

## SYNTHESE DER TETRASACCHARID-KETTE DES P-ANTIGEN-GLOBOSIDS. EINE $\beta$ -D-GLYCOSIDSYNTHESE FÜR 2-AMINO-2-DESOXYZUCKER\*

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 tetrasaccharide unit of the P-antigen globoside *O*-(2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose (**13**) was obtained by block synthesis. In the presence of silver carbonate–silver perchlorate, 6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl-3-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2-azido-4-*O*-benzyl-2-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- $\alpha$ -D-galactopyranosyl bromide and the lactose derivative benzyl 4-*O*-(6-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranoside were coupled by an  $\alpha$ -D-glycosidic linkage to give only benzyl *O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2-azido-4-*O*-benzyl-2-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*-(6-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranoside. Subsequent stepwise deprotection gave **13**.

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Tetrasaccharid des P-Antigen-Globosids *O*-(2-Acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- $\alpha$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose (**13**) konnte durch Blocksynthese dargestellt werden. In Gegenwart von Silbercarbonat–Silberperchlorat ließ sich 6-*O*-Acetyl-2,4-di-*O*-benzyl-3-*O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2-azido-4-*O*-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- $\alpha$ -D-galactopyranosylbromid mit dem Lactosederivat Benzyl 4-*O*-(6-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid zum Tetrasaccharid Benzyl *O*-(3,6-di-*O*-acetyl-2-azido-4-*O*-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*-(6-*O*-acetyl-2,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*-(6-*O*-benzoyl-2,3-di-*O*-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (**10**) verknüpfen, wobei ausschließlich das Produkt gebildet wurde, das an der neuen Bindungsstelle eine  $\alpha$ -D-glycosidische Verknüpfung aufweist. Die stufenweise Entblockierung von **10** ergab **13**.

\*XXXV. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". XXXIV. Mittel., siehe Zit. 1.

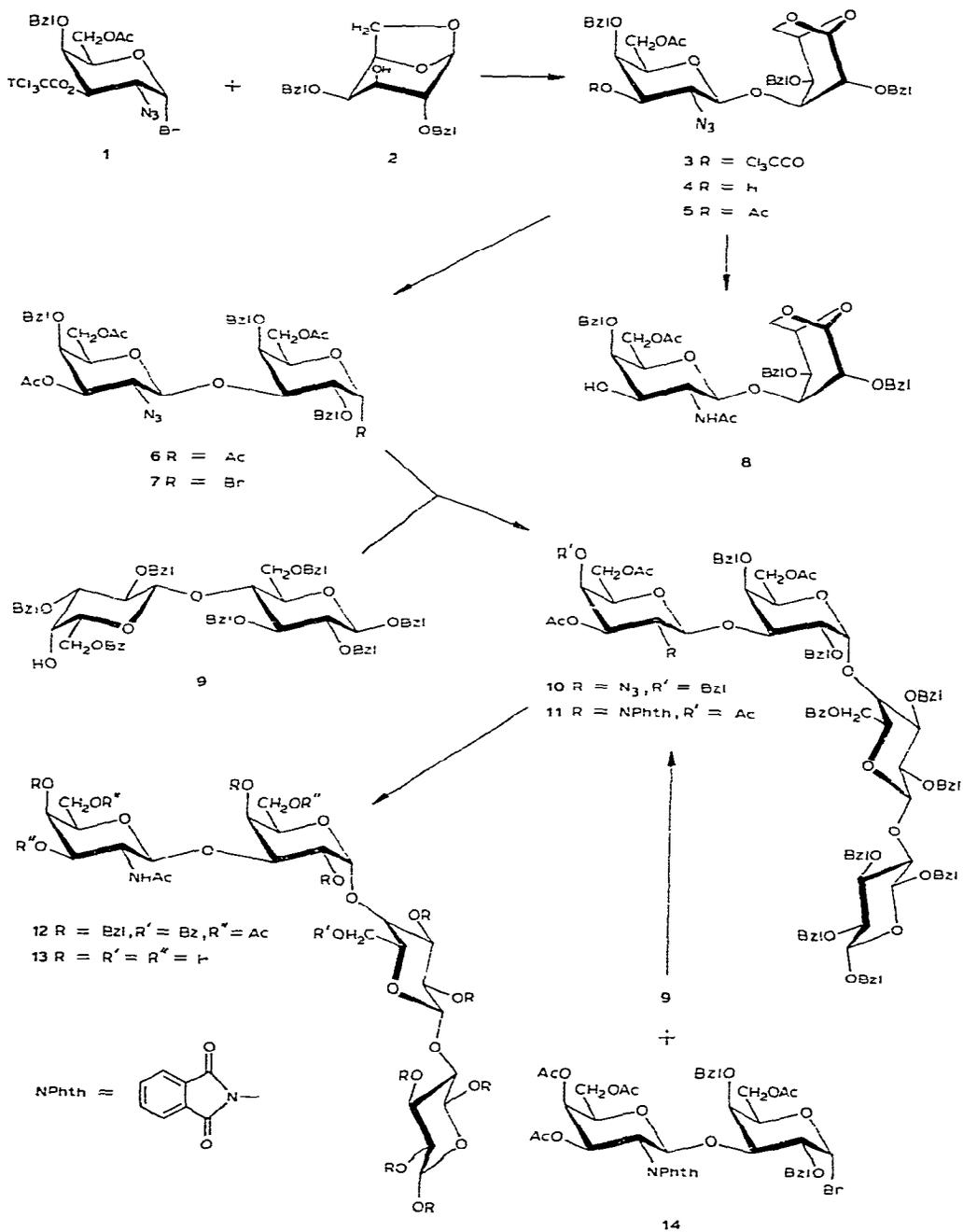
## EINFÜHRUNG

Die Hauptkomponente der auf menschlicher Erythrozytenmembran gebundenen Glycolipide ist ein Globosid. Über 70% der gesamten Glycolipide von menschlichen Erythrozyten weisen die Struktur eines Globosids auf<sup>2</sup>. Es wurden auch in der Leber und an Erythrozyten und in der Leber von verschiedenen Tierarten Globosiden gefunden. Biochemisch werden sie aus Ceramid-Trihexosiden (CTH) aufgebaut. Immunologisch gehört das Globosid der menschlicher Erythrozytenmembrane zu den Blutgruppensubstanzen des P-Systems. Die Globosid-Struktur stellt die Determinante des P-Antigens dar und weist entsprechende serologische Reaktionen auf. Die Struktur des P-Antigen-Globosids wurde von Hakomori *et al.*<sup>2</sup> wie folgt sichergestellt:  $\beta$ -D-GalpNAc-(1→3)- $\alpha$ -D-Galp-(1→4)- $\beta$ -D-Galp-(1→4)- $\beta$ -D-Glcp-Ceramid. Es handelt sich um eine Tetrasaccharid-Kette, die glycosidisch an Ceramid geknüpft ist.

Die Sequenzfolge aus Lactose, D-Galactose und 2-Amino-2-desoxy-D-galactose ist die gleiche wie beim Forssman-Antigen, bei dem aber die Tetrasaccharid-Kette noch um eine weitere 2-Amino-2-desoxy-D-galactose-Einheit erweitert ist. Wir hatten kürzlich gezeigt<sup>1,3</sup>, daß die Pentasaccharid-Kette des Forssman-Antigens durch Blocksynthese dargestellt werden kann. Die Blockverknüpfung gelang unter Herstellung der  $\alpha$ -D-glycosidischen Bindung zwischen Lactose und D-Galactose. Nach einem vergleichbaren Synthese-Prinzip ist, wie wir jetzt fanden, auch die Tetrasaccharid-Kette des Globosids zugänglich. Bei der Herstellung der reaktiven Bausteine müssen aber neue Wege beschritten werden.

## DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Um bei der Synthese der Tetrasaccharid-Kette **13** des P-Antigen-Globosids die Methode der Blocksynthese anwenden zu können, ist zunächst zu prüfen, welche glycosidische Bindung durch Blockverknüpfung am ehesten geknüpft werden kann. Nach unseren Erfahrungen müßte es eine  $\alpha$ -D-glycosidische Bindung sein, die, wie Formel **13** zeigt, zwischen den beiden D-Galactose-Resten liegt. Demnach ist eine Blocksynthese eines Disaccharidhalogenids mit einem Disaccharid aussichtsreich. Der rechte Syntheseblock ist demnach Lactose, von der wir bereits ein reaktionsfähiges, am 4'-OH unsubstituiertes Derivat **9** bei der Blocksynthese der Pentasaccharid-Kette des Forssman-Antigens mit Erfolg eingesetzt haben. Der zweite Syntheseblock wäre demnach eine  $\beta$ -D-(1→3)-verknüpfte Disaccharid-Einheit aus 2-Amino-2-desoxy-D-galactose und D-Galactose. Bei der Synthese des Forssman-Haptens hatten wir<sup>1</sup> für die Herstellung der  $\beta$ -glycosidischen Bindung der 2-Amino-2-desoxy-D-galactose-Einheit das Phthalimid-Verfahren<sup>4</sup> eingesetzt. Dieses hat jedoch den Nachteil, daß bei längeren Oligosaccharid-Ketten die beim Entblockieren notwendige Spaltung des Phthalimido-Restes mit Hydrazin nicht zersetzungsfrei läuft und so zu Substanzverlusten führt. Wir können jetzt zeigen, daß das Azid-Verfahren<sup>5</sup>, das sich bei der Herstellung der  $\alpha$ -glycosidischen Bindung bisher ausgezeichnet bewährt hat, auch so modifiziert werden kann, daß es zur Herstellung einer  $\beta$ -glycosidischen



Bindung geeignet ist, so daß die oben genannten Schwierigkeiten umgangen werden können.

Setzt man das  $\alpha$ -Bromid einer 2-Azido-Verbindung der D-galacto- oder D-gluco-Reihe ein, so muß ohne Nachbargruppenbeteiligung die Reaktion am C-1 möglichst vollständig unter Inversion zum  $\beta$ -D-Glycosid erfolgen. Günstige Voraussetzungen hierfür erfüllen ein unpolares Lösungsmittel und ein möglichst aktiver heterogener Katalysator. Vorversuche zeigten, daß hierfür der neu angewendete Silbersilikat-Katalysator geeignet ist, der sich auch schon bei der  $\beta$ -Glycosidsynthese in der D-manno-Reihe sehr gut bewährt hat<sup>6</sup>. Es wurde das Azido-Halogenid<sup>7</sup> **1** erprobt, das aufgrund seines Substituentenmusters eine mittlere Reaktivität<sup>1,8</sup> besitzt, und bei dem die Trichloracetyl-Gruppe später wie gewünscht selektiv abgespalten werden kann. In Dichlormethan läßt sich unter streng wasserfreien Bedingungen **1** in Gegenwart von Silbersilikat, Drierite und Molekularsieb 4 A bei  $-20^\circ$  zu 74% in das gewünschte,  $\beta$ -D-glycosidisch verknüpfte Disaccharid **3** überführen. Diese Reaktion ist, wie inzwischen gefunden wurde<sup>3</sup>, auf andere Disaccharid-Synthesen übertragbar. Sie kann gut für die Gewinnung von  $\beta$ -verknüpften 2-Amino-2-desoxy-D-galactose und -D-glucose-haltigen Disaccharid-Segmenten herangezogen werden<sup>3</sup>.

Die  $\beta$ -glycosidische Bindung in **3** folgt aus der großen Kopplung  $J_{1,2}$ , 7.8 Hz. Ein Anteil an  $\alpha$ -Produkt wird nicht gefunden. Aus **3** ist mit Ammoniak in Ether das selektiv entblockierte Derivat **4** zu erhalten, das nach Acetylierung das Diacetat **5** liefert. Um zu prüfen, ob die Azido-Gruppe, wie gewünscht, in eine Amino-Gruppe überführbar ist, wurde **4** mit  $\text{NiCl}_2\text{-NaBH}_4$  reduziert<sup>9</sup> und anschließend N-acetyliert. Man erhält das Disaccharid **8**, dessen <sup>1</sup>H-N.m.r.-Daten mit der Struktur übereinstimmen.

Die Acetolyse von **5** in Gegenwart von Trifluoressigsäure liefert in nahezu quantitativer Ausbeute unter Öffnung des 1,6-Anhydro-Ringes das Acetat **6**. Hierbei bildet sich eine Anomeren-Mischung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetat. Diese Mischung kann

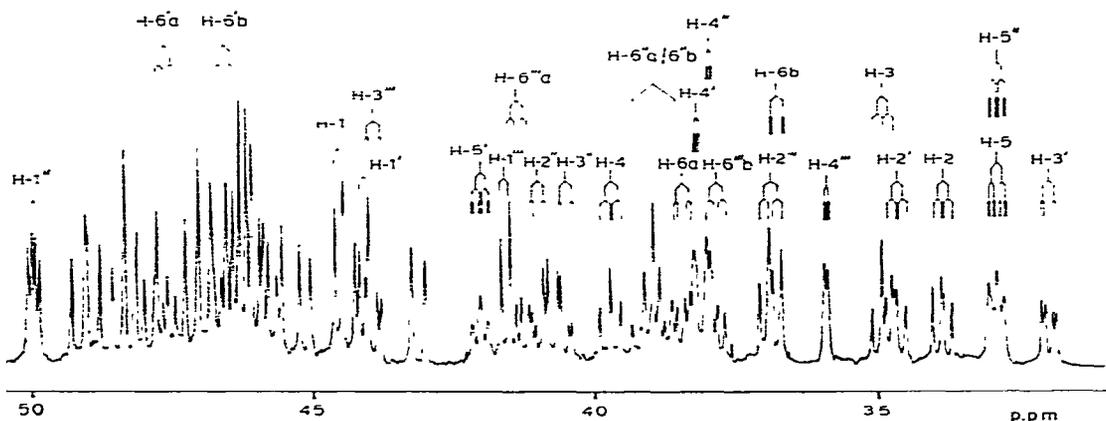


Abb. 1. Ausschnitt aus dem 500 MHz-Spektrum des Tetrasaccharides **10**. Es ist nur der Bereich der Pyranose-Ringprotonen gezeigt, die den vier Ringen alle zugeordnet werden können. Die nicht gekennzeichneten Signale kommen den neun  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Benzylethersubstituenten zu.

direkt unter den neuen wasserfreien Bromierungsbedingungen<sup>10</sup> mit Titan-tetra-bromid in das  $\alpha$ -Halogenid **7** überführt werden, von dem die <sup>1</sup>H-N.m.r.-Daten gut bestimmt werden können (H-1:  $\delta$  5,98;  $J_{1,2}$  3,7 Hz; H-1':  $\delta$  4,74  $J_{1',2'}$  8,2 Hz). Das Bromid **7** muß aber unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden. Mit **7** steht der zweite gewünschte reaktive Baustein für die Tetrasaccharid-Synthese zur Verfügung.

Für die Kupplungsreaktion der beiden Blöcke **7** und **9** bieten sich als reaktive lösliche Katalysatoren Silberperchlorat oder Silbertriflat an. Die Mischung von Silberperchlorat-Silbercarbonat (3:200) mit Molekularsieb 4 A in Dichlormethan erweist sich als günstig. Das Tetrasaccharid **10** kann unter diesen Bedingungen trotz der wenig reaktiven OH-4'-Gruppe der Lactose in 32% Ausbeute isoliert werden. Es entsteht hierbei ausschließlich das  $\alpha$ -glycosidische Produkt.

Von **10** wurde ein 500 MHz-<sup>1</sup>H-N.m.r.-Spektrum aufgenommen, von dem der Ausschnitt der Ringprotonen in der Abbildung wiedergegeben ist. Das Spektrum ist vollständig zu interpretieren. Alle 28 Ringprotonen der vier Pyranoseringe sind zu identifizieren; ferner findet man neun CH<sub>2</sub>-Gruppen der Benzylether-Substituenten. Die  $\alpha$ -Verknüpfung der beiden Blöcke geht aus der Kopplung des Protons H-1" bei  $\delta$  5.00 mit  $J_{1'',2''}$  3,4 Hz hervor. Die Kopplungen der anderen anomeren Protonen weisen alle große Werte zwischen 7,8 und 8,0 Hz auf, da hier nur  $\beta$ -glycosidische Bindungen vorliegen.

Zur Entblockierung von **10** wird zunächst die Azido-Gruppe mit NiCl<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> reduziert<sup>9</sup> und anschließend *N*-acetyliert zum Tetrasaccharid **12**. Durch nachfolgende Hydrolyse mit Natriummethoxid lassen sich alle Acylreste und durch Hydrierung mit Palladium anschließend alle Benzylether-Gruppen abspalten. Man gelangt dann zum vollständig entblockierten Tetrasaccharid **13**.

Das <sup>1</sup>H-N.m.r.-Spektrum in D<sub>2</sub>O zeigt, daß am reduzierenden Zucker ein  $\alpha,\beta$ -Gemisch der Anomeren vorliegt. Das Proton H-1 $\alpha$  liegt bei  $\delta$  5,11 mit  $J_{1,2}$  3,8 Hz, das H-1 $\beta$  dagegen bei  $\delta$  4,54 mit  $J_{1,2}$  8,0 Hz. Die übrigen anomeren Protonen sind wie folgt zu finden: H-1',  $\delta$  4,40 mit  $J_{1',2'}$  7,7 Hz; H-1'',  $\delta$  4,78 mit  $J_{1'',2''}$  3,6 Hz; H-1''',  $\delta$  4,51 mit  $J_{1''',2'''}$  8,0 Hz. Die <sup>1</sup>H-N.m.r.-Daten von **13** stimmen erstaunlich gut mit den kürzlich von Dabrowski *et al.*<sup>11</sup> mitgeteilten Daten des natürlichen Globosids überein, das noch zusätzlich den Ceramid-Rest enthält.

Wir haben die Tetrasaccharid-Synthese auch mit dem Disaccharid-Halogenid-Block<sup>1</sup> **14** versucht, der den Phthalimido-Zucker enthält, und der uns im Rahmen der Synthese des Forssman-Haptens zur Verfügung stand. In Gegenwart von Silberperchlorat-Silbercarbonat ist unter gleichen Bedingungen auch eine Verknüpfung von **14** mit **9** zum Tetrasaccharid **11** möglich. Die Ausbeute ist aber hier geringer und beträgt nur 20%. Die Entblockierung von **11** wurde in der Weise vorgenommen, daß zunächst die Acylreste mit Natriummethoxid und anschließend die Phthalimido-Gruppe mit Hydrazin abgespalten wurde. Nach *N*-Acetylierung ergab die hydrogenolytische Abspaltung aller Benzylgruppen ebenfalls das vollständig entblockierte Produkt **13**, das mit der auf dem anderen Wege erhaltenen Substanz identisch war.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Methoden.* — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumfertigfolien mit Kieselgel GF<sub>254</sub> (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. <sup>1</sup>H-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 bzw. WH 500. Gefriertrocknung: Christ Beta (1102) Anlage.

*Glycosidverknüpfungsreaktionen.* — Die Hydroxylkomponente wird in absol. Dichlormethan mit Drierite und gepulvertem Molekularsieb 4 A sowie den Katalysatoren 2 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei strengstem Feuchtigkeitsausschluß im Braunglaskolben gerührt. Dann wird das Halogenid über Molekularsieb 4 A zugetropft.

*3-O-(6-O-Acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloracetyl-β-D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl-β-D-galactopyranose (3).* — Eine Lösung von **2** (Zit. 12, 600 mg, 1,75 mmol) in absol. Dichlormethan (5 mL) wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit Drierite (0,6 g), Molekularsieb 4 A (0,6 g) in gepulverter Form und Silbersilikat<sup>8</sup> (1,2 g) versetzt, auf –20° gekühlt und mit **1** (1,2 g, 2,2 mmol), gelöst in Dichlormethan (5 mL), versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 16 h langsam auf Raumtemperatur gebracht, mit Dichlormethan verdünnt, abfiltriert, mit Wasser geschüttelt und eingengt. Das Reaktionsprodukt wird säulenchromatographisch (Ether–Hexan 1:1 v/v) gereinigt (Ausb. 1,04 g, 73,5%),  $[\alpha]_D^{20} -22,9^\circ$  (*c* 1, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7,56–7,11 (m, 15 H, 3 Ph), 5,41 (dd, 1 H, *J*<sub>1,2</sub>, 1,4 Hz, H-1), 5,12 (dd, 1 H, *J*<sub>2,3</sub>, 10,6, *J*<sub>3,4</sub>, 3,1 Hz, H-3'), 4,99 (d, 1 H, *J*<sub>a,b</sub> 11,0 Hz, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>O), 4,82, (d, 1 H, *J*<sub>a',b'</sub>, 10,7 Hz, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>O), 4,71 (d, 1 H, *J*<sub>a'',b''</sub> 11,8 Hz, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>O), 4,65 (d, 1 H, *J*<sub>a',b'</sub>, 10,7 Hz, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>O), 4,60 (d, 1 H, *J*<sub>a'',b''</sub> 11,8 Hz, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>O), 4,47 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub>, 7,8 Hz, H-1'), 4,43 (d, 1 H, *J*<sub>a,b</sub> 11,0 Hz, PhCH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>O), 4,40–4,36 (m, 2 H, H-3, -4), 4,29 (dd, 1 H, *J*<sub>5',6'b</sub> 6,4 Hz, *J*<sub>6'a,6'b</sub> 11,2 Hz, H-6'b), 4,29 (dd, 1 H, *J*<sub>5,6b</sub> 0,8, *J*<sub>6a,6b</sub> 7,2 Hz, H-6b), 4,26 (dd, 1 H, *J*<sub>3,4</sub>, 3,1, *H*<sub>4',5'</sub> 1,0 Hz, H-4'), 4,18 (dd, 1 H, *J*<sub>5',6'a</sub> 6,2, *J*<sub>6'a,6'b</sub> 11,2 Hz, H-6'a), 4,01 (ddd, 1 H, *J*<sub>4',5'</sub> 1,0, *J*<sub>5',6'a</sub> 6,2, *J*<sub>5',6'b</sub> 6,4 Hz, H-5'), 3,93 (dd, 1 H, *J*<sub>1,2</sub>, 7,8, *J*<sub>2,3</sub>, 10,6 Hz, H-2'), 3,86 (m, 1 H, *J*<sub>5,6a</sub> 4,8, *J*<sub>5,6b</sub> 0,8 Hz, H-5), 3,62 (m, 1 H, *J*<sub>1,2</sub> 1,4 Hz, H-2), 3,49 (dd, 1 H, *J*<sub>5,6a</sub> 4,8, *J*<sub>6a,6b</sub> 7,2 Hz, H-6a), 1,96 (s, 3 H, OCOCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (807,1): C, 55,06; H, 4,75; Cl, 13,38; N, 5,21. Gef.: C, 55,16; H, 4,69; Cl, 12,99; N, 5,10.

*3-O-(6-O-Acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl-β-D-galactopyranose (4).* — Die Verbindung **3** (100 mg, 0,12 mmol) wird in absol. Ether (40 mL) gelöst. Es wird 30 min Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Danach wird gegen Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und eingengt. Kristallisation erfolgt aus Dichlormethan–Ether–Hexan (Ausb. 71 mg, 87%), Schmp. 115°,  $[\alpha]_D^{20} -26,0^\circ$  (*c* 0,3, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz,

$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,41–7,19 (m, 15 H, 3 Ph), 5,43 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$ ,  $J_{1,3}$  1,4 Hz, H-1), 4,79 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  11,4 Hz,  $\text{PhH}_a\text{H}_b\text{O}$ ), 4,76 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,0 Hz,  $\text{PhH}_a'\text{H}_b'\text{O}$ ), 4,68 (d, 1 H,  $J_{a'',b''}$  12,1 Hz,  $\text{PhH}_a''\text{H}_b''\text{O}$ ), 4,67 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  11,4 Hz,  $\text{PhH}_a\text{H}_b\text{O}$ ), 4,51 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  12,1 Hz,  $\text{PhH}_a'\text{H}_b'\text{O}$ ), 4,39 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,0 Hz,  $\text{PhH}_a'\text{H}_b'\text{O}$ ), 4,31 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  1,0,  $J_{6a,6b}$  7,3 Hz, H-6b), 4,19 (dd, 1 H,  $J_{5',6'a}$  6,7,  $J_{6'a,6'b}$  11,1 Hz, H-6'a), 4,07 (dd, 1 H,  $J_{5',6'b}$  6,2,  $J_{6'a,6'b}$  11,1 Hz, H-6'b), 3,74 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  8,0 Hz, H-1'), 3,72 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  3,3,  $J_{4',5'}$  1,3 Hz, H-4'), 3,58 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  5,2,  $J_{6a,6b}$  7,3 Hz, H-6a), 3,55 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  8,0,  $J_{2',3'}$  10,1 Hz, H-2'), 3,50 (m, 1 H,  $J_{1,2}$  1,4 Hz, H-2), 3,41 (ddd, 1 H,  $J_{4',5'}$  1,3,  $J_{5',6'a}$  6,7,  $J_{5',6'b}$  6,2 Hz, H-5'), 3,31 (ddd, 1 H,  $J_{2',3'}$  10,1,  $J_{3',4'}$  3,3,  $J_{3,\text{OH}}$  6,4 Hz, H-3'), 2,26 (d, 1 H,  $J_{3',\text{OH}}$  6,4 Hz, OH), 2,04 (s, 3 H,  $\text{OCOCH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (661,7): C, 63,53; H, 5,94; N, 6,35. Gef.: C, 63,63; H, 6,05; N, 6,36.

*1,6-Anhydro-2,4-di-O-benzyl-3-O-(3,6-di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranose (5).* — Das Produkt **4** (130 mg, 0,2 mmol) wird in Pyridin (4 mL) und Acetanhydrid (3 mL) gelöst. Nach 15 h wird im Ölpumpenvakuum angeengt (Ausb. 135 mg, 97,5%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$   $-42,3^\circ$  (*c* 0,5, Dichlormethan);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  7,50–7,13 (m, 15 H, 3 Ph), 5,42 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$ ,  $J_{1,3}$  1,5 Hz, H-1), 4,83 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  10,8,  $J_{3',4'}$  3,1 Hz, H-3'), 4,83 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  10,8 Hz,  $\text{PhH}_a\text{H}_b\text{O}$ ), 4,82 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,2 Hz,  $\text{PhH}_a'\text{H}_b'\text{O}$ ), 4,70 (d, 1 H,  $J_{a'',b''}$  11,6 Hz,  $\text{PhH}_a''\text{H}_b''\text{O}$ ), 4,64 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,6 Hz,  $\text{PhH}_a'\text{H}_b'\text{O}$ ), 4,62 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,2 Hz,  $\text{PhH}_a'\text{H}_b'\text{O}$ ), 4,44 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  10,8 Hz,  $\text{PhH}_a\text{H}_b\text{O}$ ), 4,30 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  0,6,  $J_{6a,6b}$  6,9 Hz, H-6b), 4,27 (dd, 1 H,  $J_{5',6'a}$  6,7,  $J_{6'a,6'b}$  11,0 Hz, H-6'a), 4,16 (dd, 1 H,  $J_{5',6'b}$  5,9,  $J_{6'a,6'b}$  11,0 Hz, H-6'b), 3,99 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  3,1,  $J_{4',5'}$  1,0 Hz, H-4'), 3,99 (ddd, 1 H,  $J_{4',5'}$  1,0,  $J_{5',6'a}$  6,7,  $J_{5',6'b}$  5,9 Hz, H-5'), 3,87 (m, 1 H,  $J_{5,6a}$  5,0,  $J_{5,6b}$  0,6 Hz, H-5), 3,79 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  8,0,  $J_{2',3'}$  10,8 Hz, H-2'), 3,61 (m, 1 H,  $J_{1,2}$  1,5,  $J_{2,3}$  1,8 Hz, H-2), 3,50 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  5,0,  $J_{6a,6b}$  6,9 Hz, H-6a), 2,11, 1,94 (2 s, 6 H, 2  $\text{OCOCH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_{11}$  (703,8): C, 63,15; H, 5,88; N, 5,97. Gef.: C, 63,26; H, 5,61; N, 5,68.

*1,6-Di-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-(3,6-di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-D-galactopyranose (6).* — Eine Lösung von **5** (150 mg, 0,213 mmol) in Acetanhydrid (3 mL) wird mit Trifluoressigsäure (0,2 mL) versetzt. Nach 12 h bei Raumtemperatur wird die Lösung *in vacuo* eingeengt. Es entsteht ein  $\alpha,\beta$ -Gemisch (Ausb. 168 mg, 98%).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_{14}$  (805,9): C, 61,11; H, 5,88; N, 5,21. Gef.: C, 61,32; H, 5,65; N, 5,00.

*6-O-Acetyl-2,4-di-O-benzyl-3-O-(3,6-di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)- $\alpha$ -D-galactopyranosylbromid (7).* — In Dichlormethan (4 mL) wird **6** (100 mg, 0,12 mmol) gelöst und mit Ethylacetat (0,4 mL) und  $\text{TiBr}_4$  (250 mg) versetzt. Nach 35 min wird mit Toluol (16 mL) verdünnt und wasserfreiem Natriumacetat (1 g) versetzt. Nach Entfärbung der Reaktionsmischung wird filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und eingeengt. Das Bromid wird sofort zur Glycosid-synthese eingesetzt. Eine  $^1\text{H-N.m.r.}$ -spektroskopische Analyse ergab 95% Reinheit:

$^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,48–7,23 (m, 15 H, 3 Ph), 5,98 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  3,7 Hz, H-1), 4,95 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  11,5 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,75 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,4 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,74 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  8,2 Hz, H-1'), 4,72 (d, 1 H,  $J_{a'',b''}$  11,7 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,66 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  11,5 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,65 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  10,8,  $J_{3',4'}$  2,9 Hz, H-3'), 4,61 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  11,4 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,32 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  6,4,  $J_{6a,6b}$  11,0 Hz, H-6a), 3,95 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  2,9,  $J_{4',5'}$  0,8 Hz, H-4'), 3,90 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  3,1,  $J_{4,5}$  1,0 Hz, H-4), 3,85 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  8,2,  $J_{2',3'}$  10,8 Hz, H-2'), 3,44 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  1,0,  $J_{5,6a}$  6,4,  $J_{5,6b}$  6,3 Hz, H-5), 2,18, 2,00, 1,97 (3 s, 9 H,  $\text{OCOCH}_3$ ).

*3-O-(2-Acetamido-6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-1,6-anhydro-2,4-di-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranose (8).* — Die Verbindung **4** (200 mg, 0,30 mmol) wird mit einer ethanolischen  $\text{NiCl}_2$ -Lösung (4%  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 2% Borsäure, 40 mL) versetzt. Langsam wird  $\text{NaBH}_4$  (90 mg) in Ethanol (9 mL) zuge tropft. Nach 3 h wird Acetanhydrid (20 mL) hinzugefügt und nach weiteren 24 h die Reaktionsmischung *in vacuo* eingeeengt. Danach wird dreimal mit Wasser gegen Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Kristallisation erfolgt in Dichlormethan–Ether–Hexan (Ausb. 170 mg, 83%), Schmp.  $135^\circ$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -70,4^\circ$  (*c* 1,2, Dichlormethan);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,41–7,11 (m, 15 H, 3 Ph), 5,42 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$ ,  $J_{1,3}$  1,7 Hz, H-1), 5,08 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  11,3 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,68 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  10,8 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,66 (d, 1 H,  $J_{a,b}$  11,3 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,64 (d, 1 H,  $J_{a'',b''}$  12,0 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,54 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  12,0 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,43 (m, 1 H,  $J_{3,4}$  4,8,  $J_{4,5}$  3,4 Hz, H-4), 4,36 (d, 1 H,  $J_{a',b'}$  10,8 Hz,  $\text{PhCH}_2\text{-H}_b\text{O}$ ), 4,23 (m, 2 H,  $J_{3,4}$  4,8,  $J_{5',6'a}$  6,6,  $J_{6'a,6'b}$  10,9 Hz, H-3, -6'b), 4,11 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,0 Hz,  $J_{6a,6b}$  7,2 Hz, H-6b), 4,06 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  7,5 Hz, H-1'), 4,05 (dd, 1 H,  $J_{5',6'a}$  6,6,  $J_{6'a,6'b}$  10,9 Hz, H-6'a), 3,88 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  3,4,  $J_{5,6a}$  5,0,  $J_{5,6b}$  1,0 Hz, H-5), 3,85–3,70 (m, 3 H, H-2', -3', -4'), 3,55 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  5,0,  $J_{6a,6b}$  7,2 Hz, H-6a), 3,44 (m, 1 H,  $J_{5',6'a}$  6,6,  $J_{5',6'b}$  6,2 Hz, H-5'), 3,41 (m, 1 H,  $J_{1,2}$  1,7,  $J_{2,3}$  1,8 Hz, H-2), 2,12, 2,07 (2 s, 6 H,  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{NCOCH}_3$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{NO}_{11}$  (677,8): C, 65,57; H, 6,40; N, 2,07. Gef.: C, 65,78; H, 6,19; N, 1,89.

*Benzyl O-(3,6-di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (10).* — Die Verbindung **9** (Zit. 1, 130 mg, 0,13 mmol) wird unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (4 mL) gelöst und mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (200 mg), gepulvertem Molekularsieb 4 A (200 mg) und  $\text{AgClO}_4$  (3 mg) versetzt. Substanz **7** (80 mg, 0,096 mmol), in Dichlormethan (1 mL) gelöst, wird langsam zugetropft. Nach 5 h wird die Reaktion wie bei **3** beschrieben aufgearbeitet. Es erfolgt eine Säulentrennung bei 40 bar (Laufmittel: Ether–Hexan 1:1, v/v) (Ausb. 53 mg, 32% bezogen auf **7**), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +14,8^\circ$  (*c* 1,2, Dichlormethan);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,00–7,03 (m, 50 H, Ph), 5,00 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  3,4 Hz, H-1'), 4,76 (dd, 1 H,  $J_{5',6'a}$  7,0,  $J_{6'a,6'b}$  10,8 Hz, H-6'a), 4,66 (dd, 1 H,  $J_{5',6'b}$  6,1,  $J_{6'a,6'b}$  10,8 Hz, H-6'b), 4,46 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  7,8 Hz, H-1), 4,41 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  7,8 Hz, H-1'), 4,40 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  11,0,  $J_{3'',4''}$  3,2 Hz, H-3''), 4,20 (ddd, 1 H,  $J_{4',5'}$  1,4,  $J_{5',6'a}$  7,0,  $J_{5',6'b}$  6,1 Hz, H-5'), 4,16

(d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  8,0 Hz, H-1'''), 4,13 (dd, 1 H,  $J_{5''',6''a}$  7,0,  $J_{6''a,6''b}$  11,2 Hz, H-6''a), 4,10 (dd, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3,4,  $J_{2'',3''}$  10,6 Hz, H-2''), 4,06 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  10,6,  $J_{3'',4''}$  2,8 Hz, H-3''), 3,97 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,0,  $J_{4,5}$  9,2 Hz, H-4), 3,94–3,87 (m, 2 H, H-6''a, -6''b), 3,85 (dd, 1 H,  $J_{5,6a}$  4,0,  $J_{6a,6b}$  10,8 Hz, H-6a), 3,83 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  2,6,  $J_{4',5'}$  1,4 Hz, H-4'), 3,80 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  2,8,  $J_{4'',5''}$  1,1 Hz, H-4''), 3,79 (dd, 1 H,  $J_{5''',6''b}$  6,8,  $J_{6''a,6''b}$  11,2 Hz, H-6''b), 3,69 (dd, 1 H,  $J_{1''',2''}$  8,0,  $J_{2'',3''}$  11,0 Hz, H-2'''), 3,68 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  1,5,  $J_{6a,6b}$  10,8 Hz, H-6b), 3,59 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  3,2,  $J_{4'',5''}$  1,1 Hz, H-4'''), 3,49 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  9,2,  $J_{3,4}$  9,0 Hz, H-3), 3,47 (dd, 1 H,  $J_{1',2'}$  7,8,  $J_{2',3'}$  9,8 Hz, H-2'), 3,39 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  7,8,  $J_{2,3}$  9,2 Hz, H-2), 3,30 (ddd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,2,  $J_{5,6a}$  4,0,  $J_{5,6b}$  1,5 Hz, H-5), 3,29 (m, 1 H,  $J_{4'',5''}$  0,8 Hz, H-5''), 3,20 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  9,8,  $J_{3',4'}$  2,6 Hz, H-3'), 2,59 (ddd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  1,1,  $J_{5''',6''a}$  7,0,  $J_{5''',6''b}$  6,8 Hz, H-5'''), 2,11, 1,92, 1,73 (3 s, 9 H, 3 OCOCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>100</sub>H<sub>105</sub>N<sub>3</sub>O<sub>24</sub> (1733,0): C, 69,31; H, 6,11; N, 2,42. Gef.: C, 69,53; H, 6,00; N, 2,14.

*Benzyl O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (11).* — Die Substanz **9** (Zit. 1, 130 mg, 0,13 mmol) wird unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (3 mL) gelöst und mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100 mg), Drierite (150 mg) und AgClO<sub>4</sub> (5 mg) versetzt. Nach 2 h wird **14** (Zit. 1, 100 mg, 0,113 mmol), in Dichlormethan (1 mL) gelöst, hinzugefügt. Nach weiteren 24 h wird wie bei **3** beschrieben aufgearbeitet. Eine säulenchromatographische Trennung bei 40 bar erfolgt in Toluol–Aceton 10:1 (v/v). Man erhält einen Sirup von **11** (Ausb. 15 mg, 21 % bezogen auf **14**),  $[\alpha]_D^{20}$   $-17^\circ$  (*c* 1, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  6,20 (dd, 1 H,  $J_{2''',3''}$  11,6,  $J_{3''',4''}$  3,4 Hz, H-3'''), 5,61 (d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  8,3 Hz, H-1'''), 5,46 (dd, 1 H,  $J_{3''',4''}$  3,4,  $J_{4''',5''}$  1,0 Hz, H-4'''), 1,81, 1,66, 1,54, 1,47 (4 s, 12 H, 4 OCOCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>103</sub>H<sub>105</sub>NO<sub>27</sub> (1789,0): C, 69,15; H, 5,92; N, 0,78. Gef.: C, 69,37; H, 5,71; N, 0,52.

*Benzyl O-(2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(6-O-acetyl-2,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(6-O-benzoyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-2,3,6-tri-O-benzyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (12).* — Eine Lösung von **10** (15 mg, 8,7  $\mu$ mol) in Ethanol (5 mL) wird mit NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (200 mg) und Borsäure (100 mg) versetzt. Tropfenweise wird NaBH<sub>4</sub> (20 mg), in Ethanol (2 mL) gelöst, hinzugefügt. Nach 3 h wird mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt und nach 24 h wie unter **8** beschrieben aufgearbeitet. Nach einer säulenchromatographischen Trennung (Aceton–Hexan 1:1, v/v) isoliert man einen Sirup (Ausb. 11 mg, 72%),  $[\alpha]_D^{20}$   $-5,7^\circ$  (*c* 0,7, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4,93 (d, 1 H,  $J_{2'',NH}$  9,0 Hz, NH), 4,89 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  3,6 Hz, H-1''), 2,03, 1,91, 1,67, 1,61 (4 s, 12 H, 3 OCOCH<sub>3</sub>, NCOCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>102</sub>H<sub>109</sub>NO<sub>25</sub> (1749,1): C, 70,04; H, 6,28; N, 0,80. Gef.: C, 70,25; H, 6,02; N, 0,59.

*O-(2-Acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O- $\beta$ -D-galactopyrano-*

*synl*-(1→4)-O-β-D-galactopyranosyl-(1→4)-O-D-glucopyranose (13). — (a). Substanz 11 (15 mg, 8,4 μmol) wird in Methanol gelöst und mit einer 1% Natriummethoxid-Lösung (0,1 mL) versetzt. Nach 24 h wird mit Dowex 50W-X8 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, eingeengt und mit einer 2% Hydrazin-Ethanol-Lösung (3 mL) aufgenommen. Es wird 8 h auf 80° erhitzt und dann mit Butanol *in vacuo* eingeengt. Der erhaltene Sirup wird in Methanol (3 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (1 mL) versetzt. Nach 14 h wird *in vacuo* eingeengt, in Eisessig (2 mL) gelöst und mit 10% Palladiumkohle 24 h hydriert. Anschließend wird filtriert, eingeengt, mit Wasser aufgenommen, gegen Chloroform ausgeschüttelt und die Wasserphase gefriergetrocknet (Ausb. 2,5 mg, 42%).

(b). Substanz 12 (10 mg, 5,7 μmol) wird in Methanol (5 mL) gelöst und mit einer 1% Natriummethoxid-Lösung (0,1 mL) versetzt. Nach 18 h wird mit Dowex 50W-X8 Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, das Filtrat eingeengt, in Methanol (2 mL) und Wasser (0,2 mL) wieder aufgenommen und 24 h mit 10% Palladiumkohle hydriert und wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet (Ausb. 2,5 mg, 62%):  $[\alpha]_D^{20} - 59,5^\circ$  (c 0,25. Wasser):  $^1\text{H-N.m.r.}$  (270 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 5,11 (d, 0,5 H,  $J_{1,2}$  3,8 Hz, H-1α), 4,78 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  3,6 Hz, H-1''), 4,54 (d, 0,5 H,  $J_{1,2}$  8,0 Hz, H-1β), 4,51 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  8,0 Hz, H-1'''), 4,40 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  7,7 Hz, H-1'), 1,92 (s, 3 H, NCOCH<sub>3</sub>).

*Anal.* Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>21</sub> (707,7): C, 44,13; H, 6,41; N, 1,98. Gef.: C, 43,84; H, 6,68; N, 1,71.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die nachhaltige Förderung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Desgleichen gilt unser Dank der Firma Bruker Analytische Meßtechnik für die Aufnahme des 500 MHz-Spektrums.

#### LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Carbohydr. Res.*, 100 (1982) 143–167.
- 2 S.-I. HAKOMORI UND B. SIDDIQUI, *J. Biol. Chem.*, 246 (1971) 2271–2277.
- 3 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 4 R. U. LEMIEUX, T. TAKEDA UND B. Y. CHUNG, *ACS Symp. Ser.*, 39 (1976) 90–115.
- 5 H. PAULSEN UND W. STENZEL, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 547–548; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 558–559.
- 6 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114.
- 7 H. PAULSEN UND H. BÜNSCH, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3126–3145.
- 8 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3079–3101.
- 9 H. PAULSEN UND V. SINNEWELL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 879–889.
- 10 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 929–930; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 902–903.
- 11 J. DABROWSKI, P. HANFLAND UND H. EGGE, *Biochemistry*, 19 (1980) 5652–5658.
- 12 H. PAULSEN, Č. KOLÁŘ UND W. STENZEL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2358–2369.