

Bausteine von Oligosacchariden, XXXII¹⁾

Synthese der verzweigten Pentasaccharid-Einheit der O-spezifischen Seitenkette des Lipopolysaccharides von *Shigella Dysenteriae*

Hans Paulsen* und Hellmut Bünsch

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. Dezember 1980

Die verzweigte Pentasaccharid-Sequenz **43**, welche die repeating-unit der O-spezifischen Seitenkette des Lipopolysaccharides von *Shigella Dysenteriae* der Serotype zwei darstellt, wurde synthetisiert. Dabei wird ein Trisaccharidhalogenid-Block aus drei 2-Azido-Zuckern mit einem Disaccharid-Block zum Pentasaccharid verknüpft. Bei allen Verknüpfungsschritten werden stereoselektiv α -glycosidische Bindungen hergestellt. Das Azidverfahren, unsere Leitlinien zur α -Glycosidsynthese und die Halogenierungsmethode mit Titanatetrbromid haben hierbei ihre Leistungsfähigkeit bewiesen.

Building Units for Oligosaccharides, XXXII¹⁾

Synthesis of the Branched Pentasaccharide Unit of the O-Specific Side Chain of the Lipopolysaccharide Obtained from *Shigella Dysenteriae*

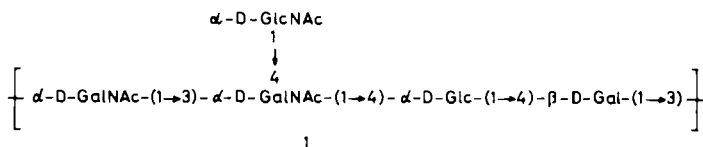
The branched pentasaccharide sequence **43** was synthesized. This is the repeating-unit of the O-specific side chain belonging to the lipopolysaccharide obtained from *Shigella Dysenteriae* of serotype two. A trisaccharide halide block, obtained from three 2-azido-sugars, was combined with a disaccharide block to give the pentasaccharide. Each combination step of the synthesis gave α -glycosides stereoselectively. The efficiencies of the azide procedure, our routes to α -glycosides and the titanium tetrabromide halogenation method are shown here.

Die gramnegativen *Shigella*-Bakterien sind Erreger der Ruhr. Die auf ihrer Oberfläche lokalisierten Lipopolysaccharide sind sehr wirksame Endotoxine. Serologisch unterteilt man die Shigellen in vier Subgruppen. Von der hier betrachteten Gruppe *Shigella Dysenteriae* sind bisher 10 Serotypen bekannt²⁾.

Die Struktur der Lipopolysaccharide der Shigellen ist denen der Salmonellen im Lipid-A-Teil und im Kernpolysaccharid-Teil ähnlich^{3,4)}. Stark unterschiedlich sind dagegen die O-spezifischen Seitenketten. Diese nach außen stehenden Teile des Lipopolysaccharides sind jedoch die immun-dominanten Strukturen, die als Antigene die Bildung der gegen das Bakterium gerichteten Antikörper im Säugetierorganismus stimulieren können. Der Strukturaufklärung der O-spezifischen Seitenkette und ihrer Synthese kommt somit besondere Bedeutung zu. Durch Synthese ihrer Strukturen käme man zu synthetischen bakterienfreien Antigenen, die zu einer spezifischen Immunisierung geeignet sein sollten.

Chem. Ber. 114 (1981)

Die Strukturen der Determinanten der verschiedenen Serotypen von *Shigella Dysenteriae* wurden durch Kochetkov et al.^{5,6)} weitgehend aufgeklärt. Danach besitzt die wiederkehrende Sequenz des Polysaccharides der Serotype zwei das in 1 wiedergegebene Strukturelement⁶⁾. Es ist ein verzweigtes Pentasaccharid, das mit zwei Galactosamin-Einheiten und einem Glucosamin-Teil einen hohen Anteil an Hexosamin-Bausteinen besitzt. Da es ferner vier α -glycosidische Bindungen enthält, ist die Synthese dieser repeating-unit ein harter Prüfstein für das von uns entwickelte Azid-Verfahren der α -Glycosid-Synthese⁷⁻⁹⁾.



Synthese der verzweigten Trisaccharid-Einheit 20

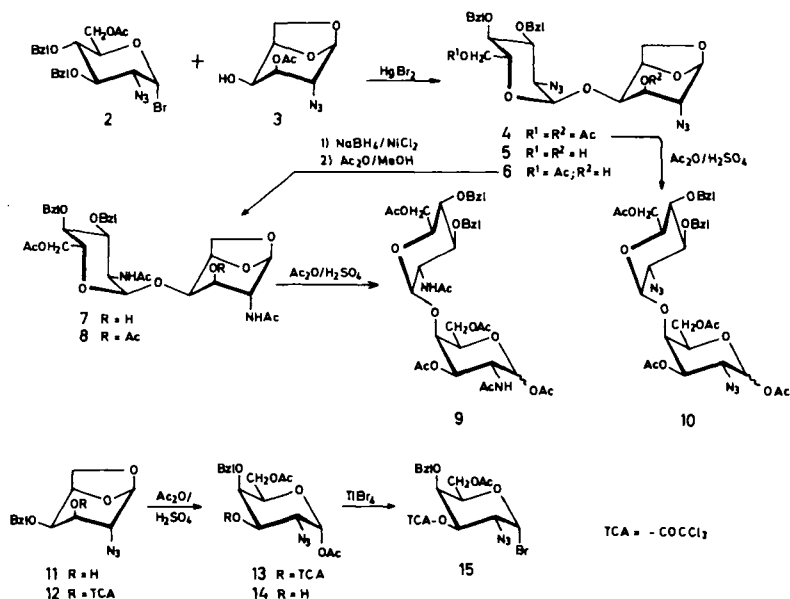
Für die Planung der Gesamtsynthese war es wichtig, von Bausteinen auszugehen, die nach selektiver Deblockierung durch direkte Umsetzung zum Halogenid als Glycosylierungs-Komponente eingesetzt werden konnten. Hierfür sind 1,6-Anhydroverbindungen besonders geeignet, da sie leicht nach Acetolyse in verknüpfungsfähige Pyranosylhalogenide überführbar sind. Diese Voraussetzungen waren erforderlich, da für die Gesamtsynthese ein „step-by-step“-Verfahren kaum ausreichen würde, sondern sicherlich auch eine Blocksynthese verwendet werden müßte. Das Schlüsselement in dem Pentasaccharid 1 ist das Trisaccharid-Verzweigungsstück aus den drei Aminohexosen. Dieses sollte primär synthetisiert werden und hiervon sollte dann die Gesamtsynthese ausgehen.

Wegen der günstigen Flexibilität hinsichtlich der Schutzgruppen-Kombinationen wählten wir als Ausgangsprodukt für die Verzweigungseinheit das 1,6-Anhydro-2-azido-D-galactose-Derivat 3. Hier stehen die Hydroxylgruppen an C-3 und C-4 für Glycosylierungs-Reaktionen zur Verfügung. An beiden Gruppen muß stufenweise je eine Aminozucker-Einheit geknüpft werden. Das Derivat 3 ist durch selektive Orthoesteröffnung von 1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-3,4-O-(methyl-orthoacetyl)- β -D-galactopyranose gut zugänglich, die ihrerseits leicht aus 1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose¹⁰⁾ erhalten werden kann.

Am günstigsten ist es, mit der Anknüpfung einer Glucosamin-Einheit an 4-OH zu beginnen, da an dieser als dem Seitenkettenglied keine selektiven Entblockierungen im Verlauf der weiteren Synthese mehr notwendig sind. Als Halogenkomponente kommt daher das 2-Azidoalogenid 2⁷⁾ in Frage.

Nach den von uns entwickelten Leitlinien^{8,9,11)} kann das α -Bromid 2 direkt zur α -Glycosidsynthese eingesetzt werden, da 4-OH in 3 eine Hydroxylgruppe mittlerer Reaktivität darstellt. Aus der Katalysator-Skala ist Quecksilberbromid bei Gegenwart von Molekularsieb 4 Å und 5 Å am besten geeignet. Man erhält das Disaccharid 4 im Anomerenverhältnis α -: β -Form wie 17:1 in 77proz. Ausbeute. Eine Acylwanderung der 3-O-Acetylgruppe in 3 wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Sie tritt

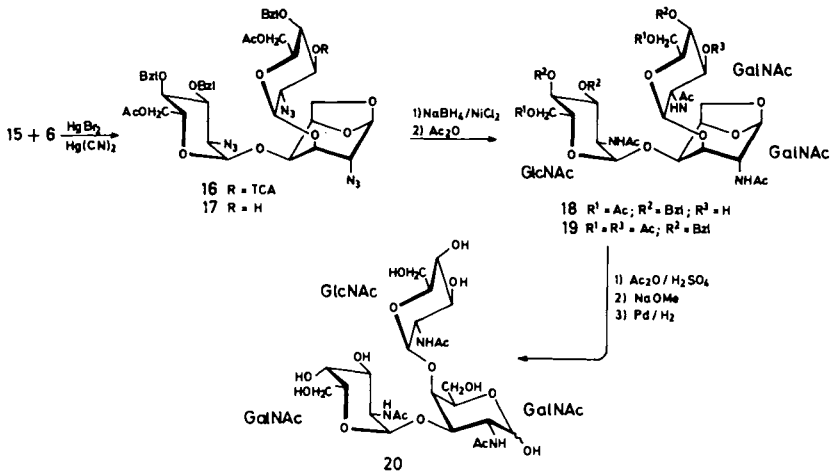
aber dann ein, wenn man den reaktiveren Silberperchlorat-Katalysator benutzt. In diesem Fall beobachtet man ein Produktgemisch aus $\alpha(1 \rightarrow 4)$ - und $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidisch verknüpften Disacchariden.



Für den weiteren Aufbau zum Trisaccharid war in 4 die 3-O-Acetylgruppe der *galacto*-Einheit selektiv zu entblockieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst entacetyliert zum Diol 5. Dieses ließ sich mit *N*-Acetylimidazol in Chloroform selektiv an der 6'-OH-Gruppe acetylieren zum gewünschten Monoacetat 6 als der einen Komponente für die Trisaccharidsynthese. Als zweite Komponente ist das 2-Azido-*galacto*-halogenid 15 geeignet. Es enthält an C-3 eine Trichloracetylgruppierung, die im Bedarfsfall selektiv abgespalten werden kann, falls hier die in der Gesamtkette als nächstes gebundene Galactose angeknüpft werden soll. Das Halogenid 15 ist aus der 1,6-Anhydroverbindung 11¹⁰⁾ erhältlich, die mit Trichloracetanhydrid 12 liefert. Durch Acetolyse mit Acetanhydrid/Schwefelsäure ist der Anhydroring zu 13 zu öffnen. An 13 kann sehr gut gezeigt werden, daß die Trichloracetylgruppe an C-2 selektiv neben den Acetylgruppen an C-1 und C-6 mit Ether/Ammoniak abgespalten werden kann zu 14. Die Überführung in das gewünschte Halogenid 15 gelingt aus 13 durch Umsetzung mit Titan-tetrabromid¹²⁾.

Die Kupplung von 6 mit 15 zum Trisaccharid 16 gelingt am besten bei Gegenwart des Katalysators Quecksilberbromid/Quecksilbercyanid bei Gegenwart von Molekularsieb 4 Å. Unter diesen Bedingungen wird in 64proz. Ausbeute das α -verknüpfte Produkt 16 isoliert. Die Synthese verläuft stereoselektiv, ein β -glycosidisch verknüpftes Produkt ist nicht nachzuweisen. Die Struktur von 16 ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum. Es sind die beiden entscheidenden Dubletts von 1'-H und 1''-H bei $\delta = 4.41$ und 4.68 mit den für die α -Verknüpfung charakteristischen kleinen Kopplungskonstanten von

3.5 und 3.7 Hz deutlich erkennbar. Die Zuordnung der Protonen der drei Einheiten erfolgte durch Doppelresonanzexperimente und durch Vergleich mit den Ausgangsverbindungen. Sehr leicht ist die 1,6-Anhydro-Einheit in der gegenüber den beiden anderen Einheiten inversen 1C_4 -Konformation zu erkennen. Diese Protonen zeigen die bekannten kleinen Aufspaltungen, z. B. für 1-H bei $\delta = 5.43$ mit $J_{1,2} = 1.4$ Hz. Aus dem Trisaccharid **16** lässt sich leicht die Trichloracetylgruppe abspalten zu **17**. Dies wäre eine Einheit, an der am 3''-OH weitere Anknüpfung möglich wäre. Einige Probeversuche zeigten jedoch, daß diese Hydroxylgruppe außerordentlich wenig reaktiv ist.



Um für die Entblockierung des Trisaccharides **16** die Sequenz der Entblockierungsschritte zu erproben, wurde zunächst das Disaccharid **4** eingesetzt. Eine Acetolyse von **4** lieferte unter Öffnung des 1,6-Anhydringanges das Produkt **10**. Eine anschließende Reduktion der Azidogruppe zum gewünschten Produkt **9** verlief jedoch äußerst unbefriedigend. Aufgrund dieser Befunde erschien es günstiger, primär die Azidogruppen zu hydrieren. Hierfür wurde das Disaccharid **6** eingesetzt, das sich gut mit Natriumborhydrid/Nickelchlorid^{13,14)} hydrieren ließ. Die erhaltene Diaminoverbindung wurde unmittelbar *N*-acetyliert zu **7** und nachacetyliert zu **8**. Mit **8** gelingt die acetolytische Öffnung des 1,6-Anhydringanges und man gelangt so zu dem gewünschten Produkt **9**. Der Weg über primäre Reduktion der Azidogruppen und sekundäre Acetolyse ist somit vorteilhafter und sollte daher auch auf das Trisaccharid **16** anwendbar sein.

Zur Hydrierung mit Natriumborhydrid/Nickelchlorid^{13,14)} wurde das Trisaccharid **17** eingesetzt, aus dem nach Hydrierung und *N*-Acetylierung **18** zu 69% erhältlich war. Mit steigender Anzahl der Azidogruppen nehmen die Schwierigkeiten bei der Hydrierung zu, da der Anteil an Nebenprodukten ansteigt. Diese Tendenz ist auch hier zu erkennen. Die Nachacetylierung von **18** ergibt **19**. Es wurde auch die Reduktion der Azidogruppen mit Schwefelwasserstoff überprüft. Dieses Verfahren ergab bei dieser Verbindungsklasse keine günstigeren Ergebnisse.

Eine Acetolyse von **19** gelingt am günstigsten in Acetanhydrid/Eisessig/Schwefelsäure bei Raumtemperatur. Das unter 1,6-Anhydringöffnung gebildete Produkt wird

anschließend zur Abspaltung der *O*-Acetylgruppen mit Natriummethylat in Methanol behandelt. Die anschließende hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppen liefert dann das vollständig entblockierte Trisaccharid **20**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** sind $1'\text{-H}$ bei $\delta = 4.94$ und $1''\text{-H}$ bei $\delta = 4.98$ von der α -glycosidisch verknüpften *galacto*- und *gluco*-Einheit zu beobachten. Sie zeigen die kleinen Kopplungen $J_{1',2'} = 3.7$ und $J_{1'',2''} = 3.5$ Hz. Das anomere Proton der reduzierenden Einheit erscheint bei $\delta = 4.42$ mit der großen Kopplung $J_{1,2} = 8.3$ Hz, die darauf hindeutet, daß im freien Trisaccharid in wäßriger Lösung das β -Anomere stark bevorzugt vorliegt.

Synthese der Tetrasaccharid-Einheit **33** durch Blocksynthese

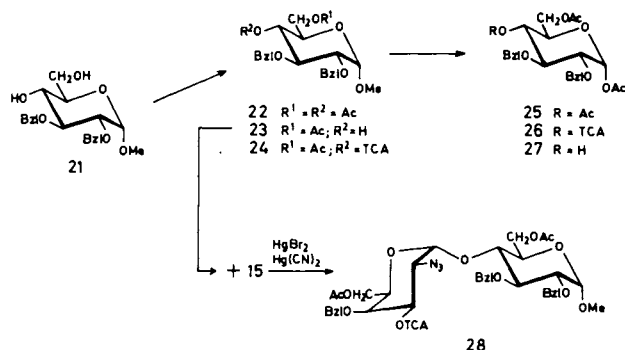
Der weitere Aufbau des Oligosaccharids sollte jetzt durch Blocksynthese erfolgen, wobei das Pyranosylhalogenid des Trisaccharid-Blockes **16** mit einer weiteren Saccharid-Einheit verknüpft werden müßte. Eine Blocksynthese weist, sofern sie gelingt, erhebliche Vorteile auf. Der Dreierblock **16** könnte nicht nur mit einer Monosaccharid-Einheit, sondern auch mit einer Disaccharid-Einheit in gleicher Weise umgesetzt werden, so daß man mit dem gleichen Baustein sowohl zum Tetra- als auch zum Pentasaccharid gelangen könnte. Ferner stände die Möglichkeit offen, den Dreierblock **16** mit einem Monosaccharid zu kuppeln, das in glycosidischer Bindung einen Spacer, z. B. den ω -Hydroxyoctansäure-methylester, enthält. Auf diesem Wege würde man zu einem Tetrasaccharid mit Spacer gelangen, das direkt an Protein gekuppelt werden kann, womit der Weg zum synthetischen Antigen der Shigella-Type gewiesen ist.

Eine Blocksynthese kann nach unseren Erfahrungen dann erfolgreich sein, wenn eine α -glycosidische Bindung geknüpft werden soll, das Halogenid eine hinreichende Reaktivität besitzt und die zur Reaktion angebotene Hydroxylgruppe eine mittlere Reaktivität aufweist^{9,11}. Diese Voraussetzungen sind im wesentlichen erfüllt. Die neu zu knüpfende Bindung zur Glucose-Einheit ist α -glycosidisch. Ein 2-Azido-D-galactopyranosylhalogenid mit zwei glycosidischen Saccharid-Resten an C-3 und C-4 sollte nach unseren Vergleichstests⁹ nur geringfügig weniger reaktiv als die entsprechende Verbindung mit zwei Benzylresten sein. Damit wäre das Halogenid, was die Reaktivität betrifft, durchaus geeignet. Nachteilig ist allein die relativ geringe Reaktionsfreudigkeit der 4-OH-Gruppe der Glucoseeinheit, die als Kupplungskomponente dienen soll.

Der Schlüssel zu einer Blocksynthese ist aber die Darstellung und Handhabung des Trisaccharidhalogenides. Hier ist es uns kürzlich gelungen, entscheidende methodische Fortschritte zu erzielen¹¹. 1-*O*-Acetylverbindungen von geeigneten Oligosacchariden können in Dichlormethan mit Titanettrabromid bei Raumtemperatur in das Pyranosylbromid übergeführt werden. Nach Verdünnung mit Toluol wird mit wasserfreiem Natriumacetat das überschüssige Titanettrabromid zu unlöslichem Titanacetat und Natriumbromid umgesetzt. Nach Einengen der so unter wasserfreien Bedingungen erhaltenen Lösung des Halogenides kann dieses unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden. Es versteht sich von selbst, daß all diese Operationen unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen werden. Nach diesem Verfahren sind uns bereits eine Reihe von Blocksynthesen gelungen^{9,11}.

Als Kupplungskomponente für den Trisaccharid-Block haben wir aus dem bekannten Methyl- α -D-glucopyranosid **21**¹⁵ die an 4-OH unsubstituierte *gluco*-Verbindung **27**

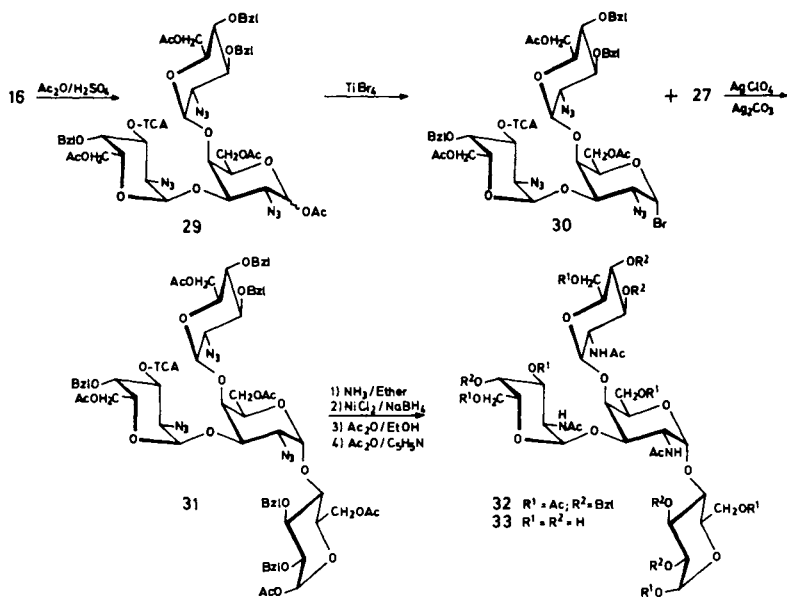
hergestellt. Zur Erprobung der acetolytischen Spaltung des Glycosides wurde zunächst das Diacetat **22** eingesetzt. Dieses ließ sich mit Acetanhydrid/Schwefelsäure 99:1 bei -20°C während 2.5 h zu 87% in das kristallisierte α -Produkt **25** überführen. Mit *N*-Acetylimidazol in Chloroform kann nun aus **21** selektiv das 6-*O*-Acetylderivat **23** hergestellt werden. Durch Nachacylierung mit Trichloracetanhydrid entsteht das gemischt substituierte Produkt **24**. Mit diesem gelingt die Acetolyse in gleicher Weise wie bei **22**, und man erhält das α -Produkt **26**. Aus **26** ist jetzt selektiv mit Ether/Ammoniak nur die Trichloracetylgruppe abspaltbar, so daß dann der gewünschte partiell blockierte Baustein **27** zur Verfügung steht. Um die Reaktivität der 4-OH-Gruppe in **27** zu prüfen, wurde zunächst das Glycosid **23** mit dem Halogenid **15** umgesetzt. In Gegenwart von Quecksilberbromid/Quecksilbercyanid mit Molekularsieb 4 Å wurde das Kuppelprodukt **28** in 46proz. Ausbeute erhalten.



Das Trisaccharid **16** kann mit Acetanhydrid/Schwefelsäure zum ringgeöffneten Produkt **29** acetolysiert werden. Die Umsetzung von **29** mit Titan-tetrabromid unter den o. g. wasserfreien Bedingungen führt in guten Ausbeuten zum α -Bromid **30**. Diese Verbindung muß unmittelbar zur Glycosid-Synthese eingesetzt werden. Sie ist aber noch so stabil, daß man von ihr ein gut analysierbares ^1H -NMR-Spektrum herstellen kann. Alle anomeren Protonen sind sichtbar und weisen mit der kleinen Kopplung auf die α -anomere Form hin. 1-H liegt, wie erwartet, bei tiefstem Feld bei $\delta = 6.17$ mit der kleinen Kopplung $J_{1,2} = 3.7$ Hz, welche das α -Bromid anzeigt. Auch die anderen Signale des Spektrums sind gut mit der Struktur vereinbar.

Die Kupplung von **30** mit **27** gelingt mit dem aktiveren Katalysator Silberperchlorat/Silbercarbonat. Die Ausbeute an **31** beträgt nach chromatographischer Reinigung 20%. Dies ist bei der bekannten mäßigen Reaktivität der 4-OH-Gruppe der Glucose ein recht gutes Ergebnis. Das ^1H -NMR-Spektrum des blockierten Produktes **31** ist komplex. Es sind jedoch die vier anomeren Protonen zuzuordnen. Sie liegen bei 1-H $\delta = 6.31$ ($J_{1,2} = 3.5$ Hz), 1'-H 5.80 ($J_{1',2'} = 3.8$ Hz), 1''-H 5.15 ($J_{1'',2''} = 3.5$ Hz) und 1'''-H 5.37 ($J_{1''',2'''} = 3.5$ Hz). Alle Saccharid-Einheiten besitzen somit die α -Konfiguration. Im Spektrum sind ferner fünf Acetyl-Gruppen und fünf Benzyl-Gruppen festzustellen, so daß insgesamt die Struktur **31** voll gesichert ist. Die Entblockierung von **31** gelingt unter Anwendung der Erfahrungen, die am Trisaccharid **16** gewonnen wurden. Mit Natriumborantat/Nickelchlorid sind die Azidogruppen zu Aminogruppen zu reduzie-

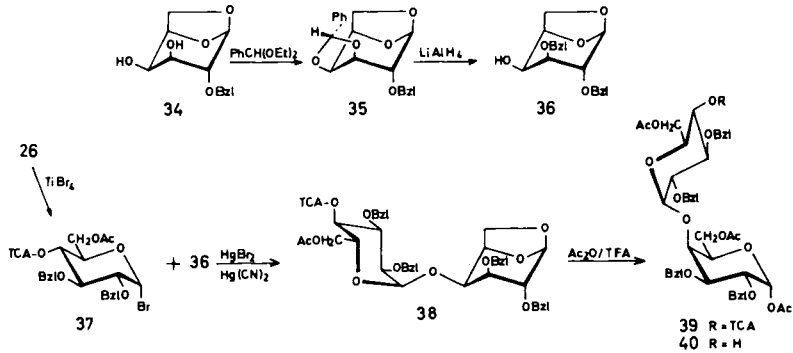
ren. Nachacetylierung ergibt das Nonaacetat **32**. Nach Abspaltung der *O*-Acetylgruppen mit Natriummethylat und anschließender hydrogenolytischer Spaltung der Benzylgruppen erhält man das vollständig entblockierte Tetrasaccharid **33**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die drei Signale der Acetamidogruppen. Das 1-H des α -Anomeren liegt bei $\delta = 5.11$ ($J_{1,2} = 3.7$ Hz), das des β -Anomeren bei $\delta = 4.47$ ($J_{1,2} = 7.9$ Hz). Das Anomerenverhältnis am reduzierenden Ende beträgt nach dem NMR-Spektrum etwa α : β -Form wie 1:3.



Synthese der Pentasaccharid-Einheit **43** durch Blocksynthese

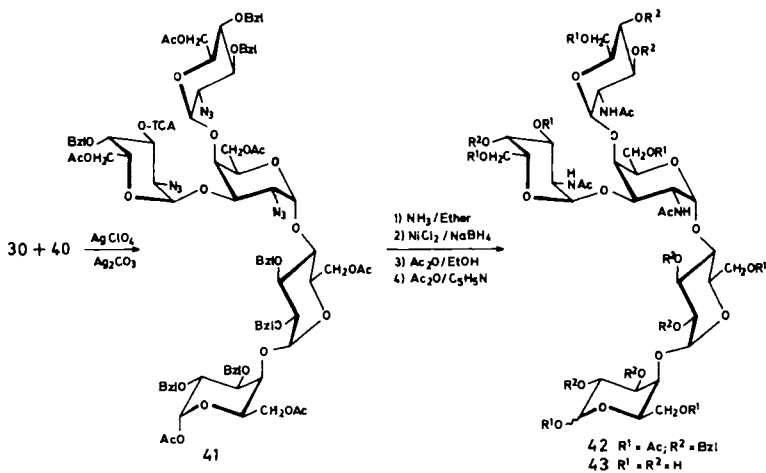
Nachdem die Blocksynthese mit der Trisaccharid-Einheit **30** gelungen war, sollte diese Einheit für eine entsprechende Blocksynthese zu der gewünschten Pentasaccharid-Einheit **1** benutzt werden. Hierfür war es zunächst notwendig, als Kupplungskomponente ein $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -glycosidisch verknüpftes Disaccharid aus Glucose und Galactose herzustellen, in dem die 4-OH-Gruppe der *gluco*-Einheit unsubstituiert ist.

Zum Aufbau des Disaccharides erschien der schon benutzte Baustein **26** geeignet. Mit Titanatetrabromid konnte hieraus das α -Bromid **37** hergestellt werden. Als Kupplungskomponente war eine an der 4-OH-Gruppe unsubstituierte *galacto*-Verbindung notwendig. Es wurde vom 1,6-Anhydroderivat **34**¹⁰⁾ ausgegangen. Setzt man **34** mit Benzaldehyd-diethylacetal in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure um, so erhält man nahezu ausschließlich die *endo*-Benzylidenverbindung **35**, mit Benzaldehyd/Zinkchlorid wird dagegen das Gemisch der diastereomeren Benzylidenderivate erhalten. Mit **35** ist jetzt eine selektive Öffnung des Acetals nach *Liptak*¹⁵⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumtrichlorid möglich. Sie führt stereoselektiv in annähernd quantitativer Ausbeute zur gewünschten 2,3-Di-*O*-benzylverbindung **36**. Die Reaktion von **37** mit



36 bei Gegenwart von Quecksilberbromid/Quecksilbercyanid führt ausschließlich zu dem α -verknüpften Disaccharid **38**. Die Acetylierung von **38** mit Acetanhydrid/Trifluoressigsäure ergibt unter Öffnung des 1,6-Anhydringanges das Disaccharid **39**. In dem Anomerengemisch überwiegt sehr stark die α -Form. Auch hier läßt sich selektiv die Trichloroacetylgruppe abspalten unter Bildung von **40**, womit der gewünschte zweite Kupplungspartner für die Blocksynthese zum Pentasaccharid zur Verfügung steht.

Zur Verknüpfung des Halogenids **30** mit dem Derivat **40** wurde wiederum der reaktivere Katalysator Silbercarbonat/Silberperchlorat eingesetzt. Das Pentasaccharid **41** wurde dabei in 19proz. Ausbeute isoliert. Die Entblockierungsschritte konnten in derselben Reihenfolge durchgeführt werden, wie sie sich bei dem Tetrasaccharid **31** bewährt hatte. Die Abspaltung des Trichloressigsäureesters, nachfolgende Reduktion der Azidgruppen und Acetylierung führten zum Decaacetat **42**. Durch Hydrolyse der Acetatreste und hydrogenolytische Spaltung der Benzylether gelangt man zu dem freien Pentasaccharid **43**.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Pentasaccharid-Derivate **41**, **42** und **43** sind sehr komplex und lassen sich nur teilweise interpretieren. Im Spektrum des Endproduktes **43** sind jedoch alle anomeren Protonen zweifelsfrei zu erkennen. Das 1-H befindet sich bei $\delta =$

4.80 mit einer Kopplung $J_{1,2'} = 3.6$ Hz; $1''$ -H, $1'''$ -H und $1''''$ -H sind bei $\delta = 5.26$ ($J = 3.6$ Hz), $\delta = 4.95$ ($J = 3.6$ Hz) und $\delta = 4.97$ ($J = 3.1$ Hz) zu beobachten. Damit wird bestätigt, daß alle Verknüpfungen die α -Konfiguration aufweisen. Der reduzierende-Zucker liegt wiederum bevorzugt in der β -Form vor, das Anomerenverhältnis α : β -Form beträgt 1:4. Die Signale von 1-H erscheinen bei $\delta = 4.53$ (β -Form; $J_{1,2} = 7.7$ Hz) bzw. bei $\delta = 5.19$ (α -Form; $J_{1,2} = 3.7$ Hz).

Das Pentasaccharid **43** besitzt die Struktur, die für die repeating-unit der O-spezifischen Kette des Lipopolysaccharids von *Shigella Dysenteriae* angegeben wird. Es steht jetzt für serologische Tests zur Verfügung.

Frau H. Nürnberger danken wir für die umsichtige Mithilfe an dem Projekt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung bei den Untersuchungen dankbar.

Experimenteller Teil

Allgemeine Methoden: Alle Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgelfertigfolien GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Anfärbung: 0.2proz. Lösung von Naphthoresorcin in Ethanol/2 N H₂SO₄ 1:1 und 0.2proz. Lösung von Ninhydrin in Ethanol. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60, 100–230 mesh (Merck). – NMR: Bruker WH 270, Perkin-Elmer R 32, innerer Standard TMS, bei Aufnahmen in D₂O innerer Standard DOH ($\delta = 4.67$). – IR: Perkin-Elmer 137, KBr-Preßling. – Schmelzpunkt: Leitz-Heiztischmikroskop und Mettler FP 61 (unkorrigiert). – Optische Drehungen: Perkin-Elmer 241 und 243, 1 dm/1 ml-Küvetten.

Alle Glycosidsynthesen wurden unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß unter Stickstoff durchgeführt. Silber- und Quecksilbersalze wurden i. Hochvak. über P₄O₁₀ bei 60°C getrocknet und unter Lichtausschluß i. Vak. aufbewahrt. Das Silberperchlorat wird zur Aktivierung aus Toluol mit n-Pentan unter Stickstoff gefällt, getrocknet und unter Inertgasatmosphäre im Kühlschrank unter Lichtausschluß aufbewahrt. Die Lösungsmittel werden wasserfrei gemacht wie in vorausgegangenen Mitteilungen beschrieben.

1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-3,4-O-(methyl-orthoacetyl)- β -D-galactopyranose: Von 1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose¹⁰⁾ werden 4.0 g (21.4 mmol) in 60 ml Benzol und 48 ml Orthoessigsäure-trimethylester gelöst und unter Rühren mit 160 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 40 min ist die Reaktion beendet, 1 ml Triethylamin wird zugegeben, die Lösung in Eiswasser eingerührt und mehrfach mit Ether extrahiert. Kristallisation aus Ether/n-Hexan. DC: Ether. Ausb. 5.16 g (99%), Schmp. 61°C, $[\alpha]_D^{22} = +9^\circ$ ($c = 1.3$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 5.47$ dd, 2-H 3.57 dd, 3-H 4.39 m, 4-H 4.51 m, 5-H 4.57 m, 6a-H 4.00 d, 6b-H 3.65 m, OCH₃ 3.32 s, CCH₃ 1.67 s; $J_{1,2} < 1.4$, $J_{2,3} < 1.0$, $J_{3,4} = 7.1$, $J_{4,5} = 4.8$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.1$, $J_{6,6} = 7.7$ Hz.

C₉H₁₃N₃O₅ (243.2) Ber. C 44.44 H 5.39 N 17.28 Gef. C 44.43 H 5.39 N 17.25

3-O-Acetyl-1,6-anhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose (3): Von 1,6-Anhydro-2-azido-2-desoxy-3,4-O-(methyl-orthoacetyl)- β -D-galactopyranose werden 2.7 g (10.5 mmol) in 44 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von 11 ml Wasser 10 min bei Raumtemp. gerührt, anschließend schnell i. Vak. zur Trockne eingengt. Aus Dichlormethan/Ether/n-Hexan ergeben sich farblose Nadeln, aus heißem Toluol farblose Prismen. DC: Toluol/Essigester 3:1, $R_F = 0.11$. Ausb. 2.38 g (99%), Kristalle 2.1 g (87%). Schmp. 108°C (Zers.), $[\alpha]_D^{22} = +66^\circ$ ($c = 0.9$, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 5.44$ d, 2-H 3.51 dd, 3-H 5.18 m, 4-H 4.46 m, 5-H 4.19 m,

6a-H 4.30 d, 6b-H 3.70 m, OH 2.61 b, COCH₃ 2.15 s; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.4$, $J_{4,5} = 3.4$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.4$, $J_{6,6} = 7.4$ Hz.

C₈H₁₁N₃O₅ (229.2) Ber. C 41.92 H 4.84 N 18.33 Gef. C 41.92 H 4.81 N 18.10

3-*O*-Acetyl-4-*O*-(6-*O*-acetyl-2-azido-3,4-*di-O*-benzyl-2-desoxy- α -*D*-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-2-desoxy- β -*D*-galactopyranose (**4**) und 3-*O*-Acetyl-4-*O*-(6-*O*-acetyl-2-azido-3,4-*di-O*-benzyl-2-desoxy- β -*D*-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-2-desoxy- β -*D*-galactopyranose: 1.5 g (6.5 mmol) **3** werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 1 g HgBr₂, 1 g Molekularsieb 4 Å und 2 g Molekularsieb 5 Å 2 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend wird die Lösung auf -20°C gekühlt. Man tropft eine Lösung aus 2.4 g (4.9 mmol) **2** in 5 ml absol. Dichlormethan langsam zu, rührt weitere 2 h bei -20°C und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Wenn sich das Halogenid vollständig umgesetzt hat, kühlt man erneut auf -20°C, tropft 0.9 g (1.8 mmol) **2**, gelöst in 2 ml Dichlormethan, zu und läßt nach 2 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man, wäscht den Rückstand mehrmals mit Chloroform, schüttelt die vereinigten Filtrate mit gesättigter wäßriger KI-Lösung sowie mit Wasser, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und engt zur Trockne ein. Die Reinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule, Elutionsmittel Toluol/Essigester 9:1. Man erhält ein Gemisch aus **4** und dem β -verknüpften Isomeren im Verhältnis 17:1. Die Trennung gelingt nach Abspaltung der Acetatreste (siehe Darstellung von **5**). Für die Analyse wird dann reacyliert. DC: Toluol/Essigester 3:1, R_F (**4**) = 0.55. Ausb. 3.2 g (77%) Sirup.

α -Verknüpftes Disaccharid **4**: $[\alpha]_D^{22} = +101^\circ$ ($c = 0.9$, CH₂Cl₂). - ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 5.45$ dd, 2-H 3.56 dd, 3-H 5.25 m, 4-H 4.18 m, 5-H 4.55 m, 6a-H 4.46 d, 6b-H 3.78 m, 1'-H 5.03 d, 2'-H 3.29 dd, 3'-H 3.85 dd, 4'-H 3.49 dd, 5'-H 3.93 m, 6a'-H 4.27 dd, 6b'-H 4.17 dd, PhCH₂ 4.87 d, 4.84 d, 4.86 d, 4.61 d, COCH₃ 2.06 s, 2.14 s, C₆H₅ 7.24-7.47 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.4$, $J_{4,5} = 3.6$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.2$, $J_{6,6} = 7.3$, $J_{1',2'} = 3.6$, $J_{2',3'} = 10.3$, $J_{3',4'} = 8.7$, $J_{4',5'} = 10.0$, $J_{5',6a'} = 2.3$, $J_{5',6b'} = 5.4$, $J_{6',6'} = 11.8$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 10.6$, 11.0 Hz.

β -Verknüpftes Disaccharid: $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$ ($c = 0.5$, CH₂Cl₂). - ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 5.41$ dd, 2-H 3.52 dd, 3-H 5.30 m, 4-H 4.20 m, 5-H 4.60 m, 6a-H 4.42 d, 6b-H 3.72 m, 1'-H 4.36 d, 2'-H bis 5'-H 3.33-3.56 m, 6a'-H 4.33 dd, 6b'-H 4.17 dd, PhCH₂ 4.89 d, 4.78 d, 4.84 d, 4.57 d, COCH₃ 2.07 s, 2.16 s, C₆H₅ 7.21-7.42 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.4$, $J_{4,5} = 3.6$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.2$, $J_{6,6} = 7.5$, $J_{1',2'} = 7.7$, $J_{6',6'} = 12.4$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 10.7$, 11.0 Hz.

C₃₀H₃₄N₆O₁₀ (638.7) Ber. C 56.42 H 5.37 N 13.16

α -Disaccharid **4**: Gef. C 56.51 H 5.29 N 13.03

β -Disaccharid: Gef. C 56.32 H 5.32 N 13.05

1,6-Anhydro-2-azido-4-*O*-(2-azido-3,4-*di-O*-benzyl-2-desoxy- α -*D*-glucopyranosyl)-2-desoxy- β -*D*-galactopyranose (**5**) und 1,6-Anhydro-2-azido-4-*O*-(2-azido-3,4-*di-O*-benzyl-2-desoxy- β -*D*-glucopyranosyl)-2-desoxy- β -*D*-galactopyranose: 2.5 g des Gemisches aus **4** und dem β -verknüpften Isomeren (3.9 mmol) werden in 75 ml Methanol gelöst und mit 5 ml 10proz. Natriummethylatlösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion neutralisiert man mit Ionenaustauscher Dowex 50 WX 8, 100-200 mesh, H⁺, filtriert, engt zur Trockne ein und trennt über 100 g Kieselgel, Elutionsmittel Toluol/Essigester 5:1. DC: Toluol/Essigester 3:1, R_F (**5**) = 0.2, β -Isomeres 0.11. **5**: Ausb. 1.75 g (81%), Sirup, $[\alpha]_D^{22} = +97^\circ$ ($c = 1.6$, CH₂Cl₂). - β -Isomeres: Ausb. 105 mg (4.8%), Sirup, $[\alpha]_D^{22} = -26^\circ$ ($c = 0.4$ in CH₂Cl₂).

C₂₆H₃₀N₆O₈ (554.6) Ber. C 56.31 H 5.46 N 15.15

5: Gef. C 56.27 H 5.49 N 15.04

β -Isomeres: Gef. C 56.19 H 5.38 N 15.05

4-O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose (6): 1.7 g (3.1 mmol) **5** werden in 60 ml Chloroform gelöst und mit 3.8 g *N*-Acetylimidazol (34.5 mmol) bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Bei Bedarf wird weiteres *N*-Acetylimidazol nachgegeben. Nach Beendigung der Reaktion schüttelt man mehrfach mit Wasser, trocknet, engt ein und kristallisiert aus Ether/*n*-Hexan. Ausb. 1.7 g (93%). Schmp. 122°C; $[\alpha]_D^{22} = +102^\circ$ ($c = 0.4$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 5.50$ dd, 2-H 3.64 dd, 3-H 3.75 m, 4-H 4.00 m, 5-H 4.58 m, 6a-H 4.43 d, 6b-H 3.74 m, 1'-H 5.08 d, 2'-H 3.40 dd, 3'-H 4.00 dd, 4'-H 3.51 dd, 5'-H 4.11 m, 6a'-H 4.32 dd, 6b'-H 4.18 dd, PhCH_2 4.90 s (2H), 4.87 d, 4.59 d, COCH_3 2.07 s, C_6H_5 7.26–7.45 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.1$, $J_{4,5} = 3.9$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.1$, $J_{6,6} = 7.6$, $J_{1',2'} = 3.7$, $J_{2',3'} = 10.4$, $J_{3',4'} = 8.7$, $J_{4',5'} = 9.7$, $J_{5',6a'} = 1.8$, $J_{5',6b'} = 6.0$, $J_{6',6'} = 11.4$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 10.6$ Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_9$ (596.6) Ber. C 56.37 H 5.41 N 14.09 Gef. C 56.38 H 5.35 N 13.98

2-Acetamido-4-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-galactopyranose (7): 120 mg (0.2 mmol) **6** werden in 25 ml einer Lösung aus 40 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 20 g H_3BO_3 in 1000 ml Ethanol gelöst. Anschließend tropft man eine Lösung aus 140 mg NaBH_4 in 14 ml Ethanol so langsam zu, daß die Farbe der Lösung jeweils wieder nach Grün umschlägt. Ein beständiger grauschwarzer Farbton deutet auf das Ende der Reaktion, die dennoch dünnschichtchromatographisch verfolgt werden muß (Laufmittel $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$ 10:4:1 und 50:10:1). Ein Teil des Produktes kann aus Ethanol/Toluol kristallisiert werden, die Mutterlauge wird chromatographisch gereinigt, Elutionsmittel $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 50:1. Ausb. 110 mg (87%). Schmp. 229°C (Zers.); $[\alpha]_D^{22} = +95^\circ$ ($c = 0.5$ in CH_3COCH_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3COCD_3): 1-H $\delta = 5.30$ dd, 2-H 4.25 m, 3-H, 4-H 3.90–3.99 m, 5-H 4.47 m, 6a-H 4.46 d, 6b-H 3.61 m, NH 6.85 db, 1'-H 5.07 d, 2'-H 4.28 m, 3'-H 3.94 dd, 4'-H 3.58 dd, 5'-H 4.01 m, 6a'-H 4.36 dd, 6b'-H 4.19 dd, NH' 7.07 db, PhCH_2 4.83 d, 4.72 d, 4.83 d, 4.59 d, COCH_3 1.92 s, 2.00 s, 2.07 s, C_6H_5 7.23–7.39 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,\text{NH}} = 8.9$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.3$, $J_{6,6} = 7.0$, $J_{1',2'} = 3.7$, $J_{2',3'} = 10.5$, $J_{2',\text{NH}'} = 9.0$, $J_{3',4'} = 8.8$, $J_{4',5'} = 9.9$, $J_{5',6a'} = 2.3$, $J_{5',6b'} = 4.8$, $J_{6,6} = 11.9$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.5$, 10.8 Hz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{11}$ (628.7) Ber. C 61.13 H 6.42 N 4.46 Gef. C 61.08 H 6.51 N 4.39

2-Acetamido-4-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-O-acetyl-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-galactopyranose (8): 210 mg (0.33 mmol) **7** werden in Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Die Reinigung erfolgt durch Filtration durch eine Kieselgelsäule. Elutionsmittel Chloroform/Methanol 50:1. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$ 100:10:1, $R_F = 0.41$. Ausb. 200 mg (89%) amorphe Substanz. $[\alpha]_D^{22} = +82^\circ$ ($c = 1.3$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 5.26$ dd, 2-H 4.18 m, 3-H 5.11 m, 4-H 3.99 m, 6a-H 4.12 d, 6b-H 3.60 m, 1'-H 5.17 d, 3'-H 3.58 dd, 4'-H 3.50 dd, 6a'-H 4.36 dd, 6b'-H 4.15 dd, NH(gal) 6.19 db, PhCH_2 4.87 d, 4.59 d, 4.86 d, 4.66 d, COCH_3 1.68 s, 2.00 s, 2.04 s, 2.07 s, C_6H_5 7.22–7.48 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.3$, $J_{4,5} = 4.1$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.3$, $J_{6,6} = 7.0$, $J_{1',2'} = 3.8$, $J_{2',3'} = 9.5$, $J_{3',4'} = 8.8$, $J_{4',5'} = 9.8$, $J_{5',6a'} = 2.1$, $J_{5',6b'} = 3.9$, $J_{6',6'} = 12.2$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 12.1$, 11.1 Hz.

2-Acetamido-4-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-1,3,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-galactopyranose (9): 80 mg (0.12 mmol) **8** werden in 2 ml Acetanhydrid gelöst und mit 0.2 ml Trifluoressigsäure versetzt. Man läßt 24 h bei Raumtemp. stehen, engt ein, zieht mehrfach mit Toluol ab und trennt über eine Kieselgelsäule. Elutionsmittel Chloroform/Methanol 100:1. DC: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$ 400:20:1, $R_F = 0.32$. Ausb. 64 mg (70%) Sirup; $[\alpha]_D^{22} = +150^\circ$ ($c = 1.2$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 6.19$ d, 2-H 4.70 m, 3-H 5.20 dd, 4-H 4.00 dd, 5-H 3.97 m, 6a-H 4.24 dd, 6b-H 3.78 dd, NH 5.58 db, 1'-H 4.89 d, 2'-H 4.18 m, 3'-H 3.86 dd, 4'-H 3.67 dd, NH' 5.21 db, PhCH_2 4.90 d, 4.70 d, 4.90 d,

4.63 d, COCH₃ 1.80 s, 1.97 s, 2.01 s, 2.03 s, 2.10 s, 2.16 s, C₆H₅ 7.24–7.48 m; $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 11.6$, $J_{2,\text{NH}} = 9.1$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{4,5} < 1.0$, $J_{5,6a} = 7.0$, $J_{5,6b} = 8.0$, $J_{6,6} = 11.0$, $J_{1',2'} = 3.6$, $J_{2',3'} = 10.8$, $J_{2',\text{NH}'} = 8.9$, $J_{3',4'} = 8.9$, $J_{4',5'} = 9.5$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.6$, 10.8 Hz.

C₃₈H₄₈N₂O₁₅ (772.8) Ber. C 59.06 H 6.26 N 3.62 Gef. C 58.91 H 6.14 N 3.48

1,3,6-Tri-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranose (10): 150 mg (0.23 mmol) **4** werden in 3 ml Acetanhydrid gelöst und die Lösung auf -20°C gekühlt. Man gibt 0.3 ml einer 10proz. Lösung (v/v) von konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid tropfenweise zu und läßt bei -20°C reagieren. Nach 40 min ist die Reaktion beendet, man verdünnt mit 15 ml Chloroform, schüttelt mit eiskalt gesättigter NaHCO₃-Lösung bis zur neutralen Reaktion, wäscht mit Eiswasser, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und engt zur Trockne ein. Die Reinigung erfolgt an 9 g Kieselgel, Elutionsmittel Toluol/Essigester 6:1. Ausb. 140 mg (80%) Sirup; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +113^\circ$ ($c = 0.5$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H $\delta = 6.41$ d, 2-H 3.77 dd, 3-H 5.54 dd, 4-H 4.12 m, 6a-H 4.48 dd, 6b-H 4.38 dd, 1'-H 4.52 d, 2'-H 3.06 dd, 3'-H 4.03 dd, 4'-H 3.45 dd, 5'-H 4.14 m, 6a'-H 4.48 dd, 6b'-H 4.30 dd, PhCH₂ 4.79 d, 4.75 d, 4.53 d, 4.11 d, COCH₃ 1.59 s, 1.63 s, 1.77 s, 1.92 s, C₆H₅ 7.04–7.41 m; $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 11.2$, $J_{3,4} = 2.7$, $J_{6,6} = 11.0$, $J_{1',2'} = 3.5$, $J_{2',3'} = 10.3$, $J_{3',4'} = 8.9$, $J_{4',5'} = 10.0$, $J_{5',6a'} = 2.2$, $J_{5',6b'} = 4.7$, $J_{6',6'} = 12.0$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.0$, 10.9 Hz.

C₃₄H₄₀N₆O₁₃ (740.8) Ber. C 55.13 H 5.45 N 11.35 Gef. C 55.18 H 5.38 N 11.19

1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- β -D-galactopyranose (12): 2.0 g (7.2 mmol) 1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- β -D-galactopyranose (**11**)¹⁰ werden in 30 ml Pyridin gelöst. Die Lösung wird auf -20°C gekühlt und mit 3.3 ml Trichloroacetylhydrid versetzt. Nach 30 min wird die Lösung auf Eiswasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingengt. DC: Toluol/Aceton 19:1, $R_{\text{F}} = 0.76$. Ausb. 3.0 g (99%) Sirup; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +17^\circ$ ($c = 1.9$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 5.47$ dd, 2-H 3.59 dd, 3-H 5.37 m, 4-H 3.96 m, 5-H 4.48 m, 6a-H 4.47 d, 6b-H 3.70 m, PhCH₂ 4.66 d, 4.53 d, C₆H₅ 7.26–7.42 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.0$, $J_{4,5} = 3.8$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.2$, $J_{6,6} = 7.6$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.4$ Hz.

C₁₅H₁₄Cl₃N₃O₅ (422.7) Ber. C 42.63 H 3.34 Cl 25.16 N 9.94

Gef. C 42.72 H 3.23 Cl 25.08 N 9.67

1,6-Di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranose (13): 3.0 g (7.1 mmol) **12** werden in 15 ml Acetanhydrid gelöst. Man kühlt die Lösung auf -20°C und gibt 0.15 ml konz. Schwefelsäure zu. Nach 45 min ist die Reaktion beendet, man verdünnt mit 75 ml gekühltem Chloroform, schüttelt mit eiskalt gesättigter NaHCO₃-Lösung bis zur neutralen Reaktion, wäscht mit Eiswasser, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und engt zur Trockne ein. Anschließend wird mehrfach mit Toluol abgezogen. Aus Dichlormethan/Ether/n-Hexan kristallisieren farblose Nadeln. DC: Toluol/Aceton 19:1, $R_{\text{F}} = 0.38$. Ausb. 3.6 g (97%). Schmp. 135°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +92^\circ$ ($c = 0.5$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H $\delta = 6.31$ d, 2-H 3.89 dd, 3-H 5.30 dd, 4-H 3.72 dd, 5-H 3.92 m, 6a-H 4.24 dd, 6b-H 4.07 dd, PhCH₂ 4.72 d, 4.31 d, COCH₃ 1.60 s, 1.61 s, C₆H₅ 7.04–7.33 m; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 11.0$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{4,5} = 1.5$, $J_{5,6a} = 6.8$, $J_{5,6b} = 5.7$, $J_{6,6} = 11.2$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 10.8$ Hz.

C₁₉H₂₀Cl₃N₃O₈ (524.8) Ber. C 43.49 H 3.84 Cl 20.27 N 8.01

Gef. C 43.35 H 3.73 Cl 20.39 N 7.92

1,6-Di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranose (14): 500 mg (0.95 mmol) **13** werden in 25 ml Ether gelöst und getrocknetes Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Die Reaktion ist nach 20–30 min beendet. Man engt ein, nimmt mit Chloroform auf, wäscht mehrfach mit Wasser, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und engt zur Trockne ein. Die Reinigung er-

folgt säulenchromatographisch an 15 g Kieselgel, Elutionsmittel Toluol/Essigester 6:1. DC: Toluol/Ethanol 5:1, $R_F = 0.55$. Ausb. 340 mg (94%) Sirup; $[\alpha]_D^{22} = +70^\circ$ ($c = 0.3$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 6.33$ d, 2-H 3.46 dd, 3-H 3.67 m, 4-H 3.36 dd, 5-H 3.88 m, 6a-H 4.30 dd, 6b-H 4.10 dd, PhCH_2 4.51 d, 4.40 d, COCH_3 1.59 s, 1.61 s, C_6H_5 7.04–7.26 m; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 10.4$, $J_{3,4} = 3.2$, $J_{4,5} = 1.1$, $J_{5,6a} = 7.0$, $J_{5,6b} = 5.7$, $J_{6,6} = 11.2$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.2$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7$ (379.4) Ber. C 53.82 H 5.58 N 11.08 Gef. C 53.69 H 5.51 N 10.91

6-O-Acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosylbromid (15): 3.0 g (5.7 mmol) **13** werden in 60 ml Dichlormethan und 6 ml Essigester gelöst, mit 2.9 g TiBr_4 versetzt und bei Raumtemp. gerührt, bis die Reaktion beendet ist. Man verdünnt mit 120 ml Toluol, gibt 29 g wasserfreies Natriumacetat zu und rührt bis zur vollständigen Entfärbung. Man filtriert, wäscht den Rückstand mehrfach mit Dichlormethan/Toluol 2:1 und engt zur Trockne ein. Anschließend wird mehrfach mit Toluol abgezogen. Aus Dichlormethan/Ether/n-Hexan kristallisieren farblose Nadeln. DC: Toluol/Essigester 3:1, $R_F = 0.82$. Ausb. 2.6 g (84%). Schmp. 133°C (Zers.); $[\alpha]_D^{22} = +155^\circ$ ($c = 0.2$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.83$ d, 2-H 3.89 dd, 3-H 5.30 dd, 4-H 3.46 m, PhCH_2 4.60 d, 4.15 d, COCH_3 1.60 s, C_6H_5 7.00–7.27 m; $J_{1,2} = 3.8$, $J_{2,3} = 10.5$, $J_{3,4} = 2.9$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 10.6$ Hz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrCl}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (545.6) Ber. C 37.42 H 3.14 Br 14.65 Cl 19.49 N 7.70
Gef. C 37.43 H 3.09 Br 14.53 Cl 19.34 N 7.63

4-O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose (16): 1.5 g (2.5 mmol) **6** werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit 1.2 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0.8 g HgBr_2 sowie 2 g Molekularsieb 4 Å versetzt und 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Man kühlt auf -20°C und gibt im Stickstoffgegenstrom 1.65 g (3.0 mmol) **15** in fester Form zu. Nach 1 h läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach 60 h ist die Reaktion beendet, Aufarbeitung und Reinigung erfolgen wie bei der Darstellung von 4 beschrieben. Ein Anteil an β -verknüpftem Produkt wird nicht beobachtet. DC: Toluol/Essigester 3:1, $R_F = 0.52$. Ausb. 1.7 g (64%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = +116^\circ$ ($c = 1.1$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): 1-H $\delta = 5.43$ dd, 2-H 4.00 dd, 6a-H 4.53 d, 6b-H 3.57 m, 1'-H 4.41 d, 2'-H 2.96 dd, 3'-H 4.37 dd, 4'-H 3.30 dd, 1''-H 4.68 d, 2''-H 3.96 dd, 3''-H 5.40 dd, 4''-H 3.47 m, PhCH_2 4.48–4.90, COCH_3 1.70 s, 1.81 s, C_6H_5 7.04–7.33 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 4.8$, $J_{6,6} = 7.6$, $J_{1',2'} = 3.5$, $J_{2',3'} = 10.1$, $J_{3',4'} = 8.7$, $J_{4',5'} = 9.7$, $J_{1'',2''} = 3.7$, $J_{2'',3''} = 10.9$, $J_{3'',4''} = 2.9$, $J_{4'',5''} = 1.1$ Hz.

$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{N}_9\text{O}_{15}$ (1061.3) Ber. C 50.93 H 4.56 Cl 10.02 N 11.88
Gef. C 50.98 H 4.45 Cl 9.88 N 11.72

3-O-(6-O-Acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranose (17): Bei 500 mg (0.47 mmol) **16** wird analog der Darstellung von **14** die Trichloroacetylgruppe entfernt. Säulenchromatographie mit Toluol/Essigester 6:1. DC: Toluol/Essigester 3:1, $R_F = 0.34$. Ausb. 410 mg (95%) Sirup; $[\alpha]_D^{22} = +151^\circ$ ($c = 1.0$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 5.41$ dd, 2-H 3.88 dd, 3-H 3.92 m, 4-H 4.03 m, 5-H 4.48 m, 6a-H 4.47 m, 6b-H 3.71 m, 1'-H 4.94 d, 2'-H 3.73 dd, 4'-H 3.87 dd, 1''-H 5.00 d, 2''-H 3.32 dd, 4''-H 3.44 dd, PhCH_2 4.57–4.87, OH 2.29 b, COCH_3 2.04 s, 2.09 s, C_6H_5 7.20–7.47 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.2$, $J_{4,5} = 3.4$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.4$, $J_{6,6} = 7.1$, $J_{1',2'} = 3.6$, $J_{2',3'} = 10.5$, $J_{3',4'} = 3.0$, $J_{4',5'} = 1.1$, $J_{1'',2''} = 3.6$, $J_{2'',3''} = 10.3$, $J_{3'',4''} = 8.7$, $J_{4'',5''} = 9.6$ Hz.

$\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{O}_{14}$ (916.0) Ber. C 56.39 H 5.40 N 13.76 Gef. C 56.51 H 5.47 N 13.67

2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-galactopyranose (18): 200 mg (0.22 mmol) **17** werden in 40 ml der NiCl₂/H₃BO₃-Lösung (s. Darstellung von **7**) gelöst und mit 23 ml einer Lösung von 230 mg NaBH₄ in 23 ml Ethanol tropfenweise versetzt. Die Reaktion dauert ca. 4–5 h. Man reinigt über eine Kieselgelsäule; Elutionsmittel Chloroform/Methanol 100:1. DC: CHCl₃/CH₃OH/NH₄OH 100:10:1, R_F = 0.27. Ausb. 145 mg (69%) Sirup; [α]_D²² = +103° (c = 2.2 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H δ = 5.25 dd, 3-H 3.99 m, 5-H 4.62 m, 6a-H 4.41 d, 6b-H 3.63 m, 1''-H* 5.02 d, 3''-H 3.95 dd, 4''-H 3.53 dd, 5''-H 3.74 m, 6a''-H 4.27 dd, 1'-H* 5.82 d, PhCH₂ 5.04 d, 5.02 d, 4.85 d, 4.82 d, 4.67 d, 4.60 d, COCH₃ 2.01 s, 2.00 s, 1.96 s, 1.94 s, 1.91 s, C₆H₅ 7.11–7.48 m; J_{1,2} = 1.4, J_{2,3} = 1.5, J_{3,4} = 4.9, J_{4,5} = 3.9, J_{5,6a} < 1.0, J_{5,6b} = 5.1, J_{6,6} = 6.8, J_{1'',2''} = 3.3, J_{2'',3''} = 10.7, J_{3'',4''} = 8.7, J_{4'',5''} = 10.1, J_{5'',6a''} = 2.2, J_{5'',6b''} = 5.1, J_{6'',6''} = 11.7, J_{1',2'} = 3.7*, ²J_{PhCH₂} = 11.1, 11.2, 11.2 Hz.

C₄₉H₆₁N₃O₁₇ (964.1) Ber. C 61.05 H 6.38 N 4.36 Gef. C 61.17 H 6.28 N 4.45

2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-galactopyranose (19): 70 mg (0.07 mmol) **18** werden in Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. DC: CHCl₃/CH₃OH/NH₄OH 400:20:1, R_F = 0.28; Ausb. 72 mg (98%) amorph.; [α]_D²² = +127° (c = 0.4 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): 1-H δ = 5.24 dd, 2-H 4.09 dd, 5-H 4.60 m, 6a-H 4.40 m, 6b-H 3.62 m, 1'-H 6.12 d, 2'-H 4.36 m, 3'-H 5.16 dd, 1''-H 4.93 d, 3''-H 3.90 dd, 4''-H 3.54 dd, 5''-H 3.84 m, PhCH₂ 4.59–4.92, NH'' 7.74 d, COCH₃ 1.95 s, 1.96 s, 2.01 s, 2.04 s, 2.09 s, 2.13 s, C₆H₅ 7.19–7.44 m; J_{1,2} = 1.4, J_{2,3} = 1.5, J_{5,6a} = 1.0, J_{5,6b} = 5.1, J_{6,6} = 6.6, J_{NH,2H} = 8.9, J_{1',2'} = 3.7, J_{2',3'} = 11.5, J_{3',4'} = 2.8, J_{5',6b'} = 2.1, J_{1'',2''} = 3.7, J_{2'',3''} = 10.5, J_{3'',4''} = 9.0, J_{4'',5''} = 10.0, J_{5'',6a''} = 4.9, J_{2'',NH''} = 5.4 Hz.

C₅₁H₆₃N₃O₁₈ (1006.1) Ber. C 60.89 H 6.31 N 4.18 Gef. C 60.98 H 6.19 N 4.29

2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2-desoxy-D-galactose (20): 17 mg (17 μ mol) **19** werden in 2 ml einer Lösung aus Acetanhydrid/Eisessig/konz. Schwefelsäure 140:65:1 3 d bei Raumtemp. stehengelassen. Man verdünnt mit Chloroform, schüttelt mit eiskalt gesättigter NaHCO₃-Lösung bis zur neutralen Reaktion, trocknet, engt ein und reinigt über eine Kieselgelsäule. Elutionsmittel Chloroform/Methanol 100:1. Das Produkt wird in 1.5 ml Methanol gelöst und mit 0.1 ml 10proz. methanolischer Natriummethylatlösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit wenig Ionenaustauscher Dowex 50 WX 8, 100–200 mesh, H⁺, neutralisiert und vom Ionenaustauscher filtriert. Man engt ein, nimmt in Methanol/Wasser 9:1 auf und hydriert über 10proz. Palladiumkohle über Nacht. Anschließend wird filtriert, eingengt und gefriergetrocknet. DC: CHCl₃/CH₃OH/NH₄OH 4:5:1, R_F = 0.26. Ausb. 4.8 mg (45%) amorph.; [α]_D²² = +123° (c = 0.5 in H₂O). – ¹H-NMR (270 MHz, D₂O): 1-H δ = 4.42 d, 2-H 4.09 dd, 4-H 4.06 dd, 1'-H 4.94 d, 2'-H 4.20 dd, 3'-H 3.56 dd, 4'-H 3.89 dd, 1''-H 4.98 d, 3''-H 3.78 dd, 4''-H 3.44 dd, COCH₃ 1.91 s, 1.94 s, 1.95 s; J_{1,2} = 8.3, J_{2,3} = 11.3, J_{3,4} = 2.8, J_{1',2'} = 3.7, J_{2',3'} = 11.0, J_{3',4'} = 3.1, J_{1'',2''} = 3.5, J_{2'',3''} = 11.1, J_{3'',4''} = 8.7, J_{4'',5''} = 10.1 Hz. (Hydroxyl- und Amidprotonen wurden vorher gegen D ausgetauscht.)

C₂₄H₄₁N₃O₁₆ (627.6) Ber. C 45.93 H 6.59 N 6.70 Gef. C 45.62 H 6.32 N 6.47

Methyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (22): 2 g (5.3 mmol) **21**¹⁶⁾ werden im Standardverfahren mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. DC: Toluol/Essigester 3:1, R_F = 0.5. Ausb. 2.4 g (98%) Sirup; [α]_D²² = +49° (c = 0.5 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆):

* Die Zuordnung der Signale 1'-H und 1''-H kann auch umgekehrt sein.

1-H δ = 4.56 d, 2-H 3.48 dd, 3-H 4.07 dd, 4-H 5.33 dd, 5-H 3.81 m, 6a-H 4.34 dd, 6b-H 4.15 dd, PhCH₂ 4.87 d, 4.63 d, 4.49 d, 4.36 d, OCH₃ 3.11 s, COCH₃ 1.66 s, 1.81 s, C₆H₅ 7.01 – 7.32 m; $J_{1,2}$ = 3.5, $J_{2,3}$ = 9.5, $J_{3,4}$ = 9.4, $J_{4,5}$ = 10.2, $J_{5,6a}$ = 4.8, $J_{5,6b}$ = 2.2, $J_{6,6}$ = 12.0, $^2J_{\text{PhCH}_2}$ = 11.8, 11.9 Hz.

C₂₅H₃₀O₈ (458.5) Ber. C 65.49 H 6.60 Gef. C 65.62 H 6.51

Methyl-6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (23): 8 g (21.4 mmol) **21** werden in 80 ml Chloroform gelöst und 10 g *N*-Acetylimidazol zugegeben. Nach 10 h ist die Reaktion beendet (DC: Toluol/Essigester 3 : 1), man schüttelt mehrfach mit Wasser aus, trocknet über MgSO₄ und engt ein. Die Reinigung erfolgt durch säulenchromatographische Trennung über 360 g Kiesegel. Elutionsmittel Toluol/Essigester 5 : 1. R_F = 0.12. Ausb. 5.8 g (65%) Sirup, $[\alpha]_D^{22}$ = + 52° (c = 0.2 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 4.60 d, 2-H 3.47 dd, 3-H 3.98 dd, 4-H 3.53 m, 5-H 3.80 m, 6a-H 4.45 dd, 6b-H 4.38 dd, PhCH₂ 4.98 d, 4.73 d, 4.52 d, 4.39 d, COCH₃ 1.68, OCH₃ 3.11 s, OH 2.43 d, C₆H₅ 7.02 – 7.28 m; $J_{1,2}$ = 3.5, $J_{2,3}$ = 9.6, $J_{3,4}$ = 8.8, $J_{4,5}$ = 10.1, $J_{5,6a}$ = 4.0, $J_{5,6b}$ = 2.8, $J_{6,6}$ = 11.9, $^2J_{\text{PhCH}_2}$ = 11.9, 11.7 Hz.

C₂₃H₂₈O₇ (416.5) Ber. C 66.33 H 6.78 Gef. C 66.09 H 6.88

Methyl-6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosid (24): 4.2 g (10 mmol) **23** werden in 45 ml Pyridin gelöst und auf – 20°C gekühlt. Man gibt 5 ml Trichloroacetanhydrid zu und rührt 25 min bei – 20°C. Es wird mit 100 ml gekühltem Chloroform verdünnt, mit Eiswasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingengt. DC: Toluol/Essigester 3 : 1, R_F = 0.74. Ausb. 5.6 g (99%) Sirup; $[\alpha]_D^{22}$ = + 48° (c = 0.3 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 4.44 d, 2-H 3.39 dd, 3-H 4.15 dd, 4-H 5.38 dd, 5-H 3.88 m, 6a-H 4.28 dd, 6b-H 4.19 dd, PhCH₂ 4.89 d, 4.68 d, 4.41 d, 4.27 d, COCH₃ 1.72, OCH₃ 3.00 s, C₆H₅ 6.99 – 7.35 m; $J_{1,2}$ = 3.5, $J_{2,3}$ = 9.4, $J_{3,4}$ = 9.4, $J_{4,5}$ = 10.3, $J_{5,6a}$ = 4.0, $J_{5,6b}$ = 2.7, $J_{6,6}$ = 12.3, $^2J_{\text{PhCH}_2}$ = 12.1, 11.2 Hz.

C₂₅H₂₇Cl₃O₈ (561.9) Ber. C 53.44 H 4.85 Cl 18.93 Gef. C 53.51 H 4.77 Cl 18.78

1,4,6-Tri-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranose (25): 1 g (2.2 mmol) **22** wird analog der Darstellung von **13** acetyliert. Man erhält ein Anomerengemisch im Verhältnis α : β = 15 : 1. Das Hauptprodukt kann aus Ether/*n*-Hexan kristallisiert werden. DC: Toluol/Essigester 3 : 1, R_F = 0.52. Ausb. 930 mg (87%), Schmp. 113°C; $[\alpha]_D^{22}$ = + 68° (c = 0.2 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 6.55 d, 2-H 3.47 dd, 3-H 3.58 dd, 4-H 5.20 dd, 5-H 4.02 m, 6a-H 4.38 dd, 6b-H 4.13 dd, PhCH₂ 4.85 d, 4.60 d, 4.42 d, 4.28 d, COCH₃ 1.50 s, 1.51 s, 1.62 s, C₆H₅ 7.02 – 7.30 m; $J_{1,2}$ = 3.7, $J_{2,3}$ = 9.5, $J_{3,4}$ = 9.6, $J_{4,5}$ = 10.4, $J_{5,6a}$ = 4.7, $J_{5,6b}$ = 2.3, $J_{6,6}$ = 12.2, $^2J_{\text{PhCH}_2}$ = 12.0, 11.1 Hz.

C₂₆H₃₀O₉ (486.5) Ber. C 64.19 H 6.22 Gef. C 63.99 H 6.23

1,6-Di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranose (26): 5 g (8.9 mmol) **24** werden analog der Darstellung von **13** in 2.5 h acetyliert. Kristallisation aus Ether/*n*-Hexan. DC: Toluol/Essigester 3 : 1, R_F = 0.77. Ausb. 4.3 g (82%). Schmp. 89°C. $[\alpha]_D^{22}$ = + 64° (c = 0.7 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 6.48 d, 2-H 3.41 dd, 3-H 4.05 dd, 4-H 5.40 dd, 5-H 4.13 m, 6a-H 4.32 dd, 6b-H 4.19 dd, PhCH₂ 4.88 d, 4.68 d, 4.39 d, 4.25 d, COCH₃ 1.66 s, 1.72 s, C₆H₅ 7.00 – 7.36 m; $J_{1,2}$ = 3.6, $J_{2,3}$ = 9.6, $J_{3,4}$ = 9.3, $J_{4,5}$ = 10.3, $J_{5,6a}$ = 4.1, $J_{5,6b}$ = 2.6, $J_{6,6}$ = 12.0, $^2J_{\text{PhCH}_2}$ = 11.3, 11.2 Hz.

C₂₆H₂₇Cl₃O₉ (589.9) Ber. C 52.94 H 4.62 Cl 18.03 Gef. C 52.93 H 4.59 Cl 18.14

1,6-Di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranose (27): Aus 500 mg (0.85 mmol) **26** wird wie bei **14** die Trichloroacetylgruppe abgespalten. Aus Ether/*n*-Hexan kristallisieren farblose Nadeln. Ausb. 360 mg (95%). Schmp. 112°C; $[\alpha]_D^{22}$ = + 43° (c = 1.1 in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H δ = 6.60 d, 2-H 3.47 dd, 3-H 3.86 dd, 4-H 3.47 m, 5-H 4.00 m, 6a-H 4.45 dd, 6b-H

4.30 dd, PhCH₂ 4.94 d, 4.72 d, 4.49 d, 4.32 d, COCH₃ 1.64 s, 1.65 s, OH 2.43 d, C₆H₅ 7.04–7.33 m; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 9.5$, $J_{3,4} = 9.0$, $J_{4,5} = 10.1$, $J_{5,6a} = 4.8$, $J_{5,6b} = 2.1$, $J_{6,6} = 12.2$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.6, 11.2$ Hz.

C₂₄H₂₈O₈ (444.5) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 65.01 H 6.27

Methyl-6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosid (28): 30 mg (0.07 mmol) **23** werden in 1.5 ml Dichlormethan gelöst und mit je 50 mg HgBr₂ und Hg(CN)₂ sowie 100 mg Molekularsieb 4 Å 2 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf –20°C gekühlt. Man gibt 60 mg **15** (0.11 mmol) in fester Form im Stickstoffgegenstrom zu, läßt weitere 50 min bei –20°C rühren und dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **4** beschrieben. Man reinigt über 8 g Kieselgel. Elutionsmittel Toluol/Aceton 19:1. Ausb. 29 mg (46%) Sirup; $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +95^\circ$ ($c = 0.5$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H $\delta = 4.52$ d, 2-H 3.42 dd, 6a-H 4.57 dd, 1'-H 5.97 d, 2'-H 3.76 dd, 3'-H 5.87 dd, 4'-H 3.71 dd, 5'-H 4.10 m, PhCH₂ 4.50–5.20, OCH₃ 3.10 s, COCH₃ 3.10 s, COCH₃ 1.78 s, 1.80 s, C₆H₅ 7.00–7.36 m; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{1',2'} = 3.8$, $J_{2',3'} = 11.1$, $J_{3',4'} = 2.8$ Hz.

C₄₀H₄₄Cl₃N₃O₁₃ (881.2) Ber. C 54.52 H 5.04 Cl 12.07 N 4.77

Gef. C 54.39 H 5.01 Cl 12.13 N 4.58

1,6-Di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-2-azido-2-desoxy- α - und - β -D-galactopyranose (29): 800 mg (0.75 mmol) **16** werden analog der Darstellung von **9** acetyliert. Man reinigt über Kieselgel. Elutionsmittel Toluol/Essigester 6:1. Das Anomerengemisch ist schwer trennbar. Es kann direkt zur Halogenierung eingesetzt werden. Ausb. 710 mg (81%) Sirup.

C₄₉H₅₄Cl₃N₉O₁₈ (1163.4) Ber. C 50.59 H 4.68 Cl 9.14 N 10.84

Gef. C 50.52 H 4.61 Cl 9.03 N 10.72

6-O-Acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosylbromid (30): 500 mg des Anomerengemisches **29** (0.43 mmol) werden in 5 ml Dichlormethan und 0.5 ml Essigester gelöst, mit 450 mg TiBr₄ versetzt und bei Raumtemp. gerührt, bis die Reaktion beendet ist. Aufarbeitung wie bei der Darstellung von **15** beschrieben. Ausb. 430 mg (84%) Sirup. $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +135^\circ$ ($c = 1.1$ in CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H $\delta = 6.17$ d, 2-H 3.56 dd, 3-H 3.72 dd, 5-H und 6a-H 4.26 m und 4.39 dd, 1'-H 5.35 d, 2'-H 3.39 dd, 3'-H 3.99 dd, 4'-H 3.55 dd, 1''-H 4.66 d, 2''-H 4.05 dd, 3''-H 5.67 dd, 4''-H 4.15 dd, PhCH₂ 4.84 d, 4.53 d, 4.84 d, 4.45 d, 4.78 d, 4.76 d, COCH₃ 1.72 s, 1.87 s, 1.87 s, C₆H₅ 6.96 bis 7.48 m; $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 10.5$, $J_{1',2'} = 3.2$, $J_{2',3'} = 10.2$, $J_{3',4'} = 8.8$, $J_{1'',2''} = 3.5$, $J_{2'',3''} = 10.8$, $J_{3'',4''} = 2.9$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 10.9, 10.9, 10.7$ Hz.

C₄₇H₅₁BrCl₃N₉O₁₆ (1184.3) Ber. C 47.67 H 4.34 Br 6.75 Cl 8.98 N 10.64

Gef. C 47.52 H 4.22 Br 6.51 Cl 8.75 N 10.51

1,6-Di-O-acetyl-4-O-[6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl]-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranose (31): 180 mg (0.4 mmol) **27** werden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 210 mg Ag₂CO₃, 20 mg AgClO₄, je 500 mg Drierite und Molekularsieb 4 Å 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend kühlt man auf 0°C, tropft im Stickstoffgegenstrom 450 mg (0.38 mmol) **30**, in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst, langsam hinzu, rührt weitere 3 h bei 0°C und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man vom Ungelösten, wäscht den Rückstand mehrfach mit CH₂Cl₂, schüttelt die vereinigten Filtrate mit Wasser, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und engt zur Trockne

ein. Die Trennung erfolgt über 60 g Kieselgel. Elutionsmittel Toluol/Aceton 13:1. Ausb. 125 mg (20%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = +108^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 6.31$ d, 2-H 3.69 dd, 4-H 3.83 dd, 1'-H 5.80 d, 1''-H 5.15 d, 2''-H 3.61 dd, 4''-H 3.67 dd, 1'''-H 5.37 d, 2'''-H 3.27 dd, 3'''-H 5.49 dd, PhCH_2 4.37–5.11, COCH_3 1.93 s, 1.94 s, 2.06 s, 2.08 s, 2.16 s, C_6H_5 7.17–7.44 m; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2,3} = 9.4$, $J_{3,4} = 8.5$, $J_{1',2'} = 3.8$, $J_{1'',2''} = 3.5$, $J_{2'',3''} = 10.3$, $J_{3'',4''} = 8.8$, $J_{4'',5''} = 9.6$, $J_{1''',2'''} = 3.5$, $J_{2''',3'''} = 10.7$, $J_{3''',4'''} = 2.9$ Hz.

$\text{C}_{71}\text{H}_{78}\text{Cl}_3\text{N}_9\text{O}_{24}$ (1547.9) Ber. C 55.09 H 5.08 Cl 6.87 N 8.14
Gef. C 55.25 H 5.08 Cl 6.81 N 8.12

4-O-[2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-6-O-acetyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl]-1,6-di-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranose (32): 60 mg (39 μmol) 31 werden wie bei 7 mit Nickelchlorid/Natriumborhydrid reduziert. Nach vollendeter N-Acetylierung wird eingengt, mit Pyridin aufgenommen und 1 ml Acetanhydrid zugegeben. Nach 12 h wird die Lösung auf Eiswasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Reinigung an Kieselgel mit Chloroform/Methanol 100:1 als Elutionsmittel. Ausb. 28 mg (48%) amorph. $[\alpha]_D^{22} = +111^\circ$ ($c = 1.1$ in CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 6.30$ d, COCH_3 1.67 s, 1.72 s, 1.91 s, 1.97 s, 1.98 s, 2.00 s, 2.04 s, 2.06 s, 2.12 s, C_6H_5 7.11–7.45 m; $J_{1,2} = 3.5$ Hz.

$\text{C}_{77}\text{H}_{93}\text{N}_3\text{O}_{27}$ (1492.7) Ber. C 61.96 H 6.28 N 2.82 Gef. C 61.77 H 6.21 N 2.93

4-O-[2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl]-D-glucose (33): 12 mg (8 μmol) 32 werden in 2 ml Methanol gelöst und mit 0.1 ml 10proz. Natriummethylatlösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion gibt man Ionenaustauscher Dowex 50 WX 8, 100–200 mesh, H^+ , zu, läßt 30 min rühren und filtriert. Es wird eingengt, mit 2 ml Methanol/Wasser 9:1 aufgenommen und über 10proz. Palladiumkohle hydriert. Nach 12 h filtriert man über sehr wenig Watte und engt in der Kälte zur Trockne ein. Abschließend wird das Produkt gefriergetrocknet. Ausb. 3.8 mg (60%) amorph. $[\alpha]_D^{22} = +140^\circ$ ($c = 0.2$ in H_2O). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): 1- $\text{H}_{(\beta)}$ $\delta = 4.47$ d, 1- $\text{H}_{(\alpha)}$ 5.11 d, 1'-H, 1''-H, 1'''-H 5.16 d (3.5 Hz), 4.97 d (3.2 Hz), 4.94 d (3.5 Hz), COCH_3 1.99 s, 2.01 s, 2.04 s; $J_{1,2(\beta)} = 7.9$, $J_{1,2(\alpha)} = 3.7$ Hz.

$\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{21}$ (789.8) Ber. C 45.62 H 6.51 N 5.32 Gef. C 45.39 H 6.42 N 5.18

1,6-Anhydro-2-O-benzyl-3,4-O-(endo-(S)-benzyliden)- β -D-galactopyranose (35): 2 g (7.9 mmol) 34¹⁷⁾ werden mit 20 ml Benzaldehyd-diethylacetal und 150 mg *p*-Toluolsulfonsäure 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 ml Triethylamin verdünnt man mit Ether, wäscht mit Wasser, trocknet über MgSO_4 und engt zur Trockne ein. Das Produkt wird aus Ether/*n*-Hexan kristallisiert. Ausb. 2.6 g (97%). Schmp. 90–92°C; $[\alpha]_D^{22} = +2^\circ$ ($c = 0.4$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 5.46$ dd, 2-H 3.77 dd, 3-H 4.25 m, 4-H, 5-H 4.55 m, 6a-H 4.06 d, 6b-H 3.47 m, PhCH_2 4.73 d, 4.61 d, PhCH 5.79 s, C_6H_5 7.24–7.60 m; $J_{1,2} < 1.2$, $J_{2,3} < 1.0$, $J_{6,6} = 7.5$, $^2J_{\text{PhCH}_2} = 11.9$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5$ (340.4) Ber. C 70.57 H 5.93 Gef. C 70.49 H 5.91

1,6-Anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose (36): 1.3 g (3.8 mmol) 35 werden in 40 ml Dichlormethan/Ether 1:1 gelöst und mit 200 mg LiAlH_4 unter Rückfluß erhitzt. Dann gibt man 600 mg AlCl_3 zu und kocht 75 min. Man läßt abkühlen, gibt tropfenweise 5 ml Essigester zu und anschließend 2 ml Wasser. Danach verdünnt man mit Chloroform, wäscht mit Wasser, trocknet die organische Phase und zieht die Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. 1.25 g (96%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = -47^\circ$ ($c = 1.1$ in CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 5.39$ dd, 2-H 3.57 dd, 3-H 3.74 m, 4-H 4.08 m, 5-H 4.39 m, 6a-H 4.16 d, 6b-H 3.61 m, PhCH_2 4.55 s (2H), 4.55 d, 4.30 d,

OH 3.00 d, C₆H₅ 7.22–7.45 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.4$, $J_{3,4} = 5.7$, $J_{4,5} = 4.2$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 5.1$, $J_{6,6} = 7.3$, $J_{OH,4H} = 9.9$, $^2J_{PhCH_2} = 11.5$ Hz.

C₂₀H₂₂O₅ (342.4) Ber. C 70.16 H 6.48 Gef. C 70.09 H 6.42

6-O-Acetyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosylbromid (37): 680 mg (1.15 mmol) **26** werden in 12 ml CH₂Cl₂ und 1.2 ml Essigester gelöst und mit 1.2 g TiBr₄ analog der Darstellung von **15** behandelt und aufgearbeitet. DC: Toluol/Essigester 3:1, $R_F = 0.86$. Ausb. 660 mg (94%) Sirup; $[\alpha]_D^{22} = +145^\circ$ ($c = 0.2$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H $\delta = 6.11$ d, 2-H 3.16 dd, 3-H 4.10 dd, 4-H 5.34 dd, 5-H, 6a-H, 6b-H 4.07–4.33 m, PhCH₂ 4.79 d, 4.58 d, 4.23 d, 4.12 d, COCH₃ 1.73 s, C₆H₅ 6.93–7.44 m, $J_{1,2} = 3.9$, $J_{2,3} = 9.1$, $J_{3,4} = 9.5$, $^2J_{PhCH_2} = 11.8$, 11.1 Hz.

C₂₄H₂₄BrCl₃O₇ (610.7) Ber. C 47.20 H 3.96 Br 13.08 Cl 17.41
Gef. C 47.02 H 3.87 Br 12.97 Cl 17.56

4-O-(6-Acetyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosyl)-1,6-anhydro-2,3-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose (38): 100 mg (0.29 mmol) **36** werden in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit je 120 mg Hg(CN)₂, 200 mg Molekularsieb 4 Å sowie 200 mg **37** (0.33 mmol) in 2 ml CH₂Cl₂ analog der Darstellung von **16** behandelt. Die Säulentrennung erfolgt mit Toluol/Essigester 19:1 als Elutionsmittel. Ausb. 180 mg (71%) Sirup. $[\alpha]_D^{22} = +55^\circ$ ($c = 1.0$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 5.40$ dd, 2-H 3.61 dd, 3-H 3.77 m, 5-H 4.35 m, 6a-H 4.59 d, 6b-H 3.62 m, 1'-H 4.90 d, 2'-H 3.63 dd, 3'-H 4.02 dd, 4'-H 5.12 dd, PhCH₂ 4.40–4.89, COCH₃ 2.03 s, C₆H₅ 7.20–7.41 m; $J_{1,2} = 1.4$, $J_{2,3} = 1.5$, $J_{3,4} = 5.0$, $J_{5,6a} < 1.0$, $J_{5,6b} = 4.8$, $J_{6,6} = 7.5$, $J_{1',2'} = 3.6$, $J_{2',3'} = 9.5$, $J_{3',4'} = 9.0$ Hz.

C₄₄H₄₅Cl₃O₁₂ (872.2) Ber. C 60.59 H 5.20 Cl 12.19 Gef. C 60.41 H 5.36 Cl 12.08

1,6-Di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl-4-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α -D-galactopyranose (39): 110 mg (0.13 mmol) **38** werden in 10 ml Acetanhydrid gelöst und mit 1 ml Triäthylamin versetzt. Nach 12 h engt man zur Trockne ein. Man erhält ein Anomerengemisch $\alpha:\beta = 6:1$. Durch Chromatographie an 10 g Kieselgel, Elutionsmittel Ether/n-Hexan 1:1, kann ein Teil des α -Produktes rein erhalten werden. Ausb. 123 mg (100%) Sirup (Anomerengemisch). α -Anomer: $[\alpha]_D^{22} = +71^\circ$ ($c = 0.6$ in CH₂Cl₂). – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): 1-H $\delta = 6.68$ d, 2-H 4.17 dd, 3-H 3.78 dd, 4-H 3.90 dd, 5-H 4.45 m, 1'-H 4.85 d, 2'-H 3.51 dd, 3'-H 4.30 dd, 4'-H 5.56 dd, PhCH₂ 4.30–4.96, COCH₃ 1.60 s, 1.64 s, 1.73 s, C₆H₅ 6.96–7.39 m; $J_{1,2} = 3.7$, $J_{2,3} = 10.2$, $J_{3,4} = 2.8$, $J_{4,5} < 1.0$, $J_{1',2'} = 3.5$, $J_{2',3'} = 9.7$, $J_{3',4'} = 9.5$ Hz.

C₄₈H₅₁Cl₃O₁₅ (974.3) Ber. C 59.17 H 5.28 Cl 10.92 Gef. C 59.28 H 5.40 Cl 10.79

1,6-Di-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α -D-galactopyranose (40): 90 mg (0.09 mmol) **39** werden in 10 ml Ether gelöst. Man leitet getrocknetes Ammoniakgas ein, bis die Reaktion beendet ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mehrfach mit Wasser geschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingeengt. Die Reinigung erfolgt an 5 g Kieselgel, 230–400 mesh, Elutionsmittel Toluol/Aceton 13:1. Ausb. 37 mg (48%) Sirup, $[\alpha]_D^{22} = +64^\circ$ ($c = 1.1$ in CHCl₃). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): 1-H $\delta = 6.38$ d, 2-H 4.01 dd, 3-H 3.77 dd, 4-H 4.01 dd, 5-H 5.96 m, 6a-H 4.37 dd, 6b-H 4.30 dd, 1'-H 4.88 d, 2'-H 3.45 dd, 3'-H 3.78 dd, 4'-H 3.37 m, 5'-H 4.10 m, 6a'-H 4.26 dd, 6b'-H 3.50 dd, OH 2.60 b, PhCH₂ 4.67–4.93, COCH₃ 1.96 s, 1.96 s, 2.04 s, C₆H₅ 7.16–7.38 m; $J_{1,2} = 3.6$, $J_{2,3} = 10.3$, $J_{3,4} = 2.7$, $J_{4,5} < 1.0$, $J_{5,6a} = 6.7$, $J_{5,6b} =$

7.0, $J_{6,6} = 11.1$, $J_{1,2'} = 3.5$, $J_{2,3'} = 9.7$, $J_{3,4'} = 9.1$, $J_{4,5'} = 10.1$, $J_{5,6a'} = 2.5$, $J_{5,6b'} = 2.1$, $J_{6,6'} = 12.4$ Hz.

$C_{46}H_{52}O_{14}$ (829.0) Ber. C 66.65 H 6.33 Gef. C 66.41 H 6.22

1,6-Di-O-acetyl-4-O-[6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-4-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-2,3-di-O-benzyl- α -D-glucopyranosyl]-2,3-di-O-benzyl- α -D-galactopyranose (**41**): 240 mg (0.29 mmol) **40** werden in 8.5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 800 mg Ag_2CO_3 , 850 mg Drierite und 850 mg Molekularsieb 4 Å (gepulvert) in einer Stickstoffatmosphäre 3 h gerührt. Es werden 8 mg $AgClO_4$ zugefügt und nach weiteren 10 min 250 mg **30** (0.21 mmol), in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, über 3 h bei Raumtemp. zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach 16 h wie bei der Darstellung von **31** beschrieben. Der erhaltene Sirup wird über eine Kieselgelsäule getrennt, Elutionsmittel zuerst Ether/n-Hexan 2:1, anschließend Ether. Ausb. 76 mg (19%) Sirup; $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$ ($c = 1.0$ in $CHCl_3$). – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): 1-H $\delta = 6.42$ d, 1'-H, 1''-H, 1'''-H, 1''''-H 5.83 d ($J = 3.5$), 5.38 d ($J = 3.0$), 3''''-H 5.48 dd, $COCH_3$ 2.09 s, 2.09 s, 2.03 s, 1.99 s, 1.95 s, 1.93 s; $J_{1,2} = 3.5$, $J_{2''''}, 3''''} = 10.7$, $J_{3''''}, 4''''} = 2.3$ Hz.

$C_{93}H_{102}Cl_3N_9O_{30}$ (1932.3) Ber. C 57.81 H 5.32 N 6.52 Gef. C 57.66 H 5.42 N 6.27

4-O-[4-O-(2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl)-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-D-galactose (**43**): 58 mg (55 μ mol) **41** werden in 25 ml Ether gelöst und in die Lösung 30 min lang getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Die Lösung wird eingeeengt, der Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Wasser geschüttelt, die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird in 12.5 ml der eingestellten $NiCl_2$ -Lösung (s. Darstellung von **7**) gelöst und anschließend ethanolsche Natriumboranolösung (1proz.) bis zur bleibenden schwarzen Färbung zuge tropft (ca. 3 h). Man versetzt mit 8 ml Acetanhydrid, engt nach weiteren 3 h ein, nimmt mit Pyridin auf und acetyliert im Standardverfahren. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **32** beschrieben. Das Rohprodukt wird über Kieselgel gereinigt. Elutionsmittel Toluol/Aceton 5:2.

Hierbei werden 18 mg (9.6 μ mol) der Substanz **42** erhalten, die in 2 ml 0.03proz. Natrium-methylatlösung aufgenommen werden. Nach Beendigung der Hydrolyse wird mit sehr wenig Ionenaustauscher Dowex 50 WX 8, H^+ , neutralisiert, vom Unlöslichen filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 4 ml eines Lösungsmittelgemisches Methanol/Wasser 9:1 aufgenommen und 6 h über Palladiumkohle (10proz.) hydriert. Nach dem Filtrieren wird eingeeengt und über Sephadex G 25 gereinigt (Laufmittel Wasser). Das Produkt wird gefriergetrocknet. Ausb. 7.9 mg (15%, bezogen auf **41**). $[\alpha]_D^{20} = +170^\circ$ ($c = 0.5$ in H_2O). – 1H -NMR (270 MHz, D_2O): 1- $H_{(a)}$ $\delta = 5.19$ d, 1- $H_{(b)}$ 4.53 d, 1'-H 4.80, 1''-H, 1'''-H, 1''''-H 5.26 d ($J = 3.5$), 4.95 d ($J = 3.6$), 4.97 d ($J = 3.1$), $COCH_3$ 1.96 s, 1.95 s, 1.94 s; $J_{1,2(a)} = 3.7$, $J_{1,2(b)} = 7.7$, $J_{1,2'} = 3.6$ Hz.

$C_{36}H_{61}N_3O_{26}$ (951.9) Ber. C 45.42 H 6.46 N 4.41 Gef. C 45.17 H 6.72 N 4.57

1) XXXI. Mittell.: H. Paulsen und O. Lockhoff, Chem. Ber. **114**, 3115 (1981), vorstehend.

2) D. A. Dmitriev, L. V. Backinowsky, V. L. Lvov, N. K. Kochetkov und J. L. Hofman, Eur. J. Biochem. **40**, 355 (1973).

3) O. Lüderitz, Angew. Chem. **82**, 708 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 649 (1970).

4) J. H. Johnston, R. J. Johnston und D. A. R. Simmons, Biochem. J. **105**, 79 (1967).

5) B. A. Dmitriev, Y. A. Knirel, N. K. Kochetkov und J. L. Hofman, Eur. J. Biochem. **66**, 559 (1976); N. K. Kochetkov, B. A. Dmitriev und L. V. Lvov, Carbohydr. Res. **54**, 253 (1977); B. A. Dmitriev, L. V. Backinowsky, V. L. Lvov, N. K. Kochetkov und J. L. Hofman, Eur. J. Biochem. **50**, 539 (1975); B. A. Dmitriev, V. L. Lvov und N. K. Kochetkov, Carbohydr. Res.

- 56, 207 (1977); B. A. Dmitriev, L. V. Backinowsky, Y. A. Knirel, N. K. Kochetkov und J. L. Hofman, Eur. J. Biochem. **78**, 381 (1977); B. A. Dmitriev, Y. A. Knirel, N. K. Kochetkov und J. L. Hofman, Carbohydr. Res. **44**, 77 (1975).
- ⁶) B. A. Dmitriev, Y. A. Knirel, N. K. Kochetkov, J. L. Hofman und K. Capek, Eur. J. Biochem. **76**, 433 (1977).
- ⁷) H. Paulsen und W. Stenzel, Chem. Ber. **111**, 2334, 2348 (1978).
- ⁸) H. Paulsen und Č. Kolář, Chem. Ber. **114**, 306 (1981).
- ⁹) H. Paulsen und O. Lockhoff, Chem. Ber. **114**, 3079 (1981).
- ¹⁰) H. Paulsen, Č. Kolář und W. Stenzel, Chem. Ber. **111**, 2358 (1978).
- ¹¹) H. Paulsen und A. Bünsch, Angew. Chem. **92**, 929 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 902 (1980).
- ¹²) H. Paulsen, A. Richter, V. Sinnwell und W. Stenzel, Carbohydr. Res. **64**, 339 (1978).
- ¹³) C. A. Brown, J. Org. Chem. **35**, 1900 (1970).
- ¹⁴) H. Paulsen und V. Sinnwell, Chem. Ber. **111**, 869 (1978).
- ¹⁵) A. Liptak, J. Jodal und P. Nanasi, Carbohydr. Res. **44**, 1 (1975); **52**, 17 (1976); A. Liptak, P. Fügedi und P. Nanasi, ebenda **51**, C7 (1976).
- ¹⁶) K. Freudenberg und E. Plankenhorn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 621 (1940).
- ¹⁷) H. Paulsen und D. Schnell, Chem. Ber. **114**, 333 (1981).

[428/80]