

ERPROBTE SYNTHESE VON 2-AZIDO-2-DESOXY-D-MANNOSE UND 2-AZIDO-2-DESOXY-D-MANNURONSÄURE ALS BAUSTEIN ZUM AUFBAU VON BAKTERIEN-POLYSACCHARID-SEQUENZEN

HANS PAULSEN, JENS PETER LORENTZEN UND WOLFRAM KUTSCHKER

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

(Eingegangen am 25. April 1984; angenommen am 27. Juni 1984)

ABSTRACT

The azidonitration of 3,4,6-tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2-deoxy-*D*-arabino-hex-1-enitol at low temperature afforded preponderantly the azidonitrate having the *D*-manno configuration. After reaction with sodium acetate, 1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-azido-2-deoxy- α -*D*-mannopyranose was directly isolated and deblocking gave 2-azido-2-deoxy-*D*-mannopyranose. 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-azido-2-deoxy- α -*D*-mannopyranosyl bromide and 2-azido-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -*D*-mannopyranosyl bromide were prepared and are suitable for selective α - and β -glycoside synthesis. In the presence of platinum–oxygen, the catalytic oxidation of benzyl 2-azido-2-deoxy- α -*D*-mannopyranoside gave in high yields (benzyl 2-azido-2-deoxy- α -*D*-mannopyranosid)uronic acid from which 2-amino-2-deoxy-*D*-mannopyranuronic acid was obtained. By catalytic oxidation, selectively blocked derivatives of 2-amino-2-deoxy-*D*-mannopyranose were converted into the corresponding uronic acid derivatives.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Azidonitrierung von 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2-desoxy-*D*-arabino-hex-1-enitol führt bei tiefen Temperaturen bevorzugt zum Azidonitrat der *manno*-Konfiguration, so daß nach Reaktion mit Natriumacetat die 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -*D*-mannopyranose direkt isolierbar ist, aus der freie 2-Azido-2-desoxy-*D*-mannopyranose leicht zugänglich ist. Ferner sind 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -*D*-mannopyranosylbromid und 2-Azido-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α -*D*-mannopyranosylbromid darstellbar, die für selektive α - und β -Glycosidsynthesen geeignet sind. Die katalytische Oxidation von Benzyl-2-azido-2-desoxy- α -*D*-mannopyranosid bei Gegenwart von Platin–Sauerstoff führt in hohen Ausbeuten zur (Benzyl-2-azido-2-desoxy- α -*D*-mannopyranosid)uronsäure, aus der 2-Amino-2-desoxy-*D*-mannopyranuronsäure zu erhalten ist. Weitere selektiv blockierte Derivate der 2-Amino-2-desoxy-*D*-mannopyranose wurden durch katalytische Oxidation in entsprechende Uronsäure-Derivate überführt.

EINFÜHRUNG

In den letzten Jahren sind 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose und 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannuronsäure in vermehrtem Maße als Zellwandbestandteile, sowohl bei grampositiven, wie auch bei gramnegativen Bakterien identifiziert worden. Insbesondere sind beide Substanzen am Aufbau einer Vielzahl von Bakterien-Kapselpolysacchariden beteiligt. Von Jennings¹ wurde kürzlich hierüber umfassend berichtet. Sie kommen aber auch in Lipopolysacchariden, in der Teichuronsäure von *Micrococcus lysodeikticus*² und Teichonsäuren vor, wobei z.B. das Disaccharid β -D-ManpNAc-(1→4)-D-GlcpNAc die Verbindungsstelle zwischen Teichonsäure und dem Peptidoglycan bei verschiedenen Bakterien darstellt³.

Von besonderem biologischen Interesse ist das Enterobakterielle Common Antigen⁴ (ECA), das als Hapten in fast allen bekannten Enterobakterien vorkommt⁵. Die "repeating unit" besteht hier aus dem Baustein⁶ \rightarrow 4)- β -D-ManpNAcA-(1→4)- α -D-GlcpNAc-(1→3)-D-Fucp4NAc-(1→. In der Regel liegt bei den bakteriellen Oligosaccharid-Sequenzen sowohl die 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose, wie auch die entsprechende Uronsäure in β -D-glycosidischer Bindung vor. Die Herstellung einer β -glycosidischen Verknüpfung in der D-manno-Reihe bereitet, wie wir eingehend diskutiert haben⁷, erhebliche Schwierigkeiten. Sie gelingt nur in einer Reaktion ohne Nachbargruppenbeteiligung. Daher kommen nach den Erfahrungen in der D-gluco-Reihe für die Herstellung β -glycosidischer Verknüpfungen nur die 2-Azido-Verbindungen der D-Mannose und der D-Mannuronsäure in Frage. Außerdem ist zu beachten, daß die β -glycosidische Verknüpfung in der D-manno-Reihe nur in heterogener Phase mit einem unlöslichen Katalysator, wie Silbercarbonat oder Silbersilicat⁸, gelingt. Mit löslichen Katalysatoren, wie Quecksilbersalzen oder Silbertriflat, läuft ohne Nachbargruppenbeteiligung eine *in situ*-Anomerisierungs-Reaktion ab, die in praktisch quantitativer Weise zum unerwünschten α -glycosidisch verknüpften Produkt führt.

Diese Ausführungen zeigen, daß für die Gewinnung β -glycosidisch verknüpfter Oligosaccharid-Sequenzen von Bakterien-Polysacchariden, die 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose oder 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannuronsäure enthalten, eine gute Zugänglichkeit von 2-Azido-2-desoxy-D-mannose und 2-Azido-2-desoxy-D-mannuronsäure notwendig ist. Hierzu werden Methoden in der vorliegenden Veröffentlichung aufgezeigt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose ist durch Aufbaureaktionen aus D-Arabinose^{9,10} oder durch Isomerisierung von 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose¹¹ zugänglich. Zur Herstellung β -glycosidischer Verknüpfungen ist die Verbindung nicht geeignet. Es sind Reaktionen der direkten nucleophilen Substitution zur Einführung einer 2-Azido-Gruppe an D-Glucose-Derivaten beschrieben^{12,13}, obwohl dieser Reaktion prinzipielle Schwierigkeiten gegenüberstehen. Am ökonomisch-

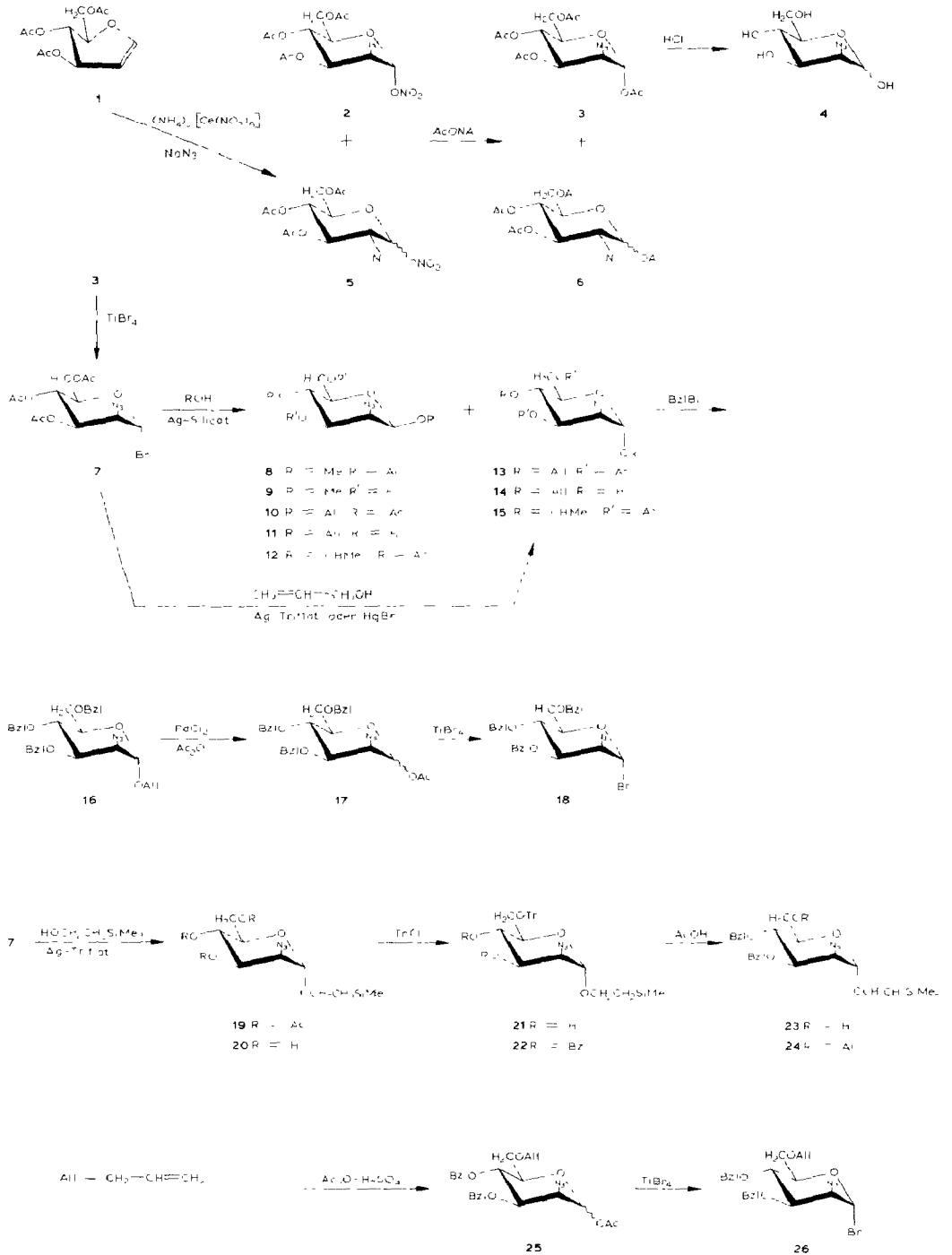
sten und auch in großer Menge durchführbar erschien uns die Azido-Nitrierung von 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-1,5-anhydro-2-desoxy-*D*-arabino-hex-1-enitol (**1**) nach dem Verfahren von Lemieux und Ratcliffe¹⁴. Diese Autoren beschrieben jedoch, daß die Azidonitrierung von **1** zu einem Isomerenverhältnis der Azidonitrate der *manno*-Form **2** zur *gluco*-Form **5** im Verhältnis von 1:2 führt¹⁵. Die *manno*-Verbindung liegt somit in recht ungünstigen Anteilen vor.

Es wurde jetzt gefunden, daß bei der Azidonitrierung von **1** das Verhältnis von **2** zu **5** stark zugunsten der *manno*-Verbindung **2** verschoben werden kann, wenn man die Reaktion bei tiefen Temperaturen von -40° durchführt. In Acetonitril ergibt sich dann ein Verhältnis der Produkte **2** zu **5** wie 1.5–1.0:1; in Ethylacetat–Acetonitril 3:1 steigt der Anteil von *manno*-Verbindung weiter auf 3.0–2.5:1. Es ist absolut wasserfrei zu arbeiten. Die Verhältnisse schwanken in den angegebenen Grenzen. Es ist günstig, das Reaktionsgemisch **2** + **5** unmittelbar mit Natriumacetat in die Acetate **3** plus **6** zu überführen. Aus diesem Gemisch läßt sich die Hauptmenge des gewünschten *manno*-Produktes **3** direkt auskristallisieren. Durch Auftrennung der Mutterlauge ist weiteres **3** zu gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt, bezogen auf **1**, etwa 45% kristallines **3**, das somit leicht zugänglich ist.

Die freie 2-Azido-2-desoxy-*D*-mannose **4** ist durch alkalische Spaltung der *O*-Acetylgruppen in **3** auch unter mildesten Bedingungen nicht zu gewinnen, da hierbei Abbaureaktionen stattfinden. Durch saure Spaltung mit methanolischer Salzsäure erhält man jedoch in guter Ausbeute **4** als Anomerengemisch im Verhältnis von α : β wie 1.78:1, bei dem sich beide Anomeren im N.m.r.-Spektrum weitgehend interpretieren lassen.

Durch Umsetzung von **3** mit Titanatetrabromid unter den bewährten wasserfreien Bedingungen¹⁶ gelangt man nahezu quantitativ zum α -Bromid **7**, das somit für Glycosidsynthesen zur Verfügung steht. Als Katalysator für die Glycosidsynthese wurde der reaktive Silbersilicat-Katalysator⁸ eingesetzt, bei dem in heterogener Phase gearbeitet wird. Mit der sehr reaktiven Hydroxylgruppe von Methanol ist hiermit die Reaktion bei -30° in 20 h beendet, und man erhält in 89% ausschließlichs das β -Produkt **8**, aus dem auch **9** zugänglich ist. Die β -glycosidische Verknüpfung folgt aus dem ¹³C-N.m.r.-Spektrum mit der Kopplungskonstanten $J_{C-1,H-1}$ 156.7 Hz. Das Produkt **8** weist eine negative Drehung auf.

Mit dem weniger reaktiven Allylalkohol ist unter gleichen Bedingungen die Reaktion schon weniger selektiv. Man erhält in diesem Falle bei langsamerer Reaktion (-20° , 48 h) ein Verhältnis von β -Produkt **10** zu α -Produkt **13** wie 3.4:1. Noch drastischer ist der Abfall der Selektivität beim Einsatz von Isopropylalkohol (0° , 75 h). Hier beträgt das Verhältnis β -Produkt **12** zu α -Produkt **15** 1.8:1. Dieses Ergebnis kennzeichnet die Problematik der β -Glycosidsynthese in der *D*-*manno*-Reihe. Das Azido-Halogenid **7** ist durch die Anwesenheit der 2-Azido-Gruppe weniger reaktiv als der entsprechende Grundkörper der *D*-Mannose. Diese geringere Reaktivität wirkt sich in einer abfallenden Selektivität dann aus, wenn die Hydroxylgruppe des Glycosyl-Akzeptors gleichfalls in der Reaktivität abgeschwächt ist. Für



die Umsetzung mit einer weiteren Saccharideinheit dürfte somit eine Erhöhung der Reaktivität des Halogenides **7** angezeigt sein.

Eine Erhöhung der Reaktivität von **7** ist nach unseren Überlegungen dadurch möglich, daß die Acetylsubstituenten durch Ethersubstituenten, wie Benzylreste, ausgetauscht werden^{7,17}. Hierzu ist zunächst ein temporärer Schutz des anomeren Zentrums notwendig. Aus diesem Grunde wurde aus **7** das Allyl-Glycosid **13** hergestellt. Diese Darstellung erfolgt aber jetzt in homogener Phase bei Gegenwart von Quecksilbersalz-Katalysatoren oder Silbertriflat. Man erhält dann nach der Methode der *in situ*-Anomerisierung in hoher Ausbeute (81%) ausschließlich das entsprechende α -Glycosid **13**. Die Entacetylierung von **13** ergibt das Produkt **14**, das dann mit Benzylbromid zu **16** verethert werden kann. Die Abspaltung der Allyl-Gruppe erfolgt mit Palladiumchlorid¹⁸, und anschließende Acetylierung des erhaltenen Produktes ergibt das Acetat **17**, das nahezu vollständig in der α -Form vorliegt. Hieraus läßt sich unter wasserfreien Bedingungen mit Titan-tetrabromid¹⁶ das benzylierte α -Bromid **18** gewinnen. Hierbei handelt es sich in der Tat um eine äußerst reaktive Substanz, die daher möglichst unmittelbar für Glycosidsynthesen eingesetzt werden muß. Es hat sich inzwischen gezeigt, daß sie gut zur Kupplung mit weiteren Sacchariden, unter Bildung von β -glycosidischen Bindungen, geeignet ist.

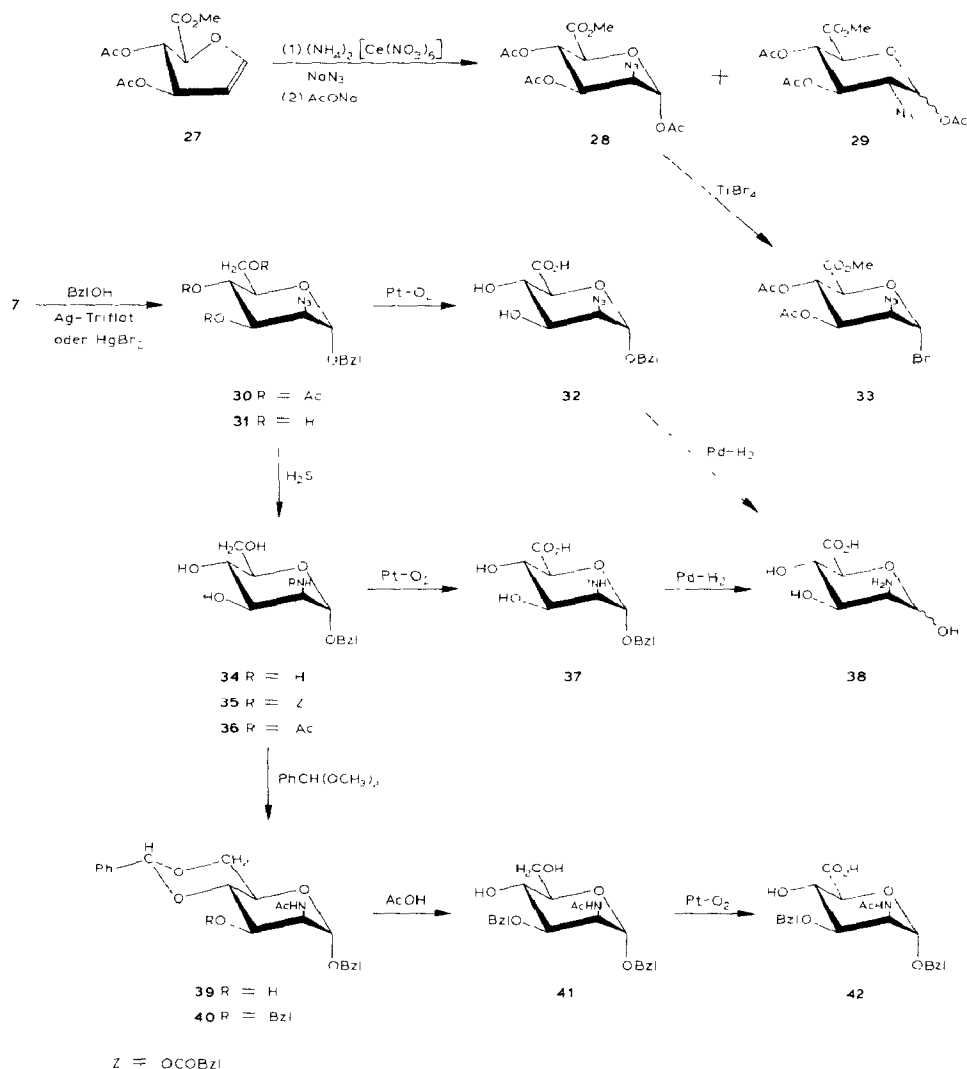
Ein weiterer Weg zur Gewinnung gemischt substituierter reaktiver Halogenide ist die temporäre Blockierung des anomeren Zentrums als Glycosid des Trimethylsilylethanol¹⁹. So reagiert **7**, wiederum unter den Bedingungen der *in situ*-Anomerisierungs-Reaktion, nur zum α -Glycosid **19**. Nach Entacetylierung zu **20** führte die Umsetzung mit Chlortriphenylmethan zum 6-Triylether **21**, der dann mit Benzylbromid in den Dibenzylether **22** überführt werden kann. Nach Abspaltung der Trityl-Gruppe mit Essigsäure zu **23** ist mit Allylbromid eine Überführung in den 6-Allylether **24** möglich. Die Spaltung der glycosidischen Gruppe in **24** gelingt nicht mit Lithiumtetrafluoroborat¹⁹, ist aber praktikabel durch Acetolyse mit 99:1 Acetanhydrid-Schwefelsäure, und man gelangt zum Acetat **25**. Dieses kann jetzt, wiederum unter wasserfreien Bedingungen, mit Titan-tetrabromid ins α -Bromid **26** überführt werden. Mit **26** steht gleichfalls ein hochreaktives, für Verknüpfungen mit Saccharid-Resten geeignetes Reagenz zur Verfügung, bei dem in späterer Phase eine selektive Abspaltung der Allyl-Gruppe am C-6 möglich ist.

Für die Gewinnung der 2-Azido-2-desoxy-D-mannuronsäure kommen prinzipiell zwei Wege in Betracht. Der erste Weg geht aus vom Glycol der Glucuronsäure **27**, das einer Azidonitrierungsreaktion unterworfen wurde. Wir hatten auch diesen Weg überprüft, erhielten aber unter den verschiedensten Bedingungen die gewünschte *manno*-Verbindung **28** nur in der unbefriedigenden Ausbeute von 6%, die sich unter keinen Bedingungen steigern ließ. Dieses Ergebnis stimmt mit entsprechenden Befunden von Darakas *et al.*²⁰ überein. Die gewünschte Uronsäure dürfte somit günstiger durch Oxidation der jetzt vorhandenen 2-Azido-2-desoxy-D-mannose zugänglich sein.

Als günstigstes Verfahren kam die von uns erprobte Methode der kataly-

lytischen Oxidation am Platinkontakt mit Sauerstoff²¹ in Frage. Nach diesem Verfahren war es uns gelungen, Derivate der 4-Azido-4-desoxy-D-glucuronsäure zu gewinnen²². Es wurde daher aus **7** mit Benzylalkohol bei Gegenwart von Quecksilberbromid oder Silbertriflat unter Bedingungen der *in situ*-Anomerisierung das Benzyl- α -D-glycosid **30** hergestellt. Nach Abspaltung der Acetylgruppen steht für die Oxidation das geeignete Derivat **31** zur Verfügung.

Es gelingt, das Benzylglycosid **31** bei Gegenwart eines frisch reduzierten Adams-Katalysators und Zugabe einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung in guter Ausbeute (75%) in die entsprechende Uronsäure **32** zu überführen. Die Reaktion findet in dieser Weise jedoch nur dann statt, wenn man die Reaktionsmischung

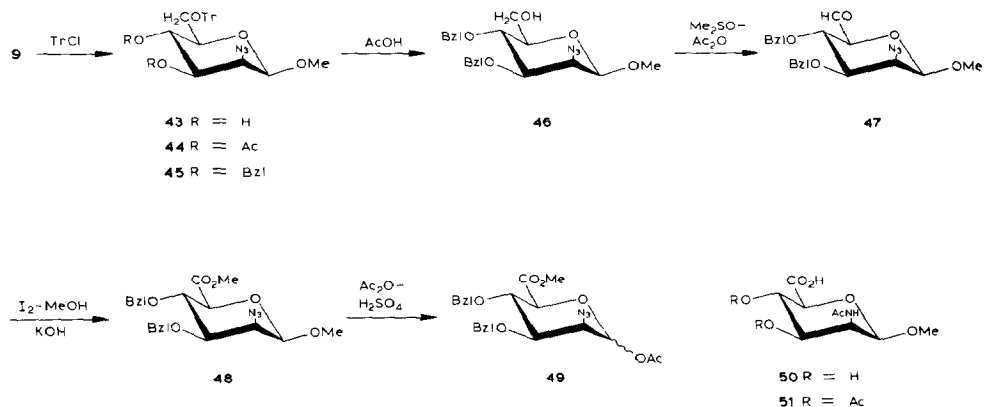


unter Einleiten eines schwachen Sauerstoffstromes mit einem Turborührer von 20 000 U/min stark dispergiert und die Oxidation bei 80° durchführt. Aus der isolierten Uronsäure **32** ist leicht durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Kohle die freie 2-Amino-2-desoxy-D-mannuronsäure (**38**) darstellbar. Die Benzylgruppe und Azidogruppe werden gleichzeitig hydriert. Die Aminosäure **38** liegt als Anomerengemisch vor. Beide Anomeren lassen sich im ¹H-N.m.r.-Spektrum vollständig analysieren.

Die Azido-Verbindung **31** ergibt durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff²³ eine Amino-Verbindung **34**. Durch Umsetzung mit Benzylchloroformiat erhält man aus **34** das Derivat **35** oder durch *N*-Acetylierung entsprechend aus **34** die *N*-Acetyl-Verbindung **36**. Die Benzyloxycarbonyl-Verbindung **35** wurde bereits von Kundu *et al.*²⁴ dargestellt und auch katalytisch oxidiert. Bei der Gewinnung von **35** traten jedoch erhebliche Substanzverluste und Schwierigkeiten auf. Bei der notwendigen Benzyloxycarbonylierung von 2-Amino-2-desoxy-D-mannose war es unvermeidlich, daß ein erheblicher Teil wieder zum entsprechenden *D*-gluco-Derivat isomerisierte. Die katalytische Oxidation des Benzylglycosids **35** unter analogen Bedingungen führt in etwas schlechterer Ausbeute (55%) zur entsprechenden Uronsäure **37**. Die katalytische Hydrierung ergibt ebenfalls in einem Schritt das entblockierte Produkt **38**, das mit dem über **32** dargestellten Produkt identisch ist.

Zur Gewinnung selektiv blockierter Derivate der 2-Amino-2-desoxy-D-mannuronsäure wurde das *N*-Acetylderivat **36** mit Benzaldehyddimethylacetal in die entsprechende Benzyliden-Verbindung **39** umgewandelt. Diese ließ sich jetzt bequem durch Benzylieierung in den Benzylether **40** überführen. Nach Abspaltung der Benzyliden-Gruppe erhielt man das Diol **41**. Die katalytische Oxidation von **41** unter den oben beschriebenen Bedingungen, führt in diesem Falle in der hohen Ausbeute von 98% zum entsprechenden Uronsäure-Derivat **42**. Damit ist gezeigt, daß das Verfahren der katalytischen Oxidation generell geeignet ist, um die verschiedensten Derivate der 2-Amino-2-desoxy-D-mannuronsäure zu gewinnen.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde ferner geprüft, ob auch durch chemische Oxidation eine Überführung der 2-Azido-2-desoxy-D-mannose in



die entsprechende Uronsäure möglich ist. Hierfür wurde das Methylglycosid **9** eingesetzt. Eine Tritylierung von **9** ergibt den Tritylether **43**. Zur $^1\text{H-N.m.r.}$ -spektroskopischen Charakterisierung wurde hieraus das Diacetat **44** gewonnen. Durch Benzoylierung gelangt man dagegen aus **43** zum Dibenzylether **45**. Hieraus läßt sich mit Essigsäure die Tritylgruppe abspalten und das an OH-6 selektiv entblockierte Derivat **46** wird erhalten.

Für die Oxidation von **46** wurden eine große Anzahl von Methoden überprüft, die sich in der Mehrzahl als völlig ungeeignet erwiesen. Am günstigsten war die Oxidation mit Dimethylsulfoxid bei Gegenwart von Acetanhydrid²⁵ in Stickstoff-Inertgasatmosphäre. Man gelangt dann zum Aldehyd, der unmittelbar mit Iod bei Gegenwart von Methanol^{26,27} zum Methylester **48** oxidiert wird, der sich als solcher gut isolieren läßt. Mit **48** ist eine Acetolyse zum 1-O-Acetylderivat **49** möglich. Hierdurch ist eine Funktionalisierung am anomeren Zentrum erfolgt, so daß Umsetzungen zum Halogenid erfolgen können. Aus **48** sind gleichfalls die Derivate **50** und **51** der 2-Amino-2-desoxy-D-mannuronsäure zugänglich. Somit ermöglicht auch dieser chemische Weg die Gewinnung von entsprechenden Uronsäure-Derivate. Er ist jedoch aufwendiger, daher ist das katalytische Verfahren der Oxidation bei der Darstellung der Uronsäuren vorzuziehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie (Merck, GF₂₅₄) verfolgt. Detektion: Ethanol-H₂SO₄ 10:1 (v/v) und anschließende Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 60 (70–230 mesh) bei Normaldruck, Kieselgel 60 (230–400 mesh) bei Mitteldruck. Schmelzpunkte: Mettler Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61, unkorrigiert. Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 241 oder 243 in 10-cm Küvetten bei 589 nm. $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren: Bruker WH 270 oder WM 400. Innerer Standard Tetramethylsilan. Die Kopplungskonstanten wurden erster Ordnung ausgewertet. $^{13}\text{C-N.m.r.}$ -Spektren: Bruker WH 270 bei 67.89 MHz und WM 400 bei 100.64 MHz. Die nicht entkoppelten Spektren wurden nach der "gated-decoupling"-Methode aufgenommen.

Alle Glycosidsynthesen wurden in einer N₂-Atmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Außerdem wurde bei Silbersalzkatalyse unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Sämtliche Lösungsmittel, die verwendet wurden, waren absolut wasserfrei und wurden über Molekularsieb aufbewahrt. Für die katalytischen Oxidationen wurde PtO₂ (Degussa) verwendet, das 4 h bei Normaldruck in Eisessig mit H₂ reduziert wurde. Das so gewonnene Pt-Schwarz wurde unmittelbar für die Reaktion eingesetzt.

1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranose (3) und 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-D-glucopyranose (6). — Eine Lösung des trockenen Glucalderivates **1** (30.0 g, 110.2 mmol) in Ethylacetat (600 mL) und Acetonitril (200 mL) wird bei -40° in lichtgeschützter N₂-Inertgasatmosphäre stark

gerührt. Es werden täglich trockenes $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (34.2 g, 62.4 mmol) und trockenes NaN_3 (1.57 g, 24.2 mmol) zugegeben in einer Gesamtmenge von $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (171 g, 311.9 mmol) und NaN_3 (7.84 g, 120.6 mmol). Nach 6 Tagen ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v). Es wird mit Ethylacetat verdünnt und über eine mit Celite beschichtete Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird zweimal mit Eiswasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und *in vacuo* zu einem Sirup eingengt.

Das Gemisch der Verbindung **2** und **5** wird in Eisessig (400 mL) suspendiert, mit wasserfreiem Natriumacetat (40 g) versetzt und 1 h bei 100° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethylacetat 2:1, v/v) wird im Hochvakuum auf ~ 100 mL eingengt und mit Dichlormethan (500 mL) verdünnt. Es wird mit Eiswasser, NaHCO_3 -Lösung und erneut mit Eiswasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und *in vacuo* eingengt. Der sirupöse Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, wobei der größte Teil der Verbindung **3** (11.8 g, 29%) selektiv auskristallisiert. Das verbleibende Gemisch von **3** und **6** wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v); Ausb. 17.9 g (44%) **3**; 7.8 g (19%) **6**.

Daten für **3**: Schmp. 134° , $[\alpha]_D^{20} +81.4^\circ$ (c 1.0, CHCl_3) {Lit.¹⁵ Schmp. 131 – 132° , $[\alpha]_D^{25} +78.6^\circ$ (c 1.0, CHCl_3)}; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 6.11 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.9 Hz, H-1), 5.65 (dd, 1 H, H-4), 5.48 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 10.0 Hz, H-3), 4.29 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.6, $J_{6a,6b}$ -12.5 Hz, H-6a), 4.07 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.3 Hz, H-6b), 3.96 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-5), 3.57 (dd, 1 H, H-2), 1.74, 1.73, 1.71, 1.57 (4 s, 12 H, 4 OAc); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ 91.12 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 178.1 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_9$ (373.3): C, 45.04; H, 5.13; N, 11.26. Gef.: C, 44.89; H, 5.13; N, 11.18.

Daten für **6**: Das α -Anomer ist selektiv aus Diethylether kristallisierbar; Schmp. 122° , $[\alpha]_D^{20} +124.5^\circ$ (c 1.0, CHCl_3) {Lit.¹⁵ Schmp. 117 – 118° , $[\alpha]_D^{25} +128^\circ$ (c 0.9, CHCl_3)}; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 6.22 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.7 Hz, H-1), 5.60 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.5, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3), 5.16 (dd, 1 H, H-4), 4.32 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ -12.9 Hz, H-6a), 3.97 (m, 2 H, AB, H-5,6b), 2.99 (dd, 1 H, H-2), 1.77, 1.76, 1.73, 1.59 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_9$ (373.3): C, 45.04; H, 5.13; N, 11.26. Gef.: C, 45.00; H, 5.17; N, 11.25.

2-Azido-2-desoxy-D-mannopyranose (4). — Das Tetraacetat **3** (2.1 g, 5.63 mmol) wird bis zur vollständigen Homogenisierung in einem Gemisch aus 12M HCl (20 mL), Methanol (30 mL) und Wasser (10 mL) bei 60° gerührt. Anschließend wird 12 h bei Raumtemp. belassen. Die Lösung wird mit 1-Butanol (40 mL) verdünnt und am Hochvac. zum Sirup eingengt, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Toluol–Ethanol 4:1, v/v); Ausb. 1.92 g (88%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -36.4^\circ$ (c 1.1, MeOH); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CD_3CN): δ 5.05 (d, 0.64 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1 α), 4.81 (d, 0.36 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1 β), 3.94 (dd, 0.64 H, $J_{2,3}$ 3.9, $J_{3,4}$ 9.3 Hz, H-3 α), 3.88 (dd, 0.36 H, $J_{2,3}$ 3.7 Hz, H-2 β), 3.84 (dd, 0.64 H, H-2 α), 3.55 (dd, 0.64 H, H-4 α), 3.40 (dd, 0.36 H, H-4 β), 3.16 (ddd, 0.36 H, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6a}$ 2.9, $J_{5,6b}$ 5.7 Hz, H-5 β).

Anal. Ber. für $C_6H_{11}N_3O_5$ (205.2): C, 35.13; H, 5.40; N, 20.48. Gef.: C, 34.94; H, 5.43; N, 20.23.

3,4,6-Tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosylbromid (7). — Zu einer Lösung von **3** (10.0 g, 26.79 mmol) in Dichlormethan (300 mL) und Ethylacetat (60 mL) wird portionsweise $TiBr_4$ (16.5 g) gegeben. Nach 6 Tagen wird Toluol (500 mL) und Acetonitril (150 mL) hinzugefügt. Der Ansatz wird mit wasserfreiem Natriumacetat (140 g) bis zur Entfärbung gerührt. Es wird über eine mit Celite beschichtete Glasfritte abfiltriert und das Filtrat *in vacuo* eingengt. Nach Zugabe von Diethylether (400 mL) wird erneut abfiltriert und eingengt. Es wird dreimal mit Toluol aufgenommen und codestilliert; Ausb. 10.35 g (98%) chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_D^{20} +144.6^\circ$ (*c* 2.4, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 6.05 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.9 Hz, H-1), 5.81 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 5.58 (dd, 1 H, H-4), 4.25 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.3, $J_{6a,6b}$ -12.6 Hz, H-6a), 4.08 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.1 Hz, H-5), 4.00 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.2 Hz, H-6b), 3.97 (dd, 1 H, H-2), 1.79, 1.77, 1.75 (3 s, 9 H, 3 OAc); ^{13}C -N.m.r. (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ 83.78 (d, $J_{C-1,H-1}$ 185.9 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $C_{12}H_{16}BrN_3O_7$ (394.2): C, 36.56; H, 4.09; Br, 20.27; N, 10.66. Gef.: C, 36.68; H, 3.89; Br, 20.54; N, 10.49.

Methyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-mannopyranosid (8). — Ein Gemisch aus Methanol (18 mL) und Toluol (180 mL) wird mit Ag_2SiO_3 (Zit. 8; 10.8 g) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 10.8 g) unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei -30° gerührt. Nach 1 h wird das Bromid **7** (9.84 g, 24.96 mmol), in Toluol (60 mL) gelöst, langsam hinzugetropft. Nach 5 h wird mit Dichlormethan verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser und $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und eingengt. Wiederholte Kristallisation aus Toluol-Hexan; Ausb. 7.67 g (89%), Schmp. 132° , $[\alpha]_D^{20} -88.4^\circ$ (*c* 1.7, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 5.27 (dd, 1 H, H-4), 5.00 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 4.58 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.2 Hz, H-1), 4.29 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.9, $J_{6a,6b}$ -12.3 Hz, H-6a), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.5 Hz, H-6b), 4.09 (dd, 1 H, H-2), 3.62 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-5), 3.59 (s, 3 H, OMe), 2.14, 2.12, 2.06 (3 s, 9 H, 3 OAc); ^{13}C -N.m.r. (67.89 MHz, $CDCl_3$): δ 100.14 (d, $J_{C-1,H-1}$ 156.7 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{19}N_3O_8$ (345.3): C, 45.22; H, 5.55; N, 12.17. Gef.: C, 45.08; H, 5.46; N, 12.12.

Methyl-2-azido-2-desoxy- β -D-mannopyranosid (9). — Die Verbindung **8** (6.75 g, 19.55 mmol) wird in Methanol (120 mL) gelöst und mit einer 0.1M Natriummethoxidlösung (5 mL) versetzt. Die Reaktion ist bei Raumtemp. nach 5 h beendet (D.c.: Toluol-Ethanol 2:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* abgedampft; Ausb. 4.20 g (98%) chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_D^{20} -134.7^\circ$ (*c* 0.6, MeOH).

Anal. Ber. für $C_7H_{13}N_3O_5$ (219.2): C, 38.36; H, 5.98; N, 19.17. Gef.: C, 38.27; H, 5.97; N, 18.98.

Allyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-mannopyranosid (10) und Allyl-

3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**13**). — Ein Gemisch aus Allylkohol (5 mL) und Toluol (180 mL) wird mit Ag_2SiO_3 (10.5 g) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 10.5 g) unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei -20° gerührt. Nach 1 h wird das Bromid **7** (9.21 g, 23.36 mmol), in Toluol (60 mL) gelöst, langsam hinzutropft. Es wird nach 48 h wie bei **8** aufgearbeitet. Das Anomerengemisch wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v); Ausb. 6.08 g (70%) **10**; 1.38 g (16%) **13**.

Daten für **10**: Schmp. 137° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -83.2^\circ$ (c 1.1, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 5.69 (m, 1 H, Allyl), 5.54 (dd, 1 H, H-4), 5.17 (m, 1 H, Allyl), 4.99 (m, 1 H, Allyl), 4.90 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.9, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 4.22 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.6, $J_{6a,6b}$ -12.2 Hz, H-6a), 4.13 (m, 1 H, Allyl), 4.09 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.5 Hz, H-6b), 3.99 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.3 Hz, H-1), 3.70 (m, 1 H, Allyl), 3.69 (dd, 1 H, H-2), 3.07 (ddd, 1 H, H-5), 1.68, 1.67, 1.64 (3 s, 9 H, 3 OAc); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ 98.04 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 156.7 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_8$ (371.4): C, 48.52; H, 5.70; N, 11.32. Gef.: C, 48.38; H, 5.71; N, 11.17.

Daten für **13**: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +90.2^\circ$ (c 0.7, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 5.67 (dd, 1 H, H-4), 5.59 (m, 2 H, $J_{2,3}$ 3.9, $J_{3,4}$ 9.8 Hz, Allyl, H-3), 5.07 (m, 1 H, Allyl), 4.96 (m, 1 H, Allyl), 4.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.5, $J_{6a,6b}$ -12.3 Hz, H-6a), 4.10 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4 Hz, H-6b), 3.81 (m, 2 H, Allyl, H-5), 3.63 (dd, 1 H, H-2), 3.57 (m, 1 H, Allyl), 1.69, 1.68, 1.65 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_8$ (371.4): C, 48.52; H, 5.70; N, 11.32. Gef.: C, 48.43; H, 5.73; N, 11.31.

Allyl-2-azido-2-desoxy- β -D-mannopyranosid (**11**). — Verbindung **10** (2.41 g, 6.49 mmol) wird in Methanol (40 mL) gelöst und eine 0.1M Natriummethoxidlösung (2 mL) zugefügt. Die Reaktion ist bei Raumtemp. nach 4 h beendet (D.c.: Toluol–Ethanol 2:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* abgedampft; Ausb. 1.53 g (96%) chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -96.9^\circ$ (c 0.3, MeOH); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CD_3OD): δ 5.95 (m, 1 H, Allyl), 5.32 (m, 1 H, Allyl), 5.17 (m, 1 H, Allyl), 4.71 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.1 Hz, H-1), 4.42 (m, 1 H, Allyl), 4.14 (m, 1 H, Allyl), 3.90 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8 Hz, H-2), 3.87 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4, $J_{6a,6b}$ -12.1 Hz, H-6a), 3.67 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2 Hz, H-6b), 3.62 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.1 Hz, H-3), 3.43 (dd, 1 H, H-4), 3.19 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.5 Hz, H-5).

Anal. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (245.2): C, 44.08; H, 6.17; N, 17.13. Gef.: C, 43.96; H, 6.14; N, 17.08.

Isopropyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-mannopyranosid (**12**) und Isopropyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**15**). — Ein Gemisch aus Isopropylalkohol (0.5 mL) und Toluol (5 mL) wird mit Ag_2SiO_3 (140 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 140 mg) unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bei 0° gerührt. Nach 1 h wird das Bromid **7** (104 mg, 0.26 mmol), in Toluol (2 mL) gelöst, langsam hinzutropft. Nach 3 Tagen wird, wie es für **8** beschrieben ist, aufgearbeitet. Das Anomerengemisch wird säulenchromato-

graphisch aufgetrennt. (Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v); Ausb. 53 mg (54%) **12**; 29 mg (29%) **15**.

Daten von **12**: $[\alpha]_D^{20}$ -97.3° (*c* 0.7, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 5.52 (dd, 1 H, H-4), 4.95 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.7, $J_{6a,6b}$ -12.2 Hz, H-6a), 4.20 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.3 Hz, H-1), 4.12 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.6 Hz, H-6b), 3.74 (m, 1 H, Isopropyl), 3.72 (dd, 1 H, H-2), 3.16 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.7 Hz, H-5), 1.73, 1.71, 1.69 (3 s, 9 H, 3 OAc), 1.16 (d, 3 H, Isopropyl), 0.95 (d, 3 H, Isopropyl); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, C₆D₆): δ 98.26 (d, $J_{C-1,H-1}$ 157.0 Hz, C-1).

Anal. Ber. für C₁₅H₂₃N₃O₈ (373.4): C, 48.25; H, 6.21; N, 11.25. Gef.: C, 48.09; H, 6.22; N, 11.18.

Daten für **15**: $[\alpha]_D^{20}$ $+99.1^\circ$ (*c* 0.6, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 5.70 (dd, 1 H, H-4), 5.61 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6, $J_{3,4}$ 9.8 Hz, H-3), 4.68 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.31 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ -12.2 Hz, H-6a), 4.20 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.5 Hz, H-6b), 4.03 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.3 Hz, H-5), 3.66 (dd, 1 H, H-2), 3.56 (m, 1 H, Isopropyl), 1.74, 1.73, 1.71 (3 s, 9 H, 3 OAc), 0.98 (d, 3 H, Isopropyl), 0.85 (d, 3 H, Isopropyl).

Anal. Ber. für C₁₅H₂₃N₃O₈ (373.4): C, 48.25; H, 6.21; N, 11.25. Gef.: C, 48.19; H, 6.24; N, 11.11.

Allyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (13). — (a). Ein Gemisch aus Silbertriflat (3.45 g), Allylalkohol (1 mL), Tetramethylharnstoff (2 mL) und Dichlormethan (60 mL) wird 1 h bei -45° unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird das Bromid **7** (2.43 g, 6.16 mmol), gelöst in Dichlormethan (20 mL), langsam zugetropft. Nach 30 min wird mit Dichlormethan und Wasser verdünnt und über eine mit Celite beschichtete Glasfritte filtriert. Die organische Phase wird mit einer NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v); Ausb. 1.74 g (76%), Sirup, Daten siehe unter **10** und **13**.

(b). Ein Gemisch aus HgBr₂ (2.6 g), Allylalkohol (2 mL), Molekularsieb 4A (gepulvert, 6 g) und Dichlormethan (100 mL) wird 1 h bei Raumtemp. unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Anschließend wird das Bromid **7** (5.31 g, 13.47 mmol), gelöst in Dichlormethan (30 mL), langsam zugetropft. Nach 1 h wird der Ansatz mit Dichlormethan verdünnt und filtriert. Das Filtrat wird mit einer 10%igen wäßrigen KI-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Der Sirup wird wie oben gereinigt; Ausb. 4.03 g (81%) Sirup.

Allyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (14). — Verbindung **13** (5.74 g, 15.46 mmol) wird in Methanol (80 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (4 mL) versetzt. Die Reaktion ist bei Raumtemp. nach 6 h beendet (D.c.: Toluol–Ethanol 2:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher neutralisiert und filtriert. Es wird *in vacuo* abgedampft; Ausb. 3.59 g (95%) chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ $+108.7^\circ$ (*c* 0.8, MeOH); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CD₃OD). δ 5.93 (m, 1 H, Allyl), 5.30 (m, 1 H, Allyl), 5.17 (m, 1 H, Allyl), 4.82 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 4.21 (m, 1 H, Allyl), 4.00 (m, 1 H, Allyl),

3.96 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.1, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, H-3), 3.84 (dd, 1 H, H-2), 3.82 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.1, $J_{6a,6b}$ -11.7 Hz, H-6a), 3.64 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.8 Hz, H-6b), 3.56 (dd, 1 H, H-4), 3.50 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, H-5).

Anal. Ber. für $C_9H_{15}N_3O_5$ (245.2): C, 44.08; H, 6.17; N, 17.13. Gef.: C, 43.91; H, 6.15; N, 17.06.

Allyl-2-azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (16). — Zu einer bei 0° gerührten Lösung von **14** (2.36 g, 9.62 mmol) und entöltem NaH-Pulver (923 mg, 38.46 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (30 mL) wird langsam Benzylbromid (6.1 g, 35.66 mmol) getropft. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt (D.c.: Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v). Anschließend wird bei 0° Methanol (10 mL) zuge tropft und nach 1 h im Hochvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die getrocknete organische Phase wird *in vacuo* eingeengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat 20:1, v/v); Ausb. 4.43 g (89%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +54.2^\circ$ (c 0.1, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.34–7.03 (m, 15 H, 3 Ph), 5.72 (m, 1 H, Allyl), 5.14 (m, 1 H, Allyl), 5.02 (m, 1 H, Allyl), 4.88–4.36 (6 d, 6 H, 3 CH_2Ph), 4.66 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1), 4.11 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.5, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 4.06 (dd, 1 H, H-4), 4.05 (m, 1 H, Allyl), 3.89 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.3 Hz, H-5), 3.72 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.1, $J_{6a,6b}$ -10.9 Hz, H-6a), 3.69 (m, 1 H, Allyl), 3.64 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.6 Hz, H-6b), 3.62 (dd, 1 H, H-2).

Anal. Ber. für $C_{30}H_{33}N_3O_5$ (515.6): C, 69.89; H, 6.45; N, 8.15. Gef.: C, 69.56; H, 6.41; N, 8.05.

1-O-Acetyl-2-azido-3,4,6-tri-O-benzyl-D-mannopyranose (17). — Verbindung **16** (1.04 g, 2.02 mmol) wird in Essigsäure–Wasser 20:1, v/v (75 mL) gelöst. Es wird Natriumacetat (920 mg) und $PdCl_2$ (500 mg, 2.82 mmol) hinzugegeben und 24 h bei Raumtemp. gerührt (D.c.: Toluol–Ethylacetat 4:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird dem Gemisch Allylkohol (10 mL) zugesetzt und weiter 2 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird durch eine mit Celite beschichtete Glasfritte filtriert und am Hochvakuum eingeengt. Der Sirup wird in Pyridin (20 mL) aufgenommen und bei 0° Acetanhydrid (5 mL) zugegeben. Nach 2 h wird im Hochvakuum eingeengt und der Rückstand dreimal mit Toluol codestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat 15:1, v/v); Ausb. 580 mg (56%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +52.8^\circ$ (c 0.8, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6) des α -Anomeren: δ 7.34–7.01 (m, 15 H, 3 Ph), 6.21 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.0 Hz, H-1), 4.85–4.37 (6 d, 6 H, 3 CH_2Ph), 4.20 (dd, 1 H, H-4), 3.96 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7, $J_{3,4}$ 9.3 Hz, H-3), 3.93 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9, $J_{5,6a}$ 4.3, $J_{5,6b}$ 1.8 Hz, H-5), 3.75 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ -11.2 Hz, H-6a), 3.63 (dd, 1 H, H-6b), 3.45 (dd, 1 H, H-2), 1.56 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $C_{29}H_{31}N_3O_6$ (517.6): C, 67.30; H, 6.04; N, 8.12. Gef.: C, 67.23; H, 6.02; N, 8.01.

2-Azido-3,4,6-tri-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosylbromid (18). — Zu einer Lösung von **17** (561 mg, 1.08 mmol) in Dichlormethan (10 mL) und Ethylacetat (1 mL) wird $TiBr_4$ (620 mg) gegeben. Nach 2 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol–Ethylacetat 4:1, v/v). Es wird mit Toluol (20 mL) und Acetonitril (5

mL) verdünnt und wasserfreies Natriumacetat (7 g) zugesetzt. Nach Entfärbung des Ansatzes wird über eine mit Celite beschichtete Glasfritte filtriert und im Hochvakuum eingengt. Es wird mit Diethylether aufgenommen, filtriert, eingengt und dreimal mit Toluol aufgenommen und codestilliert; Ausb. 538 mg (92%) chromatographisch einheitlicher Sirup; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7.39–7.12 (m, 15 H, 3 Ph), 6.36 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1), 4.85–4.43 (6 d, 6 H, 3 CH_2Ph), 4.44 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7, $J_{3,4}$ 8.9 Hz, H-3), 4.09 (dd, 1 H, H-2), 4.05 (dd, 1 H, H-4), 3.96 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.1 Hz, H-5), 3.81 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{6a,6b}$ –11.3 Hz, H-6a), 3.66 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.8 Hz, H-6b). Das Halogenid ist eine äußerst empfindliche, hoch reaktive Verbindung und muß unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden.

[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**19**). — Ein Gemisch aus Silbertriflat (3.18 g), 2-(Trimethylsilyl)ethanol (830 mg, 7.02 mmol), Tetramethylharnstoff (2 mL) und Dichlormethan (60 mL) wird 1 h bei -45° unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird das Bromid **7** (2.24 g, 5.68 mmol), gelöst in Dichlormethan (20 mL), langsam zugetropft. Nach 30 min wird mit Dichlormethan verdünnt und wie bei **13** aufgearbeitet. Es erfolgt eine chromatographische Reinigung (Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v); Ausb. 1.93 g (79%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +80.7^\circ$ (c 0.7, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 5.33 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7, $J_{3,4}$ 9.7 Hz, H-3), 5.17 (dd, 1 H, H-4), 4.81 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.2, $J_{6a,6b}$ –12.2 Hz, H-6a), 4.05 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.3 Hz, H-6b), 3.94 (dd, 1 H, H-2), 3.89 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-5), 3.73 (m, 1 H, CHO), 3.49 (m, 1 H, CHO), 2.05, 2.04, 2.01 (3 s, 9 H, 3 OAc), 0.91 (m, 2 H, CH_2Si).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8\text{Si}$ (431.4): C, 47.33; H, 6.76; N, 9.74. Gef.: C, 47.21; H, 6.82; N, 9.58.

[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**20**). — Verbindung **19** (1.82 g, 4.22 mmol) wird in Methanol (22 mL) gelöst und 0.1 M Natriummethoxidlösung (1.5 mL) zugefügt. Die Reaktion ist bei Raumtemp. nach 4 h beendet (D.c.: Toluol–Ethanol 4:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR 120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* abgedampft; Ausb. 1.25 g (97%) chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_D^{20} +85.6^\circ$ (c 1.1, MeOH); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CD_3OD): δ 4.73 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1), 3.91 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 8.7 Hz, H-3), 3.79 (m, 1 H, CHO), 3.77 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.5, $J_{6a,6b}$ –11.8 Hz, H-6a), 3.73 (dd, 1 H, H-2), 3.61 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-6b), 3.53 (dd, 1 H, H-4), 3.47 (m, 1 H, CHO), 3.45 (ddd, 1 H, H-5), 0.87 (m, 2 H, CH_2Si).

Anal. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (305.4): C, 43.26; H, 7.59; N, 13.76. Gef.: C, 43.12; H, 7.54; N, 13.48.

[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-2-azido-2-desoxy-6-O-trityl- α -D-mannopyranosid (**21**). — Eine Lösung von **20** (1.16 g, 3.80 mmol) in Pyridin (60 mL) wird mit frisch umkristallisiertem Chlortriphenylmethan (2.65 g, 9.50 mmol) versetzt und 1 h bei 80° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethanol 4:1, v/v) wird das Gemisch im Hochvakuum eingengt und dreimal mit Toluol codestilliert. Es erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung (Verunreinigungen werden mit

Toluol–Ethylacetat–Triethylamin 50:5:1, v/v/v; **21** selbst mit Toluol–Ethanol–Triethylamin 50:10:1, v/v/v eluiert); Ausb. 1.78 g (86%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +29.1^\circ$ (*c* 0.6, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CD₃OD): δ 7.48–7.10 (m, 15 H, 3 Ph), 3.98 (m, 1 H, CHO), 3.95 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 3.79 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-2), 3.61 (m, 1 H, CHO), 3.48 (dd, 1 H, H-4), 3.43 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.8, $J_{6a,6b}$ –9.8 Hz, H-6a), 3.21 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 7.4 Hz, H-6b), 0.98 (m, 2 H, CH₂Si).

Anal. Ber. für C₃₀H₃₇N₃O₅Si (547.7): C, 65.79; H, 6.81; N, 7.67. Gef.: C, 65.53; H, 6.86; N, 7.46.

[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-6-O-trityl- α -D-mannopyranosid (**22**). — Zu einer bei 0° gerührten Lösung von **21** (1.71 g, 3.12 mmol) und entöltem NaH-Pulver (202 mg, 8.42 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) wird langsam Benzylbromid (1.33 g, 7.78 mmol) getropft. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei **16** aufgearbeitet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat 25:1, v/v); Ausb. 2.03 g (89%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +32.9^\circ$ (*c* 0.5, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆): δ 7.69–6.94 (m, 25 H, 5 Ph), 4.81 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.71 (d, 1 H, J –11.0 Hz, CHPh), 4.49 (d, 1 H, J –11.7 Hz, CHPh), 4.43 (d, 1 H, J –11.7 Hz, CHPh), 4.22 (d, 1 H, J –11.0 Hz, CHPh), 4.13 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7, $J_{3,4}$ 8.6 Hz, H-3), 3.99 (dd, 1 H, H-4), 3.92 (m, 1 H, CHO), 3.73 (dd, 1 H, H-2), 3.61 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.4, $J_{6a,6b}$ –9.7 Hz, H-6a), 3.45 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.3 Hz, H-6b), 3.42 (m, 1 H, CHO), 0.87 (m, 2 H, CH₂Si).

Anal. Ber. für C₄₄H₄₉N₃O₅Si (728.0): C, 72.59; H, 6.78; N, 5.77. Gef.: C, 72.48; H, 6.76; N, 5.62.

[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**23**). — Ein Lösung von **22** (1.92 g, 2.64 mmol) in Essigsäure–Oxolan–Wasser 10:3:1, v/v/v (7 mL) wird 2 h bei 80° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v) wird *in vacuo* eingengt, dreimal mit Toluol codestilliert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert (Toluol–Ethanol 30:1, v/v); Ausb. 939 mg (73%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +37.7^\circ$ (*c* 2.3, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆): δ 7.36–7.09 (m, 10 H, 2 Ph), 4.89 (d, 1 H, J –11.3 Hz, CHPh), 4.65 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 4.63 (d, 1 H, J –11.3 Hz, CHPh), 4.53 (d, 1 H, J –11.8 Hz, CHPh), 4.49 (d, 1 H, J –11.8 Hz, CHPh), 4.16 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.5, $J_{3,4}$ 9.3 Hz, H-3), 4.10 (dd, 1 H, H-4), 3.82 (m, 1 H, H-5), 3.75 (m, 1 H, CHO), 3.72 (dd, 1 H, H-2), 3.68 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.5, $J_{6a,6b}$ –9.7 Hz, H-6b), 3.31 (m, 1 H, CHO), 0.81 (m, 2 H, CH₂Si).

Anal. Ber. für C₂₅H₃₅N₃O₅Si (485.7): C, 61.82; H, 7.26; N, 8.65. Gef.: C, 61.76 H, 7.22; N, 8.48.

[2-(Trimethylsilyl)ethyl]-6-O-allyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**24**). — Zu einer bei 0° gerührten Lösung von **23** (912 mg, 1.88 mmol) und entöltem NaH-Pulver (135 mg, 5.63 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (6 mL) wird Allylbromid (637 mg, 5.27 mmol) gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird 15 h bei Raumtemp. gerührt (D.c.: Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v). Anschließend wird bei 0° Methanol (2 mL) zugetropft und nach 1 h im Hochvakuum eingengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit

Wasser gewaschen. Die über MgSO_4 getrocknete organische Phase wird *in vacuo* eingengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat 20:1, v/v); Ausb. 871 mg (88%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +49.5^\circ$ (*c* 1.2, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 7.39–7.10 (m, 10 H, 2 Ph), 5.89 (m, 1 H, Allyl), 5.31 (m, 1 H, Allyl), 5.08 (m, 1 H, Allyl), 4.96 (d, 1 H, $J -11.4$ Hz, *CHPh*), 4.73 (d, 1 H, $J_{1,2} 1.7$ Hz, H-1), 4.63 (d, 1 H, $J -11.4$ Hz, *CHPh*), 4.57 (d, 1 H, $J -11.7$ Hz, *CHPh*), 4.50 (d, 1 H, $J -11.7$ Hz, *CHPh*), 4.23 (dd, 1 H, $J_{2,3} 3.7$, $J_{3,4} 8.8$ Hz, H-3), 4.10 (dd, 1 H, H-4), 4.04 (m, 1 H, H-5), 4.01 (m, 1 H, Allyl), 3.95 (m, 1 H, Allyl), 3.83 (m, 1 H, CHO), 3.77 (dd, 1 H, H-2), 3.74 (m, 2 H, H_2-6), 3.38 (m, 1 H, CHO), 0.88 (m, 2 H, CH_2Si).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (525.7): C, 63.97; H, 7.48; N, 7.99. Gef.: C, 63.92 H, 7.55; N, 7.72.

1-O-Acetyl-6-O-allyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-D-mannopyranose (**25**). — Das Glycosid **24** (843 mg, 1.60 mmol) wird in Acetanhydrid– H_2SO_4 99:1 (8 mL) gelöst und 5 h bei -20° aufbewahrt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v) wird NaHCO_3 -Lösung (5 mL) zugegeben und im Hochvakuum eingengt. Es wird in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zum Sirup eingengt, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Toluol–Ethylacetat 15:1, v/v); Ausb. 482 mg (64%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +35.3^\circ$ (*c* 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6) des α -Anomeren: δ 7.37–7.09 (m, 10 H, 2 Ph), 6.16 (d, 1 H, $J_{1,2} 2.0$ Hz, H-1), 5.80 (m, 1 H, Allyl), 5.22 (m, 1 H, Allyl), 5.02 (m, 1 H, Allyl), 4.86 (d, 1 H, $J -11.2$ Hz, *CHPh*), 4.59 (d, 1 H, $J -11.2$ Hz, *CHPh*), 4.48 (d, 1 H, $J -11.7$ Hz, *CHPh*), 4.43 (d, 1 H, $J -11.7$ Hz, *CHPh*), 4.13 (dd, 1 H, H-4), 3.98 (dd, 1 H, $J_{2,3} 3.6$, $J_{3,4} 9.4$ Hz, H-3), 3.95 (m, 1 H, Allyl), 3.89 (ddd, 1 H, $J_{4,5} 9.8$, $J_{5,6a} 4.3$, $J_{5,6b} 1.7$ Hz, H-5), 3.84 (m, 1 H, Allyl), 3.69 (dd, 1 H, $J_{6a,6b} -11.2$ Hz, H-6a), 3.57 (dd, 1 H, H-6b), 3.51 (dd, 1 H, H-2), 1.63 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$ (467.5): C, 64.23; H, 6.25; N, 8.99. Gef.: C, 64.01; H, 6.34; N, 8.72.

6-O-Allyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosylbromid (**26**). — Zu einer Lösung von **25** (214 mg, 0.46 mmol) in Dichlormethan (5 mL) und Ethylacetat (0.5 mL) wird TiBr_4 (305 mg) gegeben. Nach 2 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v). Es wird mit Toluol (10 mL) und Acetonitril (3 mL) verdünnt und wasserfreies Natriumacetat (3.5 g) zugesetzt. Nach Entfärbung des Ansatzes wird über eine mit Celite beschichtete Glasfritte filtriert und im Hochvakuum eingengt. Der Rückstand wird mit Diethylether aufgenommen, filtriert, eingengt, dreimal mit Toluol aufgenommen und codestilliert; Ausb. 186 mg (83%) chromatographisch einheitlicher Sirup; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6H_6): δ 7.29–7.09 (m, 10 H, 2 Ph), 6.04 (d, 1 H, $J_{1,2} 1.5$ Hz, H-1), 5.74 (m, 1 H, Allyl), 5.17 (m, 1 H, Allyl), 4.99 (m, 1 H, Allyl), 4.83 (d, 1 H, $J -11.2$ Hz, *CHPh*), 4.57 (d, 1 H, $J -11.2$ Hz, *CHPh*), 4.39 (d, 1 H, $J -11.6$ Hz, *CHPh*), 4.37 (dd, 1 H, $J_{2,3} 3.6$, $J_{3,4} 9.4$ Hz, H-3), 4.35 (d, 1 H, $J -11.6$ Hz, *CHPh*), 4.16 (dd, 1 H, H-4), 3.98 (ddd, 1 H, $J_{4,5} 9.9$, $J_{5,6a} 3.8$, $J_{5,6b} 1.6$ Hz, H-5), 3.83 (m, 1 H, Allyl), 3.72 (m, 1 H,

Allyl), 3.67 (dd, 1 H, H-2), 3.61 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ -11.4 Hz, H-6b), 3.42 (dd, 1 H, H-6b). Das Halogenid ist eine äußerst empfindliche, hochreaktive Verbindung und muß unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden.

Methyl-(3,4-di-O-acetyl-2-azido-1,2-didesoxy- α -D-mannopyranosylbromid)-uronat (33). — Zu einer Lösung von **28** (Zit. 20; 239 mg, 0.67 mmol) in Dichlormethan (10 mL) und Ethylacetat (2 mL) wird portionsweise $TiBr_4$ (830 mg) gegeben. Nach 6 Tagen (D.c.: Toluol–Ethylacetat 2:1, v/v) ist die Reaktion beendet und es wird wie bei **7** aufgearbeitet; Ausb. 208 mg (82%), Sirup; 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.39 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 5.74 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7, $J_{3,4}$ 9.8 Hz, H-3), 5.49 (dd, 1 H, H-4), 4.48 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-5), 4.37 (dd, 1 H, H-2), 3.79 (s, 3 H, CH_3OCO), 2.16, 2.09 (2 s, 6 H, 2 OAc). Das Halogenid ist eine äußerst empfindliche Verbindung, die unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden muß.

Benzyl-3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (30). — (a). Ein Gemisch aus Silbertriflat (2.78 g), Benzylalkohol (540 mg, 4.99 mmol), Tetramethylharnstoff (1.6 mL) und Dichlormethan (50 mL) wird 1 h bei -45° unter strengstem Feuchtigkeits- und Lichtausschluß gerührt. Dann wird das Bromid **7** (1.96 g, 4.97 mmol), in Dichlormethan (16 mL) gelöst, langsam zugetropft. Nach 1 h wird die Reaktion wie bei **13** aufgearbeitet. Das reine Produkt wird durch Säulenchromatographie erhalten (Toluol–Ethylacetat 12:1, v/v); Ausb. 1.64 g (78%), Sirup.

(b). Ein Gemisch aus Quecksilberbromid (2.7 g), Benzylalkohol (1.64 g, 15.17 mmol), Molekularsieb 4A (gepulvert, 8 g) und Dichlormethan (100 mL) wird 1 h bei Raumtemp. unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Eine Lösung des Bromids **7** (5.90 g, 14.97 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wird langsam zuge- tropft. Nach Beendigung der Zugabe wird 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend aufgearbeitet, wie bei **13** beschrieben. Chromatographische Reinigung erfolgt wie oben; Ausb. 5.28 g (84%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +95.5^\circ$ (c 0.5, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.19–7.07 (m, 5 H, Ph), 5.70 (dd, 1 H, H-4), 5.60 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 9.8 Hz, H-3), 4.62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 4.39 (d, 1 H, J -11.9 Hz, $CHPh$), 4.29 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{6a,6b}$ -12.3 Hz, H-6a), 4.19 (d, 1 H, J -11.9 Hz, $CHPh$), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4 Hz, H-6b), 3.85 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-5), 3.68 (dd, 1 H, H-2), 1.73, 1.70, 1.67 (3 s, 9 H, 3 OAc).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{23}N_3O_8$ (421.4): C, 54.16; H, 5.50; N, 9.97. Gef.: C, 53.84; H, 5.64; N, 9.73.

Benzyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (31). — Verbindung **30** (5.13 g, 12.17 mmol) wird in Methanol (65 mL) gelöst und 0.1M Natriummethoxidlösung (3 mL) zugegeben. Die Reaktion ist bei Raumtemp. nach 4 h beendet (D.c.: Toluol–Ethanol 4:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* abgedampft; Ausb. 3.52 g (98%), chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_D^{20} +109.4^\circ$ (c 0.8, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.39–7.15 (m, 5 H, Ph), 4.89 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1), 4.68 (d, 1 H, J -11.9 Hz, $CHPh$), 4.48 (d, 1 H, J -11.9 Hz, $CHPh$), 4.10 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.9, $J_{3,4}$

9.5 Hz, H-3), 3.90 (dd, 1 H, H-2), 3.88 (dd, 1 H, H-4), 3.86 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.0, $J_{6a,6b}$ -12.2 Hz, H-6a), 3.79 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.6 Hz, H-6b), 3.58 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-5).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{17}N_3O_5$ (295.3): C, 52.88; H, 5.80; N, 14.23. Gef.: C, 52.68 H, 5.89; N, 14.02.

(*Benzyl-2-azido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid*)uronsäure (**32**). — Das Glycosid **31** (974 mg, 3.30 mmol) wird in Wasser (20 mL) suspendiert und mit frisch reduziertem Adams-Katalysator (1.0 g) versetzt. Die Lösung wird mit Hilfe einer gesättigten $NaHCO_3$ -Lösung auf pH 7.5 gebracht. Dieser Wert wird während der Reaktion laufend überprüft und gegebenenfalls durch weitere Zugabe von $NaHCO_3$ -Lösung neu eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei 80° mit Hilfe eines Turbo-Rührers (20 000 U/min) stark dispergiert. Gleichzeitig wird ein schwacher O_2 -Strom durch die Reaktionsapparatur geleitet. Nach 3 h wird erneut frisch reduzierter Adams-Katalysator (1.0 g) zugesetzt. Nach 5 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol-Ethanol-Eisessig 4:1:1, v/v/v). Es wird vom Katalysator abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird im Hochvakuum auf ~10 mL eingengt und anschließend mit einer 2M HCl auf pH 3 eingestellt. Diese Lösung wird mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und zu einem Sirup eingengt, der chromatographisch einheitlich ist: Ausb. 761 mg (75%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +74.1^\circ$ (c 1.0, MeOH); 1H -n.m.r. (400 MHz, CD_3OD): δ 7.41–7.31 (m, 5 H, Ph), 5.04 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.8 Hz, H-1), 4.79 (d, 1 H, J -11.6 Hz, *CHPh*), 4.60 (d, 1 H, J -11.6 Hz, *CHPh*), 4.12 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 8.0 Hz, H-5), 4.01 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6, $J_{3,4}$ 8.3 Hz, H-3), 3.96 (dd, 1 H, H-4), 3.86 (dd, 1 H, H-2).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_6$ (309.3): C, 50.48; H, 4.89; N, 13.59. Gef.: C, 50.19; H, 4.98; N, 13.24.

Benzyl-2-amino-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**34**). — Das Glycosid **31** (2.21 g, 7.48 mmol) wird in Pyridin-Triethylamin-Wasser 8:2:1, v/v (55 mL) gelöst. Unter Rühren wird bei Raumtemp. 2 h ein mäßiger H_2S -Gasstrom durch die Lösung geleitet. Es wird im Hochvakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Methanol-Wasser 1:1, v/v aufgenommen und über eine mit Diatomeenerde beschichtete Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum eingengt, mehrfach in Toluol aufgenommen und codestilliert. Das Produkt kann nicht vollständig von Schwefelrückständen befreit werden, es ist für die weiteren Umsetzungen von hinreichender Reinheit; Ausb. 1.58 g (78%), Rohprodukt.

Benzyl-2-[(benzyloxycarbonyl)amino]-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (**35**). — Zu einer Lösung des Amins **34** (300 mg, 1.11 mmol) in 1,4-Dioxan (12 mL) und Wasser (12 mL) wird K_2CO_3 (200 mg) und Benzylchloroformiat (375 mg, 2.20 mmol) gegeben. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. (D.c.: Toluol-Ethanol 2:1, v/v). Es wird im Hochvakuum zur Trockene eingengt, in 1,4-Dioxan aufgenommen, filtriert und *in vacuo* eingengt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel geeinigt (Toluol-Ethanol 10:1, v/v); Ausb. 348 mg (77%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +63.1^\circ$ (c 0.8, $CHCl_3$); 1H -N.m.r. (270 MHz, Pyridin- d_5 , 100°): δ 8.72–

7.17 (m, Arom.), 6.96 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 7.4 Hz, NH), 5.41 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 5.28 (d, 1 H, J -12.6 Hz, CHPh), 5.21 (d, 1 H, J -12.6 Hz, CHPh), 4.93 (d, 1 H, J -11.9 Hz, CHPh).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_7$ (403.4): C, 62.53; H, 6.25; N, 3.47. Gef.: C, 62.18; H, 6.46; N, 3.09.

Benzyl-2-acetamido-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (36). — Eine Lösung des Amins **34** (1.62 g, 6.02 mmol) in Methanol (40 mL) wird mit Acetanhydrid (1.5 mL) versetzt. Nach 30 min ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol-Ethanol 1:1, v/v). Es wird im Hochvakuum eingengt, mehrfach mit Toluol codestilliert und der Sirup wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol-Ethanol 2:1, v/v); Ausb. 1.64 g (88%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +69.2^\circ$ (c 0.6, MeOH); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 7.39–7.25 (m, 5 H, Ph), 4.87 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.5 Hz, H-1), 4.71 (d, 1 H, J -11.7 Hz, CHPh), 4.51 (d, 1 H, J -11.7 Hz, CHPh), 4.37 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.9 Hz, H-2), 3.96 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.5 Hz, H-3), 2.07 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (311.3): C, 57.88; H, 6.80; N, 4.50. Gef.: C, 57.64; H, 6.94; N, 4.26.

{Benzyl-2-[(benzyloxycarbonyl)amino]-2-desoxy- α -D-mannopyranosid}uronsäure (37). — Das Glycosid **35** (250 mg, 0.62 mmol) wird in 1,4-Dioxan-Wasser 1:5 v/v (12 mL) suspendiert und mit frisch reduziertem Adams-Katalysator (250 mg) versetzt. Die Lösung wird mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung auf pH 7.5 gebracht und während der Reaktion stets auf diesen Wert neu eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird bei 80° mit Hilfe eines Turbo-Rührers (20 000 U/min) dispergiert. Ein schwacher O_2 -Strom wird durch die Reaktionslösung geleitet. Nach 2.5 h (D.c.: Toluol-Ethanol-Eisessig 4:1:1, v/v/v) ist die Reaktion beendet. Im Chromatogramm kann außer der Uronsäure **37** ein nicht identifiziertes Nebenprodukt nachgewiesen werden. Man zentrifugiert vom Katalysator ab und engt das Zentrifugat auf ~ 5 mL im Hochvakuum ein. Beim Ansäuern der Lösung mit 2M HCl auf pH 3 kristallisiert **37** aus. Es wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Die Wasserphase wird mehrfach mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird in Ethanol und Wasser aufgenommen, wobei weiteres Produkt auskristallisiert; Ausb. 142 mg (55%), Schmp. 161° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +39.8^\circ$ (c 0.6, 1,4-Dioxan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, Pyridin- d_5 , 100°): δ 8.72–7.19 (m, Arom.), 5.66 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.6 Hz, H-1), 5.28 (s, 2 H, CHPh), 5.05 (d, 1 H, J -12.0 Hz, CHPh), 4.86 (dd, 1 H, H-4), 4.77 (d, 1 H, J -12.0 Hz, CHPh), 4.73 (d, 1 H, $J_{2,3}$ 4.3, $J_{3,4}$ 8.2 Hz, H-3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_8$ (417.4): C, 60.43; H, 5.55; N, 3.36. Gef.: C, 60.16; H, 5.82; N, 3.34.

2-Amino-2-desoxy-D-mannopyranuronsäure (38). — (a). Eine Lösung der Uronsäure **32** (317 mg, 1.02 mmol) in 1,4-Dioxan-Wasser 1:1, v/v (6 mL) wird mit Pd-C (400 mg) 20 h bei Normaldruck hydriert. Es wird abfiltriert und der Filterkuchen mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird durch Gefrier-trocknung eingengt; Ausb. 186 mg (86%).

(b). Eine Lösung der Uronsäure **37** (50 mg, 0.12 mmol) in 1,4-Dioxan-

Wasser 1:1, v/v (5 mL) wird mit Pd-C (50 mg) 24 h bei Normaldruck hydriert. Es wird abfiltriert und der Filterkuchen mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird durch Gefriertrocknung eingeengt; Ausb. 23 mg (67%), $[\alpha]_D^{20} -7.2^\circ$ (*c* 0.4, Wasser); Lit.²⁴ $[\alpha]_D^{20} -9.9^\circ$ (*c* 0.6, Wasser); ¹H-N.m.r. (400 MHz, D₂O): δ 5.34 (d, 0.56 H, $J_{1,2}$ 4.2 Hz, H-1 α), 5.04 (d, 0.44 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1 β), 4.10 (d, 0.56 H, $J_{4,5}$ 6.6 Hz, H-5 α), 4.04 (dd, 0.56 H, $J_{2,3}$ 3.9, $J_{3,4}$ 7.4 Hz, H-3 α), 3.86 (dd, 0.44 H, $J_{2,3}$ 4.6, $J_{3,4}$ 9.5 Hz, H-3 β), 3.84 (dd, 0.56 H, H-4 α), 3.61 (d, 0.44 H, $J_{4,5}$ 9.7 Hz, H-5 β), 3.57 (dd, 0.44 H, H-2 β), 3.52 (dd, 0.44 H, H-4 β), 3.40 (dd, 0.56 H, H-2 α).

Anal. Ber. für C₆H₁₁NO₆ · H₂O (211.2): C, 34.12; H, 6.20; N, 6.63. *Gef.:* C, 33.88; H, 6.42; N, 6.31.

Benzyl-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (39). — Eine Lösung des Glycosids **36** (861 mg, 2.77 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (5 mL) wird mit Benzaldehyddimethylacetal (630 mg, 4.14 mmol) versetzt und mit *p*-Toluolsulfonsäure zur schwach sauren Reaktion gebracht. Das Gemisch wird für 30 min *in vacuo* auf 60° erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol-Ethanol 1:1, v/v) wird auf Raumtemp. abgekühlt und mittels Triethylamin neutralisiert. Es wird im Hochvakuum zur Trockene eingeengt, in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und erneut eingeengt. Das Produkt kristallisiert aus Toluol; Ausb. 495 mg (45%), $[\alpha]_D^{20} +38.4^\circ$ (*c* 1.0, MeOH); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CD₃OD): δ 7.50–7.28 (m, 10 H, 2 Ph), 5.61 (s, 1 H, CHPh), 4.82 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.3 Hz, H-1), 4.70 (d, 1 H, J –11.9 Hz, CHPh), 4.55 (d, 1 H, J –11.9 Hz, CHPh), 4.44 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.0 Hz, H-2), 4.19 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0 Hz, H-3), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.6, $J_{6a,6b}$ –9.4 Hz, H-6a), 3.89 (dd, 1 H, H-6b), 3.83 (dd, 1 H, H-4), 3.79 (ddd, 1 H, H-5), 2.02 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für C₂₂H₂₅NO₆ (399.5): C, 66.14; H, 6.31; N, 3.51. *Gef.:* C, 65.86; H, 6.62; N, 3.38.

Benzyl-2-acetamido-3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (40). — Verbindung **39** (456 mg, 1.14 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (4 mL) gelöst und mit BaO (524 mg, 3.42 mmol) und Ba(OH)₂ · 8 H₂O (116 mg, 0.37 mmol) versetzt. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird bei 0° Benzylbromid (253 mg, 1.48 mmol) zugetropft und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird Methanol (2 mL) zugegeben und 1 h gerührt, mit Dichlormethan verdünnt und vom Festkörper abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird *in vacuo* eingeengt, in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und erneut eingeengt. Der Sirup wird bei 50° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausb. 527 mg (94%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +21.0^\circ$ (*c* 1.0, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (400 MHz, C₆D₆): δ 7.72–7.01 (m, 15 H, 3 Ph), 5.60 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 7.1 Hz, N-H), 5.51 (s, 1 H, CHPh), 5.18 (d, 1 H, $J_{1,2}$ ~1.0 Hz, H-1), 4.88 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 5.3 Hz, H-2), 4.51 (d, 1 H, J –11.7 Hz, CHPh), 4.44 (d, 1 H, J –11.8 Hz, CHPh), 4.42 (d, 1 H, J –11.7 Hz, CHPh), 4.23 (d, 1 H, J –11.8 Hz, CHPh), 4.21 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ –10.2 Hz, H-6a), 4.03 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, H-5), 3.69 (dd, 1 H, H-4), 3.59 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 10.0 Hz, H-6b), 1.56 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für $C_{29}H_{31}NO_6$ (489.6): C, 71.14; H, 6.38; N, 2.86. Gef.: C, 70.96; H, 6.54; N, 2.72.

Benzyl-2-acetamido-3-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosid (41). — Verbindung **40** (493 mg, 1.01 mmol) wird in Methanol (4 mL) und Wasser (0.5 mL) gelöst. Es wird mit Trifluoressigsäure (0.3 mL) versetzt und 30 min bei 60° gerührt. Es wird im Hochvakuum eingengt, dreimal mit Toluol codestilliert und das Produkt durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Toluol–Ethanol 5:1, v/v); Ausb. 347 mg (86%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +41.7^\circ$ (*c* 0.6, MeOH); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 7.39–7.13 (m, 10 H, 2 Ph), 4.83 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1), 4.71 (d, 1 H, J –11.8 Hz, CHPh), 4.70 (d, 1 H, J –11.2 Hz, CHPh), 4.61 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.6 Hz, H-2), 4.51 (d, 1 H, J –11.8 Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H, J –11.2 Hz, CHPh), 3.79 (m, 3 H, H-3,6a,6b), 3.69 (dd, 1 H, H-4), 3.60 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, H-5), 1.96 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{27}NO_6$ (401.5): C, 65.81; H, 6.78; N, 3.49. Gef.: C, 65.76; H, 6.84; N, 3.22.

(Benzyl-2-acetamido-3-O-benzyl-2-desoxy- α -D-mannopyranosid)uronsäure (42). — Verbindung **41** (60 mg, 0.15 mmol) wird in 2-Propanol (1 mL) und Wasser (7 mL) suspendiert und mit frisch reduziertem Adams-Katalysator (70 mg) versetzt. Die Lösung wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung auf pH 7.5 gebracht. Der Wert wird während der Reaktion laufend überprüft und gegebenenfalls durch weitere Zugabe von NaHCO_3 -Lösung neu eingestellt. Das Reaktionsgemisch wird bei 80° mit Hilfe eines Turbo-Rührers (20 000 U/min) stark dispergiert. Ferner wird ein schwacher O_2 -Gasstrom durch die Reaktionsapparatur geleitet. Nach 3 h wird erneut frisch reduzierter Adams-Katalysator (50 mg) zugesetzt. Nach 5 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol–Ethanol–Eisessig 2:2:1, v/v/v); Ausb. 61 mg (98%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +37.4^\circ$ (*c* 1.2, Aceton); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, Aceton- d_6): δ 7.46–7.24 (m, 10 H, 2 Ph), 5.04 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1), 4.80 (d, 1 H, J –11.9 Hz, CHPh), 4.70 (d, 1 H, J –11.4 Hz, CHPh), 4.66 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 4.6 Hz, H-2), 4.59 (d, 1 H, J –11.9 Hz, CHPh), 4.54 (d, 1 H, J –11.4 Hz, CHPh), 4.22 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 8.6 Hz, H-5), 4.13 (dd, 1 H, H-4), 3.87 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.5 Hz, H-3), 1.96 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{25}NO_7$ (415.5): C, 63.60; H, 6.06; N, 3.37. Gef.: C, 63.39; H, 5.84; N, 3.19.

Methyl-3,4-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-6-O-trityl- β -D-mannopyranosid (44). — Eine Lösung des Glycosids **9** (442 mg, 2.02 mmol) in Pyridin (40 mL) wird mit frisch umkristallisiertem Chlortriphenylmethan (1.4 g, 5.02 mmol) versetzt und 1 h bei 80° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethanol 4:1, v/v) wird im Hochvakuum eingengt, dreimal mit Toluol codestilliert und das Gemisch säulenchromatographisch gereinigt (Verunreinigungen werden mit Toluol–Ethylacetat–Triethylamin 50:5:1, v/v/v, die Verbindung **44** mit Toluol–Ethanol–Triethylamin 50:10:1, v/v/v eluiert). Zur Charakterisierung wird **43** in Pyridin (20 mL) gelöst und bei 0° mit Acetanhydrid (5 mL) versetzt. Nach 2 h wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in

Dichlormethan aufgenommen und mit KHSO_4 -Lösung sowie Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und zum Sirup eingeeengt; Ausb. 1.06 g (96%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -44.9^\circ$ (c 0.4, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, Aceton- d_6): δ 7.56–7.22 (m, 15 H, 3 Ph), 5.35 (dd, 1 H, H-4), 5.08 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.8, $J_{3,4}$ 10.0 Hz, H-3), 4.93 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.2 Hz, H-1), 4.19 (dd, 1 H, H-2), 3.72 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9, $J_{5,6a}$ 2.3, $J_{5,6b}$ 4.6 Hz, H-5), 3.65 (s, 3 H, OMe), 3.30 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ –10.4 Hz, H-6a), 3.05 (dd, 1 H, H-6b), 2.03, 1.76 (2 s, 6 H, 2 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_7$ (545.6): C, 66.04; H, 5.73; N, 7.70. Gef.: C, 66.13; H, 5.70; N, 7.64.

Methyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-6-O-trityl- β -D-mannopyranosid (45). — Zu einer bei 0° gerührten Lösung von **43** (447 mg, 0.97 mmol) und entöltem NaH -Pulver (70 mg, 2.92 mmol) in N,N -Dimethylformamid (40 mL) wird langsam Benzylbromid getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird bei Raumtemp. gerührt und nach 2 h wie bei **16** aufgearbeitet. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Ethylacetat 30:1, v/v); Ausb. 603 mg (97%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -49.1^\circ$ (c 0.7, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 7.70–6.95 (m, 25 H, 5 Ph), 4.76–4.28 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 4.10 (dd, 1 H, H-4), 3.87 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.3 Hz, H-1), 3.64 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.7 Hz, H-2), 3.56 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{6a,6b}$ –10.0 Hz, H-6a), 3.38 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.6 Hz, H-6b), 3.37 (s, 3 H, OMe), 3.29 (dd, 1 H, H-3), 3.17 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-5).

Anal. Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$ (641.8): C, 74.86; H, 6.13; N, 6.55. Gef.: C, 74.81; H, 6.15; N, 6.38.

Methyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannopyranosid (46). — Eine Lösung von **45** (548 mg, 0.85 mmol) in Essigsäure–Oxolan–Wasser 8:2:1, v/v/v (22 mL) wird 1 h bei 80° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethanol 10:1, v/v) wird im Hochvakuum eingeeengt, dreimal mit Toluol codestilliert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert (Toluol–Ethanol 40:1, v/v); Ausb. 265 mg (78%), Schmp. 85° , $[\alpha]_D^{20} -66.3^\circ$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 7.33–7.05 (m, 10 H, 2 Ph), 4.86–4.34 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 3.93 (dd, 1 H, H-4), 3.80 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.3 Hz, H-1), 3.75 (m, 2 H, AB, H-6a,6b), 3.59 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-2), 3.32 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.3 Hz, H-3), 3.20 (s, 3 H, OMe), 3.02 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 8.9, $J_{5,6a}$ 2.6, $J_{5,6b}$ 3.9 Hz, H-5).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$ (399.5): C, 63.15; H, 6.31; N, 10.52. Gef.: C, 63.27; H, 6.43; N, 10.36.

Methyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- β -D-mannohexodialdo-1,5-pyranosid (47). — Eine Lösung von **46** (214 mg, 0.54 mmol) in Dimethylsulfoxid (10 mL) wird in N_2 -Inertgasatmosphäre mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 16 h bei Raumtemp. wird im Hochvakuum eingeeengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel aufgetrennt (Toluol–Eisessig–Ethanol 80:2:1, v/v/v). Es verbleibt ein leicht verunreinigter Sirup, der für die weiteren Umsetzungen hinreichend rein ist; Ausb. 162 mg (76%); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 9.62 (d, 1 H, $J_{5,6}$ 1.1 Hz, CHO), 7.32–6.98 (m, 10 H, 2 Ph), 4.43–4.25 (4 d, 4 H, 2 CH_2Ph), 4.12 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.5 Hz, H-1), 4.01 (dd,

1 H, H-4), 3.67 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 6.1 Hz, H-5), 3.49 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4, $J_{3,4}$ 6.4 Hz, H-3), 3.42 (dd, 1 H, H-2), 3.11 (s, 3 H, OMe).

Methyl-(methyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosid)-uronat (48). — Der Aldehyd **47** (152 mg, 0.38 mmol) wird in Methanol (10 mL) gelöst und bei 40° gerührt. Zu dieser Lösung wird in kleinen Portionen I₂ (107 mg, 0.42 mmol) gegeben und jeweils mit methanolischer KOH-Lösung (4%, w/v) titriert, bis die Iodfärbung verschwunden ist. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemp. abgekühlt und mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher neutralisiert. Das Gemisch wird *in vacuo* eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt; Ausb. 133 mg (81%), Schmp. 82°, $[\alpha]_D^{20}$ -60.6° (c 0.5, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 7.34–7.03 (m, 10 H, 2 Ph), 4.83–4.35 (4 d, 4 H, 2 CH₂Ph), 4.32 (dd, 1 H, H-4), 3.81 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.3 Hz, H-1), 3.78 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-5), 3.57 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-2), 3.35 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3), 3.27 (s, 3 H, CH₃OCO), 3.17 (s, 3 H, OMe).

Anal. Ber. für C₂₂H₂₅N₃O₆ (427.5): C, 61.82; H, 5.90; N, 9.83. Gef.: C, 61.69; H, 5.96; N, 9.89.

Methyl-(1-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-D-mannopyran)uronat (49). — Das Glycosid **48** (43 mg, 0.10 mmol) wird in Acetanhydrid–H₂SO₄ 99:1 (2 mL) gelöst und 20 h bei –20° verwahrt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethylacetat 4:1, v/v) wird NaHCO₃-Lösung (2 mL) zugegeben und im Hochvakuum eingeeengt. Es wird in Dichlormethan aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und zu einem Sirup eingeeengt, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Toluol–Ethylacetat 20:1, v/v); Ausb. 28 mg (61%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ $+24.7^\circ$ (c 0.3, CHCl₃); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃) für das α-Anomer: δ 7.41–7.26 (m, 10 H, 2 Ph), 6.30 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 5.3 Hz, H-1), 4.73–4.61 (4 d, 4 H, 2 CH₂Ph), 4.43 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 5.8 Hz, H-5), 4.22 (dd, 1 H, H-4), 3.98 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2, $J_{3,4}$ 6.5 Hz, H-3), 3.84 (dd, 1 H, H-2), 3.66 (s, 3 H, CH₃OCO), 2.16 (s, 3 H, OMe).

Anal. Ber. für C₂₃H₂₅N₃O₇ (455.5): C, 60.65; H, 5.53; N, 9.23. Gef.: C, 60.48; H, 5.47; N, 9.23.

(Methyl-2-acetamido-2-desoxy-β-D-mannopyranosid)uronsäure (50). — Eine Lösung von **48** (64 mg, 0.15 mmol) in Methanol (10 mL) und Acetanhydrid (50 μL) wird mit 10% Pd–C (70 mg) 1 Tag bei Normaldruck hydriert. Anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* abgedampft; Ausb. 29 mg (78%) chromatographisch einheitlicher Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ -89.1° (c 0.4, MeOH); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CD₃OD): δ 4.61 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.7 Hz, H-1), 3.46 (s, 3 H, OMe), 2.03 (s, 3 H, NAc).

Anal. Ber. für C₉H₁₅NO₇ (249.2): C, 43.38; H, 6.07; N, 5.62. Gef.: C, 43.16; H, 6.12; N, 5.49.

(Methyl-2-acetamido-3,4-di-O-acetyl-2-desoxy-β-D-mannopyranosid)uronsäure (51). — Eine Lösung der Uronsäure **50** (16 mg, 60 μmol) in Pyridin (2 mL) wird bei 0° mit Acetanhydrid versetzt. Nach 2 h wird im Hochvakuum eingeeengt, mehrfach mit Toluol codestilliert, in Methanol aufgenommen, Dowex 50 WX-8 (H⁺) Ionenaustauscher zugegeben, filtriert und zu einem chromatographisch ein-

heitlichen Sirup eingeengt; Ausb. 21 mg (98%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -42.9^\circ$ (c 0.6, CHCl_3); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 5.79 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.4 Hz, N-H), 5.60 (dd, 1 H, H-4), 5.17 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.9, $J_{3,4}$ 9.9 Hz, H-3), 4.95 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.9 Hz, H-2), 3.87 (d, 1 H, H-1), 3.77 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 9.3 Hz, H-5), 3.11 (s, 3 H, OMe), 1.92, 1.70, 1.39 (3 s, 9 H, 2 OAc, 1 NAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_9$ (333.3): C, 46.85; H, 5.75; N, 4.20. Gef.: C, 46.62; H, 5.71; N, 4.14.

DANK

Wir danken Herrn Peter Matschulat für seine engagierte Mitarbeit an diesem Projekt. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ihre Unterstützung durch Sachmittel gedankt.

LITERATUR

- 1 H. J. JENNINGS, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 41 (1983) 155–208.
- 2 H. R. PERKINS, *Biochem. J.*, 86 (1963) 475–483.
- 3 N. KOJIMA, Y. ARAKI UND E. ITO, *J. Biol. Chem.*, 258 (1983) 9043–9045; Y. SASAKI, Y. ARAKI UND E. ITO, *Eur. J. Biochem.*, 132 (1983) 207–213.
- 4 C. M. KUNIN, M. V. BEARD UND N. E. HALMAGYI, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 111 (1962) 160–166; C. M. KUNIN, *J. Exp. Med.*, 118 (1963) 565–586.
- 5 H. MAYER UND G. SCHMIDT, *Curr. Top. Microbiol. Immunobiol.*, 85 (1979) 99–153.
- 6 C. LUGOWSKI, E. ROMANOWSKA, L. KENNE UND B. LINDBERG, *Carbohydr. Res.*, 118 (1983) 173–181.
- 7 H. PAULSEN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 155–173.
- 8 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114, H. PAULSEN UND W. KUTSCHKER, *Carbohydr. Res.*, 120 (1983) 25–42.
- 9 R. KUHN UND W. KIRSCHENLOHR, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1956) 115–125, R. KUHN UND W. BISTER, *ibid.*, 602 (1957) 217–227.
- 10 J. C. SOWDEN UND M. L. OPTEDAHL, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2303–2304.
- 11 C. T. SPIVAK UND S. ROSEMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2403–2404.
- 12 J. ISHIDO UND N. SAKAIRI, *Carbohydr. Res.*, 97 (1981) 151–155.
- 13 S. HANESSIAN UND J.-M. VATELE, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 3579–3582.
- 14 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1244–1251.
- 15 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE, *Ger. Offen., DE 28 16 340, Chem. Abstr.*, 90 (1979) 87846k.
- 16 H. PAULSEN UND A. BUNSCHE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 2204–2215.
- 17 H. PAULSEN, A. RICHTER, V. SINNWELL UND W. STENZEL, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) 339–364.
- 18 T. OGAWA UND S. NAKABAYASHI, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) c1–c5.
- 19 B. H. LIPSHUTZ, J. J. PEGRAM UND M. C. MORFY, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 4603–4606.
- 20 E. DARAKAS, H. HULTBERG, K. LEONTEIN UND J. LONNGREN, *Carbohydr. Res.*, 103 (1982) 176–180.
- 21 K. HEYNS UND H. PAULSEN, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 17 (1962) 169–221.
- 22 H. PAULSEN, W. KOEBERNICK UND E. AUFSCHNAB, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1524–1531.
- 23 T. ADACHI, Y. YAMADA, I. INOUE UND M. SANAYOSHI, *Synthesis*, (1977) 45–46.
- 24 N. G. KUNDU, J. F. CRAWFORD, B. PRAJNSAR, E. J. REED UND S. ROSENTHAL, *Carbohydr. Res.*, 12 (1970) 225–232.
- 25 J. D. ALBRIGHT UND L. GOLDMAN, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1107–1110, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4214–4216.
- 26 T. D. INCH, R. V. LEY UND P. RICH, *J. Chem. Soc., C*, (1968) 1693–1699.
- 27 E. ZISSIS UND H. G. FLETCHER, JR., *Carbohydr. Res.*, 12 (1970) 361–368.