

SYNTHESE DER PENTASACCHARID-KETTE DES FORSSMAN-ANTIGENS*

HANS PAULSEN UND ALMUTH BÜNSCH

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

(Eingegangen am 3. April 1981; angenommen am 12. August 1981)

ABSTRACT

The pentasaccharide chain of the Forssman antigen, *O*-(2-acetamido-2-deoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- α -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose (**46**) was synthesized by a block synthesis in which an α -D-glycoside linkage between two D-galactose residues was formed. The trisaccharide *O*-(6-*O*-acetyl-2-azido-3,4-di-*O*-benzoyl-2-deoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(6-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-2-deoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosyl bromide (**40**) (this was obtained through acetolysis of *O*-(6-*O*-acetyl-2-azido-3,4-di-*O*-benzoyl-2-deoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(6-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-2-deoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,6-anhydro-2,4-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranose to the acetyl derivative, followed by reaction with titanium tetrabromide under anhydrous conditions) was condensed with benzyl-4-*O*-(6-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- β -D-glucopyranoside were in the presence of silver carbonate and perchlorate. The resulting pentasaccharide was deprotected to give **46**.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Pentasaccharid-Kette des Forssman-Antigens, *O*-(2-Acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- α -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose (**46**) synthetisiert. Hierfür wurde eine Blocksynthese entwickelt, bei der das Trisaccharid *O*-(6-*O*-Acetyl-2-azido-3,4-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(6-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (**40**) mit dem Disaccharidblock Benzyl-4-*O*-(6-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- β -D-glucopyranosid in Gegenwart von Ag_2CO_3 - AgClO_4 verknüpft wird unter Ausbildung einer α -D-glycosidischen Bindung zwischen den beiden D-Galactose-Einheiten. Aus dem Acetat, das durch Acetolyse aus *O*-(6-*O*-acetyl-2-

*XXXIV. Mitteilung der Serie *Bausteine von Oligosacchariden*. XXXIII. Mitteil., siehe Zit. 1.

azido-3,4-di-*O*-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(6-*O*-acetyl-4-*O*-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,6-anhydro-2,4-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranose zugänglich ist, wurde mit Titantetrabromid unter wasserfreien Bedingungen das Bromid **40** erhältlich.

EINFÜHRUNG

Das Forssman-Antigen wurde 1911 von Forssman² aus Organen des Meeresschweinchens isoliert. Später wurde es in verschiedenen Tierarten, wie Schafen, Hühnern, Gänsen, Katzen, Pferden und Hunden, sowie auch in einigen Virusarten gefunden. Wenn eine eindeutige immunologische Funktion des Forssman-Antigens aufgrund des vielfältigen Vorkommens noch schwierig zu erkennen ist, so ist insbesondere sein Vorkommen auf Viren und Bakterien von medizinischem Interesse³.

Bei höher entwickelten Organismen befindet sich das Forssman-Antigen als Zelloberflächen-Antigen auf Thrombozyten oder Erythrozyten. Wie andere Zelloberflächen-Oligosaccharide dient es nicht nur als antigene Determinante der Spezifizierung der Zelle, sondern dürfte auch bei der Zellkommunikation eine Rolle spielen. Hierbei postuliert man, daß während der Generationszeit die Oligosaccharid-Kette, in diesem Fall das Globosid, terminal um einen Galatosaminbaustein zum Forssman-Antigen verlängert wird⁴. Es sind auch Überlegungen angestellt worden, ob das Antigen bei unkontrolliertem Zellwachstum von Bedeutung ist⁴.

Einen Strukturvorschlag (1) für das Hapten des Forssman-Antigens, α -D-GalNAc-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-GalNAc-(1 $\rightarrow$ 3)- α -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Gal-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Glc-Ceramid, machten Siddiqui und Hakomori⁵. Das Hapten besteht danach aus einer Pentasaccharid-Kette, an dessen reduzierendem Ende an Lactose β -glycosidisch ein Ceramid-Rest gebunden ist. Dieser Strukturvorschlag ist insbesondere durch den Abbau zum Globosid und durch N.m.r.-Untersuchungen⁶ gesichert.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Wir haben jetzt die Pentasaccharide-Kette des Forssman-Antigens synthetisiert. Bei der Synthese eines derartigen komplexen Oligosaccharides ist kaum eine Stufenweise Synthese vom reduzierenden Ende her möglich. Es müssen größere vorgefertigte Blöcke hergestellt werden, die dann zur Gesamtkette zusammengefügt werden. Um zu ermitteln, in welcher Weise eine Blocksynthese erfolgen kann, ist es erforderlich, die Knüpfung jeder der vorhandenen glycosidischen Bindungen durch die Synthese von Teilsequenzen zu überprüfen. Hieraus ergibt sich die günstigste Folge der Verknüpfungsschritte, da für die Verknüpfung der Blöcke nur eine mit hoher Reaktivität ablaufende Glycosidierungsreaktion geeignet ist. Es werden daher zunächst die Synthesen der möglichen Teilsequenzen diskutiert.

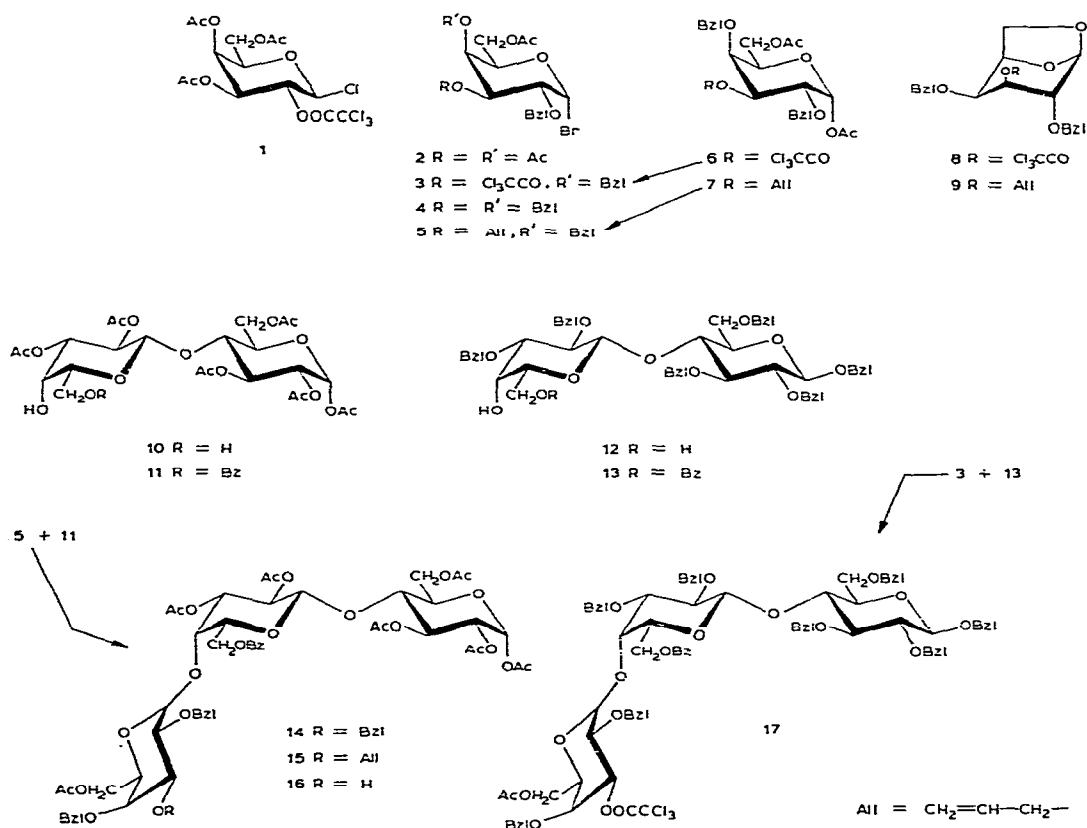
Synthese des Trisaccharides α -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 4)-D-Glc. — Dieses Trisaccharid stellt die zum Ceramid ständige Sequenz dar. Sie enthält am reduzierenden Ende Lactose. Es erschien daher günstig, die Lactose als einen Synthese-Baustein

zu verwenden. Geeignete Lactose-Derivate mit freier OH-4-Gruppe sind das Acetat **11** oder der Benzylether **13**.

Unabhängig von uns fanden inzwischen auch Baer und Abbas⁷, daß sich Lactose selektiv in die 4',6'-O-Isopropyliden-Verbindung überführen läßt. Das hieraus erhaltliche Hexaacetat kann zu **10** hydrolysiert werden. Hieraus ist durch selektive Benzoylierung mit Benzoylcyanid das 6'-Benzoat **11** erhältlich. Die entsprechende Benzylverbindung **12** ist nach Lipták *et al.*⁸ darzustellen. Sie läßt sich ebenfalls selektiv mit Benzoylcyanid in das 6'-Benzoat **13** überführen.

Als Galactosylhalogenid-Komponente zur Überprüfung der Anknüpfungsreaktion an **11** und **13** wurden eine Reihe von Halogeniden hergestellt, bei denen die Reaktivität durch die Wahl der Substituenten variiert wurde. So nimmt die Reaktivität der Galactosylhalogenide in folgender Reihenfolge stark zu: **1** (Zit. 9) < **2** (Zit. 10) < **3** < **4** (Zit. 10) < **5**. Dies entspricht der Regel, daß Acyl-Reste die Reaktivität verringern, Ether-Reste sie dagegen erhöhen¹¹.

Die Halogenide **3** und **5** sind aus **8** bzw. **9** zugänglich, die beide leicht aus 1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose (**31**) zu erhalten sind. Die Acetolyse von **8** und **9** liefert **6** und **7**, die dann halogeniert werden. Bei den sehr reaktiven Halogeniden **4** und **5** ist die Darstellung mit Bromwasserstoff problematisch. Hier



bewährt sich die Anwendung eines Überschusses von Titan-tetrabromid. Nach Beendigung der Reaktion wird gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat zugesetzt. Dadurch bildet sich das in dem Lösungsmittel Toluol unlösliche Titan-tetraacetat, das zusammen mit dem Natriumbromid abfiltriert werden kann¹². Man erhält so, ohne Berührung mit Wasser, die Toluol-Lösung der reinen Halogenide **4** und **5**, die, nach Abdampfen des Lösungsmittels, direkt zur Glycosidsynthese eingesetzt werden können. Dieses Verfahren der Halogenierung mit Titan-tetrabromid unter wasserfreien Bedingungen hat sich anschließend auch bei der Herstellung von Oligosaccharid-Bromiden hervorragend bewährt. Es ist im wesentlichen die Schlüsselreaktion, die es erlaubt, daß Oligosaccharid-Halogenide für eine Glycosidsynthese überhaupt gehandhabt werden können.

Nach den Untersuchungen von Beith-Halahmi *et al.*¹³ ist die 4'-OH-Gruppe der Lactose wesentlich weniger reaktiv als die 3'-OH-Gruppe. Demgemäß verläuft die Umsetzung von **11** mit den weniger reaktiven Halogeniden **1**, **2** und **3** unbefriedigend. Die reaktivsten Glycosylhalogenide **4** und **5** ergeben jedoch mit den sehr aktiven Katalysatoren Ag_2CO_3 mit 5% AgClO_4 die gewünschten Trisaccharide **14** (57%) und **15** (47%). Eine Acetylwanderung wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Im **11** liegt eine sehr wenig reaktive Hydroxylgruppe vor. Daher muß nach unseren Regeln ein sehr reaktives Halogenid ohne Nachbargruppen-Beteiligung und ein äußerst reaktiver Katalysator eingesetzt werden, um bei hoher Selektivität zum α -D-Glycosid eine befriedigende Ausbeute zu erhalten^{10,14}. In der Tat werden unter den angegebenen Bedingungen ausschließlich die α -D-Glycoside **14** und **15** gebildet. Man kann also für die Reaktion direkt die α -D-Bromide **4** und **5** ohne Inversion einsetzen. Wir nehmen an, wie eingehend ausgeführt^{10,14}, daß sich unter den Reaktionsbedingungen durch Inversion intermediär ein sehr reaktives β -D-Halogenid ähnliches Ionenpaar bildet, das schnell zum α -D-Glycosid abreagiert. Die Struktur von **14** und **15** folgt einwandfrei aus den $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren ($J_{1,2}$ 3,2, bzw. $J_{1,2}$ 3,4 Hz).

Von Cox *et al.*¹⁵ wurde kürzlich über die Umsetzung von Methyl-2,3,6-tri-*O*-benzoyl-4-*O*-(2,3,6-tri-*O*-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-glucopyranosid mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid bei Gegenwart von Et_4NBr berichtet. Dieser Katalysator ist weniger reaktiv, so daß die Ausbeute selbst bei langen Reaktionszeiten und hoher Temperatur bei 24% α -D-Glycosid stehen blieb.

Im Benzyl-lactose-Derivat **13** sollte die 4'-OH-Gruppe etwas reaktiver als in **11** sein. Dies folgt aus der Regel, daß OH-Gruppen mit benachbarten Ether-Gruppen besser umzusetzen sind als mit benachbarten *O*-Acetyl-Gruppen¹⁶. In der Tat reagiert jetzt schon das Halogenid **3** das eine mittlere Reaktivität aufweist, mit **13** bei Gegenwart von Ag_2CO_3 - AgClO_4 in 18% Ausbeute ausschließlich zum α -D-verknüpften Trisaccharid **17**, während die Umsetzung von **3** mit **11** ungünstiger verläuft. Die Benzylether-Derivate besitzen somit den Vorteil einer höheren Reaktivität. Sie haben gegenüber den Acetylverbindungen den Nachteil, daß im $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum die CH_2 -Signale der Benzyl-Gruppen sich mit denen der Ringprotonen überlagern, so daß eine vollständige Analyse der N.m.r.-Spektren, sofern dies not-

wendig ist, erschwert wird. Man kann dieser Schwierigkeit begegnen, wie wir kürzlich zeigen konnten, indem man für die Benzylierung das deuterierte Brom($^2\text{H}_2$)methylbenzol einsetzt¹⁷.

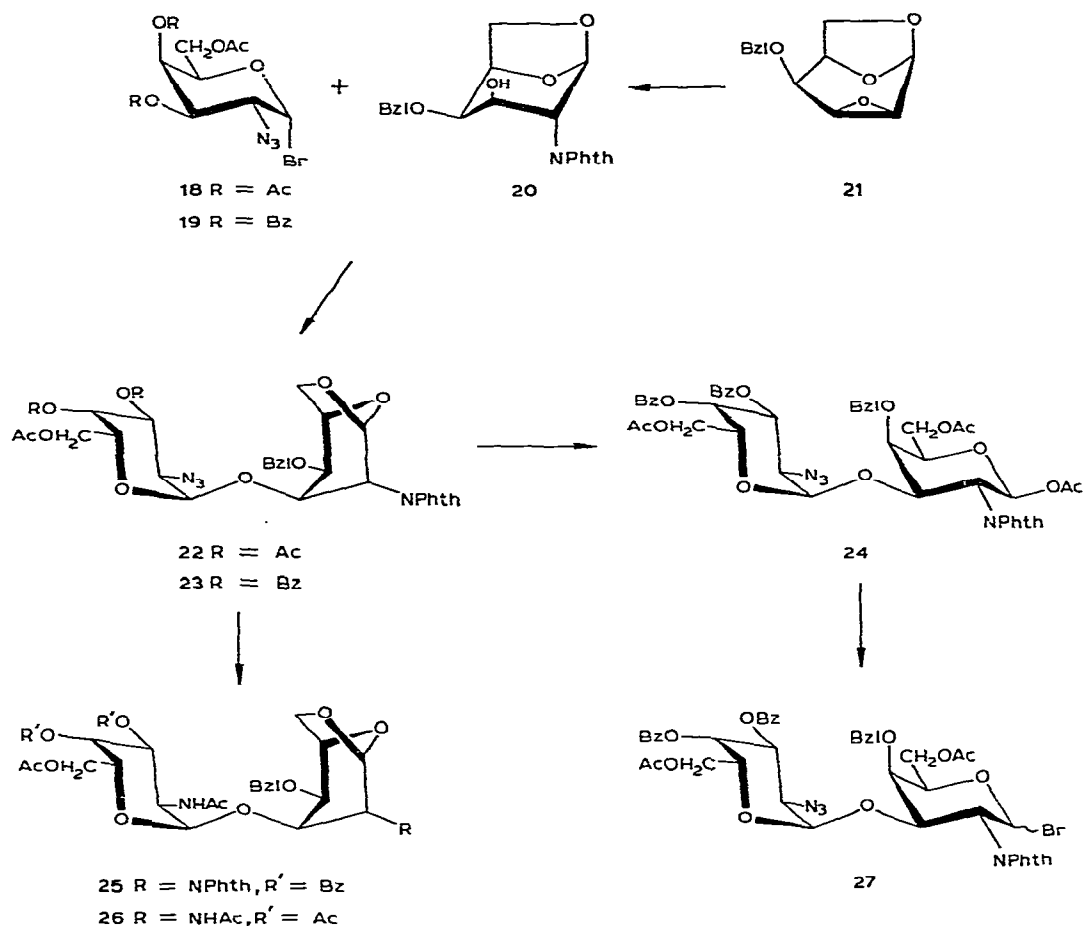
Für die Pentasaccharid-Synthese des Forssman-Haptens ist eine Blocksynthese eines Disaccharidhalogenides mit einem Trisaccharid oder eines Trisaccharidhalogenides mit einem Disaccharid möglich. Wie die Umsetzungen der verschiedenen reaktiven Galactose- und Lactose-Derivate zeigen, ist eine α -D-glycosidische Verknüpfung mit der 4'-OH-Gruppe der Lactose mit einem sehr reaktiven Halogenid und einem sehr reaktiven Katalysator möglich. Dieses Ergebnis spricht für eine Blocksynthese mit einem Trisaccharidhalogenid. Ganz allgemein sollte es für eine Block-Verknüpfung in jedem Falle günstiger sein, eine α -D-glycosidische Bindung herzustellen. Die Selektivität ist in der Regel gut zu steuern. Das vermutlich intermediär auftretende β -D-Halogenidähnliche Ionenpaar ist äußerst reaktiv, so daß für die schwierige Block-Verknüpfung bessere Voraussetzungen vorliegen. Im Falle der Herstellung einer β -D-glycosidischen Verknüpfung sind die Verhältnisse erheblich ungünstiger. Aus diesem Grunde wurde in den weiteren Versuchen der zweite der beiden Wege verfolgt.

Um die Möglichkeiten des alternativen Weges zum Pentasaccharid zu prüfen, wurde im Derivat **15** mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid die Allylgruppe abgespalten zu **16**. Versucht man jetzt, an der freien 3"-OH-Gruppe von **16** eine β -D-glycosidische Bindung mit 2-Amino-2-deoxy-D-galactose, z.B. mit dem Halogenid **27**, herzustellen, so treten große Schwierigkeiten auf. Dies zeigt, daß der alternative Syntheseweg der Blocksynthese eines Disaccharid-Halogenids mit einem Trisaccharid nicht gangbar ist.

Synthese des Trisaccharides α -D-GalpNAc-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-GalpNAc-(1 $\rightarrow$ 3)-D-Gal. — Für die Blocksynthese stellt sich somit die Aufgabe, das Trisaccharid α -D-GalpNAc-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-GalpNAc-(1 $\rightarrow$ 3)-D-Gal in verknüpfungsfähiger Form aufzubauen. Es schien sinnvoll, zunächst die Verknüpfung zu den beiden hierin enthaltenen Disacchariden α -D-GalpNAc-(1 $\rightarrow$ 3)-D-GalNAc und β -D-GalpNAc-(1 $\rightarrow$ 3)-D-Gal zu studieren.

Für die Herstellung der β -D-glycosidischen Bindung zwischen 2-Amino-2-desoxy-D-galactose und Galactose sollte das Phthalimid-Verfahren nach Lemieux *et al.*¹⁸ angewandt werden. Die Darstellung einer geeigneten Phthalimido-Verbindung gelingt durch Umsetzung des Epoxids **21** mit Kaliumphthalimid. Die Epoxid-Öffnung erfolgt selektiv und liefert nur das Produkt der D-galacto-Konfiguration **20**, das bereits ein geeigneter Baustein ist.

Als kupplungsfähiges Azido-Halogenid wird zunächst die leichter zugängliche Acetyl-Verbindung¹⁹ **18** überprüft. In Gegenwart von Ag_2CO_3 - AgClO_4 erhält man das Disaccharid **22**. In besserer Ausbeute (66%) reagiert das Benzozat¹¹ **19**, ebenfalls mit dem hochreaktiven Katalysator, zum Disaccharid **23**. Es wird wiederum in beiden Fällen das α -D-Bromid ohne Inversion eingesetzt, und man erhält ausschließlich das α -D-Glycosid, da die 3-OH-Gruppe in **20** eine Hydroxylgruppe mittlerer Reaktivität ist. Mit Quecksilber-Katalysatoren verläuft die Reaktion ungünstiger. Mit Silbertriflat treten Zersetzungsprodukte auf.

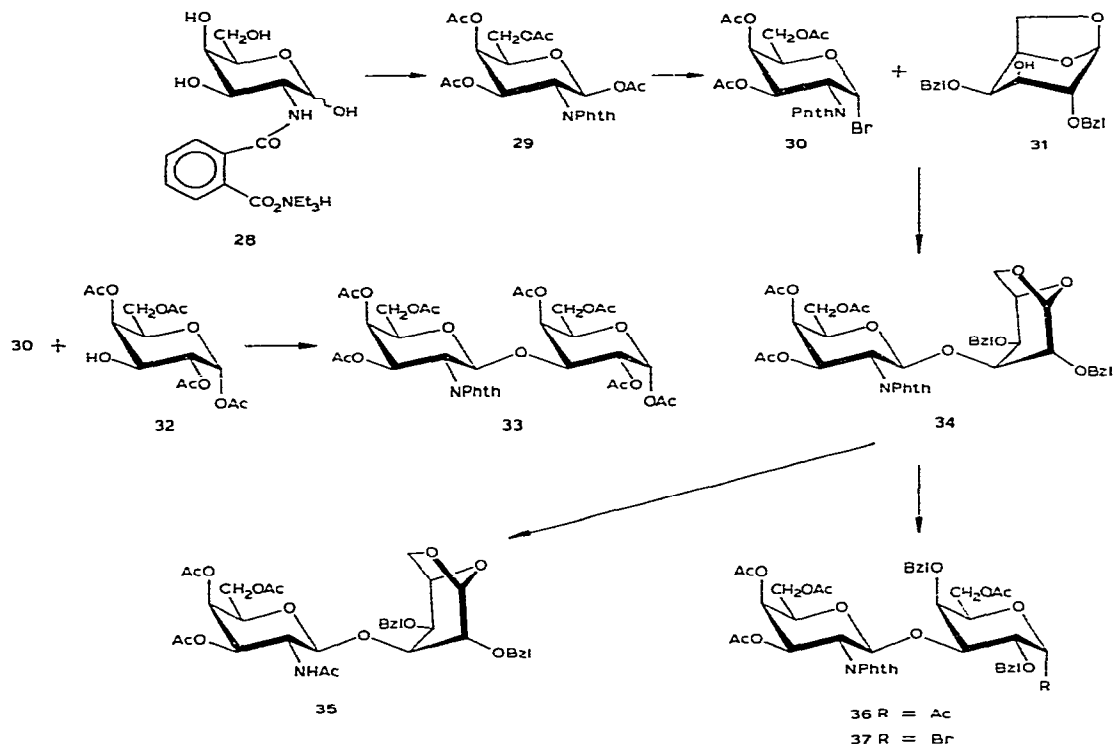


Durch Acetolyse mit Acetanhydrid-Trifluoressigsäure ist der 1,6-Anhydriding nahezu quantitativ zum Acetat **24** zu öffnen. Das Acetat ist jetzt mit Titantetrabromid unter den bereits geschilderten wasserfreien Bedingungen in das Halogenid **27** zu überführen. Damit steht ein Halogenid-Disaccharid-Block zur Verfügung, der β -D-glycosidisch an D-Galactose geknüpft werden könnte.

Mit dem Disaccharid **23** sollten die Möglichkeiten der Entblockierung, insbesondere die Abspaltung der Phthalimid-Gruppe erprobt werden, um die Reaktionen auch letztlich am Pentasaccharid anwenden zu können. Da bei der Umsetzung mit Hydrazin die Azido-Gruppe angegriffen wird²⁰, muß diese zunächst mit $\text{NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ reduziert²¹ werden. Nach N-Acetylierung erhält man das Produkt **25**. Es ist vorteilhaft, stufenweise zunächst die Acetyl- und Benzoyl-Reste alkalisch abzuspalten und im letzten Schritt die Hydrazinolyse der Phthalimido-Gruppe durchzuführen. Die Nachacetylierung ergibt dann das gewünschte kristalline Disaccharid **26**. Die Entblockierungs-Reihenfolge ist damit erprobt.

Das Phthalimid-Verfahren ist bisher nur in der D-glucose-Reihe angewandt

worden. Um Möglichkeiten in der *D-galacto*-Reihe zu prüfen, ist das zweite Disaccharid aus 2-Amino-2-desoxy-*D*-galactose und *D*-Galactose herzustellen. 2-Amino-2-desoxy-*D*-galactose-Hydrochlorid wird analog der Umsetzung beim 2-Amino-2-desoxy-*D*-glucose¹⁸ mit Phthalsäureanhydrid in das Amid **28** überführt. Bei der Acetylierung mit Acetanhydrid schließt sich der Ring zum Phthalimid und man erhält das Tetraacetat **29**. Dieses kann mit HBr-Eisessig in das gut kristallisierende α -*D*-Bromid **30** umgewandelt werden. Als Reaktionspartner wurden ein *D*-Galactose-Derivat in der ¹C₄-Form²² **31** und eines in der ⁴C₁-Form²³ **32** eingesetzt.

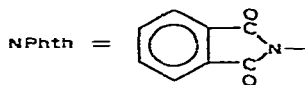
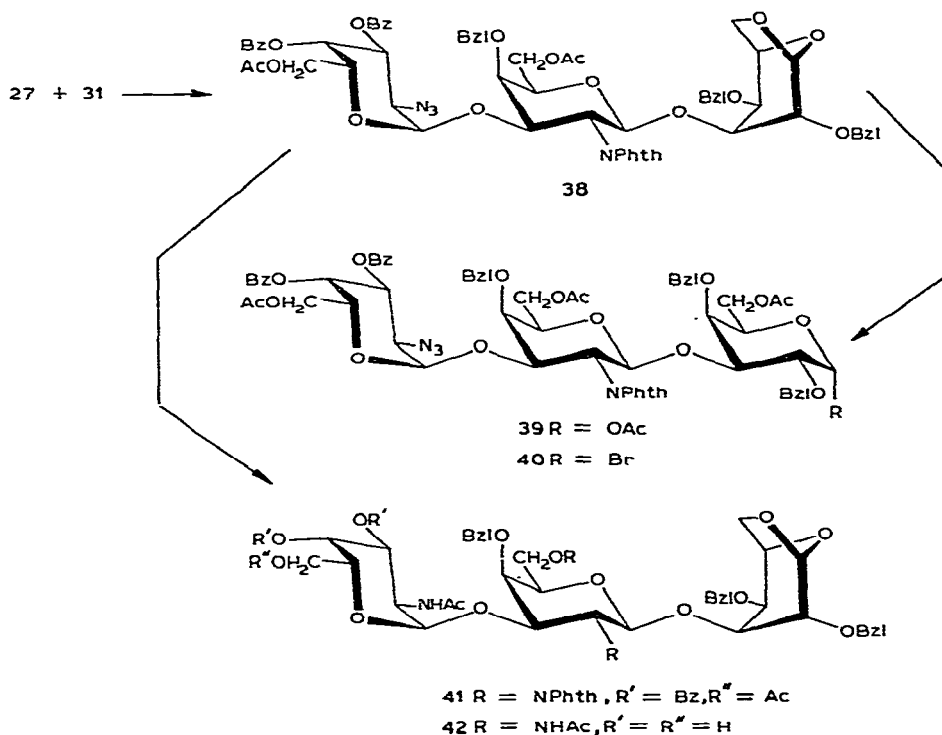


Die Umsetzung von **30** mit **31** in Gegenwart von Silbertriflat-Collidin bei -30° liefert in 39% Ausbeute das gewünschte β -*D*-Glycosid **34**. Wesentlich verbessern läßt sich jedoch die Ausbeute durch Anwendung des von uns neu eingesetzten Silbersilikat-Katalysators²⁴. Hiermit ist bei Raumtemperatur 54% des ausschließlich β -*D*-verknüpften Disaccharides **34** zu erhalten. In dem *D*-Galactosetetraacetat **32** ist die 4-OH-Gruppe wesentlich weniger reaktiv. Die Umsetzung von **30** mit **32** führt mit dem aktiveren Silbersilikat-Katalysator nur in 25% Ausbeute zum Disaccharid **33**. Es ist daher auf jeden Fall günstiger, die 1,6-Anhydro-Verbindung **31** für den weiteren Aufbau zu benutzen.

An dem Disaccharid **34** sollte die Überführung in das Halogenid und die Phthalimid-Spaltung geprüft werden. Mit Acetanhydrid-Trifluoressigsäure ist in hoher Ausbeute unter Ringöffnung das Acetat **36** zu erhalten. Dieses läßt sich mit

Titantetrabromid unter wasserfreien Bedingungen in das Bromid **37** überführen. Das Halogenid ist zwar sehr instabil, es liegt aber nach N.m.r.-spektroskopischen Untersuchungen in 95% Reinheit vor und ist direkt zur Glycosid-Synthese einsetzbar. Die Entblockierung von **34** gelingt ebenfalls stufenweise durch Abspaltung der Acetyl-Reste und anschließende Hydrazinolyse. Nach Peracetylierung isoliert man das Produkt **35**.

Aus diesen Befunden an den Disacchariden ergibt sich überzeugend, daß für die Synthese zum gewünschten Trisaccharid-Block das Disaccharid-Halogenid **27** und das 1,6-Anhydro-Derivat **31** infrage kommen. Beide Komponenten lassen sich in Dichlormethan bei Gegenwart des reaktiven Silbersilikat-Katalysators in 68% Ausbeute zum Trisaccharid **38** kuppeln. Es wird ausschließlich das Produkt mit neuer β -D-glycosidischer Bindung gebildet. Mit Silbertriflat-Collidin erfolgt bei -20° auch eine Umsetzung von **27** mit **31** zu **38**; jedoch sind die Ergebnisse wesentlich ungünstiger. Im $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum von **38** in Deuteriochloroform werden für die anomeren Protonen die folgenden Daten gefunden: H-1, δ 4,86, $J_{1,2}$ 1,6 Hz; H-1', δ 4,98, $J_{1',2'}$ 8,3 Hz; H-1'', δ 5,10, $J_{1'',2''}$ 3,6 Hz. Damit ist die β -D-glycosidische Bindung der Aminozucker-Einheit sichergestellt. Eine weitere Interpretation des $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrums von **38** ist möglich, wenn es in Benzollösung aufgenommen wird. Eine Entblockierung von **38** wird so weit geführt, wie sie auch für die spätere



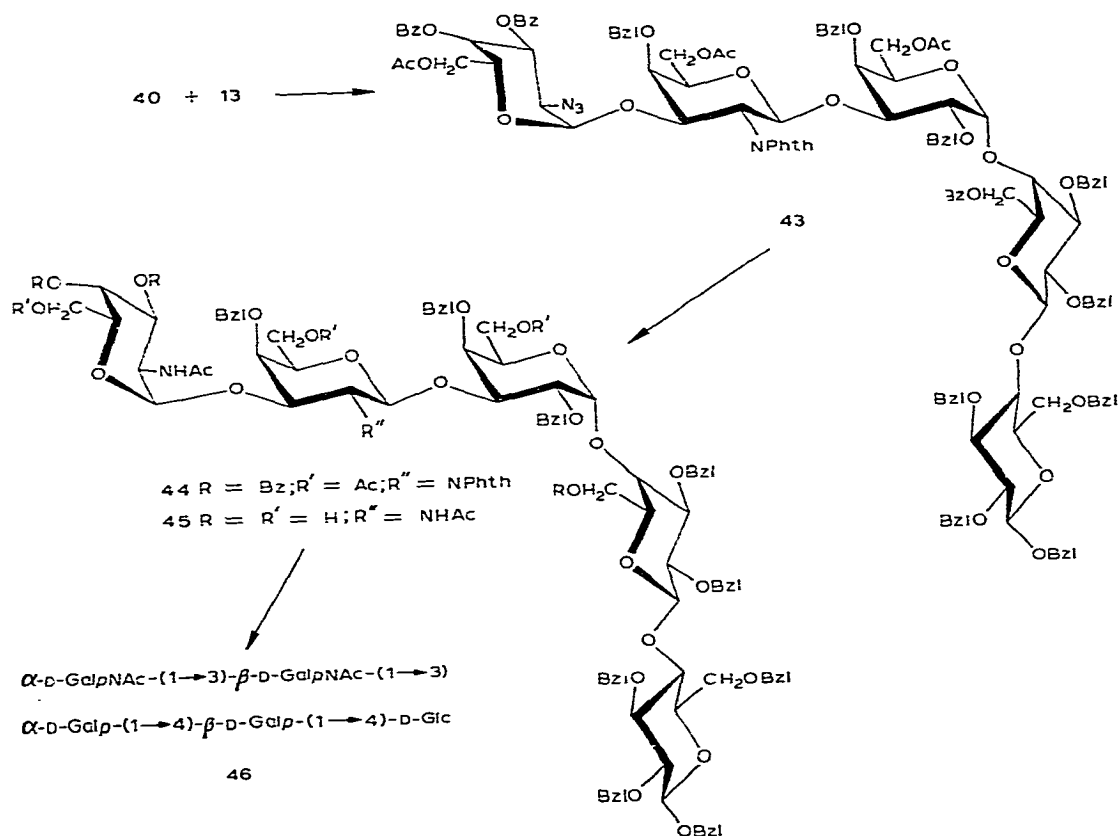
Synthese des Pentasaccharides relevant ist. Dazu wird die Azido-Gruppe mit NiCl_2 - NaBH_4 reduziert. Die Reaktion verläuft relativ langsam, aber doch in guten Ausbeuten. Nach Acylierung erhält man das Produkt **41**. Dieses läßt sich nach Entacylierung mit Natriummethoxid mit Hydrazin umsetzen, wobei die Phthalimido-Gruppe abgespalten wird. Die *N*-Acetylierung liefert dann **42**.

Mit dem Trisaccharid **38** läßt sich ferner in bewährter Weise die Öffnung des 1,6-Anhydrorings durch Acetolyse in Acetanhydrid mit Trifluoressigsäure durchführen, wobei **39** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird. Auch **39** kann mit Titanetetrabromid bei Raumtemperatur in 20 min vollständig zum Bromid **40**, umgesetzt werden. Die Reaktion ist dünnschichtchromatographisch gut zu verfolgen wenn Laufmittel und Dünnschichtfolie vorher sorgfältig getrocknet werden. Die zu etwa 5% auftretenden Hydrolyseprodukte bleiben bei der Aufarbeitung im Rückstand zurück, so daß ein sehr sauberes, sehr reaktives Bromid erhalten wird, was unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden muß. Damit steht der gewünschte Trisaccharidhalogenid-Baustein für die Blocksynthese zur Verfügung.

Synthese des Pentasaccharides des Forssman-Haptens. — Das Trisaccharid-Halogenid **40** dürfte nach seinem Substitutionsmuster nur etwas weniger reaktiv sein als das Monosaccharidhalogenid **4**. Der Austausch einer *O*-Benzylgruppe durch einen Saccharid-Rest, wie er hier vorgenommen wurde, ist, wie wir gefunden haben, nur mit einem geringen Reaktivitätsabfall verbunden¹⁰. Als Kupplungskomponente für **40** erschien es ratsam, das etwas reaktivere Benzylether-Derivat der Lactose **13** zu benutzen. Sofern ein hochreaktiver Katalysator zur Anwendung kam, waren die Voraussetzungen für eine α -D-Glycosidsynthese gegeben, die, wie bereits ausgeführt, zur Verknüpfung von Blöcken notwendig sind.

Es gelingt, **40** mit **13** in Dichlormethan bei Gegenwart von Ag_2CO_3 - AgClO_4 bei Raumtemperatur umzusetzen. Das optimale Verhältnis von Ag_2CO_3 - AgClO_4 beträgt 100:1; es ist kritisch und muß genau beachtet werden. Die Ausbeute an erhaltenem Pentasaccharid **43** beträgt 28% bezogen auf das Bromid **40**. Es wird nur ein Produkt mit α -D-glycosidischer Verknüpfung der Blöcke isoliert. Dies ist ein sehr gutes Ergebnis, wenn man in Rechnung stellt, daß die 4'-OH-Gruppe der Lactose bekanntermaßen wenig reaktiv ist. Von **43** wurde ein 500-MHz $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum aufgenommen, in dem sich die Signale der Protonen aller fünf Pyranoseringe nahezu vollständig interpretieren ließen. Für die anomeren Protonen werden die folgenden Werte gefunden: H-1, δ 4,46, $J_{1,2}$ 7,8 Hz; H-1', δ 4,40, $J_{1',2'}$ 7,8 Hz; H-1'', δ 5,07, $J_{1'',2''}$ 3,8 Hz; H-1''', δ 5,23, $J_{1''',2'''}$ 8,2 Hz; H-1'''', δ 4,72, $J_{1''',2'''}$ 3,6 Hz. Diese Werte stehen mit der angegebenen Struktur **43** in Übereinstimmung.

Die Entblockierung von **43** erwies sich als wesentlich schwieriger, als die Modellversuche an kleineren Saccharid-Einheiten vermuten ließen. Die Reduktion der Azidogruppe ist unter vorsichtigen Bedingungen durchzuführen. Nach *N*-Acylierung gelangt man zum Pentasaccharid **44**. Bei der weiteren Entblockierung, wie der Abspaltung der *O*-Acetyl- und *O*-Benzoyl-gruppen mit Natriummethoxid und insbesondere der anschließenden Hydrazinolyse in Ethanol bei 78° zeigt sich, daß das Molekül basenlabil ist. Bei diesen Entblockierungsschritten lassen sich somit Verluste



nicht vermeiden. Nach *N*-Acetylierung erhält man das Diacetamido-Produkt 45. In einem letzten Entblockierungsschritt werden dann die Benzylether-Gruppen mit Palladium-Kohle in Methanol-Wasser hydrogenolytisch entfernt. Man erhält dann das völlig entblockierte Pentasaccharid 46.

Im $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum zeigt sich, daß am reduzierenden Zucker des Pentasaccharides ein Anomeren-Gemisch vorliegt; es sind die anomeren Protonen der α - und β -D-Form zu finden: H-1 α liegt bei δ 5,09, $J_{1,2}$ 3,7 Hz und H-1 β bei δ 4,58, $J_{1,2}$ 8,0 Hz. Auch alle anderen anomeren Protonen sind im 270-MHz $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum gut zu identifizieren. Die Kopplungskonstanten entsprechen den Werten, wie sie bei 43 und 44 gefunden wurden. Das N.m.r.-Spektrum zeigt eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit den $^1\text{H-N.m.r.}$ -Daten des Forssman-Glycolipids, die kürzlich von Dabrowski *et al.*⁶ gemessen wurden. An der Übereinstimmung beider Strukturen besteht kein Zweifel.

In der Pentasaccharid-Kette des Forssman-Haptens sind Teilsequenzen enthalten, die auch in einer Reihe von anderen Glycolipiden vorkommen. Diese Teilsequenzen dürften nun auch zugänglich sein, bzw. die verwendeten Bausteine können für eine entsprechende Oligosaccharid-Synthese verwendet werden. Dieses gilt be-

sonders für die Tetrasaccharid-Kette des Globosids (P-Antigen)²³, die auch in einer entsprechenden Blocksynthese zugänglich ist²⁶.

Biochemische Untersuchungen von Makita und Ochiai²⁷ mit dem synthetisierten Pentasaccharid **46** zeigen, daß **46** die Reaktion von Forssman Glycolipid mit Anti-Forssman Antiserum signifikant hemmt. Besonders ausgeprägt ist die Hemmung beim Einsatz der IgG-Fraktion des Anti-Forssman Antiserums. Eine Precipitin-Reaktion zwischen **46** und Anti-Forssman Antikörpern tritt nicht ein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen werden dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumferti-folien mit Kieselgel GF₂₅₄ (Merck) verfolgt; Laufmittel: Toluol-Ethanol, Toluol-Aceton, Toluol-Ethylacetat, Aceton-Hexan, Ether-Hexan, Acetonitril-Wasser, Dichlormethan-Methanol-Ammoniak und Chloroform-Methanol-Wasser. Präparative Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (100–230 mesh) bei Normaldruck und Kieselgel 60 (feiner als 230 mesh) bei 40 bar. Optische Drehungen: 1-dm Küvetten mit Polarimeter Perkin-Elmer 243. ¹H-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 bzw. WH 500. Die Analyse der Spektren erfolgt durch Vergleich mit den Spektren der Einzelbausteine und durch intensive selektive Entkopplungsexperimente. Gefriertrocknung: Christ Beta (1102) Anlage. Alle Substanzen werden für die Analyse 10 h im Quecksilberdiffusionsvakuum getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschriften. — *Darstellung der Glycopyranosylbromide.* Das Acetat wird in Dichlormethan mit 10% Ethylacetat gelöst und mit TiBr₄ versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Toluol auf das 5-fache Volumen verdünnt und mit einem 5-fachen Überschuß (bezogen auf das TiBr₄) von Natriumacetat (wasserfrei) versetzt und kräftig gerührt. Ist die Reaktionsmischung farblos, wird abfiltriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und das Filtrat am Ölpumpenvakuum eingeeengt.

Glycosidsynthesen. Diese müssen unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Die Hydroxylkomponente wird in absol. Dichlormethan mit Drierite und gepulvertem Molekularsieb 4 A sowie den Katalysatoren 2 h unter N₂-Atmosphäre in einem Braunglaskolben gerührt. Dann wird die Lösung des Halogenids in einem Trichter über Molekularsieb 4 A zugetropft. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit Chloroform verdünnt, filtriert, das Filtrat mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt.

Reduktion von Azidogruppen mit NiCl₂-NaBH₄. Die Azidoverbindung wird mit einer ethanolischen Lösung von 4% NiCl₂ · 6 H₂O und 2% Borsäure versetzt. Dann wird tropfenweise eine ethanolische Suspension von 1% NaBH₄ hinzugefügt. Nach Ende der Reaktion werden 30% des Lösungsmittelvolumens an Acetanhydrid hinzugegeben. Nach 10 h wird die Reaktionsmischung eingeeengt und mit Chloroform-Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und eingeeengt.

6-O-Acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosylbromid (3).

— In Dichlormethan (2 mL) wird **6** (Zit. 22, 100 mg, 169 μ mol) gelöst und mit TiBr_4 (100 mg) und Ethylacetat (0,2 mL) versetzt. Nach 18 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet und 95 mg (92%) Sirup isoliert, $[\alpha]_D^{20} +125,9^\circ$ (*c* 1, Dichlormethan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,41–7,10 (m, 10 H, 2 Ph), 6,37 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 5,46 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,2, $J_{3,4}$ 2,7 Hz, H-3), 4,87 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,2 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,63 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,57 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,51 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,2 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,29 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1,2, $J_{5,6a}$ 4,2, $J_{5,6b}$ 6,1 Hz, H-5), 4,17 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4,2, $J_{6a,6b}$ 11,3 Hz, H-6a), 4,10 (m, 2 H, $J_{1,2}$ 3,9, $J_{2,3}$ 10,2, $J_{3,4}$ 2,7, $J_{4,5}$ 1,2 Hz, H-2, -4), 4,09 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6,1, $J_{6a,6b}$ 11,3 Hz, H-6b).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BrCl}_3\text{O}_7$ (610,7): C, 47,20; H, 3,96; Br, 13,08; Cl, 17,41. Gef. 47,33; H, 3,72; Halogen ges., 30,21.

6-O-Acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (4).

— In Dichlormethan (3 mL) wird 1,6-Di-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-galactopyranose¹⁰ (100 mg, 190 μ mol) gelöst und mit Ethylacetat (0,3 mL) und TiBr_4 (300 mg, 0,82 mmol) versetzt. Nach 1 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man isoliert 80 mg (77%) eines laut $^1\text{H-N.m.r.}$ -spektroskopischer Analyse 95% reinen Produktes; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 6,48 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,3 Hz, H-1), 1,97 (s, 3 H, OCOCH_3).

6-O-Acetyl-3-O-allyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (5).

— In Dichlormethan (5 mL) wird **7** (300 mg, 620 μ mol) gelöst und mit Ethylacetat (0,5 mL) und TiBr_4 (500 mg) versetzt. Nach 30 min wird wie oben beschrieben aufgearbeitet und sofort zur Glycosidsynthese eingesetzt. Eine N.m.r.-spektroskopische Untersuchung ergab ein 95% reines Halogenid; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,48–7,16 (m, 10 H, 2 Ph), 6,46 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 5,97 (dddd, 1 H, J 17,3, 10,4, 5,8, 5,4 Hz, Allyl), 5,44 (dddd, 1 H, J 17,3, 3 $\times$ 1,6 Hz, Allyl), 5,22 (dddd, 1 H, J 10,4, 3 $\times$ 1,6 Hz, Allyl), 4,98 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,3 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,76 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 11,8 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,69 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 11,8 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,62 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,3 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,34 (dddd, 1 H, J 13,0, 3 $\times$ 1,6 Hz, Allyl), 4,23 (dddd, 1 H, J 13,0, 3 $\times$ 1,6 Hz, Allyl), 4,16–4,06 (m, 3 H, H-5, -6a, -6b), 3,94 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 9,8 Hz, H-2), 3,91 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2,6 Hz, H-4), 3,80 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9,8, $J_{3,4}$ 2,6 Hz, H-3), 2,02 (s, 3 H, OCOCH_3).

1,6-Di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranose (6).

— In Acetanhydrid (2 mL) wird **8** (100 mg, 210 μ mol) gelöst, auf -20° gekühlt und mit konz. H_2SO_4 (0,02 mL) versetzt. Nach 2 h bei -20° wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit NaHCO_3 -Eiswasser mehrmals ausgeschüttelt. Nach einer säulenchromatographischen Trennung (Laufmittel: Toluol-Aceton 10:1, v/v) werden 95 mg (77%) Sirup isoliert, $[\alpha]_D^{20} +61,7^\circ$ (*c* 1,2, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,41–7,12 (m, 10 H, 2 Ph), 6,44 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 5,42 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,3, $J_{3,4}$ 2,7 Hz, H-3), 4,90 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,2 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,65–4,59 (m, 2 H, PhCH_2O), 4,53 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,2 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,29 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7, $J_{2,3}$ 10,3 Hz, H-2), 2,13, 2,00 (2 s, 6 H, 2 OCOCH_3).

Anal. Ber. für $C_{26}H_{27}Cl_3O_9$ (589,9): C, 52,94; H, 4,62; Cl, 18,03. Gef.: C, 53,11; H, 4,53; Cl, 18,27.

1,6-Di-O-acetyl-3-O-allyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranose (7). — In Acetanhydrid (1 mL) wird **9** (200 mg, 520 μ mol) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0,1 mL) versetzt. Nach 18 h bei Raumtemperatur wird die Lösung im Ölpumpenvakuum mehrmals mit Toluol eingeeengt. Man erhält einen Sirup (Ausb. 205 mg, 81,5%), $[\alpha]_D^{20} +78,2^\circ$ (*c* 1,5, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,38–7,13 (m, 10 H, 2 Ph), 6,36 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 5,98 (dddd, 1 H, J 17,3, 10,4, 5,4, 5,0 Hz, Allyl), 5,36 (dddd, 1 H, J 17,3, $3 \times 1,6$ Hz, Allyl), 5,22 (dddd, 1 H, J 10,4, $3 \times 1,6$ Hz, Allyl), 4,97 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,4 Hz, $PhCH_2H_bO$), 4,65 (s, 2 H, PhH_2O), 4,62 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,4 Hz, PhH_aH_bO), 4,32 (dddd, 1 H, J 11,8, 5,0, $2 \times 1,6$ Hz, Allyl), 4,22 (dddd, 1 H, J 11,8, 5,4, $2 \times 1,6$ Hz, Allyl), 4,15 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3,0, $J_{6a,6b}$ 10,0 Hz, H-6a), 4,11 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 10,0 Hz, H-2), 4,07 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5,1, $J_{6a,6b}$ 10,0 Hz, H-6b), 4,00 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1,2 Hz, $J_{5,6a}$ 3,0 Hz, $J_{5,6b}$ 5,1 Hz, H-5), 3,91 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2,7, $J_{4,5}$ 1,2 Hz, H-4), 3,78 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,0, $J_{3,4}$ 2,7 Hz, H-3), 2,10, 1,96 (2 s, 6 H, 2 $OCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{27}H_{32}O_8$ (484,6): C, 66,93; H, 6,66. Gef.: C, 66,81; H, 6,49.

1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl-3-O-trichloroacetyl- β -D-galactopyranose (8). — In Pyridin (5 mL) wird 1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose²² (**31**) (100 mg, 290 μ mol) gelöst, auf 0° gekühlt und mit Trichloroacetanhydrid (0,2 mL) versetzt. Nach 1,5 h wird mit Dichlormethan verdünnt und mit Eiswasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wird über eine kleine Säule gereinigt (Laufmittel: Ether–Hexan 1:1, v/v). Aus Ether–Hexan kristallisieren 120 mg (89%) aus, Schmp. 130,5°, $[\alpha]_D^{20} -53^\circ$ (*c* 1,8, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,41–7,18 (m, 10 H, 2 Ph), 5,35–5,33 (m, 2 H, H-1, -3), 4,74 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 12,0 Hz, $PhCH_2H_bO$), 4,62 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,6 Hz, $PhCH_aH_bO$), 4,60 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 12,0 Hz, $PhCH_2H_bO$), 4,49 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,6 Hz, $PhCH_aH_bO$), 4,44 (m, 1 H, $J_{4,5}$ 3,8 Hz, H-4), 4,38 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 0,9, $J_{6a,6b}$ 7,4 Hz, H-6a), 4,02 (m, 1 H, $J_{4,5}$ 3,8, $J_{5,6a}$ 0,9, $J_{5,6b}$ 5,2 Hz, H-5), 3,65 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5,2, $J_{6a,6b}$ 7,4 Hz, H-6b), 3,50 (m, 1 H, H-2).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{21}Cl_3O_6$ (487,8): C, 54,17; H, 4,34; Cl, 21,80. Gef.: C, 54,28; H, 4,33; Cl, 21,97.

3-O-Allyl-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose (9). — In *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) wird **31** (1,0 g, 2,9 mmol) gelöst. Bei –20° werden Natriumhydrid (200 mg) und dann tropfenweise 3-Brompropen (1 mL) hinzugefügt. Nach 2 h wird Methanol (2 mL) zugesetzt und die Lösung mit Wasser–Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet und *in vacuo* eingeeengt (Ausb. 1,0 g, 90%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -43,1^\circ$ (*c* 1,5, Dichlormethan); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,67–7,17 (m, 10 H, 2 Ph), 5,86 (dddd, 1 H, J 17,2, 10,3, 5,4, 5,3 Hz, Allyl), 5,36 (dd, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{1,3}$ 1,4 Hz, H-1), 5,25 (dddd, 1 H, J 17,2, $3 \times 1,7$ Hz, Allyl), 5,16 (dddd, 1 H, J 10,3, $3 \times 1,7$ Hz, Allyl), 3,86 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 3,8, $J_{4,5}$ 4,8 Hz, H-4), 3,75 (m, 1 H, $J_{1,3}$, $J_{2,3}$ 1,4, $J_{3,4}$ 3,8 Hz, H-3), 3,60 (m, 1 H, $J_{4,5}$ 4,8 Hz, H-5), 3,51 (m, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ 1,4 Hz, H-2).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{26}O_5$ (382,5): C, 72,23; H, 6,86. Gef.: C, 72,43; H, 6,71.

1,2,3,6-Tetra-O-acetyl-4-O-(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranose (11). — Zu einer Lösung von **10** (7, 67,9 mg, 118 μ mol) in Dichlormethan (5 mL) wird Pyridin (0,5 mL) hinzugegeben. Unter Eiskühlung wird Benzoylcyanid (29 mg, 0,2 mmol) in Dichlormethan (0,5 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 5 Tage bei 7° stehengelassen, dann mit Methanol (0,1 mL) versetzt und mit $NaHCO_3$ -Wasser gegen Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Aus Ethylacetat-Hexan kristallisieren 55 mg (69%), Schmp. 115,5°, $[\alpha]_D^{20} +55,2^\circ$ (c 1, Dichlormethan); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 8,10–7,16 (m, 5 H, Ph), 6,26 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 5,46 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,3, $J_{3,4}$ 9,4 Hz, H-3), 5,28 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8,0, $J_{2,3}$ 10,1 Hz, H-2'), 5,01 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7, $J_{2,3}$ 10,3 Hz, H-2), 4,91 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,1, $J_{3,4}$ 3,2 Hz, H-3'), 4,61 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5,6, $J_{6'a,6'b}$ 11,4 Hz, H-6'b), 4,49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,0 Hz, H-1'), 4,46 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5,6, $J_{6'a,6'b}$ 11,4 Hz, H-6'a), 3,81 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,4, $J_{4,5}$ 9,8 Hz, H-4), 2,15, 2,10, 2,07, 2,06, 2,04, 2,01 (6 s, 18 H, 6 $OCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{31}H_{38}O_{18}$ (698,7): C, 53,29; H, 5,49. Gef.: C, 53,47; H, 5,31.

Benzyl-4-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-2,3,6-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (13). — In Dichlormethan (5 mL) wird **12** (Zit. 8, 200 mg, 0,23 mmol) gelöst und mit Pyridin (0,2 mL) und Benzoylcyanid (36 mg, 0,30 mmol) versetzt. Nach 3 Tagen wird mit Dichlormethan verdünnt, mit $NaHCO_3$ - H_2O ausgeschüttelt und die organische Phase getrocknet und eingengt. Das Hauptprodukt wird säulenchromatographisch abgetrennt (Laufmittel: Ether-Hexan 1:1, v/v) (Ausb. 180 mg, 80%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -9,9^\circ$ (c 1,3, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 8,13–7,11 (m, 35 H, 7 Ph), 4,52 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6,5, $J_{6'a,6'b}$ 11,2 Hz, H-6'b), 4,48 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7,6 Hz, H-1'), 4,44 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7,7 Hz, H-1), 4,27 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6,6, $J_{6'a,6'b}$ 11,2 Hz, H-6'a), 4,02 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8,9, $J_{4,5}$ 9,4 Hz, H-4), 3,88 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 1,0 Hz, H-4'), 3,84 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4,0, $J_{6a,6b}$ 10,8 Hz, H-6b), 3,72 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1,4, $J_{6a,6b}$ 10,8 Hz, H-6a), 3,59 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9,0, $J_{3,4}$ 8,9 Hz, H-3), 3,58 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7,6, $J_{2,3}$ 9,3 Hz, H-2'), 3,47 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7,7, $J_{2,3}$ 9,0 Hz, H-2), 3,43 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 1,0, $J_{5',6'a}$ 6,6, $J_{5',6'b}$ 6,5 Hz, H-5'), 3,36 (m, 2 H, $J_{2,3}$ 9,3, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4,5}$ 9,4, $J_{5,6a}$ 1,4, $J_{5,6b}$ 4,0 Hz, H-3', -5).

Anal. Ber. für $C_{61}H_{62}O_{12}$ (987,2): C, 74,22; H, 6,33. Gef.: C, 74,45; H, 6,14.

O-(6-O-Acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose (14). — In Dichlormethan (2 mL) wird **11** (25 mg, 36 μ mol) gelöst und mit Ag_2CO_3 (30 mg), $AgClO_4$ (4 mg) und Drierite (40 mg) versetzt (s. oben). Nach 1 h wird das Bromid **4** (80 mg, 190 μ mol), in Dichlormethan (2 mL) gelöst, langsam zugegeben. Nach 14 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Es erfolgt eine Säulentrennung in Ether-Hexan 3:1 (v/v) mit 0,1% Et_3N (Ausb. 24 mg, 57%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +30,2^\circ$ (c 0,6, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, C_6D_6): δ 8,37–6,86 (m, 20 H, 4 Ph), 6,59 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 5,88 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,3, $J_{3,4}$ 9,0 Hz, H-3), 5,36 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7,7, $J_{2,3}$ 10,7 Hz, H-2'), 5,26 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 10,3 Hz, H-2), 4,99 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,2 Hz, $PhCH_2H_bO$), 4,87 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,7, $J_{3',4'}$

2,5 Hz, H-3'), 4,82–4,77 (m, 2 H, H-6'a, -6'b), 4,77 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,2 Hz, H-1''), 4,01 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 2,5, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 3,35 (m, 1 H, H-4''), 3,63 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,0, $J_{4,5}$ 10,0 Hz, H-4), 3,50 (m, 1 H, H-5'), 2,10, 2,01, 2,00, 1,85, 1,81, 1,60, 1,42 (7 s, 21 H, 7 OCOCH₃).

Anal. Ber. für C₆₀H₆₈O₂₄ (1173,2): C, 61,43; H, 5,85. Gef.: C, 61,55; H, 5,62.

O-(6-O-Acetyl-3-O-allyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose (15). — In Dichlormethan (5 mL) wird 11 (120 mg, 172 μ mol) gelöst und mit Ag₂CO₃ (200 mg), Molekularsieb 4 A (200 mg), gepulvert, und AgClO₄ (20 mg) versetzt. Nach 1 h wird das Bromid 5 (200 mg, 396 μ mol), in Dichlormethan (3 mL) gelöst, langsam zugetropft. Nach 30 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Trennung (Laufmittel Ether–Hexan 5:1, v/v, mit 0,1% Et₃N) werden 110 mg (47%) Sirup isoliert, $[\alpha]_D^{20} +36,5^\circ$ (c 0,3, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 8,27–6,87 (m, 15 H, 3 Ph), 6,58 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,93 (dddd, 1 H, J 17,2, 10,6, 12,2, 5,2 Hz, Allyl), 5,85 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,4, $J_{3,4}$ 9,4 Hz, H-3), 5,52 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8, $J_{2',3'}$ 10,8 Hz, H-2'), 5,47 (dddd, 1 H, J 17,2, 3 $\times$ 1,8 Hz, Allyl), 5,25 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8, $J_{2,3}$ 10,4 Hz, H-2), 5,14 (dddd, 1 H, J 10,6, 3 $\times$ 1,8 Hz, Allyl), 4,99 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,0 Hz, PhCH₂H_bO), 4,85 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,8, $J_{3',4'}$ 2,6 Hz, H-3'), 4,74 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3,4 Hz, H-1''), 4,66 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 11,1 Hz, PhCH₂H_{b'}O), 4,58 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,0 Hz, PhCH₂H_bO), 4,46 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 11,1 Hz, PhCH₂H_{b'}O), 4,34 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8 Hz, H-1'), 3,92 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 2,6, $J_{4',5'}$ 1,2 Hz, H-4'), 3,69 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,4, $J_{4,5}$ 9,5 Hz, H-4), 3,55 (m, 1 H, $J_{4',5'}$ 1,2 Hz, H-5'), 2,00, 1,99, 1,84, 1,78, 1,60, 1,41 (6 s, 21 H, 7 OCOCH₃).

Anal. Ber. für C₅₆H₆₆O₂₄ (1123,2): C, 59,89; H, 5,93. Gef.: C, 60,01; H, 5,90.

O-(6-O-Acetyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2,3-di-O-acetyl-6-O-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-1,2,3,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose (16). — In einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol–Toluol–Wasser 7:3:1 (v/v) (2 mL) wird 15 (20 mg, 18 μ mol) gelöst, auf 80° erhitzt und dann mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid (4 mg) versetzt. Nach 8 h bei 80° wird die Reaktionsmischung eingeeengt, in Chloroform aufgenommen, gegen Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingeeengt. Nach einer Trennung an Kieselgel (Laufmittel: Ether–Hexan 3:1, v/v) isoliert man 8 mg (41%) Sirup, $[\alpha]_D^{20} +54,6^\circ$ (c 0,2, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 7,55–6,81 (m, 15 H, 3 Ph), 6,58 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 5,83 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,6, $J_{3,4}$ 9,4 Hz, H-3), 5,53 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0, $J_{2',3'}$ 10,6 Hz, H-2'), 5,25 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 10,6 Hz, H-2), 4,87 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,6, $J_{3',4'}$ 3,2 Hz, H-3), 4,80 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3,2 Hz, H-1''), 4,39 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0 Hz, H-1'), 2,07, 2,01, 1,83, 1,77, 1,65, 1,64, 1,42 (7 s, 21 H, 7 OCOCH₃).

Anal. Ber. für C₅₃H₆₂O₂₄ (1083,1): C, 58,77; H, 5,77. Gef.: C, 58,99; H, 5,49.

Benzyl-O-(6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-trichloroacetyl- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (17). — In Dichlormethan (3 mL) wird 13 (30 mg, 36 μ mol) gelöst und mit Ag₂CO₃ (30 mg), Drierite (50 mg) und AgClO₄ (1,5 mg) versetzt.

Nach 1 h wird das Bromid **3** (30 mg, 52 μ mol), in CH_2Cl_2 (1 mL) gelöst, hinzugegeben. Nach 18 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Trennung (Toluol–Aceton 40:1, v/v) werden 10 mg (18%) Sirup isoliert, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 30,8^\circ$ (c 0,3, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 5,43 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 10,7$, $J_{3',4'} 2,8$ Hz, H-3'), 4,99 (d, 1 H, $J_{1',2'} 3,3$ Hz, H-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{85}\text{H}_{85}\text{Cl}_3\text{O}_{19}$ (1517,0): C, 67,30; H, 5,65; Cl, 7,01. Gef.: C, 67,57; H, 5,49; Cl, 6,75.

1,6-Anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranose (20). — In Hexamethylphosphorsäuretriimid (40 mL) wird 1,6,2,3-Dianhydro-4-O-benzyl- β -D-galactopyranose²² (**21**) (1,8 g, 7,7 mmol) gelöst und mit Kaliumphthalimid (4,3 g) und Phthalimid (4,3 g) versetzt und 14 h lang auf 160° erhitzt. Danach wird mit Wasser (300 mL) verdünnt und mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte werden nochmals mit 2M NaOH ausgeschüttelt, neutral gewaschen und eingeengt. Kristallisation aus Ethylacetat–Hexan ergibt 1,4 g. Die Mutterlauge wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Ether–Hexan 1:1, v/v) (Ausb. ges. 1,9 g, 65%), Schmp. 157°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 82,5^\circ$ (c 0,5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,93–7,26 (m, 9 H, Ph), 5,32 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ $J_{2,3}$ 1,2 Hz, H-1), 4,81 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 5,0, $J_{5,6a}$ 0,7, $J_{5,6b}$ 5,2 Hz, H-5), 4,71 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,7 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,69 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,7 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,52 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 5,0, $J_{4,5}$ 5,0 Hz, H-4), 4,47 (m, 1 H, H-2), 4,46 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 5,0 Hz, H-3), 4,37 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 0,7, $J_{6a,6b}$ 7,3 Hz, H-6a), 3,64 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5,2, $J_{6a,6b}$ 7,3 Hz, H-6b).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ (381,4): C, 66,13; H, 5,02; N, 3,67. Gef.: C, 66,41; H, 5,03; N, 3,66.

1,6-Anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranose (22). — In Dichlormethan (2 mL) wird **20** (80 mg, 0,21 mmol) gelöst und mit Ag_2CO_3 (100 mg), AgClO_4 (5 mg) und Drierite (200 mg) versetzt. Eine Lösung von 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosylbromid¹⁹ (**18**) (140 mg, 0,35 mmol) wird, in Dichlormethan (1 mL) gelöst, zugetropft. Nach 24 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach einer Säulentrennung (Laufmittel: Toluol–Aceton 15:1, v/v) sind 66 mg (45%) Sirup zu isolieren, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 109^\circ$ (c 0,5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,93–7,27 (m, 9 H, Ph), 5,50 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 1,2 Hz, H-4'), 5,34 (dd, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{1,3}$ 1,0 Hz, H-1), 5,31 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,1, $J_{3',4'}$ 3,2 Hz, H-3'), 5,20 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,7 Hz, H-1'), 4,92 (m, 1 H, H-4), 4,83 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,67 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,62 (m, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7,0 Hz, H-6a), 4,53–4,48 (m, 3 H, H-2, -3, -5), 4,37 (m, 1 H, H-5'), 4,07–4,03 (m, 2 H, H-6'a, -6'b), 3,80 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,7 Hz, $J_{2',3'}$ 11,1 Hz, H-2'), 3,71 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5,4, $J_{6a,6b}$ 7,0 Hz, H-6b), 2,13, 2,06, 1,87 (3s, 9 H, 3 OCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{13}$ (694,7): C, 57,06; H, 4,94; N, 8,07. Gef.: C, 57,28; H, 4,81; N, 7,79.

3-O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranose (23). — In Dichlormethan (25 mL) wird **20** (200 mg, 0,52 mmol) gelöst und mit Ag_2CO_3 (300 mg),

AgClO_4 (20 mg) und Drierite (400 mg) versetzt. Eine Lösung von **19** (Zit. 11, 300 mg, 0,58 mmol) wird, in Dichlormethan (2 mL) gelöst, langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nach 4 h wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach einer Trennung über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: Ether–Hexan 1:1, v/v) sind 280 mg (66%) Sirup zu isolieren, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 179,5^\circ$ (c 0,5, Aceton); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, Aceton- d_6): δ 8,15–7,26 (m, 19 H, Ph), 5,93 (dd, 1 H, $J_{3',4'} 3,2$, $J_{4',5'} 1,2$ Hz, H-4'), 5,74 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 11,2$, $J_{3',4'} 3,2$ Hz, H-3'), 5,63 (d, 1 H, $J_{1',2'} 3,6$ Hz, H-1'), 5,44 (dd, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{1,3}$ 0,9 Hz, H-1), 4,97 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 5,0, $J_{4,5}$ 4,8 Hz, H-4), 4,94 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,8 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,87 (m, 1 H, $J_{2,3}$ 0,9, $J_{3,4}$ 5,0 Hz, H-3), 4,80 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,8 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,63 (m, 1 H, $J_{4',5'}$ 1,2 Hz, H-5'), 4,46 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,6, $J_{2',3'}$ 11,2 Hz, H-2'), 3,68 (m, 1 H, H-5), 1,78 (s, 3 H, OCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{13}$ (818,8): C, 63,08; H, 4,68; N, 6,84. Gef.: C, 63,27; H, 4,42; N, 6,55.

1,6-Di-O-acetyl-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranose (24). — In Acetanhydrid (5 mL) wird **23** (500 mg, 0,61 mmol) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0,5 mL) versetzt. Nach 13 h wird die Reaktionslösung *in vacuo* eingengt und mehrmals mit Toluol aufgenommen und wieder eingengt. Es werden 410 mg (74%) eines α,β -Gemisches isoliert, das unmittelbar weiterverarbeitet wird. Zur Charakterisierung wird das β -D-Anomere säulenchromatographisch abgetrennt (Laufmittel: Aceton–Hexan 1:3, v/v), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 156^\circ$ (c 0,8, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,94–7,16 (m, 19 H, Ph), 6,27 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,1 Hz, H-1), 5,60 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 1,4 Hz, H-4'), 5,54 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,8, $J_{3',4'}$ 3,2 Hz, H-3'), 5,19 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,6 Hz, $\text{PhH}_a\text{H}_b\text{O}$), 5,09 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4 Hz, H-1'), 4,91 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8,1, $J_{2,3}$ 11,1 Hz, H-2), 4,82 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11,1, $J_{3,4}$ 2,8 Hz, H-3), 4,80 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,6 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,23 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6,6, $J_{6'a,6'b}$ 11,0 Hz, H-6'b), 4,17 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2,8, $J_{4,5}$ 1,2 Hz, H-4), 4,12 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6,1, $J_{6'a,6'b}$ 11,0 Hz, H-6'a), 4,07 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4, $J_{2',3'}$ 10,8 Hz, H-2'), 4,01 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1,4, $J_{5,6a}$ 8,6, $J_{5,6b}$ 5,0 Hz, H-5), 3,94 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 1,2, $J_{5',6'a}$ 6,1, $J_{5',6'b}$ 6,6 Hz, H-5'), 3,67 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 8,6, $J_{6a,6b}$ 11,3 Hz, H-6a), 3,27 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5,0, $J_{6a,6b}$ 11,3 Hz, H-6b), 2,02, 1,99, 1,91 (3 s, 9 H, 3 OCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{16}$ (920,9): C, 61,30; H, 4,82; N, 6,08. Gef.: C, 61,57; H, 4,61; N, 5,79.

3-O-(2-Acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranose (25). — In einer eingestellten NiCl_2 -Ethanol-Lösung (10 mL, s. oben) wird **23** (50 mg, 61 μmol) gelöst und tropfenweise mit einer 1% NaBH_4 -Ethanol-Lösung (5 mL) versetzt. Nach 1,5 h ist, obwohl die Lösung grün wird, kein Ausgangsprodukt mehr dünn-schichtchromatographisch zu erkennen. Es wird Pyridin (2 mL) und Acetanhydrid (1 mL) zu der Reaktionslösung gegeben und nach 2 h wie oben beschrieben aufgearbeitet (Ausb. 36 mg, 71%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 127,9^\circ$ (c 1, Dichlormethan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 8,15–7,11 (m, 14 H, Ph), 6,29 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9,6 Hz, NH), 5,87 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,3, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 5,55 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,0, $J_{3',4'}$

3,3 Hz, H-3'), 5,40 (m, 1 H, H-1), 5,07 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,7 Hz, H-1'), 4,91 (ddd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,7, $J_{2',3'}$ 11,0, $J_{2',NH}$ 9,6 Hz, H-2'), 2,01 (s, 3 H, $OCOCH_3$), 1,30 (s, 3 H, $NCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{45}H_{42}N_2O_{14}$ (834,9): C, 64,74; H, 5,07; N, 3,36. Gef.: C, 64,98; H, 5,28; N, 3,07.

2-Acetamido-3-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy- β -D-galactopyranose (26). — In Methanol (5 mL) wird **25** (40 mg, 48 μ mol) gelöst und mit einer 1 % NaOMe-MeOH-Lösung (0,2 mL) versetzt. Nach 14 h wird mit Ionenaustauscher Dowex 50W-X8 neutralisiert, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in einer 2 % Hydrazinhydrat-Ethanol-Lösung (10 mL) gelöst, 2,5 h unter Rückfluß gekocht und dann mit Butanol *in vacuo* eingeeengt. Der entstandene Sirup wird mit Pyridin (3 mL) und Acetanhydrid (1 mL) versetzt, über Nacht stehengelassen und dann *in vacuo* eingeeengt, mit Chloroform gegen Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase getrocknet und eingeeengt. Aus Dichlormethan-Ether-Hexan kristallisieren 25 mg (84 %) aus, $[\alpha]_D^{20} +48,1^\circ$ (*c* 0,8, Dichlormethan); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,38–7,20 (m, 5 H, Ph), 6,05 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9,5 Hz, NH), 5,60 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 8,6 Hz, NH'), 5,40 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,1, $J_{4',5'}$ 0,9 Hz, H-4'), 5,30 (dd, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{1,3}$ 1,8 Hz, H-1), 5,16 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,6, $J_{3',4'}$ 3,1 Hz, H-3'), 5,05 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,6 Hz, H-1'), 4,39 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ 1,8, $J_{2,NH}$ 9,5 Hz, H-2), 2,09, 1,97, 1,92, 1,90, 1,47 (5s, 15 H, 3 $OCOCH_3$, 2 $NCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{29}H_{38}N_2O_{13}$ (622,7): C, 55,94; H, 6,16; N, 4,50. Gef.: C, 56,11; H, 6,01; N, 4,23.

6-O-Acetyl-3-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-D-galactopyranosylbromid (27). — In Dichlormethan (5 mL) wird das Acetat **24** (100 mg, 0,11 mmol) gelöst und mit Ethylacetat (0,5 mL) und $TiBr_4$ (300 mg) versetzt. Nach 2 h wird die Reaktion wie oben beschrieben aufgearbeitet. Es sind dünnschichtchromatographisch zwei neue Produkte zu erkennen. Eine 1H -N.m.r.-spektroskopische Analyse zeigte, daß es sich um das α,β -Gemisch des Bromids handelt. Dieses Gemisch wird ohne weitere Reinigung direkt zur Glycosidsynthese eingesetzt.

2-(2-Carboxybenzamido)-2-desoxy-D-galactose (28). — In Methanol (9 mL) wird 2-Amino-2-desoxy-D-galactose-hydrochlorid (2 g, 9,26 mmol) gelöst. Dann wird Natrium (0,21 g, 9,26 mmol) in Methanol (0,5 mL) zugegeben. Nach 10 min wird vom ausgefallenen NaCl abfiltriert und mit Methanol (4,5 mL) nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Phthalsäureanhydrid (0,69 g) versetzt. Nach 20 min werden nochmals Phthalsäureanhydrid (0,75 g) und Triethylamin (1,3 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird 2 h auf 50° erhitzt und danach auf 0° abgekühlt. Das Produkt fällt als Triethylammoniumsalz aus. Es wird abfiltriert, in Wasser gelöst und gefriergetrocknet (Ausb. 1,5 g, 74,3 %), $[\alpha]_D^{20} +41,0^\circ$ (*c* 0,6, Wasser); 1H -N.m.r. (270 MHz, D_2O): δ 7,78–7,37 (m, 4 H, Ph), 5,29 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{17}NO_8$ (327,3): C, 51,38; H, 5,24; N, 4,28. Gef.: C, 51,67; H, 5,34; N, 4,03.

1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-galactopyranose (29). — In Pyridin (35 mL) wird **28** (1,4 g, 6,47 mmol) gelöst und mit Acetanhydrid (20 mL) versetzt. Nach 14 h wird die Reaktionsmischung *in vacuo* eingeeengt, anschließend in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet und *in vacuo* eingeeengt (Ausb. 1,98 g, 96,9%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 68,7^\circ$ (*c* 0,1, Dichlormethan); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,95–7,75 (m, 4 H, Ph), 6,26 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,8 Hz, H-1), 5,94 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11,4, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3), 5,52 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-4), 4,74 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8,8, $J_{2,3}$ 11,4 Hz, H-2), 4,30–4,15 (m, 3 H, H-5, -6a, -6b), 2,22, 2,07, 2,01, 1,85 (4 s, 12 H, 4 $OCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{23}NO_{11}$ (477,5): C, 55,35; H, 4,86; N, 2,93. Gef.: C, 55,56; H, 4,85; N, 2,71.

3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-α-D-galactopyranosylbromid (30). — In Acetanhydrid (1 mL) wird **29** (1 g, 2,09 mmol) gelöst und unter Eiskühlung mit 40% HBr in Essigsäure (4 mL) versetzt. Nach 14 h bei Raumtemperatur wird mit Dichlormethan verdünnt und mit $NaHCO_3$ -Eiswasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und eingeeengt. Aus Ether-Hexan kristallisieren 800 mg (76,8%) aus, Schmp. 165° , $[\alpha]_D^{20} + 117^\circ$ (*c* 1, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,96–7,70 (m, 4 H, Ph), 6,69 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 6,53 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11,9, $J_{3,4}$ 3,1 Hz, H-3), 5,73 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3,1, $J_{4,5}$ 1,2 Hz, H-4), 4,84 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5, $J_{2,3}$ 11,9 Hz, H-2), 4,60 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1,2, $J_{5,6a}$ 6,8, $J_{5,6b}$ 6,4 Hz, H-5), 4,16 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6,8, $J_{6a,6b}$ 11,2 Hz, H-6a), 3,83 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6,4, $J_{6a,6b}$ 11,2 Hz, H-6b), 2,18, 2,07, 1,93 (3 s, 9 H, 3 $OCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{20}H_{20}BrNO_9$ (498,3): C, 48,20; H, 4,04; Br, 16,04; N, 2,81. Gef.: C, 48,19; H, 3,94; Br, 16,07; N, 2,79.

1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-galactopyranosyl)-α-D-galactopyranose (33). — In Dichlormethan (2 mL) wird **32** (100 mg, 0,29 mmol) gelöst und mit Silbersilikat¹⁰ (200 mg) und gepulvertem Molekularsieb 4 A (200 mg) versetzt. Nach 1 h wird das Bromid **30** (160 mg, 0,32 mmol), in Dichlormethan (1 mL) gelöst, hinzugegeben. Nach 14 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach einer säulenchromatographischen Trennung (Toluol-Ethanol 30:1, v/v) werden 78 mg (35%) Sirup isoliert, $[\alpha]_D^{20} + 23^\circ$ (*c* 0,3, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 8,14–7,11 (m, 4 H, Ph), 6,18 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,81 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11,4, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-3'), 5,50 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3,6, $J_{4,5}$ 1,0 Hz, H-4), 5,47 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4 Hz, H-4'), 5,43 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,2 Hz, H-1'), 5,01 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8, $J_{2,3}$ 10,4 Hz, H-2), 4,40 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8,2, $J_{2,3}$ 11,4 Hz, H-2'), 4,31 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5,1, $J_{6a,6b}$ 10,4 Hz, H-6a), 4,23 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1,0, $J_{5,6a}$ 5,1, $J_{5,6b}$ 7,0 Hz, H-5), 4,14 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,4, $J_{3,4}$ 3,6 Hz, H-3), 3,96 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 7,0, $J_{6a,6b}$ 10,4 Hz, H-6b), 2,23, 2,16, 2,09, 2,08, 2,06, 1,85, 1,75 (7 s, 21 H, 7 $OCOCH_3$).

Anal. Ber. für $C_{44}H_{39}NO_{19}$ (885,8): C, 59,66; H, 4,44; N, 1,58. Gef.: C, 59,79; H, 4,17; N, 1,32.

1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranose (34). — In Dichlormethan (2 mL) wird **31** (80 mg, 0,23 mmol) gelöst und mit Silbersilikat¹⁰ (150 mg) und Molekularsieb 4 A (200 mg) versetzt. Bei 0° wird das Bromid **30** (150 mg, 0,44 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und nach 14 h wie oben beschrieben aufgearbeitet. Es folgt eine Säulentrennung (Laufmittel: Toluol–Ethanol 10:1, v/v). Die Kristallisation gelingt aus Ethylacetat–Hexan (Ausb. 96 mg, 54%), Schmp. 150–152°, $[\alpha]_D^{20} -46^\circ$ (*c* 0,7, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 7,63–6,67 (m, 14 H, Ph), 6,22 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 11,7, *J*_{3',4'} 3,4 Hz, H-3'), 5,62 (dd, 1 H, *J*_{3',4'} 3,4, *J*_{4',5'} 0,8 Hz, H-4'), 5,39 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 8,4 Hz, H-1'), 5,16 (dd, 1 H, *J*_{1,2} *J*_{2,3} 0,8 Hz, H-1), 5,02 (dd, 1 H, *J*_{1',2'} 8,4, *J*_{2',3'} 11,7 Hz, H-2'), 4,41 (d, 1 H, *J*_{a,b} 11,5 Hz, PhCH₂H_bO), 4,41 (d, 1 H, *J*_{a',b'} 12,0 Hz, PhCH₂H_bO), 4,35 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} <1,0, *J*_{6a,6b} 7,0 Hz, H-6a), 4,31 (m, 1 H, *J*_{3,4} 5,0 Hz, H-3), 4,25 (d, 1 H, *J*_{a',b'} 12,0 Hz, PhCH₂H_bO), 4,19 (d, 1 H, *J*_{a,b} 11,5 Hz, PhCH₂H_bO), 4,08–4,02 (m, 3 H, H-5', -6'a, -6'b), 3,87 (m, 1 H, *J*_{3,4} 5,0, *J*_{4,5} 4,5 Hz, H-4), 3,46 (m, 1 H, *J*_{4,5} 4,5, *J*_{5,6b} 5,0 Hz, H-5), 3,44 (m, 1 H, *J*_{1,2} *J*_{2,3} 0,8 Hz, H-2), 3,20 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 5,0, *J*_{6a,6b} 7,0 Hz, H-6b), 1,61, 1,57, 1,51 (3 s, 9 H, 3 OCOCH₃).

Anal. Ber. für C₄₀H₄₁NO₁₄ (759,8): C, 63,29; H, 5,44; N, 1,89. Gef.: C, 63,25; H, 5,47; N, 1,87.

3-O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl-β-D-galactopyranose (35). — In Methanol (2 mL) wird **34** (20 mg, 26 μmol) gelöst und mit einer 1% Natriummethoxidlösung in Methanol (0,1 mL) versetzt und 15 h stehengelassen. Mit Ionenaustauscher Dowex 50 W-X8 wird neutralisiert, filtriert und eingengt. Danach wird die Substanz in Ethanol (2 mL) gelöst, mit Hydrazinhydrat (40 μL) versetzt und 5 h am Rückfluß erhitzt. Die Acetylierung erfolgt wie bei **26**. Nach einer säulenchromatographischen Trennung (Hexan–Aceton 2:1, v/v) sind 12,8 mg (74%) Sirup zu isolieren, $[\alpha]_D^{20} -76,5^\circ$ (*c* 0,2, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, C₆D₆): δ 7,48–7,04 (m, 10 H, 2 Ph), 5,68 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 11,5, *J*_{3',4'} 3,4 Hz, H-3'), 5,53 (dd, 1 H, *J*_{1,2} *J*_{1,3} 1,5 Hz, H-1), 5,51 (dd, 1 H, *J*_{3',4'} 3,4, *J*_{4',5'} 1,0 Hz, H-4'), 4,88 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 8,1 Hz, H-1'), 4,72 (d, 1 H, *J*_{a,b} 11,0 Hz, PhCH₂H_bO), 4,66 (d, 1 H, *J*_{2',NH} 8,0 Hz, NH), 4,51 (d, 1 H, *J*_{a',b'} 11,1 Hz, PhCH₂H_bO), 4,44 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 0,6, *J*_{6a,6b} 6,8 Hz, H-6b), 4,38 (d, 1 H, *J*_{a',b'} 11,1 Hz, PhCH₂H_bO), 4,35 (ddd, 1 H, *J*_{1,3} *J*_{2,3} 1,5, *J*_{3,4} 5,0 Hz, H-3), 4,33 (m, 1 H, *J*_{4,5} 4,0, *J*_{5,6a} 5,0, *J*_{5,6b} 0,6 Hz, H-5), 4,19 (d, 1 H, *J*_{a,b} 11,0 Hz, PhCH₂H_bO), 4,11–4,06 (m, 2 H, H-6'a, -6'b), 3,97 (m, 1 H, *J*_{3,4} 5,0, *J*_{4,5} 4,0 Hz, H-4), 3,64 (ddd, 1 H, *J*_{1',2'} 8,1, *J*_{2',3'} 11,5, *J*_{2',NH} 8,0 Hz, H-2'), 3,56 (m, 1 H, *J*_{1,2} *J*_{2,3} 1,5 Hz, H-2), 3,50 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} 5,0, *J*_{6a,6b} 6,8 Hz, H-6a), 3,44 (m, 1 H, *J*_{4',5'} 1,0 Hz, H-5'), 1,76, 1,72, 1,69, 1,64 (4 s, 12 H, 4 OCOCH₃).

Anal. Ber. für C₃₄H₄₁NO₁₃ (671,7): C, 60,79; H, 6,16; N, 2,09. Gef.: C, 60,99; H, 6,31; N, 1,83.

1,6-Di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-galactopyranosyl)-α-D-galactopyranose (36). — In Acetanhydrid (10 mL) wird **34** (150 mg, 0,20 mmol) gelöst und mit Trifluoressigsäure versetzt. Nach 18 h wird die

Lösung *in vacuo* eingengt. Aus Ether–Hexan kristallisieren 140 mg (82%), Schmp. 199° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} -5,9^\circ$ (*c* 0,5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 7,70–6,67 (m, 14 H, Ph), 6,46 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 6,24 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,6, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3'), 5,79 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3 Hz, H-1'), 5,54 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,4, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 5,25 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 5,17 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3, $J_{2',3'}$ 11,6 Hz, H-2'), 4,81 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,36 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,3, $J_{3,4}$ 2,8 Hz, H-3), 4,20 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6,8, $J_{6a,6b}$ 11,0 Hz, H-6a), 4,13 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2,8, $J_{4,5}$ 1,0 Hz, H-4), 4,06 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6,0, $J_{6a,6b}$ 11,0 Hz, H-6b), 4,03 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8, $J_{2,3}$ 10,3 Hz, H-2), 3,98 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 12,2 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 3,88 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 12,2 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 3,35 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1,0, $J_{5,6a}$ 6,8, $J_{5,6b}$ 6,0 Hz, H-5), 1,71, 1,63, 1,61, 1,60, 1,53 (5 s, 15 H, 5 OCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{NO}_{17}$ (861,9): C, 61,32; H, 5,50; N, 1,63. Gef.: C, 61,23; H, 5,44; N, 1,61.

6-O-Acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranosylbromid (37). — In Dichlormethan (5 mL) wird 36 (100 mg, 116 μmol) gelöst und mit TiBr_4 (300 mg) und Ethylacetat (0,5 mL) versetzt. Nach 1 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Halogenid wird sofort zur Glycosidsynthese eingesetzt. Das $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum zeigt, daß zu 95% das α -D-Bromid vorliegt. $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,85–6,93 (m, 14 H, Ph), 6,07 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 5,90 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,2, $J_{3',4'}$ 3,1 Hz, H-3'), 5,61 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3 Hz, H-1), 5,52 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,1, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 4,92 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,4 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,67 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 11,4 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,62 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3, $J_{2',3'}$ 11,2 Hz, H-2'), 3,69 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-2), 2,31, 2,21, 1,94, 1,84 (4 s, 12 H, 4 OCOCH_3).

O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose (38). — In Dichlormethan (2 mL) wird 1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose²² (31) (100 mg, 0,29 mmol) gelöst und mit Drierite (200 mg) und Silbersilikat¹⁰ (200 mg) versetzt. Bei 0° wird langsam 27 (200 mg, 0,21 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) zugetropft. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und nach 24 h aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Trennung (Laufmittel: Hexan–Aceton 3:1, v/v) werden 155 mg (67,5%) Sirup isoliert, $[\alpha]_D^{20} +87,6^\circ$ (*c* 0,34, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 8,09–6,80 (m, 29 H, Ph), 5,93 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 11,0, $J_{3'',4''}$ 3,1 Hz, H-3''), 5,85 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 3,1, $J_{4'',5''}$ 1,5 Hz, H-4''), 5,38–5,29 (m, 2 H, $J_{1',2'}$ 8,2 Hz, H-1', -2'), 5,25 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 5,21 (dd, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{1,3}$ 1,6 Hz, H-1), 5,03 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4 Hz, H-1''), 4,91 (d, 1 H, $J_{a,b}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,85 (m, 2 H, $J_{a',b'}$ 11,0, $J_{3',4'}$ 3,0 Hz, H-3', $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,48 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 5,0 Hz, H-3), 4,43 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 6,6, $J_{6''a,6''b}$ 11,2 Hz, H-6''a), 4,41 (d, 1 H, $J_{a'',b''}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,33 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 0,8, $J_{6a,6b}$ 7,1 Hz, H-6b), 4,30 (d, 1 H, $J_{a'',b''}$ 12,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,20 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 5,8, $J_{6''a,6''b}$ 11,2 Hz, H-6''b), 4,18 (d, 1 H, $J_{a',b'}$ 11,0 Hz, $\text{PhCH}_2\text{H}_b\text{O}$), 4,15 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 4,0, $J_{5,6a}$ 5,0, $J_{5,6b}$ 0,8 Hz, H-5), 4,11 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,0, $J_{4',5'}$ 1,1 Hz, H-4'), 4,04 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 8,8, $J_{6'a,6'b}$

11,0 Hz, H-6'a), 3,92 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 5,0, $J_{4,5}$ 4,0 Hz, H-4), 3,80 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4, $J_{2',3'}$ 11,0 Hz, H-2''), 3,75 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 5,6, $J_{6'a,6'b}$ 11,0 Hz, H-6'b), 3,58 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 1,5, $J_{5',6'a}$ 6,6, $J_{5',6'b}$ 5,8 Hz, H-5''), 3,49 (m, 1 H, $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ 1,6 Hz, H-2).

Anal. Ber. für $C_{65}H_{62}N_4O_{19}$ (1203,3): C, 64,88; H, 5,20; N, 4,66. Gef.: C, 65,12; H, 5,01; N, 4,38.

O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,6-di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranose (39). — In Acetanhydrid (3 mL) wird 38 (100 mg, 83 μ mol) gelöst und mit Trifluoressigsäure (0,2 mL) versetzt. Nach 14 h wird die Reaktionsmischung *in vacuo* eingeengt (Ausb. 106 mg, 98%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 77,7^\circ$ (c 0,5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, C_6D_6): δ 8,00–6,78 (m, 29 H, Ph), 6,48 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,91 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,0, $J_{3',4'}$ 3,2 Hz, H-3''), 5,85 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 1,3 Hz, H-4''), 5,70 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3 Hz, H-1'), 5,37 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3, $J_{2',3'}$ 11,1 Hz, H-2'), 5,06 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4 Hz, H-1''), 3,89 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4, $J_{2',3'}$ 11,0 Hz, H-2''), 1,77, 1,64, 1,57, 1,52 (4 s, 12 H, 4 OCOCH_3).

Anal. Ber. für $C_{69}H_{68}N_4O_{22}$ (1305,4): C, 63,49; H, 5,25; N, 4,29. Gef.: C, 63,56; H, 5,38; N, 4,01.

O-(6-O-Acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranosylbromid (40). — In Dichlormethan (5 mL) wird 39 (100 mg, 77 μ mol) gelöst und mit Ethylacetat (0,5 mL) und TiBr_4 (300 mg) versetzt. Die Reaktionslösung wird nach 30 min wie oben beschrieben aufgearbeitet und sofort zur Glycosidsynthese eingesetzt. Ein $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum zeigte, daß zu 90% das α -D-Bromid vorliegt; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 8,04–6,89 (m, 29 H, Ph), 6,06 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,60 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 1,2 Hz, H-4''), 5,54 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,8, $J_{3',4'}$ 3,2 Hz, H-3''), 5,41 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0 Hz, H-1'), 5,09 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,5 Hz, H-1''), 4,87 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0, $J_{2',3'}$ 11,0 Hz, H-2'), 2,03, 1,93, 1,87, (3 s, 9 H, 3 OCOCH_3).

O-(2-Acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl- β -D-galactopyranose (41). — In einer eingestellten NiCl_2 -Lösung (2 mL, s.o.) wird 38 (30 mg, 25 μ mol) gelöst und tropfenweise mit einer 7% NaBH_4 -Lösung (1 mL) versetzt. Nach 2 h wird Acetanhydrid (2 mL) hinzugefügt und wie oben beschrieben aufgearbeitet (Ausb. 18 mg, 59%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 81,1^\circ$ (c 1, Dichlormethan); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 5,82 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9,1 Hz, NH), 5,37 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,3 Hz, H-4''), 5,36 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,8 Hz, H-1''), 5,19 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,3 Hz, H-1'), 5,10 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 11,4, $J_{3',4'}$ 3,3 Hz, H-3''), 4,92 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 1,4 Hz, H-1), 2,04, 1,95 (2 s, 6 H, 2 OCOCH_3), 1,36 (s, 3 H, NCOCH_3).

Anal. Ber. für $C_{67}H_{66}N_2O_{20}$ (1219,3): C, 66,00; H, 5,46; N, 2,30. Gef.: C, 66,18; H, 5,31; N, 2,08.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2-acetamido-4-O-

benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→3)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl-β-D-galactopyranose (42). — In Methanol (3 mL) wird **41** (30 mg, 25 μmol) gelöst und mit einer 1% Natriummethoxidlösung (0,15 mL) versetzt. Nach 15 h wird mit Ionaustauscher Dowex 50W-X8 neutralisiert, filtriert und eingengt. Danach wird die Substanz in einer 2% Hydrazin-Ethanol-Lösung (10 mL) gelöst, 2 h am Rückfluß erhitzt und wie bei **26** aufgearbeitet. Die *N*-Acetylierung erfolgt in Methanol (2 mL) und Acetanhydrid (0,7 mL). Nach 14 h wird *in vacuo* eingengt. Nach einer Säulentrennung (Dichlormethan-Methanol-Ammoniak 100:10:1, v/v) sind 13 mg (63%) Sirup zu isolieren, $[\alpha]_D^{20} + 31,7^\circ$ (*c* 0,8, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, Methanol-*d*₄): δ 5,36 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 1,4 Hz, H-1), 5,29 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,8 Hz, H-1'), 4,65 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0 Hz, H-1'), 2,00, 1,60 (2 s, 6 H, NCOCH₃).

Anal. Ber. für C₄₃H₅₄N₂O₁₅ (838,9): C, 61,56; H, 6,49; N, 3,34. Gef.: C, 61,81; H, 6,28; N, 3,17.

Benzyl-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy-α-D-galactopyranosyl)-(1→3)-O-(6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-galactopyranosyl)-(1→3)-O-(6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl-α-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (43). — In Dichlormethan (12 mL) wird **13** (350 mg, 0,35 mmol) gelöst und mit Ag₂CO₃ (500 mg), AgClO₄ (5 mg) und Drierite (500 mg) versetzt und 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter N₂-Atmosphäre gerührt. Eine Lösung von **40** (350 mg, 0,26 mmol) in Dichlormethan (8 mL) wird langsam über Molekularsieb 4 A zugetropft. Nach 24 h wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach einer säulenchromatographischen Trennung bei 40 bar (Laufmittel: Ether-Hexan 1:1, v/v) sind 160 mg (28% bezogen auf **40**) zu isolieren, $[\alpha]_D^{20} + 74,1^\circ$ (*c* 0,5, Aceton); $^1\text{H-N.m.r.}$ (500 MHz, CDCl₃): δ 8,00–6,71 (m, 64 H, Ph), 5,57 (dd, 1 H, $J_{3''',4'''} 3,4$, $J_{4''',5'''} 1,4$ Hz, H-4'''), 5,52 (dd, 1 H, $J_{2''',3'''} 10,6$, $J_{3''',4'''} 3,4$ Hz, H-3'''), 5,23 (d, 1 H, $J_{1''',2'''} 8,2$ Hz, H-1'''), 5,07 (d, 1 H, $J_{1'',2''} 3,8$ Hz, H-1''), 4,86 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 8,2$, $J_{2'',3''} 11,4$ Hz, H-2''), 4,72 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 3,6$ Hz, H-1'''), 4,62 (dd, 1 H, $J_{2'',3''} 11,4$, $J_{3'',4''} 2,8$ Hz, H-3''), 4,46 (d, 1 H, $J_{1,2} 7,8$ Hz, H-1), 4,40 (d, 1 H, $J_{1',2'} 7,8$ Hz, H-1'), 4,16 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 10,2$, $J_{3',4'} 2,8$ Hz, H-3'), 4,06 (dd, 1 H, $J_{1'',2''} 3,8$, $J_{2'',3''} 10,8$ Hz, H-2''), 3,91 (dd, 1 H, $J_{3''',4'''} 2,8$ Hz, H-4'''), 3,77 (dd, 1 H, $J_{1''',2'''} 3,6$, $J_{2''',3'''} 10,6$ Hz, H-2'''), 3,56 (dd, 1 H, $J_{2,3} 9,2$, $J_{3,4} 8,8$ Hz, H-3), 3,52 (dd, 1 H, $J_{1',2'} 7,8$, $J_{2',3'} 10,2$ Hz, H-2'), 3,45 (dd, 1 H, $J_{1,2} 7,8$, $J_{2,3} 9,2$ Hz, H-2), 3,32 (ddd, 1 H, $J_{4,5} 9,2$, $J_{5,6a} 4,4$, $J_{5,6b} 1,8$ Hz, H-5), 1,96, 1,85, 1,68 (3 s, 9 H, 3 OCOCH₃).

Anal. Ber. für C₁₂₈H₁₂₆N₄O₃₂ (2232,5): C, 68,86; H, 5,69; N, 2,51. Gef.: C, 68,64; H, 5,42; N, 2,23.

Benzyl-O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzoyl-2-desoxy-α-D-galactopyranosyl)-(1→3)-O-(6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-galactopyranosyl)-(1→3)-O-(6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl-α-D-galactopyranosyl)-(1→4)-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)-2,3,6-tri-O-benzyl-β-D-glucopyranosid (44). — In einer eingestellten NiCl₂-Lösung (10 mL, s.o.) wird **43** (40 mg, 18 μmol) gelöst und innerhalb von 4 h bei 15° die 1% NaBH₄-Lösung (5 mL) zugegeben. Danach wird Acetanhydrid (3 mL) hinzugefügt und nach 5 h wie oben

beschrieben aufgearbeitet. Nach einer Säulentrennung (Ether–Hexan 3:1, v/v) werden 28,7 mg (71 %) Sirup isoliert, $[\alpha]_D^{20} +73,1^\circ$ (c 0,5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 5,70 (d, 1 H, $J_{2'',\text{NH}}$ 9,0 Hz, NH), 5,50 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8,2 Hz, H-1''), 5,32 (d, 1 H, $J_{1',2''}$ 3,7 Hz, H-1'), 5,29 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 3,0 Hz, H-4''), 5,01 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3,6 Hz, H-1''), 4,43 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,2 Hz, H-1'), 4,33 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,4 Hz, H-1), 1,96, 1,80, 1,65 (3 s, 9 H, 3 OCOCH_3), 1,33 (s, 3 H, NCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{130}\text{H}_{130}\text{N}_2\text{O}_{33}$ (2248,6): C, 69,44; H, 5,83; N, 1,25. Gef.: C, 69,71; H, 5,61; N, 1,00.

Benzyl-O-(2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2-acetamido-4-O-benzyl-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4-di-O-benzyl- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2,3-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- β -D-glucopyranosid (45). — In Methanol (5 mL) wird 44 (28 mg, 12 μmol) gelöst und mit einer 1 % Natriummethoxidlösung (0,1 mL) versetzt. Nach 18 h wird mit Dowex 50W-X8 Ionaustauscher neutralisiert, abfiltriert, eingeeengt und eine 2 % Hydrazin–Ethanol-Lösung (30 mL) zugefügt. Nach 5 h bei 80° wird wie bei 26 aufgearbeitet, dann wieder in Methanol (5 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (2 mL) versetzt. Nach 14 h wird *in vacuo* eingeeengt. Es erfolgt eine Trennung an Kieselgel in Methanol–Dichlormethan–Ammoniak 100:10:1 (v/v) (Ausb. 4 mg, 20 %) Sirup, $[\alpha]_D^{20} +82,7^\circ$ (c 0,4, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3 – CD_3OD 5:1, v/v): δ 1,94, 1,58 (2 s, 6 H, 2 NCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{97}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_{26}$ (1722,0): C, 67,66; H, 6,56; N, 1,62. Gef.: C, 67,94; H, 6,28; N, 1,35.

O-(2-Acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2-acetamido-2-desoxy- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O- α -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose (46). — In Methanol (3 mL) wird 45 (8 mg, 4,6 μmol) gelöst, mit Wasser (0,3 mL) versetzt und 24 h mit 10 % Palladiumkohle hydriert. Anschließend wird abfiltriert, eingeeengt, in Wasser aufgenommen, gegen Dichlormethan ausgeschüttelt und die Wasserphase gefriergetrocknet (Ausb. 2,8 mg, 70 %), $[\alpha]_D^{20} +134^\circ$ (c 0,25, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, D_2O): δ 5,09 (d, 0,5 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1) +,94 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 3,4 Hz, H-1'), 4,79 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 3,7 Hz, H-1''), 4,58 (d, 0,5 H, $J_{1,2}$ 8,0 Hz, H-1), 4,53 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8,5 Hz, H-1''), 4,38 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8 Hz, H-1'), 1,97, 1,91 (2 s, 6 H, 2 NCOCH_3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_{26}$ (910,8): C, 44,84; H, 6,42; N, 3,08. Gef.: C, 44,55; H, 6,71; N, 2,80.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die die Untersuchungen durch Sachmittel wirksam gefördert haben, sind wir zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN, W. KUTSCHKER UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3233–3241.
- 2 J. FORSSMAN, *Biochem. Z.*, 37 (1911) 78–115.
- 3 E. B. BRILES UND A. TOMASZ, *J. Biol. Chem.*, 248 (1972) 6394–6397.
- 4 S. ROSEMAN, *Chem. Phys. Lipids*, 5 (1970) 276–297.
- 5 B. SIDDIQUI UND S.-I. HAKOMORI, *J. Biol. Chem.*, 248 (1971) 5766–5769.
- 6 J. DABROWSKI, P. HANFLAND UND H. EGGE, *Biochemistry*, 19 (1980) 5652–5658.
- 7 H. H. BAER UND S. A. ABBAS, *Carbohydr. Res.*, 77 (1979) 117–129.
- 8 A. LIPTÁK, J. JODÁL UND P. NÁNÁSI, *Carbohydr. Res.*, 52 (1976) 17–22.
- 9 P. M. COLLINS, W. G. OVEREND UND B. A. RAYNER, *Carbohydr. Res.*, 31 (1973) 1–16.
- 10 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3079–3101.
- 11 H. PAULSEN, A. RICHTER, V. SINNWELL UND W. STENZEL, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) 339–362.
- 12 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 929–930; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 902–903.
- 13 D. BEITH-HALAHMI, H. M. FLOWERS UND D. SHAPIRO, *Carbohydr. Res.*, 5 (1967) 25–30.
- 14 H. PAULSEN UND Č. KOLÁŘ, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 306–321.
- 15 D. D. COX, E. K. METZNER UND E. J. REIST, *Carbohydr. Res.*, 63 (1978) 139–147.
- 16 P. SINAÏ, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 1437–1452.
- 17 H. PAULSEN, W. RÖBEN UND F. R. HEIKER, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3679–3680.
- 18 R. U. LEMIEUX, T. TAKEDA UND B. Y. CHUNG, *ACS Symp. Ser.*, 39 (1976) 90–115.
- 19 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1244–1251.
- 20 H. PAULSEN, D. SCHNELL UND W. STENZEL, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3707–3713.
- 21 H. PAULSEN UND V. SINNWELL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 879–889.
- 22 H. PAULSEN, Č. KOLÁŘ UND W. STENZEL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2370–2375.
- 23 R. U. LEMIEUX UND H. DRIGUEZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4069–4075.
- 24 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114.
- 25 S. I. HAKOMORI UND B. SIDDIQUI, *J. Biol. Chem.*, 246 (1971) 2271–2277.
- 26 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Carbohydr. Res.*, 101 (1982) 21–30.
- 27 A. MAKITA UND S. K. OCHIAI, in Vorbereitung.