Carbohydrate Research, 130 (1984) 85–101
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam – Printed in The Netherlands

SYNTHESE DER INVARIANTEN PENTASACCHARID-CORE-REGION DER KOHLENHYDRAT-KETTEN DER *N*-GLYCOPROTEINE*†

HANS PAULSEN UND ROLF LEBUHN
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 9. September 1983; angenommen am 12. Dezember 1983)

ABSTRACT

6-*O*-Acetyl-3-*O*-benzyl-2-deoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl chloride (**9**) was synthesized in a five-step reaction from 1,6-anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-deoxy-4-*O*-(6-*O*-acetyl-3-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranose. The block synthesis of **9** with benzyl 2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-deoxy-α-D-glucopyranoside forming a β-D-glycosidic linkage gave a trisaccharide that was deblocked to yield *O*-β-D-mannopyranosyl-(1→4)-*O*-(2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose. Condensation of benzyl *O*-(2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-*O*-(6-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-deoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-deoxy-α-D-glucopyranoside with an excess of 2-*O*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-α-D-mannopyranosyl chloride gave a pentasaccharide that was deprotected to afford *O*-α-D-mannopyranosyl-(1→3)-[*O*-α-D-mannopyranosyl-(1→6)]-*O*-β-D-mannopyranosyl-(1→4)-*O*-(2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose which represents the core region of the carbohydrate chains of the *N*-glycoproteins.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend vom 1,6-Anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-deoxy-4-*O*-(6-*O*-acetyl-3-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranose wird in einer fünfstufigen Reaktionsfolge 6-*O*-Acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-phthalimido-β-D-glucopyranosylchlorid (**9**) synthetisiert. Die Blocksynthese von **9** mit Benzyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-D-glucopyranosid liefert unter Herstellung einer β-D-glycosidischen Bindung ein Trisaccharid, dessen Entblockierung zur *O*-β-D-Mannopyranosyl(1→4)-*O*-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-2-

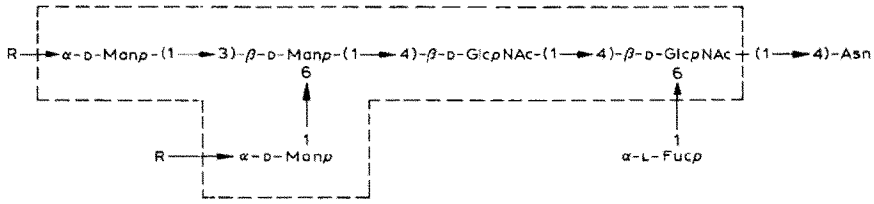
*Mit den besten Wünschen ist diese Arbeit Professor Raymond U. Lemieux gewidmet.
†LI. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". L. Mitteil., siehe Zit. 1.

0008-6215/84/$ 03.00 © 1984 Elsevier Science Publishers B.V.

desoxy-D-glucopyranose führt. Die Umsetzung von Benzyl-*O*-(2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-(1→4)-*O*-(6-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-D-glucopyranosid mit einem Überschuß von 2-*O*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-α-D-mannopyranosylchlorid ergibt ein Pentasaccharid, und nach Abspaltung der Schutzgruppen *O*-α-D-Mannopyranosyl-(1→3)-[*O*-α-D-mannopyranosyl-(1→6)]-*O*-β-D-mannopyranosyl-(1→4)-*O*-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose. Diese Sequenz stellt die gemeinsame Core-Region der Kohlenhydrat-Ketten der *N*-Glycoproteine dar.

EINFUHRUNG

Die Pentasaccharid-Sequenz, die in Formel **1** gekennzeichnet ist, stellt die allen Kohlenhydrat-Ketten der *N*-Glycoproteine gemeinsame Core-Region dar[2]. Die Verknüpfung mit der Peptid-Kette erfolgt *N*-β-D-glycosylisch an Asparagin über die Chitobiose-Einheit, die zusätzlich mit α-L-Fucose besetzt sein kann. Die Pentasaccharid-Core-Region wird vervollständigt durch drei D-Mannose-Einheiten, von denen die (1→4)-glycosidisch verknüpfte β-D-Mannose-Einheit den beiden α-D-Mannose-Einheiten als Verzweigungsglied dient. Die Unterscheidung der *N*-Glycoproteine in den Oligomannosid-Typ und den Lactosamin-Typ erfolgt nach der Art der Kohlenhydrat-Sequenz, die sich an die Core-Region anschließt[2]. Während primitive Lebensformen, wie zum Beispiel Hefezellen, nur die Oligomannosid-Strukturen aufweisen, finden sich bei den Säugetieren zusätzlich die komplexeren, lactosaminhaltigen, häufig terminal mit *N*-Acetylneuraminsäure besetzten *N*-Glycoproteine[3].



1 R = Oligomannosid- oder Lactosamin-Einheit

Das grundlegende Problem der Synthese der Sequenz **1** war die Herstellung der β-D-glycosidischen Verknüpfung zwischen D-Mannose und 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose. Nachdem durch Anwendung der Silbersilikat-Methode[4] das Disaccharid *O*-β-D-Mannopyranosyl-(1→4)-2-acetamido-2-desoxy-D-glucose auf direktem Wege in guten Ausbeuten zugänglich geworden war[5], konnten in aufbauenden Synthesen erfolgreich D-Mannose-Einheiten α-D-glycosidisch an dieses Disaccharid geknüpft werden[5]. Kürzlich berichteten wir über die Verlängerung dieser Core-

Region-Teilstrukturen durch Anknüpfung von Lactosamin-Derivaten nach dem Phthalimid-Verfahren[6,7]. In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die Einheit β-D-Man(1→4)-D-GlcNAc so zu derivatisieren, daß die glycosidische Verknüpfung mit einem 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-Baustein im Sinne einer Blocksynthese ein Trisaccharid liefert, dessen Schutzgruppenmuster anschließend den Aufbau des in Formel **1** wiedergegebenen Pentasaccharides möglich macht.

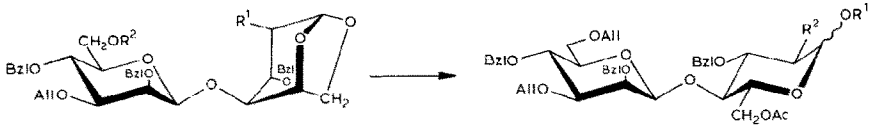
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Synthese des Trisaccharides β-D-Man-(1→4)-β-D-GlcNAc-(1→4)-D-GlcNAc (**14**). — Als Ausgangssubstanz für die Synthese dient das Disaccharid[5] **2**, das zum Halogenid funktionalisiert werden soll, um dann in der Glycosidsynthese eingesetzt zu werden. Für die Herstellung der β-(1→4)-glycosidischen Bindung in der Chitobiose oder in Oligosacchariden, die die Chitobiose-Einheit enthalten, wurden bisher sowohl das Oxazolin-[8–10] als auch das Phthalimid-Verfahren[11,12] angewandt. Während mit den Oxazolin-Bausteinen Ausbeuten zwischen 20 und 30% erzielt wurden, lagen die Ausbeuten bei Verwendung von Phthalimido-Derivaten etwa doppelt so hoch, so daß von uns dieser zweite Weg verfolgt wurde, auch wenn er eine zusätzliche Entblockierungsstufe einschließt.

Um in **2** die spätere selektive Entblockierbarkeit an den 3'- und 6'-OH-Gruppen zu gewährleisten, wird vor der Öffnung des 1,6-Anhydroringes die Acetyl-Schutzgruppe mit Natriummethoxid entfernt und unter Verwendung von Allylbromid und Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid durch eine Allylethergruppe ersetzt. Die in über 80% Ausbeute entstehende Verbindung **3** kann anschließend einer Acetolyse unterworfen werden, wobei die Umsetzung in Trifluoressigsäure–Acetanhydrid 1:12 bei Raumtemperatur am günstigsten verläuft. Unter diesen Bedingungen wird das Anomerengemisch von **5**, das im α:β-Verhältnis von 5:1 entsteht, in 80% Ausbeute erhalten. Die α- und β-Formen lassen sich säulenchromatographisch trennen.

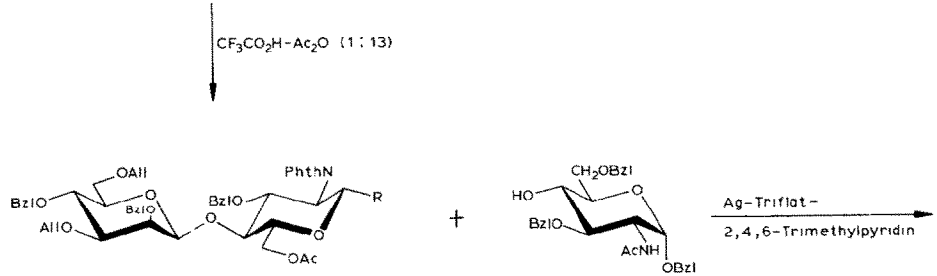
Im nächsten Schritt wird die Azido-Gruppe in **5** reduziert, um anschließend eine Derivatisierung zur Phthalimido-Verbindung durchzuführen. Bei der Umsetzung mit H_2S-Gas[13] in Pyridin-Wasser 2:1 wird jedoch eine quantitative Acetat-Wanderung von der OH-1-Position an den Stickstoff der neu entstandenen Aminofunktion beobachtet, so daß lediglich das 2-Acetamido-Derivat **6** isoliert werden kann. Um diesem Problem aus dem Wege zu gehen, ist es nötig, die Reduktion der Azido-Gruppe durchzuführen, bevor Acetyl-Reste in Molekül vorhanden sind, also vor der Acetolyse. Die Reaktion von **3** mit H_2S-Gas verläuft einheitlich, wobei die Amino-Gruppe direkt mit Phthalsäureanhydrid[14] zur Verbindung **4** umgesetzt wird. Nach der säulenchromatographischen Reinigung fällt **4** in einer Ausbeute von 71% an. Die darauffolgende Acetolyse muß bei 0° in Trifluoressigsäure–Acetanhydrid 1:13 durchgeführt werden, da sowohl höhere Temperaturen, als auch höhere Säurekonzentrationen die Spaltung des Allylethers in der 6'-Position bewirken können. Die Umsetzung liefert stereoselektiv in einer Ausbeute von 70%

die β-anomere Verbindung **7**, die als Ausgangsverbindung zur Darstellung eines Halogenids genutzt werden kann.



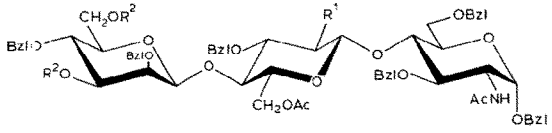
2 R^1 = N_3 R^2 = Ac
3 R^1 = N_3, R^2 = All
4 R^1 = NPhth, R^2 = All

5 R^1 = Ac, R^2 = N_3
6 R^1 = H, R^2 = NHAc

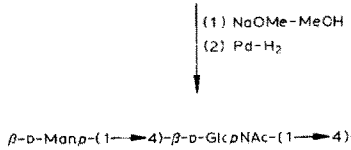


7 R = OAc
8 R = OH
9 R = Cl

10



11 R^1 = NPhth, R^2 = All
12 R^1 = NPhth, R^2 = H
13 R^1 = NHAc, R^2 = Ac



β-D-Manp-(1→4)-β-D-GlcpNAc-(1→4)-D-GlcNAc

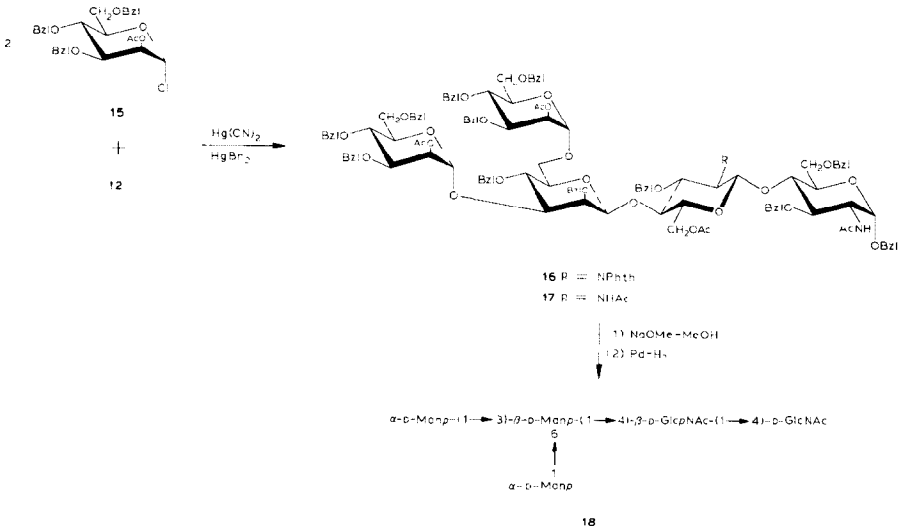
14

Bei der Verwendung von $TiBr_4$ als Bromierungsreagenz[15] entsteht das gewünschte Halogenid jedoch nur in etwa 40% Ausbeute, da als Nebenreaktionen die Spaltung der glycosidischen Bindung und des Allylethers in der 6'-Position registriert werden. Auch die Chlorierung mit $TiCl_4$ liefert in dieser Hinsicht nur wenig bessere Ergebnisse. Wesentlich günstiger ist es, die Diacetyl-Verbindung **7**

zunächst selektiv am anomeren Zentrum zu entacetylieren. Die Reaktion[16] mit K_2CO_3 liefert die angestrebte Substanz **8** in guten Ausbeuten. Das teilweise nicht umgesetzte Edukt und die in einer geringfügigen Nebenreaktion entstehende, von beiden Acetat-Resten befreite Verbindung können erneut für die Darstellung von **8** eingesetzt werden. Die Halogenierung von **8** mit dem Carbenium-Iminium-Chlorid[17] $(ClHCNMe_2)^+Cl^-$ führt innerhalb von wenigen Minuten in quantitativer Ausbeute zum Disaccharid-Chlorid **9**. Die ^{1}H-N.m.r.-spektroskopische Untersuchung dieses recht stabilen Halogenids zeigt, daß stereoselektiv das β-Chlorid entstanden ist.

Als Hydroxylkomponente in der Glycosidsynthese wird der bekannte 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-Baustein Benzyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-D-glucopyranosid[18] (**10**) gewählt. Die Blocksynthese von **9** mit **10** gelingt in Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat–2,4,6-Trimethylpyridin in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Das gewünschte kristalline Trisaccharid **11** wird nach 24 h in 50% Ausbeute, bezogen auf das Halogenid **9**, isoliert. Die Entstehung eines α-verknüpften Produktes kann nicht beobachtet werden. Die neu entstandene β-glycosidische Bindung ergibt sich einwandfrei aus dem ^{1}H-N.m.r.-Spektrum und dem nicht entkoppelten ^{13}C-Spektrum[19]. Die Zuordnung aller Protonen wird durch die Anwendung der 2D-N.m.r.-Spektroskopie möglich. Zur Entblockierung von **11** werden zunächst die beiden Allylgruppen mit Palladiumchlorid–Essigsäure[20] abgespalten, wodurch das Diol **12** in 71% Ausbeute entsteht. Die Hydrazinolyse von **12** mit Hydrazinhydrat[21] und die anschließende Acetylierung liefern das Produkt **13** in guter Ausbeute. Im letzten Entblockierungsschritt wird zunächst mit Natriummethoxid entacetyliert und abschließend zur Abspaltung der Benzylether-Gruppen hydriert. Das vollständig entblockierte Trisaccharid **14** stimmt in den physikalisch-chemischen Daten mit der von Jeanloz und assoc.[9] auf anderem Wege synthetisierten Verbindung überein.

Synthese des Pentasaccharides α-D-*Man-(1→3)*-[α-D-*Man-(1→6)*]-β-D-*Man-(1→4)*-β-D-*GlcNAc-(1→4)*-D-*GlcNAc* (**18**). — Für die Synthese des Pentasaccharides **18** wird als Hydroxylkomponente das Diol **12** herangezogen. Nach unseren Erfahrungen[5] sollten sich die 3″- und 6″-OH-Gruppen problemlos in einem Schritt glycosidieren lassen. Die Umsetzung von **12** mit einem Überschuß des Halogenids 2-*O*-Acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-α-D-mannopyranosylchlorid[22,23] (**15**) in Gegenwart von Silbertriflat–Tetramethylharnstoff[24] liefert jedoch nicht das gewünschte Produkt. Auch durch die Verwendung anderer Säurefänger, wie 2,4,6-Trimethylpyridin oder 3,4-Dihydro-2(1*H*)-pyrido[1,2-α]pyrimidinon[11], kann kein Stoffumsatz erreicht werden. Da vermutlich die Acetamido-Gruppe in **12** die Wirksamkeit des Katalysators Silbertriflat für eine 1,2-*trans*-α-Glycosidsynthese herabsetzt, wird dieser durch das Katalysatorsystem Quecksilber(II)cyanid–Quecksilber(II)bromid ersetzt. Die Glycosidsynthese von **12** mit **15** bei Raumtemperatur verläuft hiermit erfolgreich und führt nach 6 Tagen stereoselektiv in 45% Ausbeute zum Pentasaccharid **16**. Im ^{1}H-N.m.r.-Spektrum von **16** erscheinen zusätzlich die Protonen der beiden α-D-Mannose-Einheiten. Die α-D-glycosidische



Konfiguration der neu geknüpften Bindungen ergibt sich zweifelsfrei aus dem nicht entkoppelten ^{13}C-Spektrum[19], dem die charakteristischen Kopplungskonstanten $J_{C'''\text{-}1,H'''\text{-}1}$ 170.3 und $J_{C''''\text{-}1,H''''\text{-}1}$ 170.1 Hz entnommen werden können. Die vollständige Zuordnung aller Protonen von **16** gelingt durch die Aufnahme von 2D-^1H-N.m.r.-Spektren. Als Beispiel für diese durchgehend angewandte Technik sei in Abb. 1 das COSY-Spektrum von **16** gezeigt. Die entsprechenden N.m.r.-Daten sind im experimentellen Teil zusammengefaßt.

Die Entblockierung von **16** ist in wenigen Stufen möglich. Der Entacetylierung mit Natriummethoxid schließt sich die Hydrazinolyse[21] zur Abspaltung der Phthalimido-Gruppe an. Durch Acetylierung des Reaktionsansatzes wird die Verbindung **17** erhalten, die nach chromatographischer Reinigung im letzten Entblockierungsabschnitt zunächst einer Acetatabspaltung und dann einer Hydrogenolyse unterworfen wird. Das gewünschte ungeschützte Pentasaccharid **18** zeigt in Lösung ein α:β-Verhältnis von 3:2. Das ^1H-N.m.r.-Spektrum steht mit den Spektren der von Paz-Parente *et al.*[25] und Nomoto *et al.*[26] vermessenen Naturstoffe, die die Pentasaccharid-Struktur beinhalten, in gutem Einklang.

Nachdem bereits in früheren Arbeiten Teilstrukturen der Core-Region der Kohlenhydrat-Sequenz der *N*-Glycoproteine mit Verzweigungen ("Antennen") sowohl des Lactosamin-Typs[6,7,14,27], als auch des Oligomannosid-Typs[22,28,29] verknüpft werden konnten, zeigen die hier durchgeführten Untersuchungen, daß mit den modernen Methoden der Oligosaccharid-Synthese auch die letzten Probleme, die der Darstellung der gesamten Pentasaccharid-Core-Region entgegenstanden, gelöst werden können. Es erscheint daher für die Zukunft nicht mehr unwahrscheinlich, daß sogar die biologisch hochinteressanten, vollständigen Kohlenhydrat-Einheiten der Glycoproteine synthetisch zugänglich werden.

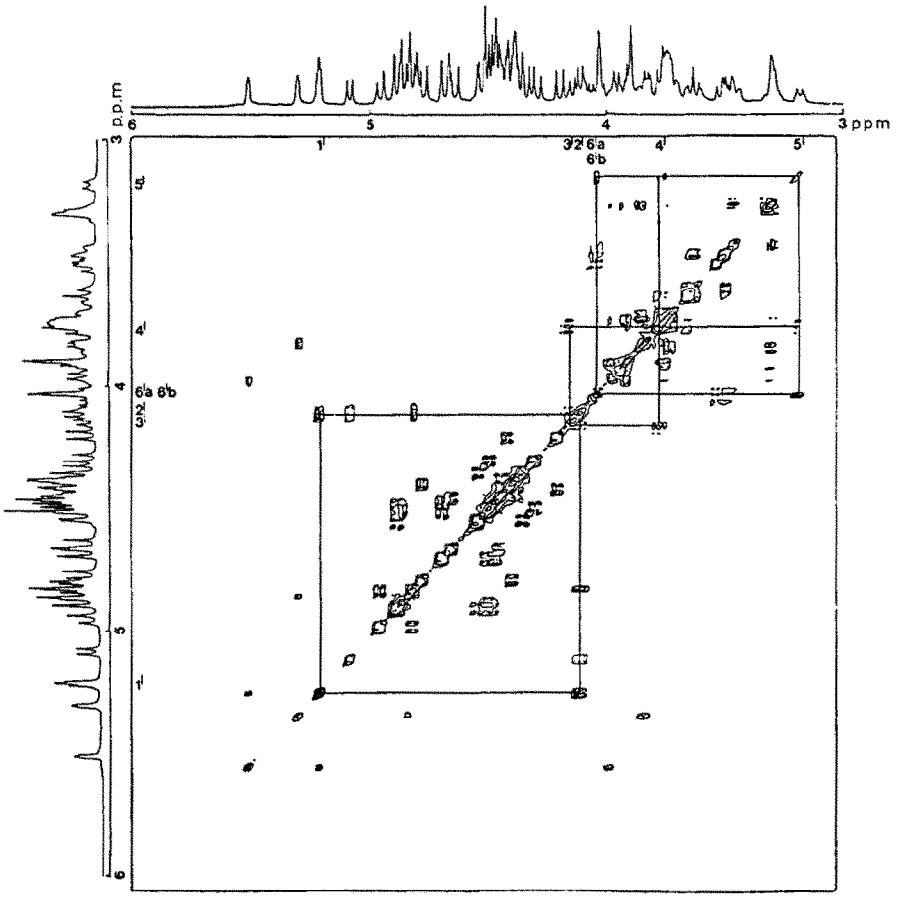


Abb. 1. 2D-COSY-^{1}H-N.m.r.-Spektrum (400 MHz, Lösungsmittel $CDCl_3$, Skalenbereich 3–6 p.p.m.) von **16**. Als Auswertungsbeispiel ist die Zuordnung der Protonen einer 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-Einheit von **16** im Spektrum wiedergegeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie (Merck, GF_{254}) verfolgt. Detektion: Ansprühen mit Ethanol–Schwefelsäure 10:1 und anschließende Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 60 (70–230 mesh) bei Normaldruck als stationäre Phase. Schmelzpunkte: Mettler Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61, unkorrigiert. Optische Drehungen: Perkin–Elmer Polarimeter 141 oder 241 in 10 cm Küvetten bei 589 nm. ^{1}H-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 oder WM 400. Innerer Standard Tetramethylsilan. Die Kopplungskonstanten wurden erster Ordnung ausgewertet. Die bei 1,6-Anhydroverbindungen auftretenden Fernkopplungen von etwa 0.4–1.4 Hz wurden nicht berücksichtigt. 2D-N.m.r.-Experimente zur

Zuordnung der Protonen wurden am WM 400 durchgeführt. ^{13}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 Stickstoffatmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. In allen Fällen wurde unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Alle Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei verwendet und über Molekularsieb aufbewahrt.

1,6-Anhydro-2-azido-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-O-allyl-2,4-di-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranose (**3**). — 1,6-Anhydro-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(6-*O*-acetyl-3-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-β-D-glucopyranose[5] (**2**, 8.3 g, 11.7 mmol) wird in Methanol (250 mL) gelöst und mit Natriummethoxid-Lösung (0.45M, 13 mL) verrührt. Nach vollständiger Entacetylierung (D.C.: Toluol–Aceton 3:1) wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, über Celite abfiltriert und zum Sirup eingeengt, dessen Lösung in absolutem *N,N*-Dimethylformamid (90 mL) bei 0° portionsweise mit einer Emulsion von Natriumhydrid in Paraffin (80%ig, 0.58 g, 19.2 mmol) verrührt wird. Nach 30 min wird bei 0° Allylbromid (1.5 mL, 16.7 mmol) zugetropft. Die Reaktion ist nach 4 h beendet (D.C.: Toluol–Aceton 3:1), worauf Methanol (10 mL) zugesetzt wird. Nach weiteren 30 min wird im Hochvakuum eingeengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und zum Sirup eingeengt. Zur Charakterisierung der Verbindung kann säulenchromatographisch an Kieselgel eine Reinigung (Toluol–Aceton 10:1) erfolgen. Ausb. 6.26 g (76%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −32.3° (*c* 1.35, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7 37–7.01 (m, 15 H, 3 Ph), 5.79 (mc, 2 H, Allyl), 5.43 (s, 1 H, H-1), 5.20 (mc, 2 H, Allyl), 5.20–5.01 (2d, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 5.07 (mc, 2 H, Allyl), 5.00–4.51 (2d, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 4.45–4.35 (2d, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 4.44 (s, 1 H, H-1′), 4.35 (m, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.2, $J_{5,6b}$ 6.7 Hz, H-5), 3.95 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.3, $J_{4',5'}$ 9.7 Hz, H-4′), 3.92 (d, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0 Hz, H-2′), 3.92 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.2, $J_{6a,6b}$ 6.4 Hz, H-6a), 3.89 (s, 1 H, H-3), 3.84 (mc, 4 H, Allyl), 3.82 (s, 1 H, H-4), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.8, $J_{6'a,6'b}$ 10.5 Hz, H-6′a), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 10.5 Hz, H-6′b), 3.47 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.7, $J_{5',6'a}$ 1.8, $J_{5',6'b}$ 6.6 Hz, H-5′), 3.47 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.7, $J_{6a,6b}$ 6.4 Hz, H-6b), 3.32 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0, $J_{3',4'}$ 9.3 Hz, H-3′), 3.08 (s, 1 H, H-2).

Anal. Ber. für $C_{39}H_{45}N_3O_9$ (699.5): C, 66.90; H, 6.50; N, 6.01. Gef.: C, 66.80; H, 6.59; N, 5.94.

1,6-Anhydro-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-O-allyl-2,4-di-O-benzyl-β-D-mannopyranosyl)-2-phthalimido-β-D-glucopyranose (**4**). — Die Verbindung **3** (2 g, 2.86 mmol) wird in Pyridin–Wasser (80 mL, 2:1) suspendiert. Bei 45–50° Badtemp. wird durch den Reaktionsansatz H_2S-Gas geleitet[13], bis nach 8 h die Umsetzung vollständig ist (D.C.: Toluol–Aceton 1:1). Es wird im Hochvakuum eingeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan (40 mL) aufgenommen und mit Phthalsäureanhydrid (2.54 g, 17.16 mmol) verrührt. Die Lösung wird durch Zugabe von Triethylamin auf den pH-Wert 9 eingestellt, 2 h ge-

rührt und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Sirup wird in Pyridin (40 mL) gelöst und nach Zugabe von Acetanhydrid (40 mL) 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann in Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und zum Sirup eingeengt. Der erste Schritt der säulenchromatographischen Reinigung sieht eine Toluol-Spülung vor, um Polysulfide zu entfernen, während anschließend ein polareres Laufmittel (Toluol–Aceton 12:1) verwendet wird. Ausb. 1.63 g (71%), Schmp. 82° (Ethylacetat–Hexan), $[\alpha]_D^{20}$ −23.9° (*c* 1.27, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7.58–7.24 (m, 15 H, 3 Ph), 6.96 [m, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 5.95 (mc, 2 H, Allyl), 5.60 (s, 1 H, H-1), 5.30 (mc, 2 H, Allyl), 5.21 (mc, 2 H, Allyl), 5.07–4.85 (4 d, 4 H, 2 $CH_2C_6H_5$), 4.73 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 5.7, $J_{5,6}$ 2.0 Hz, H-5), 4.70 (s, 1 H, H-1'), 4.69–4.57 (2 d, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 4.21 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.1, $J_{6a,6b}$ 7.9 Hz, H-6a), 4.20 (s, 1 H, H-3), 4.18 (s, 1 H, H-2), 4.10 (mc, 4 H, Allyl), 4.04 (d, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.9 Hz, H-2'), 3.96 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 9.6 Hz, H-4'), 3.91 (d, 1 H, $J_{4,5}$ 5.6 Hz, H-4), 3.88 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 7.9 Hz, H-6b), 3.81 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 2.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, H-6'a), 3.75 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.0, $CJ_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, H-6'b), 3.54 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.9, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 3.48 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.6, $J_{5',6'a}$ 2.4, $J_{5',6'b}$ 5.0 Hz, H-5').

Anal. Ber. für $C_{47}H_{49}NO_{11}$ (803.5): C, 70.19; H, 6.16; N, 1.74. Gef.: C, 70.11; H, 6.21; N, 1.70.

*1,6-Di-*O*-acetyl-2-azido-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-*D*-glucopyranose* (**5**). — Substanz **3** (2 g, 2.86 mmol) wird in Essigsäureanhydrid (48 mL) gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit Trifluoressigsäure (4 mL) versetzt. Nach 12 h (D.C.: Toluol–Aceton 5:1) wird mehrmals mit Toluol aufgenommen und im Hochvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Die im α:β-Verhältnis von 5:1 entstandenen Anomeren des 1-Acetats lassen sich säulenchromatographisch trennen (Toluol–Aceton 12:1). Es werden die physikalischen Daten des α-Acetats angegeben. Ausb. 1.83 g (80%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +12.7° (*c* 1.21, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52–7.25 (m, 15 H, 3 Ph), 6.19 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.7 Hz, H-1), 5.91 (m, 1 H, Allyl), 5.75 (m, 1 H, Allyl), 5.26 (mc, 2 H, Allyl), 5.11 (mc, 2 H, Allyl), 5.32–4.57 (6 d, 6 H, 3 $CH_2C_6H_5$), 4.39 (s, 1 H, H-1'), 4.20 (d, 2 H, $J_{5,6}$ 2.6 Hz, H_2-6), 4.10 (mc, 2 H, Allyl), 3.96 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.9, $J_{3,4}$ 8.4 Hz, H-3), 3.89 (d, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0 Hz, H-2'), 3.89 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.4, $J_{4,5}$ 8.8 Hz, H-4), 3.85 (m, 1 H, $J_{5,6}$ 2.6 Hz, H-5), 3.84 (mc, 2 H, Allyl), 3.81 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.2, $J_{4',5'}$ 9.6 Hz, H-4'), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.6, $J_{6'a,6'b}$ 10.8 Hz, H-6'a), 3.55 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.7, $J_{2,3}$ 9.9 Hz, H-2), 3.41 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0, $J_{3',4'}$ 9.2 Hz, H-3'), 3.41 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.9, $J_{6'a,6'b}$ 10.8 Hz, H-6'b), 3.31 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.6, $J_{5',6'a}$ 1.6, $J_{5',6'b}$ 5.9 Hz, H-5'), 2.22 und 2.09 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{43}H_{51}N_3O_{12}$ (801.5): C, 64.38; H, 6.43; N, 5.24. Gef.: C, 64.27; H, 6.50; N, 5.23.

*2-Acetamido-6-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2,4-di-*O*-*

*benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-α-*D*-glucopyranose* (**6**). — In eine Lösung von **5** (1.0 g, 1.25 mmol) in Pyridin–Wasser (20 mL, 2:1) wird bei 45° unter Rühren Schwefelwasserstoff[13] eingeleitet. Nach 4 h ist die Umsetzung beendet (D.C.: Toluol–Essigester 3:1) und die Lösungsmittel werden im Hochvakuum zusammen mit Toluol abdestilliert. Der verbleibende Sirup wird säulenchromatographisch gereinigt (Toluol→Toluol–Ethanol 10:1). Ausb. 820 mg (85%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +18.7° (*c* 1.1, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.50–7.10 (m, 15 H, 3 Ph), 5.98–5.72 (m, 2 H, Allyl), 5.62 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 8.4 Hz, NH), 5.37–4.82 (m, 11 H, Allyl, $CH_2C_6H_5$, H-1), 4.66–4.56 (m, 2 H, $CH_2C_6H_5$), 4.43 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 0.6 Hz, H-1'), 4.30–3.75 (m, 12 H, Allyl, H-2, -3, -4, -5, -6a, -6b, -2',-4'), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 2.0, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, H-6'a), 3.55 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.0 Hz, H-6'b), 3.40 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 3.33 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{5',6'a}$ 2.0, $J_{5',6'b}$ 5.6 Hz, H-5'), 2.08, 1.77 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{43}H_{53}NO_{12}$ (775.9): C, 66.56; H, 6.88; N, 1.80. Gef.: C, 66.37; H, 6.71; N, 1.71.

*1,6-Di-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-2-phthalimido-β-*D*-glucopyranose* (**7**). — Das Disaccharid **6** (1.5 g, 1.87 mmol) wird in Essigsäureanhydrid (45 mL) gelöst und bei 0° unter Rühren tropfenweise mit Trifluoressigsäure (3.46 mL) versetzt. Nach 9 h (D.C.: Toluol–Aceton 4:1) wird die Reaktion abgebrochen und der Ansatz im Hochvakuum mehrmals mit Toluol codestilliert, wobei die Badtemp. 40° nicht übersteigen darf. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol–Aceton 12:1) liefert nur β-anomeres Produkt. Ausb. 1.18 g (70%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +27.6° (*c* 0.45, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.39–7.21 (m, 15 H, Ph), 6.83 [m, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 6.27 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.9 Hz, H-1), 5.91 (m, 1 H, Allyl), 5.77 (m, 1 H, Allyl), 5.27 (mc, 2 H, Allyl), 5.11 (mc, 2 H, Allyl), 4.99–4.44 (6 d, 6 H, 3 $CH_2C_6H_5$), 4.38 (s, 1 H, H-1'), 4.38 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.7, $J_{4,5}$ 10.4 Hz, H-4), 4.26 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.9, $J_{2,3}$ 10.7 Hz, H-2), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 12.1 Hz, H-6a), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 3.8, $J_{6a,6b}$ 12.1 Hz, H-6b), 4.09 (mc, 2 H, Allyl), 3.93 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.7, $J_{3,4}$ 8.7 Hz, H-3), 3.92 (mc, 2 H, Allyl), 3.88 (d, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0 Hz, H-2'), 3.82 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 3.71 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.4, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{5,6b}$ 3.8 Hz, H-5), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{6'a,6'b}$ 10.9 Hz, H-6'a), 3.55 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 10.9 Hz, H-6'b), 3.39 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.0, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 3.34 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{5',6'b}$ 5.6 Hz, H-5'), 2.08, 1.92 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{51}H_{55}NO_{14}$ (905.6): C, 67.58; H, 6.13; N, 1.55. Gef.: C, 67.49; H, 6.19; N, 1.46.

*6-*O*-Acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-4-*O*-(3,6-di-*O*-allyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-2-phthalimido-*D*-glucopyranose* (**8**). — Die Diacetylverbindung **7** (3.53 g, 3.90 mmol) wird in absolutem Methanol (350 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat[16] (320 mg) bei 0° verrührt. Nach 15 min (D.C.: Toluol–Aceton 3:1) wird mit Dowex 50 WX-8 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, die Lösung filtriert und

zum Sirup eingeengt. Die säulenchromatographische Trennung (Toluol–Aceton 5:1→3:1) liefert neben dem Anomerengemisch **8** (α:β wie 1:8) auch nicht umgesetztes Ausgangsprodukt und die vollständig entacetylierte Verbindung. Beide können erneut zur Synthese von **8** eingesetzt werden. Ausb. 2.63 g (78%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +26.4° (*c* 1.04, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (β-D-Anomeres; 400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52–7.25 (m, 15 H, 3 Ph), 6.83 [mc, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 5.93 (m, 1 H, Allyl), 5.75 (m, 1 H, Allyl), 5.40–4.87 (m, 9 H, Allyl, $CH_2C_6H_5$ H-1), 4.59 (d, 1 H, $CH_2C_6H_5$), 4.46 (d, 1 H, $CH_2C_6H_5$), 4.44 (s, 1 H, H-1'), 4.33 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, H-3), 4.30 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.4, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6b), 4.10 (mc, 2 H, Allyl), 4.08 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.5, $J_{2,3}$ 10.6 Hz, H-2), 3.96 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, H-4), 3.91 (d, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.9 Hz, H-2'), 3.90 (mc, 2 H, Allyl), 3.82 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 9.7 Hz, H-4'), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{6'a,6'b}$ 10.9 Hz, H-6'a), 3.66 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{5,6b}$ 4.4 Hz, H-5), 3.53 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 10.9 Hz, H-6'b), 3.43 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.9, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 3.38 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.7, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{5',6'b}$ 5.6 Hz, H-5'), 2.12 (s, 1 H, OH), 2.08 (s, 3 H, CH_3OH).

Anal. Ber. für $C_{49}H_{53}NO_{13}$ (864.0): C, 68.12; H, 6.18; N, 1.62. Gef.: C, 67.94; H, 6.10; N, 1.55.

*6-O-Acetyl-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(3,6-di-O-allyl-2,4-di-O-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-2-phthalimido-β-*D*-glucopyranosylchlorid* (**9**). — Eine Lösung des Disaccharides **8** (1.65 g, 1.91 mmol) in Dichlormethan (25 mL) wird zusammen mit Molekularsieb 4A (1.0 g) 10 min bei Raumtemp. gerührt. Eine zweite Lösung von Chlorcarbenium-*N,N*-dimethyliminiumchlorid[17] (980 mg, 7.66 mmol) in Dichlormethan–Acetonitril (36 mL, 5:1) wird ebenfalls mit Molekularsieb 4A (1.0 g) 10 min lang gerührt und dann mit der Zuckerlösung vereinigt. Nach weiteren 20 min (D.C.: Toluol–Aceton 3:1) wird der Ansatz mit absolutem Toluol (200 mL) versetzt. Vom daraufhin ausfallenden Salz wird abfiltriert und zur Trockene eingeengt. Ausb. 1.685 g (quant.), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +28.0° (*c* 1.0, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.50–7.25 (m, 15 H, 3 Ph), 6.82 [m, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 5.96 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 9.0 Hz, H-1), 5.93 (mc, 1 H, Allyl), 5.79 (mc, 1 H, Allyl), 5.27 (mc, 2 H, Allyl), 5.14 (mc, 2 H, Allyl), 4.97–4.47 (6d, 6 H, 3 $CH_2C_6H_5$), 4.41 (s, 1 H, H-1'), 4.34 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 9.0, $J_{2,3}$ 10.5 Hz, H-2), 4.31 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6a), 4.27 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.5, $J_{3,4}$ 8.3 Hz, H-3), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.2, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6b), 4.12 (mc, 2 H, Allyl), 3.99 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.3, $J_{4,5}$ 10.2 Hz, H-4), 3.95 (mc, 2 H, Allyl), 3.90 (d, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.8 Hz, H-2'), 3.85 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 9.5 Hz, H-4'), 3.73 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{6'a,6'b}$ 10.9 Hz, H-6'a), 3.67 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.2, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{5,6b}$ 4.2 Hz, H-5), 3.58 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.4, $J_{6'a,6'b}$ 10.9 Hz, H-6'b), 3.43 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 2.8, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 3.38 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.5, $J_{5',6'a}$ 1.7, $J_{5',6'b}$ 5.4 Hz, H-5'), 2.13 (s, 3 H, CH_3CO).

*Benzyl-O-(3,6-di-O-allyl-2,4-di-O-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-(1→4)-O-(6-O-acetyl-3-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-*D*-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-O-benzyl-2-desoxy-α-*D*-glucopyranosid* (**11**). — Benzyl-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-D-glucopyranosid[18] (**10**, 1.2 g, 2.45 mmol), Sil-

bertrifluormethansulfonat (1.08 g, 4.2 mmol) und Molekularsieb 4A (1.0 g) werden mit absolutem Toluol (30 mL) versetzt und anschließend im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Der Rückstand wird mit 2,4,6-Trimethylpyridin (0.46 g, 0.51 mL, 3.8 mmol) und Dichlormethan (25 mL) versetzt und 1 h unter Lichtausschluß gerührt. Das Halogenid **9** (1.68 g, 1.91 mmol), gelöst in Dichlormethan (35 mL), wird innerhalb von 15 min bei Raumtemp. zum Ansatz getropft. Nach 24 h (D.C.: Toluol–Aceton 3:1) wird mit Dichlormethan verdünnt, durch Celite filtriert und nacheinander mit 3%iger Salzsäure, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Aceton 5:1). Ausb. 1.27 g (50.0%), Schmp. 52° (Ethylacetat–Hexan), $[\alpha]_D^{20}$ +33.6° (*c* 0.5, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.48–7.10 (m, 30 H, 6 Ph), 6.81 [m, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 5.90 (m, 1 H, Allyl), 5.73 (m, 1 H, Allyl), 5.31 (m, 1 H, Allyl), 5.24 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.1 Hz, H-1'), 5.17 (m, 1 H, Allyl), 5.13 (m, 1 H, Allyl), 5.09 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, NH), 5.00 (m, 1 H, Allyl), 4.99–4.84 (5 d, 5 H, 2.5 $CH_2C_6H_5$), 4.80 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.8 Hz, H-1), 4.58–4.29 (7 d, 7 H, 3.5 $CH_2C_6H_5$), 4.27 (s, 1 H, H-1''), 4.20 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 8.1 Hz, H-3'), 4.13 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.1, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2'), 4.12 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.8, $J_{2,NH}$ 9.0, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2), 4.07 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.6, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 4.04 (mc, 2 H, Allyl), 4.02 (mc, 2 H, H-6'a, 6'b), 3.87 (mc, 2 H, Alyl), 3.82 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 8.1, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 3.82 (d, 1 H, $J_{2'',3''}$ 2.8 Hz, H-2''), 3.78 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.4, $J_{4'',5''}$ 9.6 Hz, H-4''), 3.66 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 1.9, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, H-6''a), 3.52 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4}$ 8.6 Hz, H-3), 3.51 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, H-6''b), 3.46 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{5,6b}$ 4.0 Hz, H-5), 3.35 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 2.8, $J_{3'',4''}$ 9.4 Hz, H-3''), 3.34 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 3.30 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6b), 3.27 (ddd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6''a}$ 1.9, $J_{5'',6''b}$ 4.8 Hz, H-5''), 3.21 (m, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-5'), 1.84, 1.67 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO); ^{13}C-N.m.r. (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ 101.48 (d, $J_{C-1'',H-1''}$ 157.3 Hz, C-1''), 97.36 (d, $J_{C-1',H-1'}$ 164.2 Hz, C-1'), 96.73 (d, $J_{C-1,H-1}$ 171.9 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $C_{78}H_{84}N_2O_{18}$ (1336.9): C, 70.01; H, 6.35; N, 2.10. Gef.: C, 69.90; H, 6.40; N, 2.15.

*Benzyl-*O*-(2,4-di-*O*-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-(1→4)-*O*-(6-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-*D*-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-*D*-glucopyranosid* (**12**). — Das Trisaccharid **11** (30 mg, 22 μmol) wird in Essigsäure–Wasser (1.7 mL, 20:1) gelöst und mit Palladiumchlorid[20] (14 mg) und Natriumacetat (14 mg), 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit Ethanol (5 mL) aufgenommen, durch Celite filtriert und im Hochvakuum zusammen mit Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen, getrocknet über $MgSO_4$, zum Sirup eingeengt und säulenchromatographisch gereinigt (Toluol–Aceton 7:1). Ausb. 20 mg (71%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +29.1° (*c* 0.6, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.45–7.12 (m, 30 H, 6 Ph), 6.89 [m, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 5.31 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 5.14 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.1 Hz, NH), 5.01–4.84 (4 d, 4 H, 2 $CH_2C_6H_5$), 4.84 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.8 Hz, H-1), 4.71–4.44 (6 d, 6 H, 3 $CH_2C_6H_5$), 4.40 (s, 1 H, H-1''), 4.36–4.34 (2 d, 2

H, CH_2C$_6$H$_5$), 4.25 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 8.5 Hz, H-3'), 4.19 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2'), 4.16 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.8, $J_{2,NH}$ 9.1, $J_{2,3}$ 10.8 Hz, H-2), 4.15 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.7, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.8 Hz, H-6'b), 4.06 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 3.2, $J_{6'a,6'b}$ 11.8 Hz, H-6'a), 3.83 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 8.5, $J_{4',5'}$ 9.5 Hz, H-4'), 3.83 (d, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.0 Hz, H-2''), 3.69 (mc, 2 H, $J_{5'',6''a}$ 3.0, $J_{5'',6''b}$ 6.0 Hz, H-6''a, -6''b), 3.65 (ddd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.0, $J_{3'',OH}$ 9.6, $J_{3'',4''}$ 9.1 Hz, H-3''), 3.58 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8, $J_{3,4}$ 8.7 Hz, H-3), 3.52 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{5,6b}$ 4.0 Hz, H-5), 3.46 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.1, $J_{4'',5''}$ 9.6 Hz, H-4''), 3.40 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 3.36 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.0, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6b), 3.27 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.5, $J_{5',6'a}$ 3.2, $J_{5',6'b}$ 5.4 Hz, H-5'), 3.17 (ddd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6'a}$ 3.0, $J_{5'',6''b}$ 6.0 Hz, H-5''), 2.37 (s, 1 H, OH), 2.32 (d, 1 H, $J_{3'',OH}$ 9.6 Hz, OH), 1.92, 1.74 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{72}H_{76}N_2O_{18}$ (1256.8): C, 68.75; H, 6.11; N, 2.23. Gef.: C, 68.68; H, 6.19; N, 2.20.

*Benzyl-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-(1→4)-*O*-(2-acetamido-6-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-β-*D*-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-*D*-glucopyranosid* (**13**). — Die Verbindung **12** (17 mg, 14 μmol) wird in Ethanol–Wasser (0.2 mL, 19:1) gelöst und mit Hydrazinhydrat (40 μL, 80%ig) 4 h unter Rückfluß erhitzt[21] (D.C. Toluol–Aceton 1:1). Nach Abkühlung wird im Hochvakuum dreimal mit 1-Butanol codestilliert, zur Trockene eingeengt und der Rückstand in Pyridin–Acetanhydrid (3 mL, 2:1) nachacetyliert. Nach 16 h wird mit Toluol aufgenommen und das Lösungsmittelgemisch im Hochvakuum abgezogen. Es schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel an (Toluol–Aceton 3:1). Ausb. 12 mg (70%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +21.0° (*c* 0.6, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.43–7.15 (m, 30 H, 6 Ph), 5.14 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, NH), 4.97 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8.4 Hz, NH), 4.91 (d, 1 H, 0.5 CH_2C$_6$H$_5$), 4.89 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.4 Hz, H-1), 4.85–4.83 (2 d, 2 H, CH_2C$_6$H$_5$), 4.80 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.0, $J_{3'',4''}$ 9.8 Hz, H-3''), 4.73–4.62 (4 d, 4 H, 2 CH_2C$_6$H$_5$), 4.62 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.55 (s, 1 H, H-1''), 4.53–4.41 (5 d, 5 H, 2.5 CH_2C$_6$H$_5$), 4.21 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 2.5, $J_{6'a,6'b}$ 11.9 Hz, H-6'a), 4.16 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.4, $J_{2,NH}$ 9.0, $J_{2,3}$ 10.5 Hz, H-2), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, H-6''b), 4.15 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 8.6 Hz, H-3'), 4.14 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 2.1, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, H-6''a), 4.10 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 4.9, $J_{6'a,6'b}$ 11.9 Hz, H-6'b), 3.93 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 8.6, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 3.93 (d, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.0 Hz, H-2''), 3.87 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.8, $J_{4'',5''}$ 9.6 Hz, H-4''), 3.74 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.9 Hz, H-4), 3.71 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.9, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{5,6b}$ 3.2 Hz, H-5), 3.64 (ddd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',NH}$ 8.4, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2'), 3.64 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 3.2, $J_{6a,6b}$ 10.7 Hz, H-6b), 3.60 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.5, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3), 3.51 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.9, $J_{6a,6b}$ 10.7 Hz, H-6a), 3.39 (ddd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 9.6, $J_{5'',6''a}$ 2.1, $J_{5'',6''b}$ 4.8 Hz, H-5''), 3.38 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0, $J_{5',6'a}$ 2.5, $J_{5',6'b}$ 4.9 Hz, H-5'), 1.91, 1.88, 1.86, 1.68, 1.60 (5 s, 15 H, 5 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{70}H_{80}N_2O_{19}$ (1252.8): C, 67.05; H, 6.45; N, 2.24. Gef.: C, 66.99; H, 6.55; N, 2.18.

O-β-D-Mannopyranosyl-(1→4)-O-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyrano-

syl)-(1→4)-2-acetamido-2-desoxy-D-*glucopyranose* (**14**). — Die Substanz **13** (12 mg, 10 μmol) wird in Methanol (3 mL) gelöst und durch Zugabe von Natriummethoxid (0.1 mL, 1%ig) innerhalb von 24 h entacetyliert (D.C.: Toluol–Aceton 1:2). Es wird mit Dowex 50 WX-8 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und zum Sirup eingeengt. Dieser wird in Methanol (2 mL) und 1,4-Dioxan (0.2 mL) aufgenommen und in Gegenwart von Pd–C (35 mg) 72 h bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert (D.C.: CH_2Cl_2–CH_3OH–NH_4OH, 5:5:1). Anschließend wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Ausb. 5.6 mg (95%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20}$ +0.2° (*c* 0.3, Wasser); ^{1}H-N.m.r. (α-D-Anomeres; 400 MHz, D_2O; bezogen auf HOD, δ 4.64): δ 5.08 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.0 Hz, H-1), 4.84 (s, 1 H, H-1″), 4.51 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1′), 1.96, 1.94 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{38}N_2O_{16}$ (586.4): C, 45.02; H, 6.55; N, 4.78. Gef.: C, 44.90; H, 6.66; N, 4.70.

Benzyl-O-*(2*-O-*acetyl-3,4,6-tri*-O-*benzyl*-α-D-*mannopyranosyl)-(1→3)*-O-[*(2*-O-*acetyl-3,4,6-tri*-O-*benzyl*-α-D-*mannopyranosyl)-(1→6)*]-O-*(2,4-di*-O-*benzyl*-β-D-*mannopyranosyl)-(1→4)*-O-*(6*-O-*acetyl-3*-O-*benzyl-2-desoxy-2-phthalimido*-β-D-*glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di*-O-*benzyl-2-desoxy*-α-D-*glucopyranosid* (**16**). — Das Diol **12** (0.5 g, 0.40 mmol) wird zusammen mit $Hg(CN)_2$ (0.5 g), $HgBr_2$ (0.5 g) und pulverisierten Molekularsieb 4A (0.75 g) 1 h bei Raumtemp. in Dichlormethan (15 mL) gerührt. Dann wird das Halogenid **15** (0.82 g, 1.61 mmol), gelöst in Dichlormethan (15 mL), zugetropft. Nach 3 Tagen (D.C.: Toluol–Aceton 3:1) wird dem Reaktionsansatz erneut $Hg(CN)_2$ (1.0 g), $HgBr_2$ (0.3 g) und das Chlorid **15** (0.82 g, 1.61 mmol) in Dichlormethan (15 mL) zugeführt. Nach insgesamt 6 Tagen wird mit Dichlormethan (50 mL) verdünnt, durch Celite filtriert und nacheinander mit $NaHCO_3$-Lösung, wässriger Kaliumiodid-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet (Na_2SO_4) und zum Sirup eingeengt. Das gewünschte Pentasaccharid wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol–Aceton 5:1→3:1) abgetrennt, während alle darauffolgenden Fraktionen, die sowohl das Edukt **12**, als auch nicht vollständig glycosidiertes Produkt enthalten, gesammelt und zur Trockene eingeengt werden. Der Rückstand wird in Dichlormethan (15 mL) aufgenommen und mit $Hg(CN)_2$ (220 mg), $HgBr_2$ (220 mg) und pulverisierten Molekularsieb 4A (500 mg) verrührt. Anschließend wird das Halogenid **15** (350 mg, 0.69 mmol), gelöst in Dichlormethan (7.5 mL), zugetropft. Nach 3 Tagen erfolgt die Aufarbeitung wie oben beschrieben. Die beiden Pentasaccharid-Fraktionen werden vereinigt. Ausb. 391 mg (44.5%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +38.8° (*c* 1.0, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.66–7.07 (m, 60 H, 12 Ph), 6.77 [mc, 4 H, $C_6H_4(CO)_2N$], 5.53 (dd, 1 H, $J_{1''',2'''}$ 1.9, $J_{2''',3'''}$ 2.9 Hz, H-2‴), 5.32 (dd, 1 H, $J_{1'''',2''''}$ 1.9, $J_{2'''',3''''}$ 2.9 Hz, H-2⁗), 5.23 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1′), 5.22 (d, 1 H, $J_{1''',2'''}$ 1.9 Hz, H-1‴), 5.10 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 8.9 Hz, NH), 4.97–4.22 (24 d, 24 H, 12 $CH_2C_6H_5$), 4.85 (d, 1 H, $J_{1'''',2''''}$ 1.9 Hz, H-1⁗), 4.83 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.9 Hz, H-1), 4.40 (s, 1 H, H-1″), 4.19 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 7.9 Hz, H-3′), 4.13 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2′), 4.12 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.9,

$J_{2,3}$ 10.5, $J_{2,NH}$ 8.9 Hz, H-2), 4.06 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.8, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 4.06 (mc, 2 H, H-6'a, -6'b), 4.00 (dd, 1 H, $J_{2''',3'''}$ 2.9, $J_{3''',4'''}$ 9.4 Hz, H-3'''), 3.97 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.4, $J_{4'',5''}$ 9.8 Hz, H-4''), 3.94 (dd, 1 H, $J_{3''',4'''}$ 9.4, $J_{4''',5'''}$ 10.0 Hz, H-4'''), 3.92 (d, 1 H, $J_{2'',3''}$ 2.8 Hz, H-2''), 3.87 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 3.8, $J_{6''a,6''b}$ 11.5 Hz, H-6''b), 3.85 (dd, 1 H, $J_{2''',3'''}$ 2.9, $J_{3''',4'''}$ 9.3 Hz, H-3'''), 3.81 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 7.9, $J_{4',5'}$ 9.7 Hz, H-4'), 3.80–3.74 (m, 4 H, $J_{2'',3''}$ 2.8, $J_{3'',4''}$ 9.4, $J_{3''',4'''}$ 9.3, $J_{4''',5'''}$ 10.0, $J_{5''',6'''a}$ 1.5, $J_{5''',6'''b}$ 3.2, $J_{5'''',6'''a}$ 1.7, $J_{5'''',6'''b}$ 4.1 Hz, H-3'', -4''', -5''', -5''''), 3.73 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 2.9, $J_{6''a,6''b}$ 11.5 Hz, H-6''a), 3.67 (dd, 1 H, $J_{5''',6'''b}$ 3.2, $J_{6'''a,6'''b}$ 10.9 Hz, H-6'''b), 3.64 (dd, 1 H, $J_{5'''',6'''b}$ 4.1, $J_{6'''a,6'''b}$ 10.9 Hz, H-6''''b), 3.53 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.5, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, H-3), 3.51 (dd, 1 H, $J_{5''',6'''a}$ 1.5, $J_{6'''a,6'''b}$ 10.9 Hz, H-6'''a), 3.50 (dd, 1 H, $J_{5'''',6'''a}$ 1.7, $J_{6'''a,6'''b}$ 10.9 Hz, H-6''''a), 3.47 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{5,6b}$ 3.6 Hz, H-5), 3.35 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 10.9 Hz, H-6a), 3.32 (ddd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 9.8, $J_{5'',6''a}$ 2.9, $J_{5'',6''b}$ 3.8 Hz, H-5''), 3.30 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 3.6, $J_{6a,6b}$ 10.9 Hz, H-6b), 3.21 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.7, $J_{5',6'a}$ 2.6, $J_{5',6'b}$ 3.3 Hz, H-5'), 2.09, 1.89, 1.88, 1.71 (4 s, 12 H, 4 CH_3CO); ^{13}C-N.m.r. (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ 102.35 (d, $J_{C\text{-}1'',H\text{-}1''}$ 157.5 Hz, C-1''), 99.49 (d, $J_{C\text{-}1''',H\text{-}1'''}$ 170.3 Hz, C-1'''), 98.17 (d, $J_{C\text{-}1'''',H\text{-}1''''}$ 170.1 Hz, C-1''''), 97.22 (d, $J_{C\text{-}1',H\text{-}1'}$ 163.1 Hz, C-1'), 96.66 (d, $J_{C\text{-}1,H\text{-}1}$ 169.2 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $C_{130}H_{136}N_2O_{30}$ (2206.5): C, 70.76; H, 6.21; N, 1.27. Gef.: C, 70.67; H, 6.28; N, 1.22.

*Benzyl-*O*-(2-*O*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-α-*D*-mannopyranosyl)-(1→3)-*O*-[(2-*O*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl-α-*D*-mannopyranosyl)-(1→6)]-*O*-(2,4-di-*O*-benzyl-β-*D*-mannopyranosyl)-(1→4)-*O*-(2-acetamido-6-*O*-acetyl-3-*O*-benzyl-2-desoxy-β-*D*-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-3,6-di-*O*-benzyl-2-desoxy-α-*D*-glucopyranosid* (**17**). — Das Pentasaccharid **16** (105 mg, 48 μmol) wird in Methanol (10 mL) gelöst und durch Zugabe von Natriummethoxid (0.2 mL, 1%ig) innerhalb von 20 h bei Raumtemp. entacetyliert. Es wird mit Dowex 50 WX-8 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* zum Sirup eingeengt. Dieser wird in Ethanol–Wasser (1 mL, 19:1) und Hydrazinhydrat (0.2 mL, 80%ig) gelöst und 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird im Hochvakuum mit 1-Butanol codestilliert, zur Trockene eingeengt und der Rückstand in Pyridin–Acetanhydrid (6 mL, 2:1) nachacetyliert (D.C.: Toluol–Aceton 1:1). Nach 12 h wird mit Toluol aufgenommen und das Lösungsmittelgemisch im Hochvakuum abgezogen. Der sirupöse Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Toluol–Aceton 5:1). Ausb. 72 mg (71%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +37.2° (*c* 1.0, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.49–7.09 (m, 60 H, 12 Ph), 5.50 (dd, 1 H, $J_{1''',2'''}$ 1.6, $J_{2''',3'''}$ 3.0 Hz, H-2'''), 5.37 (dd, 1 H, $J_{1'''',2''''}$ 1.6, $J_{2'''',3''''}$ 2.9 Hz, H-2''''), 5.21 (d, 1 H, $J_{1''',2'''}$ 1.6 Hz, H-1'''), 5.13 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.0, NH), 4.97–4.30 (24 d, 24 H, 12 $CH_2C_6H_5$), 4.92 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 4.0 Hz, H-1), 4.83 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8.4 Hz, NH), 4.82 (d, 1 H, $J_{1'''',2''''}$ 1.6 Hz, H-1''''), 4.65 (s, 1 H, H-1''), 4.56 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.17 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 4.0, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, H-2), 4.08 (d, 2 H, $J_{5',6'}$ 3.6 Hz, H-6'a, -6'b), 3.97 (dd, 1 H, $J_{2'',3'''}$ 3.0, $J_{3''',4'''}$ 9.0 Hz, H-3'''), 3.95–3.89 (m, 5 H, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{2'',3''}$ 2.9,

$J_{3''',4'''}$ 9.0 Hz, H-3', -4', -2'', -4'', -4'''), 3.88 (dd, 1 H, $J_{2'''',3''''}$ 2.9, $J_{3'''',4''''}$ 9.2 Hz, H-3''''), 3.83 (dd, 1 H, $J_{3''',4'''}$ 9.2, $J_{4''',5'''}$ 9.4 Hz, H-4'''), 3.80 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 4.4, $J_{6''a,6''b}$ 11.0 Hz, H-6''b), 3.77–3.66 (m, 5 H, $J_{2'',3''}$ 2.9, $J_{5'',6''a}$ 2.9, $J_{6''a,6''b}$ 11.0, $J_{4'''',5''''}$ 9.4 Hz, H-4, -3'', -6''a, -5''', -5''''), 3.65–3.52 (m, 8 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 10.9, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',NH}$ 8.4 Hz, H-3, -5, -6b, -2', -6'''a, -6'''b, -6''''a, -6''''b), 3.41 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 10.9 Hz, H-6a), 3.31 (m, 2 H, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{5',6'}$ 3.6, $J_{5'',6''a}$ 2.9, $J_{5'',6''b}$ 4.4 Hz, H-5', -5''), 2.09, 2.03, 1.88, 1.70, 1.55 (5 s, 15 H, 5 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{124}H_{136}N_2O_{29}$ (2118.4): C, 70.30; H, 6.47; N, 1.32. Gef.: C, 70.21; H, 6.53; N, 1.30.

O-α-D-*Mannopyranosyl-(1→3)*-O-[O-α-D-*mannopyranosyl-(1→6)*]-O-β-D-*mannopyranosyl-(1→4)*-O-*(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)-2-acetamido-2-desoxy*-D-*glucopyranose* (**18**). — Die Verbindung **17** (64.5 mg, 30 μmol) wird in Methanol (7 mL) gelöst und zusammen mit Natriummethoxid-Lösung (0.4 mL, 1%ig) 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit Dowex 50 WX-8 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert und *in vacuo* zum Sirup eingeengt. Zur Abtrennung eines geringfügigen Nebenproduktes wird eine säulenchromatographische Reinigung (Toluol–Aceton 2:1) durchgeführt. Die entacetylierte Substanz wird anschließend in Methanol (10 mL) und 1,4-Dioxan (1 mL) gelöst und in Gegenwart von 10%iger Palladiumkohle (200 mg) 3 Tage bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Die Lösung wird über Celite filtriert und im Hochvakuum zur Trockene eingeengt, woran sich eine säulenchromatographische Reinigung des Produktes (α:β-Verhältnis in Lösung 3:2) an Sephadex G25 in Wasser anschließt. Ausb. 26 mg (92%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +26.4° (*c* 1.1, Wasser); ^{1}H-N.m.r. (α-D-Anomeres; 400 MHz, D_2O; bezogen auf HOD, δ 4.64): δ 5.01 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.0 Hz, H-1), 4.92 (d, 1 H, $J_{1''',2'''}$ 1.5 Hz, H-1'''), 4.72 (d, 1 H, $J_{1'''',2''''}$ 1.4 Hz, H-1''''), 4.59 (s, 1 H, H-1''), 4.43 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 4.08 (d, 1 H, $J_{2'',3''}$ 3.0 Hz, H-2''), 3.88 (dd, 1 H, $J_{1''',2'''}$ 1.5 Hz, H-2'''), 3.79 (dd, 1 H, $J_{1'''',2''''}$ 1.4 Hz, H-2''''), 3.71 (m, 1 H, H-3'''), 3.69 (m, 2 H, H-2, -3''''), 3.61 (m, 1 H, H-2'), 3.58 (m, 1 H, H-3''), 1.91, 1.88 (2 s, 6 H, 2 CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{54}H_{58}N_2O_{26}$ (910.9): C, 44.83; H, 6.43; N, 3.08. Gef.: C, 44.74; H, 6.52; N, 3.00.

DANK

Frau H. Nürnberger danken wir für die aktive Mithilfe an den Untersuchungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Untersuchungen dankenswerterweise mit Sachmitteln unterstützt.

LITERATUR

1 H. PAULSEN UND H. TIETZ, *Carbohydr. Res.*, 125 (1984) 47–64.
2 J. MONTREUIL, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 37 (1980) 157–223.

3 E. BERGER, E. BUDDECKE, J. P. KAMERLING, A. KOBATA, J. C. PAULSON UND J. F. G. VLIEGENTHART, *Experientia*, 38 (1982) 1129–1258.
4 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114.
5 H. PAULSEN, R. LEBUHN UND O. LOCKHOFF, *Carbohydr. Res.*, 103 (1982) c7–c11; H. PAULSEN UND R. LEBUHN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 1047–1072.
6 H. PAULSEN UND R. LEBUHN, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 933–934; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 926–927.
7 H. PAULSEN UND R. LEBUHN, *Carbohydr. Res.*, 125 (1984) 21–45.
8 C. D. WARREN, R. W. JEANLOZ UND G. STRECKER, *Carbohydr. Res.*, 71 (1979) c5–c8; 92 (1980) 85–101.
9 C. D. WARREN, C. AUGÉ, M. L. LAVER, S. SUZUKI, D. POWER UND R. W. JEANLOZ, *Carbohydr. Res.*, 82 (1980) 71–83; C. AUGÉ, C. D. WARREN, R. W. JEANLOZ, M. KISO UND L. ANDERSON, *ibid.*, 82 (1980) 85–95.
10 M. A. NASHED, M. KISO, C. W. SLIFE UND L. ANDERSON, *Carbohydr. Res.*, 90 (1981) 71–82.
11 T. OGAWA, S. NAKABAYASHI UND K. SASAJIMA, *Carbohydr. Res.*, 96 (1981) 29–39.
12 M. M. EL SADEK, C. D. WARREN UND R. W. JEANLOZ, *Carbohydr. Res.*, 100 (1982) c35–c38.
13 T. ADACHI, Y. YAMADA, I. INOUE UND M. SANEYOSHI, *Synthesis*, (1977) 45–46.
14 J. ARNARP UND J. LONNGREN, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1000–1002; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1981) 2070–2074.
15 H. PAULSEN, A. RICHTER, V. SINNWELL UND W. STENZEL, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) 339–362.
16 B. FRASER-REID, D. L. WALKER, S. Y. K. TAM UND N. L. HOLDER, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3950–3954.
17 H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID UND H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 1653–1658.
18 J.-C. JACQUINET, J.-M. PETIT UND P. SINAY, *Carbohydr. Res.*, 38 (1974) 305–311.
19 K. BOCK, I. LUNDT UND C. PEDERSEN, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1037–1040; K. BOCK UND C. PEDERSEN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974) 293–297; *Acta Chem. Scand., Ser. B*, 29 (1975) 258–264.
20 T. OGAWA UND S. NAKABAYASHI, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) c1–c5.
21 R. U. LEMIEUX, T. TAKEDA UND B. J. CHUNG in H. S. EL KHADEM (Ed.), *Synthetic Methods for Carbohydrates, ACS Symp. Ser.*, 39 (1976) 90–115.
22 T. OGAWA, K. KATANO UND M. MATSUI, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) c3–c9.
23 J. LONNGREN UND J. ARNARP, *Acta Chem. Scnad., Ser. B*, 32 (1978) 696–697.
24 S. HANESSIAN UND J. BANOUB, *Carbohydr. Res.*, 53 (1977) c13–c16.
25 J. PAZ-PARENTE, G. STRECKER, Y. LEROY, J. MONTREUIL, B. FOURNET, H. VAN HALBEEK, L. DORLAND UND J. F. G. VLIEGENTHART, *FEBS Lett.*, 152 (1983) 145–152.
26 H. NOMOTO, T. ENDO UND Y. INOUE, *Carbohydr. Res.*, 107 (1982) 91–101.
27 J. ARNARP, M. HARALDSSON UND J. LONNGREN, *Carbohydr. Res.*, 97 (1981) 307–313; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1982) 1841–1844.
28 T. OGAWA, K. KATANO, K. SASAJIMA UND M. MATSUI, *Tetrahedron*, 37 (1981) 2779–2786.
29 T. OGAWA UND K. SASAJIMA, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) 53–66; 231–240; *Tetrahedron*, 37 (1981) 2787–2792.