

SYNTHESE PHOSPHAT-VERBRÜCKTER D-GLUCOSE-EINHEITEN ALS TEILSTRUKTUREN PHOSPHORYLIERTER STÄRKEN

MONIKA FRANZKOWIAK, JOACHIM THIEM*

Organisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Bundesrepublik Deutschland)

UND CORINNA DEMOULIN

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

(Eingegangen am 19. Februar 1986; angenommen am 12. März 1986)

ABSTRACT

6→6-, 6→3-, and 6→2-phosphate bridged D-glucose derivatives were prepared by use of selectively protected derivatives and application of a modified phosphoric triester procedure. Specific deblocking of the triesters gave the isomeric (di-D-glucose-6)-hydrogenphosphate, (di-D-glucose-3)-hydrogenphosphate, and (di-D-glucose-2)-hydrogenphosphate. The structures were confirmed by ^1H -, ^{31}P -, and ^{13}C -n.m.r. spectroscopy, which allowed a study of the conformation around the phosphorus bridges.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus gezielt geschützten D-Glucosederivaten ließen sich unter Anwendung eines modifizierten Phosphortriesterverfahrens 6→6-, 6→3- und 6→2-phosphat-verbrückte Komponenten darstellen. Nach der spezifischen Entschützung der Triester wurden die Isomeren (Di-D-glucose-6)-hydrogenphosphat, (Di-D-glucose-3)-hydrogenphosphat und (Di-D-glucose-2)-hydrogenphosphat erhalten. Ihre ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -n.m.r.-Spektren belegen die Strukturen und geben Auskunft über die konformativen Verhältnisse im Bereich der Phosphorbrücken.

EINLEITUNG

Die Ester der Phosphorsäure stellen zentrale Strukturelemente bei vielen Enzymen und Coenzymen dar und sind für den Aufbau und die Funktion wichtiger Naturstoffklassen wie z.B. der Nucleinsäuren, Phospholipide und Saccharide unerlässlich. Native phosphorylierte Stärken wie die Kartoffelstärke mit bis zu ~900 p.p.m. bzw. die Getreidestärken mit bis zu ~30 p.p.m. Phosphatgehalten machen

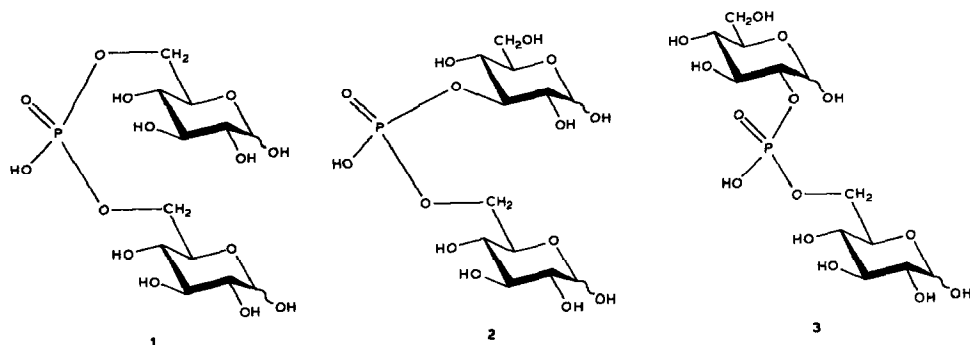
*Korrespondenzautor.

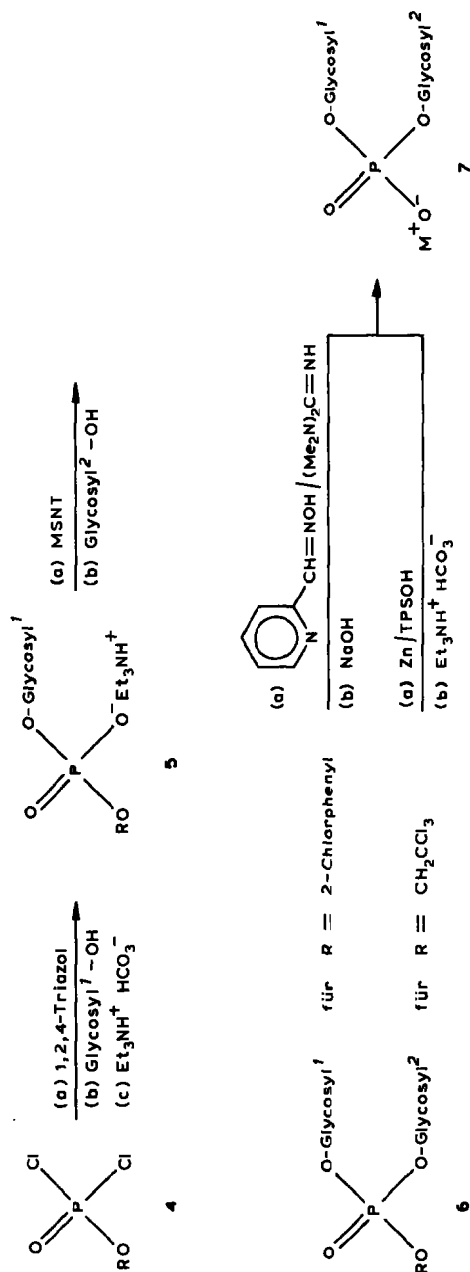
einen wesentlichen Teil der Grundnahrungsmittel aus. Lebensmitteltechnologisch gesehen kommen aber erst den phosphat-modifizierten Stärken^{1,2} günstige Eigenschaften hinsichtlich der Gefrier-, Tau- und Scherstabilität, sowie der Retrogradation und Rheologie zu^{1,3}.

Zur genaueren Kenntnis dieser durch die Phosphatfunktionen bewirkten Veränderung makroskopischer Effekte sind Untersuchungen der elementaren Struktureinheiten phosphorylierter Stärken von Interesse. Bei einer formalen Zerlegung der Stärkemonophosphate resultieren die bekannten Bausteine D-Glucose-2-, -3-, oder -6-monophosphat⁴. Verfährt man entsprechend mit den Bis-Stärkephosphaten, in denen die Stärkemakromoleküle durch Phosphordiesterbindungen teilweise vernetzt vorliegen, so ergeben sich die 6→6-(1), 6→3-(2), 6→2-(3) und 3→2-phosphat-verbrückten D-Glucose-Einheiten. Frühere Untersuchungen von Tabata *et al.*⁵⁻⁷ konnten vor allem 6-O-Phosphorylierungen bei Stärken nachweisen. Damit beanspruchen zunächst die Synthesen der Komponenten 1-3 als (Di-D-glucose)-phosphat-Modelle von (Di-Stärke)-phosphaten besondere Aufmerksamkeit.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Darstellung der Phosphordiester-Strukturen 1-3 konnte unter breiter Variation der Phosphat- und vor allem der Zuckerschutzgruppen nach einem modifizierten Phosphortriesterverfahren^{8,9} mit intermediären Aktivierungsschritten erfolgreich verfahren werden. Dabei läßt sich ausgehend vom Phosphorsäuremonoester-dichlorid 4 mit 1,2,4-Triazol¹⁰ das reaktivere Bis(triazolid) erreichen, das nach Kondensation mit dem entsprechenden D-Glucosederivaten Glycosyl/-OH in das Triethylammonium-Salz der Phosphorsäurediester 5 übergeführt wird. Durch die weitaus ausgeprägtere Aktivierung mit dem Aktivierungsreagenz 1-Mesitylsulfonsäure-[1H]-3-nitrotriazol¹¹ (MSNT) zum 3-Nitrotriazolid erfolgt leicht der zweite Kondensationsschritt zu den geschützten Phosphortriestern 6. Nach Literaturbefunden über Nucleotidarbeiten¹²⁻¹⁴ wurden als Phosphatschutzgruppen die 2-Chlorphenyl-¹⁰, sowie die 2,2,2-Trichlorethyl-Gruppe^{15,16} ausgewählt, mit denen die Entschützungsreaktionen zu den Salzen der (Di-D-glucose)-phosphate 7 vorteilhaft verlaufen sollten.





R = CH₂CCl₃ oder 2-Chlorphenyl

Glycosyl' = 8,10,12,14,16,18,20,22,24

Glycosyl² = 8,10,12

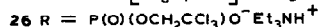
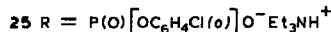
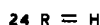
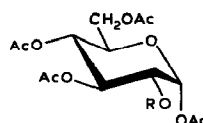
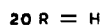
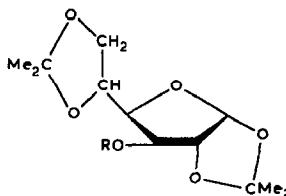
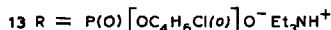
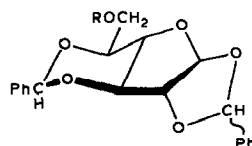
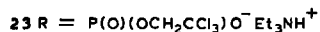
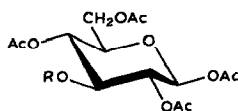
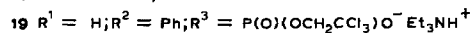
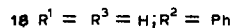
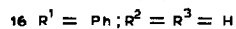
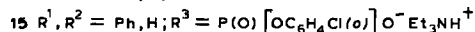
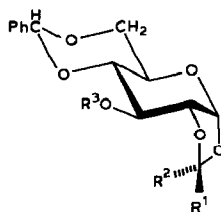
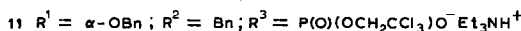
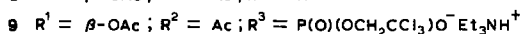
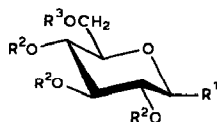
$$M^+ = NO^+, Et_3NH^+$$

Schema 1.

Als Zuckerkomponenten kamen die selektiv acetyl- und alternativ dazu hydrogenolytisch spaltbaren benzyl- und benzyliden-blockierten D-Glucosederivate **8**, **10**, **12**, **14**, **16**, **18**, **20**, **22** und **24** in Betracht, deren Darstellung in wenigen Schritten aus einfachen Vorstufen erfolgte.

Nach Tritylierung, Peracetylierung und anschließender Detritylierung ließ sich D-Glucose in die kristalline 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose^{17,18} (**8**) überführen. Nach Benzylidenierung¹⁹ von Benzyl- α -D-glucopyranosid und nachfolgender Benzylierung²⁰ an O-2 und -3 ließ sich durch reduktive Öffnung²¹ des Benzylidenringes mit $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$ regioselektiv das Benzyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid²² (**10**) kristallin erhalten. Einstufig ließ sich das *exo,endo*-Gemisch der 1,2:3,5-Di-*O*-benzyliden- α -D-glucofuranose (**12**) nach Fletcher *et al.*²³ in 14% Ausbeute erhalten.

2,3,4,6-Tetra-*O*-benzoyl- α -D-glucopyranosylbromid konnte reduktiv zu 3,4,6-Tri-*O*-benzoyl-1,2-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranose²⁴ umgesetzt und anschließend zum *exo,endo*-Gemisch der kristallinen 1,2:4,6-Di-*O*-benzyliden- α -D-

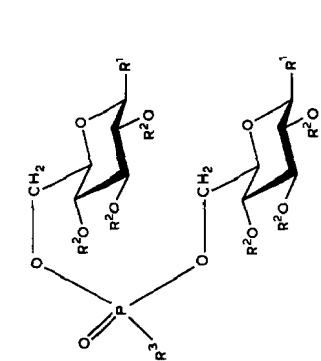


glucopyranose²³ (**14**) benzylieniert werden. Die reinen kristallinen Diastereomeren *exo*- und *endo*-1,2:4,6-Di-*O*-benzyliiden- α -D-glucopyranosen **16** (*exo*, 3%) und **18** (*endo*, 4%), konnten erstmals einstufig aus D-Glucose nach dem Verfahren von Evans¹⁹ dargestellt und chromatographisch²⁵ getrennt werden. Durch Benzylierung von 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**20**), saure Hydrolyse und abschließende Peracetylierung wird das 1,2,4,6-Tetraacetat der D-Glucopyranose als Anomerengemisch ($\alpha:\beta = 1:2$) erhalten, wobei das β -D-Anomer²⁶ **22** aus Ether kristallisiert anfiel. 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose (**24**) ließ sich nach einem Eintopfverfahren²⁷ aus D-Glucose darstellen.

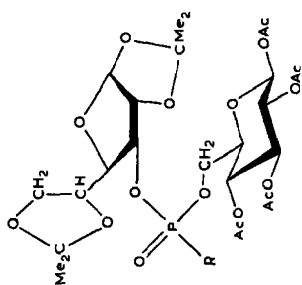
Die Kondensation der Monohydroxy-D-glucose-Derivate Glycosyl¹-OH (**8**, **10**, **12**, **14**, **16**, **18**, **20**, **22** und **24**) mit den aus Phosphorsäure-2,2,2-trichlorethyl- bzw. -2-chlorphenylesterdichlorid gewonnenen Triazoliden führt glatt und in 70–90% Ausbeute zu den durchweg als amorpher Schaum anfallenden Triethylammoniumsalzen der Diesterphosphate **5** (**9**, **11**, **13**, **15**, **17**, **19**, **21**, **23**, **25** und **26**). Im allgemeinen zeigen die Ausgangszucker und die davon abgeleiteten Diesterphosphate **5** vergleichbare Kopplungskonstanten und mithin Konformationen. Während allerdings das *endo*-Isomere **18** Kopplungskonstanten von $J_{2,3}$ 5.2 und $J_{3,4}$ 9.9 Hz und damit eine $^4C_1(D)$ -Sesselkonformation aufweist, finden sich beim abgeleiteten Diesterphosphat **19** mit $J_{2,3}$ 1.8 und $J_{3,4}$ 7.9 Hz deutlich kleinere Werte. Dies läßt sich überraschend gut mit den Befunden von Dick *et al.*²⁸ in Einklang bringen, wonach dem Pyranosering in **19** eine $^4H_5(D)$ -Halbsesselkonformation zuzuschreiben ist. Bei dem *exo*-Isomer in phosphorylierter Form **17** ist kein derartiger Effekt zu beobachten. Offenbar wird die Abflachung im vorderen Ringteil von **19** durch die Wechselwirkung der Esterphosphatfunktion mit dem die Pyranunterseite abschirmenden *endo*-Phenylsubstituenten bewirkt.

Nach Aktivierung der Diester-Salze **5** (**9**, **11**, **13**, **15**, **17**, **19**, **21**, **23**, **25** und **26**) mit einem Überschuß an MSNT²⁹ zu den 3-Nitrotriazoliden erfolgt die Kondensation zu den Phosphortriestern **6**. Die Umsetzung benötigt relativ kurze Reaktionszeiten (~ 1 h), wobei die als Nebenreaktion ablaufende *O*-Sulfonierung durch MSNT nur in geringem Maße zu beobachten ist. Die Derivate **6** (**27**, **30**, **31**, **32**, **33**, **35**, **39**, **40** und **41**) werden nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel in mittleren bis guten Ausbeuten (60–80%) als Diastereomerengemische erhalten. Ausgenommen hiervon ist die Verbindung **39**, da bei der säulenchromatographischen Reinigung eine Trennung der Diastereomeren sowie die Isolierung des *O*-sulfonierten Produkts gelang, das als Benzyl-2,3,4-tri-*O*-benzyl-6-*O*-mesitylen-sulfonyl- α -D-glucopyranosid identifiziert wurde. Über die Chiralität am Phosphoratom kann derzeit keine Aussage gemacht werden.

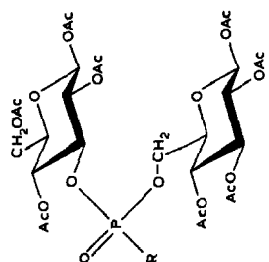
Bei der Abspaltung der 2-Chlorphenylgruppe zeigt sich die Oximatmethode³⁰ dem Verfahren mit konz. Ammoniak³¹ überlegen. Die abschließende, entblockierende Hydrierung der Zuckerbausteine in den Diestersalzen **32** und **38** erwies sich als problematisch, gelang aber in dem Lösungsmittelgemisch 1,4-Dioxan–Wasser mit Palladium–Kohle (10%ig) in guter Ausbeute. Im folgendem war allerdings aus **32** das (Di- α,β -D-glucopyranose-6)-hydrogenphosphat (**1**) nur über die per-



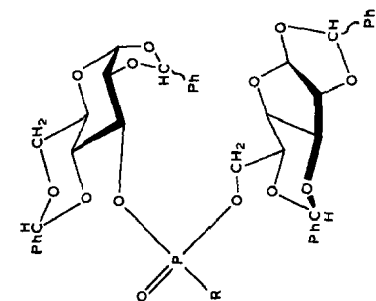
27 $R^1 = \beta\text{-OAc}$; $R^2 = \text{Ac}$; $R^3 = \text{OCH}_2\text{CCl}_3$
 28 $R^1 = \beta\text{-OAc}$; $R^2 = \text{Ac}$; $R^3 = \text{O}^-\text{Et}_3\text{NH}^+$
 29 $R^1 = \alpha, \beta\text{-OAc}$; $R^2 = \text{Ac}$; $R^3 = \text{O}^-\text{Na}^+$
 30 $R^1 = \alpha\text{-OBn}$; $R^2 = \text{Bn}$; $R^3 = \text{OCH}_2\text{CCl}_3$



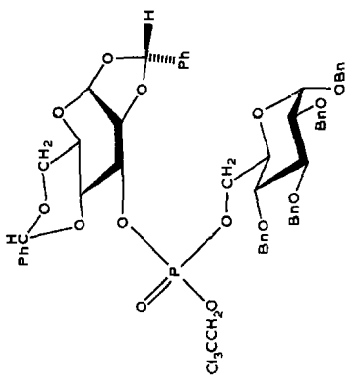
33 $R = \text{OCH}_2\text{CCl}_3$
 34 $R = \text{O}^-\text{Et}_3\text{NH}^+$



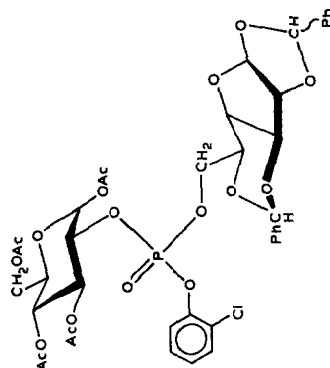
35 $R = \text{OCH}_2\text{CCl}_3$
 36 $R = \text{O}^-\text{Et}_3\text{NH}^+$



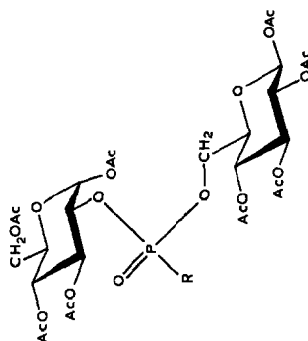
37 $R = \text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}(o)$
 38 $R = \text{O}^-\text{Na}^+$



39



40



41 $R = \text{OCH}_2\text{CCl}_3$
 42 $R = \text{O}^-\text{Et}_3\text{NH}^+$

acetylierte Verbindung **29** in einer Acetylierungs–Deacetylierungssequenz mit eingeschobener chromatographischer Reinigung sauber zu erhalten. Daher wurden in den weiteren Arbeiten bevorzugt die peracetylierten Verbindungen **28**, **36** und **42** zur vollständigen Deblockierung eingesetzt.

Zur Abspaltung der 2,2,2-Trichlorethylgruppe erfolgte eine reduktive Eliminierung mit Zink in absol. Pyridin. Bei der Umsetzung der Triesterderivate **27**, **33**, **35** und **41** hat sich neben Acetylaceton³² vor allem Triisopropylbenzolsulfonsäure³³ (TPSOH) als Kokatalysator wegen kurzer Reaktionszeiten bewährt. Die neuen Phosphordiesterderivate vom Typ **7** (**28**, **34**, **36** und **42**) wurden ebenso wie bei **5** in die Triethylammoniumsalze übergeführt. Da die entblockierten Bis(D-glucose)-phosphate **1–3**, als Anomerengemische vorliegen, war eine eindeutige Strukturbestimmung auf der Stufe der peracetylierten Diesterderivate **28**, **36** und **42** notwendig. Hierbei machte die Abtrennung des Kokatalysators TPSOH Schwierigkeiten. Zum Erfolg führte schließlich die chromatographische Trennung durch l.c. auf Umkehrphasen (LiChrosorb RP8) in Art einer Ionenpaarchromatographie.

Schließlich ist die Darstellung des symmetrischen Diestersalzes **28** mit 60% Ausbeute in einem Eintopfverfahren aus dem Tetraacetat **8** und Phosphorsäuremethylesterdichlorid in absol. Pyridin gelungen. Die Reaktion verläuft über das erstmals von Smrt und Catlin³⁴ beschriebene *N*-Methylpyridinium Salz des Dichlorphosphats, das das eigentliche Phosphorylierungsreagenz darstellt. Dies bedeutet gegenüber dem klassischen Weg mit drei Reaktionsschritten eine enorme Verkürzung und Ausbeutesteigerung auf das Doppelte. Eine Abtrennung des in geringem Überschuß eingesetzten Tetraacetats **8** von dem sehr polaren Diestersalz **28** konnte schließlich vorteilhaft durch l.c. auf RP8-Phasen vorgenommen werden. Vielfältig variierte Versuche zur Ausweitung dieses Synthesekonzeptes für den Aufbau der unsymmetrischen Diestersalze als überwiegende Produkte führten trotz Wahl verschiedener Molverhältnisse nicht zur Darstellung von **36** bzw. **42**.

Die Deacetylierung nach Zemplén mit Natriummethylat in absol. Methanol erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb 15 min nahezu quantitativ und liefert die freien Bis(D-glucose)-phosphate **1–3** unter Erhalt der Phosphordiesterbindung.

In den entschützten 3→P→6-(**2**) und 2→P→6-Phosphordiestern (**3**) liegen aufgrund der α,β -Anomerenstrukturen vier Spezies nebeneinander vor, z.B. für **3**: α -D-Glucose-2-(α -D-glucose-6)-natriumphosphat (**3a**), α -D-Glucose-2-(β -D-glucose-6)-natriumphosphat (**3b**), β -D-Glucose-2-(α -D-glucose-6)-natriumphosphat (**3c**) und β -D-Glucose-2-(β -D-glucose-6)-natriumphosphat (**3d**). Die chemischen Verschiebungen in den ¹H- und ¹³C-n.m.r.-Spektren der an O-2 phosphorylierten α -D-Glucoseringe in **3a** und **3b**, der an O-2 phosphorylierten β -D-Glucoseringe in **3c** und **3d**, der an O-6 phosphorylierten α -D-Glucoseringe in **3a** und **3c**, sowie der an O-6 phosphorylierten β -D-Glucoseringe in **3b** und **3d** fallen zusammen. Somit finden sich vier unterscheidbare Zuckereinheiten. Entsprechendes gilt für die Phosphordiesterkomponente **2**.

Die räumliche Anordnung der verbrückenden Phosphatgruppen in den Verbindungen **28**, **36** und **42** sollten mit denen der Zielverbindungen **1–3** vergleichbar

sein und für enzymatische Abbauprobversuche eine Rolle spielen. Aus den ^{31}P - ^1H - und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten der entsprechenden n.m.r.-Spektren ergibt sich, daß die P-O-6-C-6-Bindung bevorzugt in allen Verbindungen die Konformation einnimmt, in der C-5 zu P praktisch *antiperi*-planar steht. Für die energetisch günstigsten Konformeren mit *gauche-gauche*-Anordnungen ($g''g''$) werden nach der Beziehung³⁵ (1) im zeitlichen Mittel Populationen um 67–97% ermittelt. Die

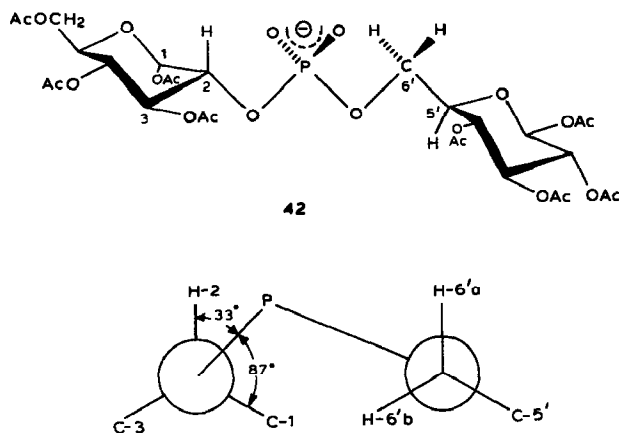
$$g''g'' (\%) = \frac{25.9 - (J_{6a,P} + J_{6b,P})}{20.9} \times 100 \quad (1)$$

Kopplungskonstanten von $^3J_{6a,P}$ und $^3J_{6b,P}$ in jeweils gleicher Größenordnung von 5–7 (bei **36**) bzw. 2.8 Hz (bei **28**) weisen auf eine *gauche*-Anordnung des Phosphoratoms bezüglich H-6a und H-6b hin. In Einklang damit stehen die relativ großen $^3J_{P,C-5}$ -Kopplungen³⁶ von durchschnittlich 8.0 Hz, woraus die quasi *antiperi*-planare Anordnung des Phosphoratoms zum C-5 hervorgeht.

Für die Stellung des Phosphoratoms in der 2→P→6-verknüpften Verbindung **42** ist aufgrund von $^3J_{2,P}$ 8.6 Hz entlang der O-2-C-2-Bindung eine *gauche*-Anordnung zum H-2 mit einem Diederwinkel $\phi_{2,P} \sim 33^\circ$ anzunehmen, wenn man die Beziehung^{37,38} (2) zugrunde legt. Danach resultiert für C-3 ein Diederwinkel von $\psi_{P,C-3}$

$$^3J_{H,P} = 18.1 \cos^2 \phi_{H,P} - 4.8 \cos \phi_{H,P} \quad (2)$$

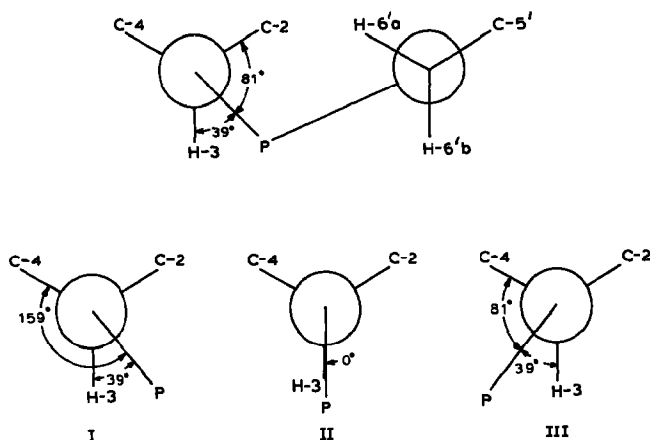
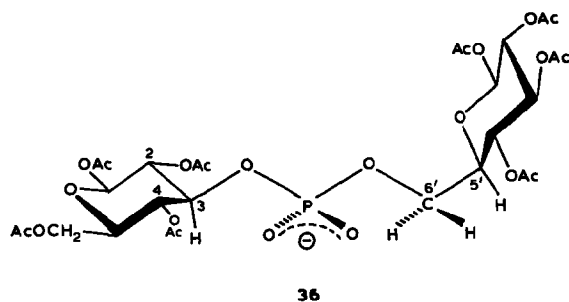
$\sim 153^\circ$, was auf eine beinahe *antiperi*-planare Anordnung hinweist (Schema 2). Somit stehen die C-1-C-2 und die P-O-2-Bindungen nahezu senkrecht ($\sim 87^\circ$) zu-



Schema 2.

einander, wonach die Kopplungskonstante $^3J_{POC,C-1}$ null wird. Dies läßt sich durch die von Lapper *et al.*³⁶ angegebene Gleichung (3) überprüfen. Hiernach berechnet

$$^3J_{C,P} = J_O \cos^2 \psi \text{ mit } J_O = 8 \text{ Hz für } \psi = 180^\circ \quad (3)$$



Schema 3.

man mit den gemessenen Kopplungskonstanten $^3J_{\text{POC},\text{C-3}}$ 6.8 und $^3J_{\text{POC},\text{C-1}}$ 0 Hz mit $\psi_{\text{P},\text{C-3}}$ 157° und $\psi_{\text{P},\text{C-1}}$ 90° nahezu dieselben Diederwinkel.

In der gleichen Weise ist die Überprüfung der konformativen Verhältnisse bei der 3→P→6-verbrückten Komponente **36** von Interesse. Aus dem Wert $^3J_{3,\text{P}}$ 9.2 Hz ermittelt sich ein Diederwinkel $\psi_{3,\text{P}} \sim 31^\circ$. Die ^{13}C -n.m.r.-Messungen zeigen annähernd gleich große Kopplungskonstanten $^3J_{\text{POC},\text{C-2}}$ 3.2 und $^3J_{\text{POC},\text{C-4}}$ 3.3 Hz, weshalb die Diederwinkel $\psi_{\text{P},\text{C-2}}$ und $\psi_{\text{P},\text{C-4}}$ im zeitlichen Mittel gleich groß ausfallen sollten. Im Gegensatz zur Komponente **42** ist hier offenbar kein Konformations-Rotamer bevorzugt. Vielmehr dürften die Rotationsisomeren I, II und III (Schema 3) im zeitlichen Mittel als gleichberechtigt anzusehen sein (vgl. Zit. 39). Daraus folgt für die Mittelwertkopplungskonstante die Gleichung (4).

$$^3J_{3,\text{P}} = 1/3 [2 \cdot J(\phi = x^\circ) + J(\phi = 0^\circ)] = 9.2 \text{ Hz} \quad (4)$$

Mit $J_{\text{H},\text{P}} = 13.3 \text{ Hz}$ bei $\phi_{\text{H},\text{P}} = 0^\circ$ für das Rotamer II ergibt sich für die Rota-

meren I und III eine Kopplungskonstante von 7.2 Hz. Damit bewegt sich der Diederwinkel $\phi_{3,P}$ zwischen $+39^\circ$ und -39° . Für die Diederwinkel $\phi_{P,C-2}$ und $\psi_{P,C-4}$ resultieren 81° bzw. 159° und umgekehrt. Mit der obigen Gleichung wird entsprechend der Rotamerenanteile gewichtet und als Mittelwert für die $^3J_{POC,C-2}$ und $^3J_{POC,C-4}$ -Kopplungskonstanten die Gleichung (5) erhalten, was mit den beob-

$$\begin{aligned} ^3J_{P,C} &= 1/3 [^3J_{P,C}(\psi = 81^\circ) + ^3J_{P,C}(\psi = 120^\circ) + ^3J_{P,C}(\psi = 159^\circ)] \\ &= 1/3 (0.2 + 2.0 + 6.9) = 3.0 \text{ Hz} \end{aligned} \quad (5)$$

achteten Werten vollauf in Einklang steht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben. — Die Schmelzpunkte (Reichert-Heiztisch-Mikroskop) sind unkorrigiert. Drehwerte werden mit dem Polarimeter Perkin-Elmer-Mod. 241 in 10 cm Küvette bei 589 nm gemessen. ^1H -N.m.r.-Spektren werden mit dem Bruker-Gerät WM 300 bzw. WM 400 (300 bzw. 400 MHz) und ^{13}C -n.m.r.-Spektren mit dem Bruker-Gerät WM 300 (75.47 MHz) jeweils mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Die Aufnahme der ^{31}P -n.m.r.-Spektren erfolgt auf dem Bruker-Gerät WM 300 (121.51 MHz) mit 85%iger H_3PO_4 als äußerem Standard. Alle Reaktionen werden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelfolie GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Die Detektion erfolgt mit u.v.-Licht und (oder) Ansprühen mit konz. H_2SO_4 nebst Wärmebehandlung (150 – 180°). Säulenchromatographie wird an Kieselgel 60, i.c.-Trennung an LiChrosorb RP8 (Merck) vorgenommen.

Darstellung der Phosphorsäurediester-triethylammoniumsalze 5 mit (2,2,2-Trichlorethyl)-phosphorodichloridat (Allgemeine Arbeitsvorschrift Ia, AAV Ia). — 1,2,4-Triazol (9 mmol) wird dreimal aus absol. Pyridin im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeeengt, in absol. Pyridin (5 mL) gelöst und unter Kühlen im Eisbad mit (2,2,2-Trichlorethyl)-phosphorodichloridat (2 mmol) versetzt. Man läßt unter Schutzgas bei Raumtemperatur rühren und gibt nach 10 min die Hydroxykomponente (1 mmol) zu. Dünnschichtchromatographisch läßt sich nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur vollständige Umsetzung zum Monotriazolid nachweisen (D.c.-Laufmittel: Chloroform-Methanol, 1:1). Unter Kühlen im Eisbad wird die Lösung mit M TEAB-Puffer (5 mL; $\text{Et}_3\text{NHHCO}_3$, 1:1) hydrolysiert und anschließend fünfmal mit Chloroform (10 mL) extrahiert. Die vereinten Chloroform-Phasen werden dreimal mit 0.2M TEAB-Lösung (10 mL) und einmal mit Wasser (10 mL) ausgeschüttelt. Nach Trocknen (MgSO_4) wird das Lösungsmittel abgezogen und Pyridin durch mehrmalige Zugabe von Chloroform-Toluol (7:3) azeotrop entfernt.

(1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-6)-(2,2,2-trichlor-ethyl)-(triethylammonium)-phosphat (9). — Nach der AAV Ia werden 1,2,4-Triazol (621.6 mg, 9.0 mmol), (2,2,2-Trichlorethyl)-phosphorodichloridat (532.6 mg, 2.0 mmol) und 1,2,3,4-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose^{17,18} (8) (348.3 mg, 1.0 mmol) umgesetzt.

Aus absol. Ether bildet das Produkt lange, farblose Kristallnadeln; Ausb. 497.4 mg (68%), Schmp. 132–133°, $[\alpha]_D^{20} +16.3^\circ$ (c 0.8, Chloroform); ^1H -n.m.r. (CDCl_3): δ 5.71 (d, H-1), 5.10 (dd, H-2), 5.23 (dd~t, H-3), 5.13 (dd~t, H-4), 3.86 (ddd, H-5), 4.12 (ddd, H-6a), 3.98 (ddd, H-6b), 2.00, 2.03, 2.04 und 2.08 (je s, je 3 H, OAc), 4.41 und 4.45 (AB, 2 H, Cl_3CCH_2), 1.34 (t, 9 H, 3 CH_3CH_2), 3.07 und 3.08 (je q, 6 H, 3 CH_3CH_2), 10.93 (s, NH^+); $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6a}$ 2.5, $J_{5,6b}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ 11.4, $J_{6a,P}$ 5.6, $J_{6b,P}$ 6.4, $J_{\text{CH}_2(\text{A,B})}$ 11.2, J_{HCOF} 4.8, $J_{\text{H,H}}$ 7.2, $J_{\text{CH}_2,\text{NH}}$ 4.2 Hz; ^{13}C -n.m.r. (CDCl_3): δ 91.1 (C-1), 69.9 (C-2), 72.6 (C-3), 67.8 (C-4), 73.4 (C-5), 63.4 (C-6), 169.6, 168.9, 168.8, 168.3 (COCH_3), 20.3, 20.2, 20.1 (COCH_3), 96.7 (CH_2CCl_3), 76.4 (CH_2CCl_3), 45.3 (CH_2), 8.2 (CH_3); $^2J_{\text{PO,C-6}}$ 4.3, $^2J_{\text{POC}}$ 4.0, $^3J_{\text{POC,C-5}}$ 8.4, $^3J_{\text{POCC}}$ 12.6 Hz; ^{31}P -n.m.r. (CDCl_3): δ -1.88.

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{NO}_{13}\text{P}$ (660.9): C, 39.98; H, 5.64; N, 2.12. Gef.: C, 39.78; H, 5.80; N, 1.85.

(Benzyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid-6)-(2,2,2-trichlorethyl)-(triethylammonium)-phosphat (11). — Nach der AAV Ia werden 1,2,4-Triazol (621.6 mg, 9.0 mmol), (2,2,2-Trichlorethyl)-phosphorodichloridat (532.6 mg, 2.0 mmol) und Benzyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid²² (10) (540.7 mg, 1.0 mmol) umgesetzt; Ausb. 739.1 mg (87%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} +39^\circ$ (c 1.7, Chloroform); ^1H -n.m.r. (CDCl_3): δ 4.79 (d, H-1), 3.50 (dd, H-2), 4.04 (dd~t, H-3), 3.63 (dd~t, H-4), 3.81 (mc, H-5), 4.21 (mc, 2 H, H-6a,6b), 4.53 und 4.73, 4.66 und 4.68, 4.81 und 4.84, 4.71 und 4.98 (4 AB, je 2 H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 7.26 (mc, 20 H, 4 C_6H_5), 4.48 und 4.51 (AB, 2 H, Cl_3CCH_2), 1.26 (t, 9 H, 3 CH_3CH_2), 2.97 und 2.99 (je q, 6 H, 3 CH_3CH_2), 10.89 (s, NH^+); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 9.6, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.9, $J_{\text{Cl}_3\text{CCH}_2(\text{A,B})}$ 9.0, $J_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{A,B})}$ 12.0, 10.4, 10.8 und 10.8, $J_{\text{HCO,P}}$ 4.8, $J_{\text{H,H}}$ 7.2, $J_{\text{CH}_2,\text{NH}}$ 4.4 Hz; ^{31}P -n.m.r. (CDCl_3): δ -1.37.

Anal. Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{Cl}_3\text{NO}_9\text{P}$ (853.2): C, 59.12; H, 6.26; N, 1.64. Gef.: C, 59.03; H, 6.31; N, 1.64.

(exo-1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-3)-(2,2,2-trichlorethyl)-(triethylammonium)-phosphat (17). — Nach der AAV Ia werden 1,2,4-Triazol (77.4 mg, 1.12 mmol), (2,2,2-Trichlorethyl)-phosphorodichloridat (74.6 mg, 0.28 mmol) und exo-1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose²⁶ (16) (50.0 mg, 0.14 mmol) umgesetzt. Aus absol. Ether kristallisiert das Produkt in langen, farblosen Nadeln; Ausb. 78.0 mg (83%), Schmp. 133–134°, $[\alpha]_D^{20} +19.1^\circ$ (c 1.1, Chloroform); ^1H -n.m.r. (CDCl_3): δ 5.66 (d, H-1), 4.50 (dd, H-2), 4.75 (ddd~dt, H-3), 3.71 (dd~t, H-4), 3.91 (ddd~dt, H-5), 3.65 (t, H-6a), 4.49 (dd, H-6e), 5.49 (s, 4,6-PhCH), 6.22 (s, 1,2-PhCH), 7.34 (mc, 10 H, 2 C_6H_5), 4.34 und 4.37 (AB, 2 H, Cl_3CCH_2), 1.17 (t, 9 H, 3 CH_3CH_2), 2.89 und 2.90 (je q, 6 H, 3 CH_3CH_2), 11.52 (s, NH^+); $J_{1,2}$ 4.8, $J_{2,3}$ 4.8, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{3,P}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{5,6a}$ 9.9, $J_{5,6e}$ 4.9, $J_{6a,6e}$ 10.4, $J_{\text{CH}_2(\text{A,B})}$ 12.4, $J_{\text{HCO,P}}$ 5.0, $J_{\text{H,H}}$ 7.2, $J_{\text{CH}_2,\text{NH}}$ 4.5 Hz; ^{31}P -n.m.r. (CDCl_3): δ -3.08.

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{NO}_9\text{P}$ (668.9): C, 50.28; H, 5.58; N, 2.09. Gef.: C, 50.41; H, 5.38; N, 2.25.

(endo-1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-3)-(2,2,2-trichlorethyl)-(triethylammonium)-phosphat (19). — Nach der AAV Ia werden 1,2,4-Triazol

(87.0 mg, 1.26 mmol), (2,2,2-Trichlorethyl)-phosphorodichloridat (74.6 mg, 0.28 mmol) und *endo*-1,2:4,6-Di-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranose²⁶ (**18**) (50.0 mg, 0.14 mmol) umgesetzt; Ausb. 79.4 mg (85%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} +19.8^\circ$ (*c* 0.9, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): δ 5.73 (d, H-1), 4.57 (dd, H-2), 4.74 (ddd, H-3), 3.88 (dd, H-4), 4.02 (ddd~dt, H-5), 3.70 (t, H-6a), 4.38 (dd, H-6e), 5.55 (s, 4,6-PhCH), 5.78 (s, 1,2-PhCH), 7.44 (mc, 10 H, 2 C₆H₅), 4.44 und 4.49 (AB, 2 H, Cl₃CCH₂), 1.76 (t, 9 H, 3 CH₃CH₂), 2.97 und 3.03 (je q, 6 H, 3 CH₃CH₂), 11.42 (s, NH⁺); $J_{1,2}$ 5.0, $J_{2,3}$ 1.8, $J_{3,4}$ 7.9, $J_{3,P}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.9, $J_{5,6a}$ 9.8, $J_{5,6e}$ 5.0, $J_{6a,6e}$ 10.8, $J_{CH_2(A,B)}$ 11.4, $J_{HCO,P}$ 5.4, $J_{H,H}$ 7.2, $J_{CH_2,NH}$ 4.4 Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): δ -3.24.

Anal. Ber. für C₂₈H₃₇Cl₃NO₉P (668.93): C, 50.28; H, 5.58; N, 2.09. Gef.: C, 50.43; H, 5.49; N, 2.19.

(1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranose-3)-(2,2,2-trichlorethyl)-(triethylammonium)-phosphat (**21**). — Analog AAV Ia werden 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucofuranose (**20**) (1.0 g, 3.84 mmol) eingesetzt. Nach entsprechendem Aufarbeiten liegt **21** als farbloses Öl vor; Ausb. 1.4 g (64%), $[\alpha]_D^{20} -29.7^\circ$ (*c* 2.2, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): δ 5.84 (d, H-1), 5.03 (d, H-2), 4.60 (dd, H-3), 4.28 (dd, H-4), 4.35 (ddd, H-5), 4.27 (dd, H-6a), 3.98 (dd, H-6b), 1.31, 1.36, 1.45 und 1.52 (je s, je 3 H, CH₃), 4.49 und 4.63, 4.48 und 4.62 (je AB, 2 H, CCl₃CH₂), 3.03 und 3.05 (je q, 6 H, 3 CH₂CH₃), 1.36 (t, 9 H, 3 CH₂CH₃), 11.01 (s, NH⁺); $J_{1,2}$ 3.5, $J_{2,3}$ 0, $J_{3,P}$ 7.2, $J_{3,4}$ 2.8, $J_{4,5}$ 8.0, $J_{5,6a}$ 6.3, $J_{5,6b}$ 5.1, $J_{6a,6b}$ 8.7, $J_{CH_2(A,B)}$ 10.9, $J_{HCO,P}$ 3.6, $J_{H,H}$ 7.4, $J_{CH_2,NH}$ 4.3 Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): δ -2.88.

Anal. Ber. für C₂₀H₃₇Cl₃NO₉P (572.9): C, 41.93; H, 6.51; N, 2.45. Gef.: C, 41.82; H, 6.81; N, 2.27.

(1,2,4,6 - Tetra - O - acetyl - β - D - glucopyranose - 3) - (2,2,2 - trichlorethyl)-(triethylammonium)-phosphat (**23**). — Die Reaktion von 1,2,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose²⁷ (**22**) (700 mg, 2.01 mmol) gemäß AAV Ia liefert **23** (1.0 g); Ausb. 75%, $[\alpha]_D^{20} +3.5^\circ$ (*c* 0.9, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): δ 5.67 (d, H-1), 5.13 (dd, H-2), 4.61 (ddd~q, H-3), 5.10 (dd~t, H-4), 3.79 (ddd, H-5), 4.27 (dd, H-6a), 4.08 (dd, H-6b), 2.07, 2.09, 2.13 und 2.15 (je s, je 3 H, OAc), 4.41 und 4.45, 4.39 und 4.43 (je AB, 2 H, CH₂CCl₃), 3.01 und 3.02 (je q, 6 H, 3 CH₂CH₃), 1.30 (t, 9 H, 3 CH₂CH₃), 12.10 (s, NH⁺); $J_{1,2}$ 8.4, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,P}$ 7.4, $J_{3,4}$ 9.3, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 2.2, $J_{5,6b}$ 4.8, $J_{6a,6b}$ 12.6, $J_{CH_2(A,B)}$ 11.4, $J_{HCO,P}$ 6.0, $J_{H,H}$ 7.2, $J_{CH_2,NH}$ 4.6 Hz; ¹³C-n.m.r. (CDCl₃): δ 91.60 (C-1), 70.97 (C-2), 75.32 (C-3), 68.51 (C-4), 72.40 (C-5), 61.53 (C-6), 170.36, 169.77, 169.59, 168.72 (COCH₃), 20.96, 20.88, 20.56, 20.49 (COCH₃), 96.65 (CH₂CCl₃), 76.65 (CH₂CCl₃), 45.29 (CH₂), 8.25 (CH₃); $^2J_{PO,C-3}$ 5.5, $^2J_{PO,C-4}$ 4.3, $^3J_{PO,C-2}$ 2.7, $^3J_{PO,C-4}$ 2.1 Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): δ -2.75.

Anal. Ber. für C₂₂H₃₇Cl₃NO₁₃P (660.9): C, 39.98; H, 5.64; N, 2.12. Gef.: C, 40.13; H, 5.78; N, 2.01.

(1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose-2)-(2,2,2-trichlorethyl)-(triethylammonium)-phosphat (**26**). — 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose²⁵ (**24**) (1.0 g, 2.87 mmol) wird nach AAV Ia umgesetzt und die Reaktion dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Chloroform-Methanol, 9:1) verfolgt. Nach entsprechendem Aufarbeiten erhält man **26** als weißen, amorphen Schaum; Ausb. 1.43 g

(75%), $[\alpha]_D^{20} +76.6^\circ$ (c 4.1, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 6.88 (d, H-1), 4.80 (ddd, H-2), 5.80 (dd~t, H-3), 5.42 (dd~t, H-4), 4.40 (ddd, H-5), 4.57 (dd, H-6a), 4.41 (dd, H-6b), 2.37, 2.41, 2.42, 2.50 (je s, je 3 H, OAc), 4.73 und 4.83, 4.71 und 4.81 (je AB, 2 H, CH_2CCl_3), 3.39 und 3.40 (je q, 6 H, 3 CH_2CH_3), 1.66 (t, 9 H, 3 CH_2CH_3), 11.65 (s, NH^+); $J_{1,2}$ 3.7, $J_{2,3}$ 9.8, $J_{2,p}$ 8.6, $J_{3,4}$ 9.8, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 4.6, $J_{5,6b}$ 2.2, $J_{6a,6b}$ 12.8, $J_{\text{CH}_1(\text{A,B})}$ 11.2, $J_{\text{HCO,P}}$ 4.8, $J_{\text{H,H}}$ 7.3, $J_{\text{CH}_2\text{NH}}$ 4.6 Hz; $^{13}\text{C-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 90.0 (C-1), 71.3 (C-2), 71.0 (C-3), 68.1 (C-4), 69.1 (C-5), 61.5 (C-6), 170.3, 170.1, 169.2, 168.7 (COCH_3), 20.8, 20.4, 20.3 (COCH_3), 96.6 (CH_2CCl_3), 76.6 (CH_2CCl_3), 45.6 (CH_2), 8.5 (CH_3); $^2J_{\text{POC,C-2}}$ 5.3, $^3J_{\text{POC,C-3}}$ 6.5, $^3J_{\text{POC,C}}$ 12.1 Hz; $^{31}\text{P-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ -2.84.

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{NO}_{16}\text{P}$ (660.9): C, 39.98; H, 5.64; N, 2.12. Gef.: C, 39.81; H, 5.58; N, 1.97.

Phosphorylierung mit (2-Chlorphenyl)-phosphorodichloridat zu 5 (*Allgemeine Arbeitsvorschrift Ib, AAV Ib*). (2-Chlorphenyl)-phosphorodichloridat (3 mmol) wird in absol. Acetonitril (7.2 mL) vorgelegt, mit 1,2,4-Triazol (7.2 mL) bei 0° gerührt und dann mit absol. Triethylamin (6.1 mmol) versetzt. Nach Eisbad-entfernung wird 15 min gerührt und die Hydroxykomponente (1 mmol) in absol. Pyridin (5 mL) hinzugefügt. Die Kontrolle der Reaktion erfolgt dünnschicht-chromatographisch (Laufmittel: Chloroform-Methanol, 9:1). Nach 30 min ist die Reaktion beendet und durch Zugabe von Triethylamin-Wasser (2:1) (1.8 mL) wird abgebrochen. Die Reaktionsmischung wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (70 mL) versetzt und mehrmals mit Chloroform extrahiert; die gesammelten Chloroformphasen werden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, mehrfach mit Chloroform-Toluol (7:3) eingeeengt, im Hochvakuum getrocknet und säulenchromatographisch mit Chloroform-Methanol (9:1) gereinigt.

(1,2:3,5-Di-O-benzyliden- α -D-glucofuranose-6)-(2-chlorphenyl)-(triethylammonium)-phosphat (13). — Nach AAV Ib werden (2-Chlorphenyl)-phosphorodichloridat (5.14 g, 21 mmol), 1,2,4-Triazol (3.49 g, 50.6 mmol) und 1,2:3,5-Di-O-benzyliden- α -D-glucofuranose²³ (12) (2.5 g, 7.0 mmol) umgesetzt; Ausb. 4.12 g (93%), orangefarbenes, amorphes Rohprodukt, das ohne Reinigung für die weiteren Umsetzungen verwendet wird; $[\alpha]_D^{20} +21^\circ$ (c 0.5, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3 - CD_3OD , 1:1): δ 6.04 (d, H-1), 4.61 (d, H-2), 4.47 (d, H-3), 3.99 (m, H-4), 4.27 (m, 3 H, H-5,6a,6b), 5.84 (s, 1,2-PhCH), 5.70 (s, 3,5-PhCH), 6.80–7.50 (m, 14 H, H-Aryl), 1.11 (t, 9 H, 3 CH_3CH_2), 3.56 (q, 6 H, 3 CH_3CH_2); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 0, $J_{3,4}$ 2.5, $J_{\text{H,H}}$ 7.0 Hz.

(1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-3)-(2-chlorphenyl)-(triethylammonium)-phosphat (15). — Nach AAV Ib werden (2-Chlorphenyl)-phosphorodichloridat (1.86 g, 7.6 mmol), 1,2,4-Triazol (1.26 g, 22 mmol) und 1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose²³ (14) (900 mg, 2.5 mmol) zur Reaktion gebracht, aufgearbeitet und säulenchromatographisch gereinigt; Ausb. 1.31 g (80%), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20} +25.7^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3 - CD_3OD , 1:1): δ 5.48 (d, H-1), 4.47 (dd, H-2), 4.66 (ddd, H-3), 3.67 (dd~t, H-4), 3.85 (m, H-5), 3.49

(dd~t, H-6a), 4.20 (dd, H-6e), 5.57 (s, 1,2-PhCH), 5.20 (s, 4,6-PhCH), 6.80–7.50 (m, 14 H, H-Aryl), 1.11 (t, 9 H, 3 CH₃CH₂), 3.54 (q, 6 H, 3 CH₃CH₂); $J_{1,2}$ 5.1; $J_{2,3}$ 1.8, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{3,P}$ 6.8, $J_{4,5}$ 10.2, $J_{5,6a}$ 10.2, $J_{5,6e}$ 5.2, $J_{6a,6e}$ 10.4, $J_{H,H}$ 7.0 Hz.

(1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose-2)-(2-chlorphenyl)-(triethylammonium)-phosphat (**25**). — Verbindung²⁵ **24** (2.43 g, 6.98 mmol) wird nach AAV Ib phosphoryliert und säulenchromatographisch aufgearbeitet; Ausb. 3.08 g (69%), farblose, schaumartige Festsubstanz, $[\alpha]_D^{20}$ +85.3° (c 1.0, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃–CD₃OD, 1:1): δ 6.54 (d, H-1), 4.55 (ddd~dt, H-2), 4.39 (t, H-3), 5.02 (t, H-4), 4.02 (m, H-5,6b), 4.18 (dd, H-6a), 1.69, 1.99, 2.05 und 2.07 (je s, je 3 H, OAc), 1.24 (t, 9 H, 3 CH₃CH₂), 3.01 (q, 6 H, 3 CH₃CH₂), 6.91–7.63 (m, 4 H, H-Aryl); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,P}$ 9.2, $J_{2,3}$ 9.2, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6a}$ 4.6, $J_{6a,6b}$ 13.0, $J_{H,H}$ 7.4 Hz.

Darstellung der Phosphorsäuretriester 6 (Allgemeine Arbeitsvorschrift II, AAV II). — Das Gemisch aus Phosphorsäurediester-triethylammoniumsalz (1 mmol) und der Hydroxykomponente (0.9 mmol) wird mehrmals mit absol. Pyridin im Ölpumpenvakuum eingengt, dann in absol. Pyridin (5 mL) gelöst und unter Schutzgas mit 1-Mesitylensäure-[1H]-3-nitrotriazol (MSNT) (2–4 mmol) versetzt. Nach 45 min. Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig (D.c.-Kontrolle) und es wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung (0.5 mL) hydrolysiert. Anschließend wird die Reaktionslösung in Chloroform (50 mL) aufgenommen, zweimal mit 5% NaHCO₃-Lösung (15 mL), sowie dreimal mit Wasser (15 mL) ausgeschüttelt. Die über MgSO₄ getrocknete Chloroformphase wird im Wasserstrahlvakuum eingengt und Pyridin durch wiederholte Zugabe von Chloroform–Toluol (7:3) azeotrop entfernt. Abschließend erfolgt säulenchromatographisch die Reinigung des Phosphorsäuretriesters.

[Di(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-6)]-(2,2,2-trichlorethyl)-phosphat (**27**). — Nach der AAV II werden **9** (52.9 mg, 0.08 mmol), **8** (24.4 mg, 0.07 mmol) und MSNT (94.8 mg, 0.32 mmol) umgesetzt. Die dünnschichtchromatographische Überprüfung wird mit Toluol–Ethylacetat (1:3) vorgenommen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Toluol–Ethylacetat, 1:3) fällt **27** aus absol. Ether in feinen farblosen Kristallen an; Ausb. 40.9 mg (68%), Schmp. 84–85°, $[\alpha]_D^{20}$ +17.3° (c 0.9, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): δ 5.76 (d, H-1), 5.73 (d, H-1'), 5.16 (dd, H-2), 5.14 (dd, H-2'), 5.30 (dd~t, H-3), 5.27 (dd~t, H-3'), 5.15 (dd~t, H-4), 5.09 (dd~t, H-4'), 3.92 (mc, H-5,5'), 4.28 (ddd, H-6a), 4.27 (ddd, H-6'a), 4.17 (ddd, H-6b), 4.18 (ddd, H-6'b), 4.57 (AB, 2 H, Cl₃CCH₂), 2.01(2), 2.03, 2.04, 2.06(2), 2.12 und 2.13 (je s, 24 H, OAc); $J_{1,2}$ 8.2, $J_{1',2'}$ 8.2, $J_{2,3}$ 9.0, $J_{2',3'}$ 9.2, $J_{3,4} = J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4,5} = J_{4',5'}$ 9.9, $J_{5,6a}$ 2.6, $J_{5',6'a}$ 2.4, $J_{5,6b}$ 4.6, $J_{5',6'b}$ 4.4, $J_{6a,6b} = J_{6'a,6'b}$ 11.8, $J_{6a,P}$ 4.8, $J_{6'a,P}$ 5.4, $J_{6b,P}$ 6.4, $J_{6'b,P}$ 7.6 Hz; ¹³C-n.m.r. (CDCl₃): δ 91.3 (C-1,1'), 67.4 (C-2,2'), 69.9 (C-3,3'), 67.3 (C-4, C-4'), 72.5 (C-5), 72.3 (C-5'), 65.7 (C-6), 65.4 (C-6'), 169.7, 169.1, 168.8, 168.6 (COCH₃), 20.4, 20.3, 20.2 (COCH₃), 94.6 (CH₂CCl₃), 76.6 (CH₂CCl₃); ²J_{PO,C-6} 4.6, ²J_{PO,C-6'} 4.3, ³J_{POC,C-5'} 7.6, ³J_{POC,C-5} 5.7, ³J_{POC,C} 11.8 Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): δ –2.89.

Anal. Ber. für C₃₀H₄₀Cl₃O₂₂P (890.0): C, 40.49; H, 4.53; Gef.: C, 40.83; H, 4.64.

Note: Gestrückene Protonen (H') und Kohlenstoffatome (C') weisen auf die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und ggf. Kopplungskonstanten in den beiden identischen Zuckersubstituenten der prochiralen Triesterphosphate hin.

[Di(benzyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranosid-6)]-(2,2,2-trichlorethyl)-phosphat (30). — Nach der AAV II werden **11** (85.3 mg, 0.10 mmol), **10** (48.7 mg, 0.09 mmol) und MSNT (133.3 mg, 0.45 mmol) umgesetzt, aufgearbeitet und säulenchromatographisch (Toluol–Ethylacetat, 6:1) gereinigt; Ausb. 105.8 mg (83%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} +38.2^\circ$ (c 1.2, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 4.66 (d, H-1), 4.65 (d, H-1'), 3.51 (dd, H-2), 3.50 (dd, H-2'), 4.60 (dd~t, H-3,3'), 3.53 (dd~t, H-4,4'), 3.93 (dd, H-5,5'), 4.12 (ddd, H-6b, H-6'b), 4.26 (mc, H-6a,6'a), 4.79 und 5.02, 4.55 und 4.90, 4.55 und 4.83, 4.55 und 4.59 (4 AB, je 2 H, PhCH_2), 4.52 (mc, 2 H, Cl_3CCH_2), 7.28 (mc, 40 H, H-Aryl); $J_{1,2} = J_{1',2'} 3.8$, $J_{2,3} = J_{2',3'} 9.3$, $J_{3,4} = J_{3',4'} 9.4$, $J_{4,5} = J_{4',5'} 9.0$, $J_{5,6a} = J_{5',6'a} 2.2$, $J_{5,6b} = J_{5',6'b} 6.8$, $J_{6a,6b} = J_{6'a,6'b} 13.4$, $J_{6'b,P} 6.6$, $J_{A,B} 10.6$, 10.8, 11.0 und 10.6 Hz; $^{31}\text{P-n.m.r.}$ (CDCl_3): $\delta -1.88$.

Anal. Ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{72}\text{Cl}_3\text{O}_{14}\text{P}$ (1274.7): C, 65.96; H, 5.69. Gef.: C, 65.13; H, 5.81.

Siehe note bei 27.

[Di(1,2:3,5-di-O-benzyliden- α -D-glucofuranose-6)]-(2-chlorphenyl)-phosphat (31). — Nach der AAV II werden **13** (3.65 g, 5.82 mmol), **12** (1.71 g, 4.8 mmol) und MSNT (4.45 g) umgesetzt, aufgearbeitet und säulenchromatographisch (Toluol–Ethylacetat, 10:1) gereinigt; Ausb. 3.75 g (88%), farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{20} +20.2^\circ$ (c 0.5, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 6.19 (d, H-1,1'), 4.75 (d, H-2), 4.78 (d, H-2'), 4.58 (d, H-3), 4.42 (d, H-3'), 4.16 (dd, H-4), 4.08 (dd, H-4'), 4.44 (m, 3 H, H-5,5',6a,6'a,6b,6'b), 6.08 (s, 1,2-PhCH), 6.04 (s, 1',2'-PhCH), 5.88 (s, 3,5-PhCH), 5.67 (s, 3',5'-CH), 7.10–7.60 (m, 24 H, H-Aryl); $J_{1,2} = J_{1',2'} 3.6$, $J_{3,4} = J_{3',4'} 2.6$, $J_{4,5} = J_{4',5'} 1.8$ Hz.

Anal. Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{ClO}_{14}\text{P}$ (885.3): C, 62.41; H, 4.78. Gef.: C, 62.32; H, 4.75.

Siehe note bei 27.

(1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-3)-(1,2:3,5-di-O-benzyliden- α -D-glucofuranose-6)-(2-chlorphenyl)-phosphat (37). — Nach der AAV II werden **15** (1.3 g, 2.06 mmol), **12** (632.8 mg, 1.77 mmol) und MSNT (1.65 g, 5.55 mmol) umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert einen tiefroten Sirup, der zweifach säulenchromatographisch (Toluol–Ethylacetat, 20:1 und 8:1) gereinigt wird; Ausb. 730 mg (47%), schaumartiger Feststoff, $[\alpha]_D^{20} +62.8^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 5.74 (d, H-1), 5.68 (d, H-1*), 4.57 (m, H-2,2*), 4.93 (m, H-3), 5.06 (m, H-3*), 3.81 (dd, H-4,4*), 4.03 (m, H-5,5*), 4.41 (m, 2 H, H-6a,6'a,6e,6'e), 6.16 (d, H-1',1'*), 4.73 (d, H-2',2'*), 5.52–5.55, 5.78–5.92, 6.02–6.07 (mc, 4 H, PhCH), 6.60–7.70 (m, 24 H, H-Aryl); $J_{1,2} = J_{1',2'} 5.2$, $J_{3,4} = J_{3',4'} 9.4$, $J_{3,P} = J_{3',P} 5.1$, $J_{4,5} = J_{4',5'} 9.5$, $J_{1',2'} = J_{2',2'*} 3.6$ Hz.

Anal. Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{ClO}_{14}\text{P}$ (885.3): C, 62.41; H, 4.78. Gef.: C, 62.31; H, 4.77.

Note: Gesternte Signale (H*, C*) weisen auf unterschiedliche chemische Verschiebungen und ggf. Kopplungskonstanten in den Saccharideinheiten der Triesterphosphat-Diastereomeren (durchweg ~1:1) hin.

(endo-1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-3)-(benzyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-glucopyranoside-6)-(2,2,2-trichlorethyl)-phosphat (**39**). — Nach der AAV II werden **19** (79.4 mg, 0.12 mmol), **10** (61.5 mg, 0.11 mmol) und MSNT (142.2 mg, 0.48 mmol) umgesetzt, aufgearbeitet und säulenchromatographisch (Toluol-Ethylacetat 6:1) getrennt. Diastereomer **a**: Ausb. 41.5 mg (32%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} +56.9^\circ$ (c 0.9, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 5.69 (d, H-1), 4.31 (dd, H-2), 4.79 (ddd~dt, H-3), 3.72 (dd~t, H-4), 3.98 (ddd~dt, H-5), 4.37 (dd, H-6a), 3.66 (dd~t, H-6b), 4.70 (d, H-1'), 3.37 (dd, H-2'), 3.99 (dd~t, H-3'), 3.44 (dd~t, H-4'), 4.25 (mc, 2 H, H-6'a,6'b), 5.88 (s, 1,2-PhCH), 5.46 (s, 4,6-PhCH), 4.79 und 4.97, 4.53 und 4.82, 4.50 und 4.60, 4.41 und 4.53 (4 AB, je 2 H, PhCH₂), 4.37 und 4.46 (AB, 2 H, Cl₃CCH₂), 7.30 (mc, 30 H, H-Aryl); $J_{1,2}$ 5.2, $J_{2,3}$ 4.2, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{3,P}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.2, $J_{5,6a}$ 5.6, $J_{5,6b}$ 9.8, $J_{6a,6b}$ 10.6, $J_{1',2'}$ 3.8, $J_{2',3'}$ 9.8, $J_{3',4'}$ 9.2, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{\text{PhCH(A,B)}}$ 11.0, 11.0, 12.4 und 12.0, $J_{\text{Cl}_3\text{CCH}_2(\text{A,B})}$ 11.0, $J_{\text{HCO,P}}$ 6.0 Hz; $^{31}\text{P-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ -3.36. Diastereomer **b**: Ausb. 49.2 mg (38%), farbloses Öl, $[\alpha]_D^{20} +53.7^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 5.62 (d, H-1), 4.28 (dd~t, H-2), 4.87 (ddd~dt, H-3), 3.73 (dd~t, H-4), 4.37 (dd, H-6a), 3.70 (dd~t, H-6b), 4.76 (d, H-1'), 3.47 (dd, H-2'), 3.48 (dd~t, H-4'), 3.83 (mc, 1 H, H-5'), 4.01 (mc, 2 H, H-6'a,6'b), 5.78 (s, 1,2-PhCH), 5.44 (s, 4,6-PhCH), 4.84 und 5.02, 4.48 und 4.79, 4.47 und 4.79 (3 AB, je 2 H, PhCH₂), 4.60 (m, 4 H, H-5,3', PhCH₂), 4.15 und 4.42 (AB, 2 H, CCl₃CH₂), 7.30 (mc, 30 H, H-Aryl); $J_{1,2}$ 5.3, $J_{2,3}$ 5.0, $J_{3,4} = J_{3,P}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.4, $J_{5,6a}$ 5.2, $J_{5,6b}$ 9.8, $J_{6a,6b}$ 10.6, $J_{1',2'}$ 3.8, $J_{2',3'}$ 9.6, $J_{3',4'} = J_{4',5'}$ 9.8, $J_{\text{PhCH}_2(\text{A,B})}$ 11.0, 12.0, 12.0, $J_{\text{Cl}_3\text{CCH}_2(\text{A,B})}$ 11.3, $J_{\text{HCO,P}}$ 6.8 Hz; $^{31}\text{P-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ -3.39.

Anal. Ber. für C₅₀H₅₆Cl₃O₁₄P (1090.4): C, 61.69; H, 5.18. Gef.: C, 61.47; H, 5.09.

Als Nebenprodukt wird Benzyl-2,3,4-tri-O-benzyl-6-O-mesitylensulfonyl- α -D-glucopyranosid als farbloses Öl isoliert und charakterisiert, $[\alpha]_D^{20} +37.4^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 4.72 (d, H-1), 3.68 (dd, H-2), 4.01 (dd~t, H-3), 3.42 (dd~t, H-4), 3.79 (ddd, H-5), 4.15 (dd, H-6a), 3.98 (dd, H-6b), 4.79 und 5.00, 4.50 und 4.84, 4.60 und 4.64, 4.50 und 4.52 (4 AB, je 2 H, PhCH₂), 2.22 und 2.54(2) (je s, 9 H, 3 Aryl-CH₃), 7.08 und 7.22 (je mc, 22 H, H-Aryl); $J_{1,2}$ 3.8, $J_{2,3}$ 9.8, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 4.5, $J_{5,6b}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 10.8, $J_{\text{A,B}}$ 10.8, 10.6, 11.8 und 12.0 Hz.

Anal. Ber. für C₄₃H₄₆O₈S (722.9): C, 71.44; H, 6.41. Gef.: C, 71.67; H, 6.53.

(1,2:4,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucopyranose-3)-(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-6)-(2,2,2-trichloroethyl)-phosphat (**33**). — Es werden gemäß der AAV II **21** (575.9 mg, 1.0 mmol) und **8** (313.5 mg, 0.9 mmol) mit MSNT (592.6 mg, 2.0 mmol) in absol. Pyridin (5.0 mL) kondensiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Toluol-Ethylacetat, 1:3) liegt **33** als farbloses Öl vor; Ausb. 596.6 mg (79%), $[\alpha]_D^{20} -7.6^\circ$ (c 0.6, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 5.92 (d, H-1), 5.91 (d, H-1*), 4.88 (d, H-2), 4.83 (d, H-2*), 4.87 (dd, H-3), 4.84

(dd, H-3*), 4.24 (dd, H-6a,6*a), 5.59 (d, H-1'), 5.58 (d, H-1'*), 5.11 (dd, H-2'*), 5.58 (dd~t, H-3',3'*), 4.37 (ddd, H-6'a), 5.45 (m, H-4',4'*), 4.24 (m, H-6'a,5,5*, 6'b,6'*b), 4.11 (m, 4 H, H-4,4*,6b,6*b), 4.13 (m, H-5',5'*), 4.64 (AB, CH₂CCl₃, CH₂CCl₃*), 1.97, 1.99, 2.00, 2.01, 2.03, 2.04, 2.07, 2.09 (je s, je 3 H, OAc), 1.30, 1.31, 1.33, 1.36, 1.39, 1.42, 1.48, 1.53 (je s, je 3 H, CH₃); $J_{1,2} = J_{1,2*} 3.8$, $J_{3,4} 2.8$, $J_{3,4*} 3.0$, $J_{3,P} = J_{3*,P} 7.4$, $J_{5,6a} = J_{5*,6*a} 4.5$, $J_{6a,6b} = J_{6*a,6*b} 8.8$, $J_{1',2'} 8.2$, $J_{1',2'*} 8.0$, $J_{2',3'} \approx J_{2',3'*} \approx J_{3',4'} \approx J_{3',4'*} 9.2$, $J_{5',6'a} 2.0$, $J_{6a,P} 6.6$, $J_{6'a,6'b} 11.4$ Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): $\delta -3.58$ und -4.61 .

Anal. Ber. für C₂₈H₄₀Cl₃O₁₈P (802.0): C, 41.94; H, 5.03. Gef.: C, 41.45; H, 4.78.

Siehe note bei 37.

(1,2,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-3)-(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-6)-(2,2,2-trichlorethyl)-phosphat (35). — Nach der AAV II werden 23 (790 mg, 1.19 mmol) und 8 (372.7 mg, 1.07 mmol) in absol. Pyridin (15 mL) gelöst und mit MSNT (1.5-fachen Überschuß) kondensiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Toluol-Ethylacetat, 3:2) wird 35 (664.6 mg, 70%) als weißer amorpher Schaum erhalten, $[\alpha]_D^{20} +11.1^\circ$ (c 0.9, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): $\delta 5.72$, 5.74, 5.76, 5.78 (je d, 2 H, H-1,1*,1',1'*), 5.21 (m, 3 H, H-3',3'*), 5.10 (m, 2 H, H-4,4*,4',4'*), 4.68 (ddd~dd, H-3,3*), 4.49 (AB, 2 H, CH₂CCl₃, CH₂CCl₃*), 4.35 (dd, H-6a), 4.32 (dd, H-6a*), 4.21 (m, H-6'a,6'*a), 4.11 (dd, H-6b,6*b), 4.03 (m, H-6'b,6'*b), 3.94 (m, H-5,5*), 3.84 (m, H-5',5'*), 2.01–2.18 (11 s, 24 H, 8 OAc); $J_{1,2} = J_{1,2*} = J_{1',2'} = J_{1',2'*} 8.3$, $J_{2,3} \approx J_{3,4} \approx J_{3,P} \approx J_{2',3'} \approx J_{3',4'} \approx J_{3',4*} 9.1$, $J_{5,6a} 4.2$, $J_{5',6*a} 4.4$, $J_{5,6b} = J_{5',6*b} 2.1$, $J_{6a,6b} = J_{6'a,6*b} 12.2$ Hz; ¹³C-n.m.r. (CDCl₃): $\delta 91.50$ (C-1), 91.59 (C-1*), 70.39 (C-2), 70.39 (C-2*), 78.64 (C-3), 78.57 (C-3*), 67.75 (C-4), 67.42 (C-4*), 72.54 (C-5), 72.61 (C-5*), 61.35 (C-6, C-6*), 91.26 (C-1', C-1'*), 69.90 (C-2'), 69.99 (C-2'*), 72.18 (C-3'), 72.07 (C-3'*), 67.75 (C-4'), 67.42 (C-4'*), 72.84 (C-5'), 72.92 (C-5'*), 66.25 (C-6'), 66.00 (C-6'*), 170.49–168.88 (9 COCH₃), 20.87–20.45 (6 COCH₃), 94.62 (CH₂CCl₃, CH₂CCl₃*), 76.97 (CH₂CCl₃), 77.02 (CH₂CCl₃*); $^2J_{PO,C-3} = ^2J_{PO,C-3*} 5.4$, $^2J_{PO,C-6'} 5.3$, $^2J_{PO,C-6''} 4.5$, $^2J_{POC} 4.2$, $^2J_{POC*} 3.4$, $^3J_{POC,C-2} = ^3J_{POC,C-2*} 4.3$, $^3J_{POC,C-5'} 6.3$, $^3J_{POC,C-5''} 8.0$, $^3J_{POC,C} = ^3J_{POC,C*} 11.7$ Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): $\delta -3.44$ und -3.66 .

Anal. Ber. für C₃₀H₄₀Cl₃O₂₂P (890.0): C, 40.49; H, 4.53. Gef.: C, 40.12; H, 4.32.

Siehe note bei 37.

(1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose-2)-(1,2:3,5-di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-6)-(2-chlorphenyl)-phosphat (40). — Nach der AAV II werden die Phosphatkomponente 25 (3.08 g, 4.93 mmol) und 12 (1.48 g, 4.15 mmol) unter Zugabe von MSNT (4.45 g, 15.0 mmol) kondensiert. Nach Aufarbeitung und zweifacher säulenchromatographischer Reinigung (Toluol-Ethylacetat, 4:1) wird das Produkt als farbloser Schaum erhalten; Ausb. 1.82 g (51%), $[\alpha]_D^{20} +59.4^\circ$ (c 1.0, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃-CD₃OD, 1:1): $\delta 6.24$ (d, H-1), 6.22 (d, H-1*), 5.14 (t, H-3), 4.86 (t, H-3*), 5.55 (t, H-4), 5.46 (d, H-4*), 4.05 (mc, 2 H, H-

6a,6b,6*a,6*b), 6.43 (d, H-1'), 6.24 (d, H-1*), 4.81 (d, H-2'), 4.79 (d, H-2'*), 4.75 (d, H-3'), 4.72 (d, H-3'*), 4.00–4.57 (m, 6 H, H-2,2*,5,5*,4',4'*,5',5'*,6'a,6'* a,6'b,6'*b), 1.90–2.22 (div. s, 12 H, 4 OAc), 5.83, 5.84, 6.10 und 6.12 (div. s, 2 H, PhCH), 7.00–7.60 (m, 14 H, H-Aryl); $J_{1,2} = J_{1',2'} = 3.8$, $J_{2,3} = J_{2',3'} = 9.8$, $J_{3,4} = J_{3',4'} = 9.7$, $J_{4,5} = J_{4',5'} = 9.7$, $J_{1',2'} = J_{1'',2''} = 3.6$, $J_{3',4'} = J_{3'',4''} = 3.6$ Hz.

Anal. Ber. für $C_{40}H_{42}ClO_{18}P$ (877.2): C, 54.77; H, 4.83. Gef.: C, 55.17; H, 5.39.

Siehe note bei 37.

(1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose-2)-(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-6)-(2,2,2-trichlorethyl)-phosphat (**41**). — Nach der AAV II werden **26** (1.0 g, 1.51 mmol) und **8** (487.6 mg, 1.40 mmol) mit MSNT (2.5-fachen Überschuß) kondensiert. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Toluol–Ethylacetat, 3:2) liefert **41** als Diastereomeren-gemisch; Ausb. 810 mg (65%) [i.c.-Trennung an RP8 (Acetonitril–Wasser, 2:1): 78%], weiße, amorphe Substanz, $[\alpha]_D^{20} +53.7^\circ$ (c 2.9, Chloroform); 1H -n.m.r. ($CDCl_3$): δ 6.50 (d, H-1), 6.44 (d, H-1*), 4.65 (ddd, H-2), 4.63 (ddd, H-2*), 5.49 (dd~t, H-3), 5.48 (dd~t, H-3*), 5.16 (dd~t, H-4), 5.13 (dd~t, H-4*), 4.10 (mc, 3 H, H-5,5*,6a,6*a,6b,6*b), 5.74 (d, H-1'), 5.73 (d, H-1'*), 5.15 (dd, H-2'), 5.13 (dd, H-2'*), 5.27 (dd~t, H-3'), 5.267 (dd~t, H-3'*), 5.13 (dd~t, H-4'), 5.03 (dd~t, H-4'*), 3.88 (mc, H-5',5'*), 4.25 (mc, H-6'a,6'a*), 2.02–2.21 (13 s, 24 H, 8 OAc), 4.55 (m, 2 H, CH_2CCl_3 , $CH_2CCl_3^*$); $J_{1,2} = J_{1',2'} = 3.8$, $J_{2,3} = 9.6$, $J_{2',3'} = 9.8$, $J_{2,p} = J_{2',p'} = 8.6$, $J_{3,4} = J_{3',4'} = J_{4,5} = J_{4',5'} = 9.8$, $J_{1',2'} = J_{1'',2''} = 8.2$, $J_{2',3'} = 9.4$, $J_{2',3',p'} = 9.2$, $J_{3',4'} = J_{3'',4''} = J_{4',5'} = J_{4'',5''} = 9.3$ Hz; ^{13}C -n.m.r. ($CDCl_3$): δ 88.72 (C-1,1*), 73.49 (C-2), 73.43 (C-2*), 72.48 (C-3,3*), 67.43 (C-4,4*), 72.26 (C-5,5*), 61.20 (C-6,6*), 91.33 (C-1'), 91.26 (C-1'*), 69.38 (C-2'), 69.31 (C-2'*), 69.81 (C-3',3'*), 67.34 (C-4'), 67.19 (C-4'*), 70.15 (C-5'), 70.07 (C-5'*), 65.92 (C-6'), 65.57 (C-6'*), 170.20–168.29 (13 $COCH_3$), 20.54–20.24 (4 $COCH_3$), 94.37 (CH_2CCl_3), 94.33 ($CH_2CCl_3^*$), 76.83 (CH_2CCl_3), 76.61 ($CH_2CCl_3^*$); $^2J_{PO,C-2} = ^2J_{PO,C-2'} = 4.4$, $^2J_{PO,C-6'} = ^2J_{PO,C-6''} = 5.4$, $^2J_{POC} = 3.3$, $^2J_{POC'} = 4.4$, $^3J_{POC,C-3} = ^3J_{POC,C-3'} = 5.9$, $^3J_{POC,C-6'} = 6.2$, $^3J_{POC,C-6''} = 6.6$, $^3J_{POC,C} = 12.0$, $^3J_{POC,C'} = 10.9$ Hz; ^{31}P -n.m.r. ($CDCl_3$): δ -3.28 und -3.37.

Anal. Ber. für $C_{30}H_{40}Cl_3O_{22}P$ (890.0); C, 40.49; H, 4.53. Gef.: C, 40.52; H, 4.50.

Siehe note bei 37.

Darstellung der Phosphorsäurediester-triethylammoniumsalze 7 (Allgemeine Arbeitsvorschrift III, AAV III). — Phosphorsäuretriesther **6** (1 mmol) wird mehrmals in absol. Pyridin aufgenommen und zur Trockne eingeeengt, dann in absol. Pyridin (20 mL) gelöst, mit Zink (12.5 mmol) und TPSOH (0.125 mmol) versetzt und unter Schutzgas bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h läßt sich dünnschichtchromatographisch (Chloroform–Methanol, 5:1) die vollständige Umsetzung zum Diester nachweisen. Das Zink wird abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform (100 mL) versetzt. Durch Waschen mit m TEAB (20 mL), fünfmal 0.2M TEAB (20 mL) und Wasser (20 mL) wird in das Triethylammoniumsalz übergeführt, dann über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Durch mehrmalige Zugabe von Chloroform–Toluol

(7:3) wird das Pyridin kodestillativ entfernt. Abschließend erfolgt die säulen-chromatographische Reinigung durch l.c. auf LiChrosorb RP8.

[*Di*(1,2,3,4-*tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose-6*)]-(triethylammonium)-phosphat (**28**). — (a). Es werden gemäß AAV III **27** (152.5 mg, 0.17 mmol) mit Zink (139.7 mg, 2.14 mmol) und TPSOH (5.7 mg, 0.02 mmol) umgesetzt und aufgearbeitet; Ausb. 89 mg (61%).

(b). Bei Kühlung im Eisbad werden unter Schutzgas absol. Pyridin (5 mL) tropfenweise mit 0.016 mL (0.16 mmol) Methylphosphorodichloridat versetzt, wobei das *N*-Methylpyridinium-Salz ausfällt. Nach 15 min wird **8** (278 mg, 0.80 mmol) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt (D.c.: Chloroform–Methanol; 5:1). Der Reaktionsansatz wird in Chloroform (50 mL) aufgenommen, mit M TEAB (10 mL), fünfmal mit 0.2M TEAB (10 mL) und mit Wasser (10 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Entfernen von Pyridin erfolgt kodestillativ durch mehrmalige Zugabe von Chloroform–Toluol (7:3). Durch l.c.-Trennung an LiChrosorb RP8 mit Acetonitril–Wasser (1:1) wird die überschüssige Alkoholkomponente **8** quantitativ abgetrennt. Man erhält **28** als weiße, amorphe Substanz, Ausb. 84 mg (61%), $[\alpha]_D^{20} +23.9^\circ$ (c 0.8, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): δ 5.74 (d, 2 H, H-1), 5.10 (dd~t, 2 H, H-2), 5.25 (dd~t, 2 H, H-3), 5.08 (dd~t, 2 H, H-4), 3.98 (ddd~dd, 2 H, H-5), 3.86 (ddd, 2 H, H-6a), 3.83 (ddd, 2 H, H-6b), 2.00, 2.02, 2.05, 2.11 (je s, je 6 H, 8 OAc), 3.05 und 3.06 (je q, 6 H, 2 CH₂CH₃), 1.31 (t, 9 H, 3 CH₂CH₃), 12.18 (s, NH⁺); $J_{1,2}$ 8.2, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 9.6, $J_{4,5}$ 9.2, $J_{5,6a} = J_{5,6b}$ 5.4, $J_{6a,P} = J_{6b,P}$ 2.8, $J_{H,H}$ 7.2, $J_{CH_2,NH}$ 3.6 Hz; ¹³C-n.m.r. (CDCl₃): δ 91.5 (C-1), 70.3 (C-2), 72.8 (C-3), 68.1 (C-4), 73.4 (C-5), 63.7 (C-6), 168.9, 169.7, 169.1, 168.9 (COCH₃), 20.5, 20.4, 20.3 (COCH₃), 45.4 (CH₂), 8.3 (CH₃); ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): δ -0.52.

Anal. Ber. für C₃₄H₅₄NO₂₂P (859.8): C, 47.50; H, 6.33; N, 1.63. Gef.: C, 47.83; H, 6.56; N, 1.53.

(1,2:5,6-*Di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose-3*)-(1,2,3,4-*tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranose-6*)-(triethylammonium)-phosphat (**34**). — Entsprechend der AAV III wird **33** (353.4 mg, 0.44 mmol) mit TPSOH (29.5 mg, 0.11 mmol) und Zink (360.0 mg, 5.51 mmol) in absol. Pyridin (8 mL) umgesetzt. Nach l.c.-Trennung an LiChrosorb RP8 (MeOH–Wasser–0.1M TEAB, 10:10:1) wird **34** als farbloses Öl erhalten, Ausb. 150 mg (44%), $[\alpha]_D^{20} +9.1^\circ$ (c 1.2, Chloroform); ¹H-n.m.r. (CDCl₃): δ 5.85 (d, H-1), 4.84 (d, H-2), 4.59 (dd, H-3), 4.21 (ddd, H-4), 4.38 (ddd, H-5), 4.09 (dd, H-6a), 4.02 (dd, H-6b), 1.28, 1.32, 1.40, 1.47 (je s, je 3 H, 4 CH₃), 5.68 (d, H-1'), 5.08 (dd, H-2'), 5.21 (dd~t, H-3'), 5.09 (dd~t, H-4'), 3.81 (ddd, H-5'), 4.08 (ddd, H-6'a), 3.95 (ddd, H-6'b), 1.98, 2.01, 2.03, 2.07 (je s, je 3 H, 4 OAc), 3.06 (q, 6 H, 3 CH₂CH₃), 1.33 (t, 9 H, 3 CH₂CH₃), 12.14 (s, NH⁺); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 0, $J_{3,4}$ 2.9, $J_{3,P}$ 7.4, $J_{4,5}$ 6.0, $J_{4,P}$ 2.8, $J_{5,6a}$ 6.4, $J_{5,6b}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 8.7, $J_{1',2'}$ 8.3, $J_{2',3'}$ 9.4, $J_{3',4'}$ 9.6, $J_{4',5'}$ 9.8, $J_{5',6'a}$ 2.4, $J_{5',6'b}$ 4.6, $J_{6'a,P}$ 5.4, $J_{6'b,P}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.4, $J_{H,H}$ 7.4 Hz; ³¹P-n.m.r. (CDCl₃): δ -1.17.

Anal. Ber. für C₃₂H₅₄NO₁₈P (771.8): C, 49.80; H, 7.05; N, 1.81. Gef.: C, 49.62; H, 7.17; N, 1.91.

(1,2,4,6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-3)-(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-6)-(triethylammonium)-phosphat (**36**). — Es wird **35** (454.9 mg, 0.511 mmol) nach der AAV III zur Reaktion gebracht. Die l.c.-Trennung an LiChrosorb RP8 liefert **36** in einer Ausbeute von 312 mg (71%), $[\alpha]_D^{20} +17.5^\circ$ (c 1.5, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 5.68 (d, H-1*), 5.04 (dd, H-2*), 4.50 (ddd~t, H-3), 5.02 (dd~t, H-4*), 3.08 (ddd, H-5), 4.24 (dd, H-6a), 4.03 (dd, H-6b), 5.67 (d, H-1'*), 5.04 (dd, H-2'*), 5.19 (dd~t, H-3'), 5.00 (dd~t, H-4'*), 3.81 (ddd~mc, H-5'), 3.98 (ddd~mc, H-6'a), 3.84 (ddd~mc, H-6'b), 1.95, 1.98, 2.03(2), 2.05(2), 2.07, 2.09 (je s, je 3 H, 8 OAc), 2.98 und 2.99 (je q, 6 H, 3 CH_2CH_3), 1.27 (t, 9 H, 3 CH_2CH_3), 12.11 (s, NH^+); $J_{1,2}$ 8.4, $J_{2,3}$ 9.6, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{3,P}$ 9.2, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 2.2, $J_{5,6b}$ 4.9, $J_{6a,6b}$ 12.4, $J_{1',2'}$ 8.4, $J_{2',3'}$ 9.6, $J_{3',4'}$ 9.4, $J_{4',5'}$ 9.6, $J_{5',6'a}$ 2.6, $J_{5',6'b}$ 5.0, $J_{6'a,P}$ 5.2, $J_{6'b,P}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.9, $J_{\text{H,H}}$ 7.2, $J_{\text{CH}_2,\text{NH}}$ 3.0 Hz; $^{13}\text{C-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 91.51 (C-1*), 71.05 (C-2), 74.86 (C-3), 68.47 (C-4), 72.78 (C-5), 61.67 (C-6), 91.29 (C-1'*), 70.00 (C-2'), 72.21 (C-3'), 67.84 (C-4'), 73.92 (C-5'), 63.54 (C-6'); 170.38, 169.86, 169.80, 169.50, 169.04, 168.76, 168.57 (COCH_3), 20.86, 20.69, 20.58, 20.47, 20.31 (COCH_3), 45.17 (CH_2), 8.20 (CH_3), $^2J_{\text{PO,C-3}}$ 5.5, $^2J_{\text{PO,C-6'}}$ 4.4, $^3J_{\text{POC,C-2}}$ 3.2, $^3J_{\text{POC,C-4}}$ 3.3, $^3J_{\text{POC,C-5'}}$ 7.8 Hz; $^{31}\text{P-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ -0.82.

Anal. Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{NO}_{22}\text{P}$ (859.8): C, 47.50; H, 6.33; N, 1.63. Gef.: C, 47.20; H, 6.12; N, 1.49.

Können wechselseitig vertauscht sein.

(1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose-2)-(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose-2)-(triethylammonium)-phosphat (**42**). — Nach AAV III wird **41** (1.5 g, 1.69 mmol) umgesetzt. Die chromatographische Reinigung erfolgt durch l.c.-Trennung (Methanol-Wasser-0.1M TEAB, 20:10:1), Ausb. 919 mg (63%), $[\alpha]_D^{20} +61.2^\circ$ (c 1.1, Chloroform); $^1\text{H-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 6.54 (d, H-1), 4.34 (ddd, H-2), 5.42 (dd~t, H-3), 5.07 (dd~t, H-4), 4.04 (mc, H-5*), 4.22 (dd, H-6a), 4.05 (dd, H-6b), 5.73 (d, H-1'), 5.08 (dd, H-2'), 5.25 (dd~t, H-3'), 5.08 (dd~t, H-4'), 3.86 (mc, H-5'*), 4.04 (mc, H-6'a), 3.86 (mc, H-6'b), 2.00, 2.02, 2.03, 2.05, 2.06, 2.07, 2.08, 2.15 (je s, je 3 H, 8 OAc), 3.03 und 3.04 (je q, 6 H, 3 CH_2CH_3), 1.31 (t, 9 H, 3 CH_2CH_3), 12.11 (s, NH^+); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{2,P}$ 8.6, $J_{3,4}$ 9.8, $J_{4,5}$ 10.0, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{5,6b}$ 2.5, $J_{6a,6b}$ 12.5, $J_{1',2'}$ 8.2, $J_{2',3'}$ 9.5, $J_{3',4'}$ 9.2, $J_{4',5'}$ 9.0, $J_{\text{H,H}}$ 7.3, $J_{\text{CH}_2,\text{NH}}$ 4.6 Hz; $^{13}\text{C-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ 90.08 (C-1), 70.68 (C-2), 70.92 (C-3), 68.16 (C-4), 69.00 (C-5), 61.56 (C-6), 91.25 (C-1'), 70.11 (C-2'), 72.75 (C-3'), 67.92 (C-4'), 73.71 (C-5'), 63.39 (C-6'), 170.23, 170.08, 169.74, 169.40, 169.26, 169.02, 168.77, 168.54 (COCH_3), 20.69, 20.62, 20.44, 20.37, 20.33, 20.27 (COCH_3), 45.36 (CH_2), 8.26 (CH_3); $^2J_{\text{PO,C-2}}$ 4.8, $^2J_{\text{PO,C-6'}}$ 4.2, $^3J_{\text{POC,C-1}}$ 0, $^3J_{\text{POC,C-3}}$ 6.8, $^3J_{\text{POC,C-5'}}$ 8.2 Hz; $^{31}\text{P-n.m.r.}$ (CDCl_3): δ -1.21.

Anal. Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{NO}_{22}\text{P}$ (859.8): C, 47.50; H, 6.33; N, 1.63. Gef.: C, 47.24; H, 6.03; N, 1.54.

Können vertauscht sein.

[Di(1,2,3,4-tetra-O-acetyl- α,β -D-glucopyranose-6)]-natriumphosphat (**29**). — Verbindung **32** (1.21 g, 1.52 mmol) wird in 1,4-Dioxan-Wasser (10:1) gelöst, mit

Pd-C (600 mg) versetzt und 12 h unter leichtem H_2 -Überdruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das leicht verunreinigte Produkt **1** zur Reinigung peracetyliert. Zur Entfernung von Pyridin wird mehrmals mit Toluol-Chloroform (7:3) abgezogen und säulenchromatographisch mit Chloroform-Methanol (9:1) gereinigt. Nach Einengen wird in Methanol aufgenommen, über Aktivkohle filtriert, erneut eingengt und im Hochvakuum getrocknet; **29** wird als farblose, pulverartige Festschubstanz erhalten; Ausb. 440 mg (38%), $[\alpha]_D^{20} + 80.2^\circ$ (c 1.0, Chloroform); α/β -Verhältnis 5:2 (laut 1H -n.m.r.); 1H -n.m.r. ($CDCl_3$): α -Anomer: δ 6.27 (d, H-1), 5.45 (m, H-2), 5.29 (t, H-3), 5.45 (m, H-4), 4.00 (m, H-5, H-6a,6b); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3} = J_{3,4}$ 9.6 Hz; β -Anomer: δ 5.75 (d, H-1), 5.06 (m, H-2,4), 5.15 (ddd, H-3), 4.00 (m, H-5,6a,6b), 2.10 (div. s, 24 H, OAc); $J_{1,2}$ 8.0 Hz.

[*Di*(1,2:3,5-di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-6)]-natriumphosphat (**32**). — Eine Lösung von **31** (1.45 g, 1.64 mmol) in 1,4-Dioxan (50 mL) wird mit Pyridin-2-carbaldoxim (1.09 g, 9.0 mmol) versetzt. Nach Auflösung beider Komponenten werden Tetramethylguanidin (1.02 mL, 9 mmol) und Wasser (25 mL) hinzugefügt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Anschließend wird mit Chloroform verdünnt und zur Entfernung von 2-Chlorphenol viermal mit 2M NaOH und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Einengen der organischen Phase wird das Rohprodukt zweifach säulenchromatographisch gereinigt, wobei zunächst mit Chloroform und nachfolgend mit Chloroform-Methanol (9:1) eluiert wird; Ausb. 1.21 g (93%), farbloser Sirup; 1H -n.m.r. ($CDCl_3$ - CD_3OD , 1:1): δ 5.99 (d, H-1), 4.59 (d, H-2), 4.44 (d, H-3), 4.30 (t, H-4), 4.13 (m, H-5,6a,6b), 5.64 und 5.94 (je s, je PhCH), 7.10–7.40 (m, 20 H, H-Aryl); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{3,4}$ 2.2 Hz.

(1,2:4,6-Di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-3)-(1,2:3,5-di-O-benzyliden- α -D-glucopyranose-6)-natriumphosphat (**38**). — Eine Lösung von **37** (260 mg, 0.29 mmol) und Pyridin-2-carbaldoxim (195 mg, 1.61 mmol) in 1,4-Dioxan (7.5 mL) wird mit Tetramethylguanidin (182 mg, 1.61 mmol) und Wasser (7.5 mL) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird wie bei **32** durchgeführt; Ausb. 135 mg (58%), $[\alpha]_D^{20} + 12.3^\circ$ (c 1.0, Chloroform); 1H -n.m.r. ($CDCl_3$ - CD_3OD , 1:1): δ 5.58 (d, H-1), 4.39 (dd, H-2), 4.55 (dd, H-3), 3.75 (dd, H-4), 3.89 (dd, H-5), 4.25 (m, H-6a,6e), 6.08 (d, H-1'), 4.62 (d, H-2'), 4.34 (d, H-3'), 4.04 (m, 2 H, H-4',6'a), 4.25 (m, 2 H, H-5',6'b), 5.43, 5.58, 5.65 und 5.94 (je s, PhCH), 7.10–7.50 (m, 20 H, H-Aryl); $J_{1,2}$ 5.0, $J_{2,3}$ 1.8, $J_{3,4}$ 8.4, $J_{4,5}$ 9.5, $J_{5,6a}$ 10.2, $J_{5,6e}$ 5.2, $J_{1',2'}$ 3.6, $J_{3',4'}$ 2.4 Hz.

Allgemeine Deacetylierungsvorschrift (AAV IV). — Das Substrat wird in absol. Methanol gelöst, mit einer Spatelspitze Natriummethanolat versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Ionenaustauscher Amberlite 120(H^+) oder Lewatit CP 3050 (H^+) in methanolischer Lösung neutralisiert, abfiltriert, eingengt und im Hochvakuum zu weißen, amorphen Festsubstanzen getrocknet.

(*Di*- α,β -D-glucose-6)-natriumphosphat (**1**). — Nach AAV IV wird **28** (126.1 mg, 0.15 mmol) deacetyliert; Ausb. 62 mg (94%), $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ (c 0.9, Wasser); 1H -n.m.r. (D_2O): α -Anomer: δ 5.07 (d, H-1), 3.39 (dd, H-2), 3.56 (dd~t, H-3),

3.33 (m, H-4), 3.78 (m, H-5), 3.95 (m, H-6a,6b); $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 9.8, $J_{3,4}$ 9.5 Hz; β -Anomer: δ 4.50 (d, H-1), 3.11 (dd, H-2), 3.33 (m, H-3,4), 3.39 (m, H-5), 4.00 (ddd, H-6a), 3.89 (ddd, H-6b); $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 9.5, $J_{4,5}$ 9.8, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{5,6b}$ 1.6, $J_{6a,P}$ 5.6, $J_{6b,P}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz; ^{13}C -n.m.r. (D_2O): α -Anomer: δ 93.16 (C-1), 73.60 (C-3), 72.50 (C-2), 71.37 (C-5), 59.95 (C-6); $^2J_{\text{PO,C-6}}$ 0, $^3J_{\text{POC,C-5}}$ 7.6 Hz; β -Anomer: δ 97.00 (C-1), 76.60 (C-3), 75.60 (C-5), 75.10 (C-2), 65.50 (C-6); $^2J_{\text{POC,C-6}}$ 0, $^3J_{\text{POC,C-5}}$ 7.2 Hz; ^{31}P -n.m.r. (D_2O): δ 1.43 und 1.30.

Anal. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_{14}\text{P}$ (444.3): C, 32.44; H, 4.99. Gef.: C, 32.61; H, 5.20.

(α,β -Glucose-3)-(α,β -D-glucose-6)-natriumphosphat (2). — Nach AAV IV wird **36** (50 mg, 58 μmol) deacetyliert; Ausb. 23 mg (89%), $[\alpha]_D^{20} +38^\circ$ (c 1.0, Wasser); ^1H -n.m.r. (CD_3OD): δ 5.20 (2 $\times$ d, H-1 α ,1' α), 4.63 (d, H-1 β), 4.60 (d, H-1' β), 4.22 (mc, H-3 α ,3 β), 4.14 (mc, H-6' $\alpha\alpha$,6' $\alpha\beta$, H-6' $\beta\alpha$,6' $\beta\beta$), 3.20–3.90 (weitere Ringprotonen); $J_{1\alpha,2\alpha} = J_{1'\alpha,2'\alpha}$ 3.6, $J_{1\beta,2\beta} = J_{1'\beta,2'\beta}$ 8.0 Hz; ^{13}C -n.m.r. (D_2O): δ 96.96 (C-1 β), 91.51 (C-1' β), 93.11 (C-1 α), 92.89 (C-1' α), 82.21 (C-3 β), 79.85 (C-3 α), 79.79 (C-2 β), 76.42 (C-5 β), 76.35 (C-3' β), 75.59 (C-5' β), 75.01 (C-2' β), 74.53 (C-2 α), 73.48 (C-3' α), 72.36 (C-5 α), 72.01 (C-2' α), 71.83 (C-4 α), 71.36 (C-5' α), 70.14 (C-4' β), 70.07 (C-4' α), 69.91 (C-4 α), 65.53 (C-6' α,β), 61.63 (C-6 β), 61.45 (C-6 α); $^2J_{\text{PO,C-3}\alpha}$ 5.4, $^3J_{\text{PO,C-2}\alpha}$ 3.0, $^3J_{\text{POC,C-4}\alpha}$ 2.0, $^2J_{\text{PO,C-6'}\alpha}$ 4.4, $^3J_{\text{POC,C-5'}\alpha}$ 8.0, $^2J_{\text{PO,C-3}\beta}$ 6.4, $^3J_{\text{POC,C-2}\beta}$ 2.2, $^3J_{\text{POC,C-4}\beta}$ 3.3, $^2J_{\text{PO,C-6'}\beta}$ 4.4, $^3J_{\text{POC,C-5'}\beta}$ 7.8 Hz; ^{31}P -n.m.r. (D_2O): δ 1.45 und 1.22.

Anal. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_{14}\text{P}$ (444.3): C, 32.44; H, 4.99. Gef.: C, 32.49; H, 4.96.

(α,β -D-Glucose-2)-(α,β -D-glucose-6)-natriumphosphat (3). — Nach AAV IV wird **48** (150 mg, 0.174 mmol) deacetyliert; Ausb. 70 mg (90%), $[\alpha]_D^{20} +36^\circ$ (c 1.0, Wasser); ^1H -n.m.r. (CD_3OD): δ 6.25 (d, H-1 α), 5.34 (d, H-1' α), 4.87 (d, H-1 β), 4.73 (d, H-1' β), 4.47 (mc, H-6 $\alpha\alpha$,6' $\beta\alpha$, H-6' $\alpha\beta$,6' $\beta\beta$), 4.24 (mc, H-2 α ,2 β), 4.14 (mc, H-5' β); $J_{1\alpha,2\alpha}$ 3.9, $J_{1'\alpha,2'\alpha}$ 3.6, $J_{1\beta,2\beta}$ 7.7, $J_{1'\beta,2'\beta}$ 7.83 Hz; ^{13}C -n.m.r. [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: δ 97.28 (C-1 β ,1' β), 93.45 (C-1 α), 92.04 (C-1' α), 80.37 (C-3 β), 77.16 (C-3' β), 76.99 (C-2 β), 76.77 (C-5 β), 76.43 (C-2' β), 75.90 (C-5' β), 75.34 (C-3' α), 73.81 (C-2' α), 72.83 (C-3 α), 72.69 (C-5 α), 72.55 (C-4 β , C-4' β), 71.64 (C-5' α), 70.68 (C-4 β , C-4' β), 70.41 (C-2 α), 66.07 (C-6' β), 65.86 (C-6 β), 61.94 (C-6' α), 61.80 (C-6 α); $^2J_{\text{PO,C-2}\alpha}$ 9.0, $^2J_{\text{PO,C-6'}\alpha}$ 0, $^3J_{\text{POC,C-3}\alpha}$ 6.6, $^3J_{\text{POC,C-5'}\alpha}$ 8.8, $^2J_{\text{PO,C-2}\beta}$ 5.5, $^2J_{\text{PO,C-6'}\beta}$ 5.1, $^3J_{\text{POC,C-3}\beta}$ 5.6, $^3J_{\text{POC,C-5'}\beta}$ 7.8 Hz; ^{31}P -n.m.r. (D_2O): δ 0.43 und 0.78.

Anal. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_{14}\text{P}$ (444.3): C, 32.44; H, 4.99. Gef.: C, 32.57; H, 5.06.

DANK

Mit Dank wird da auf hingewiesen, daß diese Arbeiten Unterstützungen durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V., Köln aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft sowie der Forschungsbereich Ernährungswissenschaft e.V., Hannover erfahren haben. Herrn Dr. R. Stute, Heilbronn sind wir für zahlreiche fördernde Diskussionen verbunden.

LITERATUR

- 1 K. HEYNS UND H. MAHLMANN, *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.*, 77 (1981) 127–134.
- 2 H. KOCH, H. D. BOMMER UND J. KOPPER, *Starch/Staerke*, 34 (1982) 16–21.
- 3 K. HEYNS, G. GRAEFE UND H. MAHLMANN, *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.*, 75 (1979) 16–24.
- 4 D. L. McDONALD, in W. PIGMANN UND D. HORTON (Eds.), *The Carbohydrates*, 2. Aufl., Vol. I A, Academic Press, New York, 1972, pp. 253–277.
- 5 S. HIZUKURI, S. TABATA UND Z. NIKUMI, *Starch/Staerke*, 22 (1970) 338–343.
- 6 S. TABATA UND S. HIZUKURI, *Starch/Staerke*, 23 (1971) 267–272.
- 7 S. TABATA, K. NAGATA UND S. HIZUKURI, *Starch/Staerke*, 27 (1975) 333–335.
- 8 J. STAWINSKI, T. HOZUMI, S. A. NARANG, C. K. BAHL UND R. WU, *Nucleic Acids Res.*, 4 (1977) 353–371.
- 9 J. C. CATLIN UND F. CRAMER, *J. Org. Chem.*, 38 (1978) 245–250.
- 10 N. KATAGIRI, K. ITAKURA UND S. A. NARANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7332–7337.
- 11 S. S. JONES, B. RAYNER, C. B. REESE, A. UBASAWA UND M. UBASAWA, *Tetrahedron*, 36 (1980) 3075–3085.
- 12 V. AMARNATH UND A. D. BROOM, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 183–214.
- 13 E. OHTSUKA, M. IKEHARA UND D. SÖLL, *Nucleic Acids Res.*, 10 (1982) 6553–6557.
- 14 S. A. NARANG, *Tetrahedron*, 39 (1983) 3–20.
- 15 F. ECKSTEIN UND J. RIZK, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 684, 939.
- 16 F. ECKSTEIN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2228–2235; 2236–2241.
- 17 R. L. WHISTLER, L. W. DONER UND M. KOSIK, *Methods Carbohydr. Chem.*, 6 (1972) 411–412.
- 18 E. A. TALLY, *Methods Carbohydr. Chem.*, 2 (1963) 337–340.
- 19 M. E. EVANS, *Carbohydr. Res.*, 21 (1972) 473–475.
- 20 A. LUBINEAU, A. THIEFFRY UND A. VEYRIÈRES, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 143–148.
- 21 A. LIPTÁK, I. JODÁL UND P. NÁNÁSI, *Carbohydr. Res.*, 44 (1975) 1–11.
- 22 P. R. ADAMS UND R. HARRISON, *Biochem. J.*, 155 (1976) 1–4.
- 23 H. B. WOOD, H. W. DIEHL, JR., UND H. G. FLETCHER, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1986–1987; 3862–3864.
- 24 V. F. BETANDI, M. V. OVCHINNIKOV, L. V. BACKINOWSKY UND N. K. KOCHETKOV, *Carbohydr. Res.*, 107 (1982) 285–291.
- 25 A. LIPTÁK, J. IMRE, J. HARANGI UND P. NÁNÁSI, *Carbohydr. Res.*, 116 (1983) 217–225.
- 26 K. FREUDENBERG UND E. PLANKENKORN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 536 (1938) 257–266.
- 27 B. HELFERICH UND J. ZIRNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2604–2611.
- 28 W. E. DICK, JR., D. WEISLEDER UND J. E. HODGE, *Carbohydr. Res.*, 23 (1972) 229–242.
- 29 J. F. M. DE ROOIJ, G. WILLE-HAZELEGER, P. H. VAN DEURSEN, J. SERDIJN UND J. H. VAN BOOM, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (1979) 537–548.
- 30 C. B. REESE UND L. ZARD, *Nucleic Acid Res.*, 9 (1981) 4611–4626.
- 31 G. R. GOUGH, K. J. COLLIER, H. L. WEITH UND P. T. GILHAM, *Nucleic Acid Res.*, 7 (1979) 1955–1964.
- 32 R. W. ADAMIAK, E. BIALA, K. GRZESKOWIAK, R. KIERZEK, A. KRASZEWSKI, W. T. MARKIEWICZ, J. STAWINSKI UND M. WIEWIORSKI, *Nucleic Acid Res.*, 4 (1977) 2321–2329.
- 33 J. H. VAN BOOM, P. M. J. BURGERS, G. VAN DER MARCEL, C. H. M. VERDEGAAD UND G. WILLE, *Nucleic Acid Res.*, 4 (1977) 1047–1063.
- 34 J. SMRT UND J. CATLIN, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 5081–5082.
- 35 C.-H. LEE UND R. H. SARMA, *Biochemistry*, 15 (1976) 697–704.
- 36 R. D. LAPPER, H. H. MANTCH UND I. C. P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2878–2884.
- 37 C.-H. LEE UND R. H. SARMA, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3541–3548.
- 38 B. DONALDSON UND L. D. HALL, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2111–2118.
- 39 J. V. O'CONNOR, H. A. NUNEZ UND R. BARKER, *Biochemistry*, 18 (1979) 500–507.