrieben aufgearbeitet. Der erhaltene Rohsirup wird säulenchromatographisch getrennt (20 g Kieselgel, Toluol/Aceton 19:1 → 9:1). Zuerst wird das Tribenzooat **25** (26 mg), dann das Dibenzooat **27** (171 mg, 71%) eluiert. $[\alpha]_D^{20} = +44.7^\circ$ ($c = 0.56$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 3'-H $\delta = 6.60$ dd; $J_{2',3'} = 10.6$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

$\text{C}_{70}\text{H}_{74}\text{O}_{17}$ (1187.4) Ber. C 70.81 H 6.28 Gef. C 70.75 H 6.31

Eine Probe von **27** wurde acetyliert: 10 mg (0.01 mmol) **27** werden in 1 ml Pyridin und 0.5 ml Acetanhydrid gelöst. Nach 1 h bei 50°C wird mehrmals in Toluol aufgenommen und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird in 3 ml Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert. Ausb. 9.5 mg (91%), $[\alpha]_D^{20} = +28.4^\circ$ ($c = 0.80$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 3'-H $\delta = 6.10$ dd, OAc 1.79 s; $J_{2',3'} = 10.6$, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz.

Umsetzung von 26 mit 2 zu 29 und dessen Überführung in 11: Die Glycosidsynthese von 22 mg (0.02 mmol) **26** mit 18.2 mg (0.04 mmol) **2** in Gegenwart von 9.4 mg (0.04 mmol) Silbertrifluormethansulfonat, 4.4 mg (0.04 mmol) Collidin und 60 mg Molekularsieb 4 Å wird ausgeführt wie bei **4** beschrieben. Der nach der Aufarbeitung erhaltene Sirup von **29** wird in 1 ml Dioxan gelöst und in Gegenwart von 5 ml Ethanol/Wasser 95:5 und 1 ml Hydrazinhydrat (80proz.) entacyliert und wie bei **5** beschrieben aufgearbeitet. Der erhaltene Rückstand wird in 4 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid acetyliert (1 h bei 50°C). Nach mehrmaligem Aufnehmen in Toluol und Einengen i. Vak. wird der Rückstand in 5 ml Chloroform gelöst, filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das im DC am schnellsten laufende Produkt wird chromatographisch isoliert (10 g Kieselgel, Toluol/Essigester 3:1). Ausb. 16.7 mg (59%, bezogen auf **26**), $[\alpha]_D^{20} = -16.6^\circ$ ($c = 0.69$ in CHCl_3). – Das NMR-Spektrum des Produktes stimmt überein mit dem bei **11** beschriebenen.

1) XXX. Mittel.: H. Paulsen und O. Lockhoff, Chem. Ber. **114**, 3102 (1981), vorstehend.

2) C. Erbing, L. Kenne, B. Lindberg und S. Hammarström, Carbohydr. Res. **60**, 400 (1978).

3) H. Paulsen und O. Lockhoff, Chem. Ber. **114**, 3079 (1981).

4) R. U. Lemieux, T. Takeda und B. J. Chung, in Synthetic Methods for Carbohydrates (H. S. El. Khadem), ACS Symposium Ser. 39, S. 90, Washington 1976.

5) K. Bock und C. Pedersen, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 258 (1975).

6) R. U. Lemieux, D. R. Bundle und D. A. Baker, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4076 (1975).