

Synthese von Teilstrukturen der *N*-Glycoproteine des komplexen Typs^{*,†}

Hans Paulsen und Barbara Helpap

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

(Eingegangen am 20. November 1990; angenommen am 25. Februar 1991)

ABSTRACT

Comparable syntheses of β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 6)]- α -D-Manp-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-ManpO(CH₂)₈CO₂Me and β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 2)- α -D-Manp-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-ManpO(CH₂)₈CO₂Me with the glycosyl halide and imidate methods were investigated. 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-deoxy-(2,2,2-trichloroethoxycarbonylamino)- α -D-glucopyranosyl bromide or trichloroacetimidate are suitable glycosyl donors for β -D-glycoside coupling with secondary hydroxyl groups.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthesen von β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 6)]- α -D-Manp-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-ManpO(CH₂)₈CO₂Me und β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 2)- α -D-Manp-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-ManpO(CH₂)₈CO₂Me werden beschrieben. Im Rahmen der Untersuchungen wurden vergleichende Glycosidsynthesen nach der Halogenid- und der Imidat-Methode durchgeführt. Das 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-(2,2,2-trichloroethoxycarbonylamino)- α -D-glucopyranosyl-bromid oder -trichloracetimidat sind geeignete Glycosyldonoren für die β -Glycosidsynthese mit sekundären Hydroxylgruppen.

EINFÜHRUNG

Die Synthesen von Oligosaccharidsegmenten, die Teilstrukturen der Saccharidketten der *N*-Glycoproteine vom komplexen Typ darstellen, sind von erheblichem Interesse. Derartige Sequenzen können dazu dienen, die Spezifität der verschiedenen Glycosyltransferasen zu ermitteln, die innerhalb des Trimming-Prozesses den Aufbau der *N*-Glycoproteine vollziehen². Es hat sich gezeigt, daß auch Teilstrukturen gute Substrate für Glycosyltransferasen sind, so daß hieraus die Akzeptorstellen des Enzyms abgeleitet werden können^{3,4}. Nach Hindsgaul und Mitarbeiter^{5,6} können auch Saccharideinheiten wie 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose durch einen hydrophoben Spacer ersetzt werden, ohne daß die Aktivität abnimmt, wodurch sich vereinfachte Möglichkeiten ergeben. Außerdem können modifizierte Oligosaccharid-Segmente als potentielle Inhibitoren für Glycosyltransferasen in Frage kommen.

Wir beschreiben hier die Synthese des Tetrasaccharides β -D-GlcpNAc-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -

* Diese Arbeit ist Professor Grant Buchanan mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

[†] XCVI. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". XCV. Mittel., siehe Zit. 1.

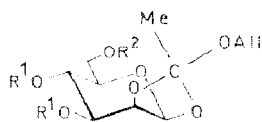
D-GlcpNAc-(1→6)]- α -D-Manp-(1→6)- β -D-ManpO(CH₂)₈CO₂Me (**26**), das ein Produkt der *N*-Acetylglucosaminyltransferase V darstellt⁷, die in Krebszellen angereichert vorkommen soll^{7,8}. Hindsgaul *et al.*⁷ haben diese Verbindung kürzlich synthetisiert. Unsere Synthese beschreibt einen anderen Weg und erlaubt den Vergleich verschiedener Glycosidierungsmethoden im Rahmen einer Blocksynthese. Ferner wurde das Trisaccharid β -D-GlcpNAc-(1→2)- α -D-Manp-(1→3)- β -D-ManpO(CH₂)₈CO₂Me (**45**) synthetisiert. Dieses könnte als Substrat für die *N*-Acetylglucosaminyltransferase IV und III von Interesse sein. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Anwendbarkeit von 2-Desoxy-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-D-glucopyranose-Derivaten als Glycosyldonor überprüft.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Für die Synthese wird zunächst eine Reihe von selektiv blockierten Glycosylakzeptoren der D-Mannose benötigt, die auf den folgenden Wegen darstellbar sind. Der Allylorthoester **1** wird selektiv an der HO-6-Gruppe mit der *tert*-Butyldiphenylsilyl-Gruppe⁹ blockiert zu **2**. Die Benzylierung von **2** liefert das Derivat **3**, das sich dann nach Ogawa *et al.*^{10,11} leicht in das Allylglycosid **4** mit Trimethylsilyltriflat umlagern läßt. Die Entblockierung liefert über **5** dann **6**.

Aus dem reaktiven Glycosylhalogenid¹² **8** wird durch Kupplung mit 8-Ethoxycarbonyloctanol¹³ bei Gegenwart von Silbersilikat das spacerhaltige Produkt **9** dargestellt, aus dem nach Entacetylierung an HO-6 das reine β -Produkt **10** erhalten wird. Ein an HO-3 selektiv entblockiertes spacerhaltiges Produkt der D-Mannose **13** wird aus dem bekannten Produkt⁵ **11** über **12** gewonnen.

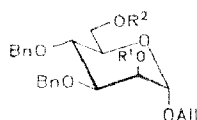
Zur Darstellung eines Trisaccharidsyntheseblockes wird der Akzeptor **6** mit dem Donor¹⁴ **14** umgesetzt. Bei Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat erhält man in 94% Ausbeute das gewünschte verzweigte Trisaccharid **15**. An Verbindung **15** werden



1 R¹ = R² = H

2 R¹ = H, R² = SiBu^tPh₂

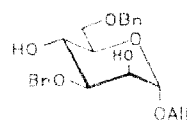
3 R¹ = H, R² = Bu



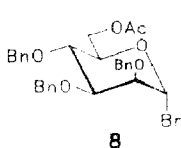
4 R¹ = Ac; R² = SiBu^tPh₂

5 R¹ = Ac; R² = H

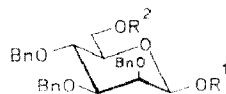
6 R¹ = R² = H



7

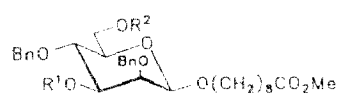


8



9 R¹ = (CH₂)₈CO₂Et, R² = Ac

10 R¹ = (CH₂)₈CO₂Me, R² = H



11 R¹ = AlI, R² = H

12 R¹ = AlI, R² = Bu

13 R¹ = H, R² = Bu

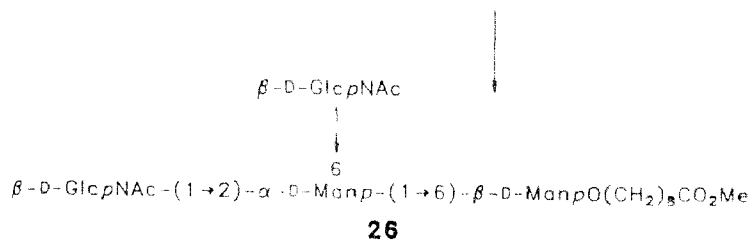
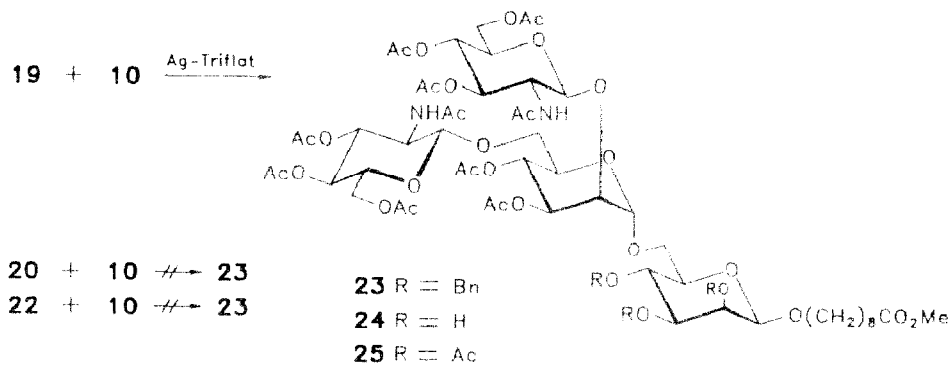
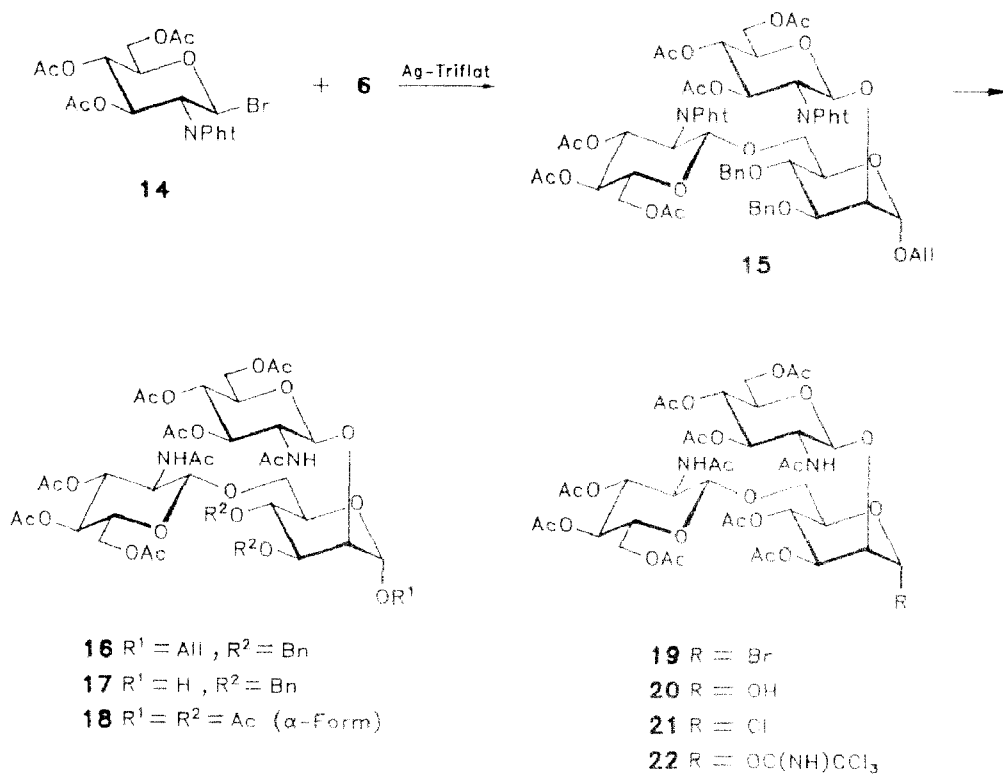
zunächst durch Behandlung mit Methanol–Butylamin die Phthaloyl-Gruppen entfernt und zur *N*-Acetylverbindung **16** nachacetyliert. Anschließend wird durch Isomerisierung mit 1,5-Cyclooctadienylbis(methyldiphenylphosphan)iridium(I)-hexafluorophosphat¹⁵ und oxidative Spaltung mit Iod¹⁶ die Allylgruppe zu **17** entfernt. Nach hydrogenolytischer Entbenzylierung und Acetylierung ergibt sich das stabilisierte **18**. Hieraus lassen sich jetzt drei verschiedene Trisacchariddonoren erhalten, die in ihrer Reaktivität zu vergleichen sind. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf **18** ergibt sich das Bromid **19**. Mit Piperidin läßt sich in **18** die *O*-Acetyl-1-Gruppe selektiv entfernen und man erhält anomerenrein das α -Produkt **20**. Mit dem Vilsmeier-Salz ergibt **20** den zweiten Donor, das α -Chlorid **21**. Ferner ist aus **20** mit Trichloracetonitril bei Verwendung von 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) das α -Imidat **22** zu erhalten¹⁷.

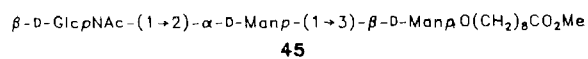
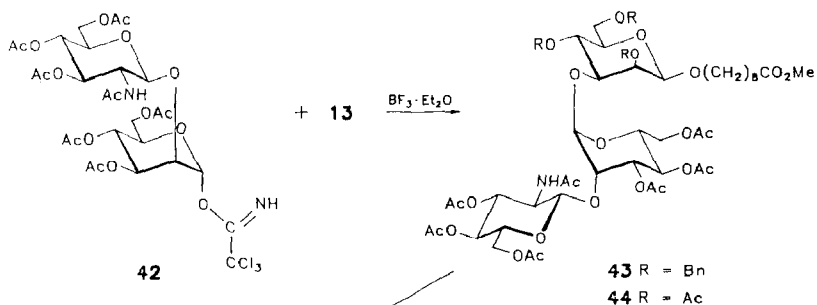
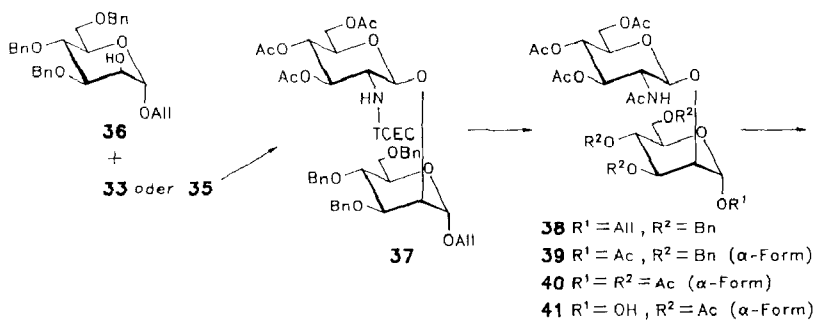
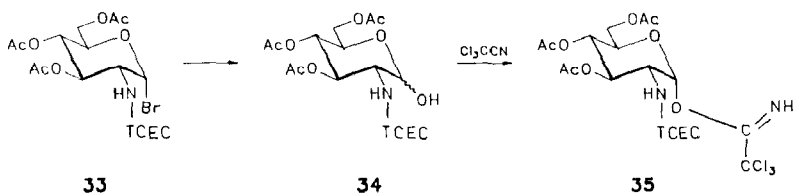
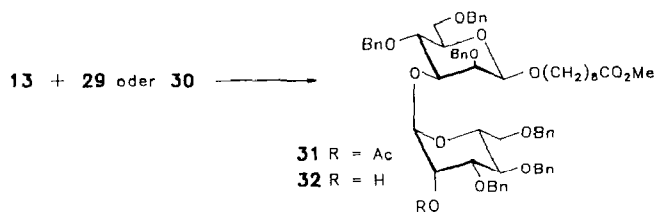
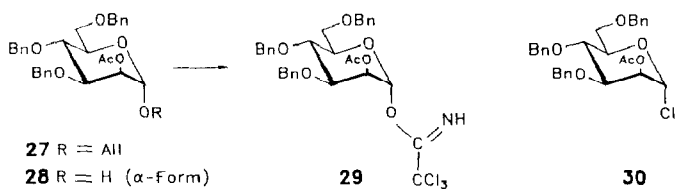
Die Umsetzung des Akzeptors **10** mit den Donoren **19**, **21** oder **22** ist eine Reaktion ohne Nachbargruppenbeteiligung, die bei Gegenwart von Lewissäure in der *manno*-Reihe ausschließlich zum α -Glycosid führen sollte¹⁸. Bei vergleichbaren Oligosacchariddonoren konnten wir bisher die besten Ergebnisse mit einem Imidatdonor erzielen¹⁹. Die Umsetzung von **22** mit **10** liefert jedoch nur Spuren von **23**, da offenbar das Imidat **22** vollständig hydrolysiert wird. Das Chlorid **21** erweist sich bei einer Glycosidsynthese mit **10** als überraschend stabil und setzt sich mit Silberkatalysatoren auch bei erhöhter Temperatur nicht um. Die günstigsten Ergebnisse werden mit dem Bromid **19** erzielt, bei dem die Umsetzung mit **10** das α -verknüpfte Tetrasaccharid **23** in 34% Ausbeute ergibt (bezogen auf 80% reines **19**).

Nach hydrogenolytischer Entbenzylierung von **23** zu **24** wird zu **25** nachacetyliert und anschließend nach Zemplén zur freien Verbindung **26** entacetyliert. Das erhaltene Produkt **26** ist in allen ¹H-N.m.r.- und ¹³C-N.m.r.-Daten mit der auf einem alternativen Weg von Hindsgaul *et al.*⁷ gewonnenen Verbindung identisch. Das Produkt **26** kann an Proteine gekuppelt werden und soll hier zur Gewinnung monoclonaler Antikörper eingesetzt werden.

Für die Darstellung des Trisaccharides **45** hatten wir zunächst eine stufenweise Synthese geplant. Hierfür wurden die Donoren **29** oder **30** mit dem Akzeptor **13** umgesetzt. Das Imidat **29** ist aus dem bekannten Allylglycosid¹¹ **27** über **28** leicht erhältlich. Die Umsetzung von **13** mit dem Chlorid²⁰ **30** bei Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat liefert das Disaccharid **31** in 69% Ausbeute. Die alternative Reaktion mit dem Imidat **29** ergibt auch hier eine schlechtere Ausbeute von nur 24%. Das Disaccharid **31** wurde entacetyliert zu **32**. Überraschenderweise erwies sich jedoch die HO-2'-Gruppe in **32** als völlig resistent für jede weitere Glycosidierungsreaktion. Mit keinem der Glycosyldonoren **14**, **33** oder **35** ließ sich die Anknüpfung eines GlcNAc-Restes erreichen. Eine vergleichbare Resistenz hatten wir bei der Synthese einer "bisected" Struktur beobachtet¹⁹.

Bei der alternativen Blocksynthese wollten wir die Donoren **33** (Zit. 21) und **35** überprüfen, bei denen im Gegensatz zur Phthaloyl-Verbindung **14** die Aminogruppe mit der *N*-Trichlorethoxycarbonyl-Gruppe geschützt ist. Mit **33** lassen sich zumindest mit primären Hydroxylgruppen β -Glycosidsynthesen in hoher Ausbeute durchführen²². Die *N*-Trichlorethoxycarbonyl-Gruppe hat gegenüber der Phthaloyl-Gruppe den Vor-

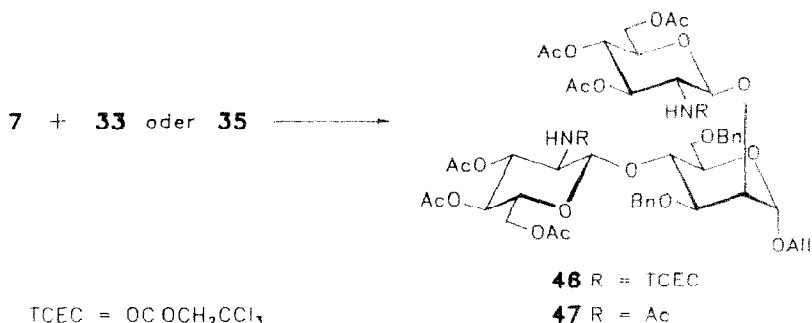




teil, daß sie leicht mit Zink und Eisessig abgespalten werden kann. Das Imidat **35** ist aus **33** über **34** gut erhältlich.

Die Umsetzung des Akzeptors¹⁰ **36** mit dem Glycosylhalogenid **33** liefert das Disaccharid **37** in 68% Ausbeute. Die entsprechende Umsetzung mit dem Imidat **35** ergibt **37** in der besseren Ausbeute von 74%. In **37** wird zunächst die Aminogruppe mit Zink und Eisessig freigesetzt und zu **38** acetyliert. Dann wird die Allylgruppe mit dem Iridiumkatalysator abgespalten und nachacetyliert zu **39**. Entbenzylierung und Acetylierung ergeben **40**, aus dem mit Piperidin wiederum die *O*-Acetyl-1-Gruppe abgespalten wird zu **41**. Hieraus ist jetzt mit Trichloracetonitril unter Katalyse von Kaliumcarbonat der gut geeignete Disacchariddonor **42** zu erhalten.

Unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse¹⁷ läßt sich der Akzeptor **13** glatt mit dem Imidat **42** umsetzen, und man erhält das α -glycosidisch-verknüpfte Trisaccharid **43** in 63% Ausbeute. Nach Abspaltung der Benzylether-Gruppen und Acetylierung ergibt die Zemplén-Deacetylierung das gewünschte freie Produkt **45**. Nach vorläufigen Untersuchungen ist **45** vermutlich ein Substrat für die *N*-Acetylglucosaminyltransferase IV.



Die *N*-Trichlorethoxycarbonyl-geschützten 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-donoren **33** und **35** sind somit auch für eine β -Glycosidsynthese von sekundären Hydroxylgruppen gut geeignet. Dieses zeigt auch die Umsetzung der Donoren mit dem Akzeptor²³ **7**. Zwei Mole des Imidats **35** lassen sich mit **7** in 71% Ausbeute zu dem verzweigten Trisaccharid **46** in einem Schritt umsetzen. Dieses ist eine gute Alternative zur Reaktion mit **14**. Das Glycosylhalogenid **33** reagiert etwas ungünstiger und liefert **46** nur in 48% Ausbeute. Dem Vorteil der leichten Abspaltbarkeit der *N*-Trichlorethoxycarbonyl-Gruppe steht als Einschränkung deren Labilität gegen sehr starkes Alkali gegenüber. Nachträgliche Benzylierungen unter alkalischen Bedingungen sind mit *N*-Trichlorethoxycarbonyl-geschützten Verbindungen nicht mehr möglich. Von Pozsgay²⁴ wurde über ähnliche Erfahrungen berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolien (Merck, 60 F₂₅₄) verfolgt. Die Detektion erfolgte durch u.v.-Absorption und Ansprühen mit Ethanol–H₂SO₄ 10:1 (v/v) und anschließender Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel (Merck, 230–400 mesh und ICN Silica, 12–26 mesh, 60 Å) bei Mitteldruck bzw. gelchromatographische Reinigungen an Sephadex LH-20 mit Methanol als Eluationsmittel. N.m.r.-Spektren wurden mit dem Spektrometer Bruker WH 400 aufgenommen. Innerer Standard Tetramethylsilan. Die gekoppelten ¹³C-N.m.r.-Spektren wurden nach dem "gated-decoupling"-Verfahren aufgenommen. Gefriertrocknungen erfolgten in einer Christ-Beta 1102 Anlage. Alle Glycosidsynthesen wurden in einer N₂-Atmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Es wurde bei Silbersalzkatalyse unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Sämtliche Lösungsmittel wurden wasserfrei über Molekularsieb aufbewahrt. Filtration von Katalysatoren, Molekularsieb und Palladium-Kohle erfolgte über eine Seitz-Filterschicht (Fa. Seitz, Bad Kreuznach).

1,2-O-(Allyloxyethyliden)-β-D-mannopyranose (1). — 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-α-D-mannopyranosylbromid²⁵ (8.28 g, 20.1 mmol) wird in Allylalkohol (100 mL) gelöst und mit 2,4-Dimethylpyridin (3 mL) versetzt. Es wird 7 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Toluol–Ethylacetat 2:1, v/v), mit Chloroform verdünnt und auf Eis gegossen. Nach mehrmaligem Extrahieren werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Eine säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 25:1 (v/v); Ausb. 6.68 g (89 %), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –11.6° (*c* 1, Chloroform). Der erhaltene Orthoester (6.68 g, 15.7 mmol) wird in Methanol (10 mL) bei Raumtemp. mit gesättigter ammoniakalischer Methanollösung (100 mL) versetzt. Nach 2 h (D.c.: Chloroform–Methanol 10:1, v/v) wird eingeeengt, mehrfach mit Toluol codestilliert und getrocknet; Ausb. 4.11 g (quant.), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +13.0° (*c* 1.35, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 5.88 (m, 1 H, Allyl), 5.47 (d, 1 H, *J*_{1,2} 2.4 Hz, H-1), 5.27 (m, 1 H, Allyl), 5.15 (m, 1 H, Allyl), 5.18–5.09 (m, 2 H, Allyl), 4.50 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 3.4 Hz, H-2), 3.85 (dd, 1 H, *J*_{5,6a} 2.8, *J*_{6a,6b} 12.0 Hz, H-6a), 3.80 (dd, 1 H, *J*_{5,6b} 4.0 Hz, H-6b), 3.78–3.73 (m, 2 H, H-3,4), 3.30 (ddd, 1 H, H-5), 1.67 (s, 3 H, CH₃).

Anal. Ber. für C₁₁H₁₈O₇ (262.3): C, 50.38; H, 6.92. Gef.: C, 50.13; H, 7.24.

1,2-O-(Allyloxyethylidene)-6-O-tert-butylidiphenylsiloxan-β-D-mannopyranose (2). — Das Triol **1** (4.14 g, 15.8 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (80 mL) gelöst und mit Imidazol (4.3 g, 63.1 mmol) versetzt. Eine Lösung von *tert*-Butylchlorodiphenylsilan (4.92 mL, 19 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (10 mL) wird langsam zugetropft. Anschließend wird 1.5 h (D.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v) bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit Wasser (5 mL) versetzt und im Hochvakuum zur Trockne eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen, zweimal mit Wasser (100 mL) gewaschen, getrocknet und eingeeengt; Ausb. 7.74 g (98%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +4.0° (*c* 1.39, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.7–7.41 (m, 10 H, Ph), 5.91 (m, 1 H, Allyl), 5.42 (d, 1 H, *J*_{1,2} 2.4 Hz,

H-1), 5.28 (m, 1 H, Allyl), 5.16 (m, 1 H, Allyl), 4.50 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.8 Hz, H-2), 4.12–4.04 (m, 2 H, Allyl), 3.95–3.87 (m, 3 H, $J_{5,6a}$ 3.0, $J_{5,6b}$ 4.2, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.2 Hz, H-6a,6b,4), 3.76 (dd, 1 H, H-3), 3.28 (ddd, 1 H, H-5), 1.73 (s, 3 H, CH_3), 1.07 (s, 9 H, Butyl').

Anal. Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_7\text{Si}$ (500.7): C, 64.77; H, 7.25; Gef.: C, 65.13; H, 7.28.

1,2-O-(Allyloxyethyliden)-3,4-di-O-benzyl-6-O-tert-butylidiphenylsiloxan- β -D-mannopyranose (3). — Das Diol **2** (7.9 g, 15.8 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (200 mL) zusammen mit Benzylbromid (3.74 mL, 31.6 mmol) gelöst. Die Lösung wird bei -10° portionsweise mit entöltem NaH (757 mg, 31.6 mmol) versetzt. Nach 3 h wird auf 0° erwärmt, nach weiteren 3 h auf 5° (D.c.: Toluol-Ethylacetat 10:1, v/v) und bei dieser Temperatur für weitere 4 h gerührt. Es wird bei 0° mit Methanol (10 mL) versetzt, im Hochvakuum eingengt, und der Rückstand wird mit Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit Wasser (200 mL) gewaschen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Petrolether-*tert*-Butylmethylether 10:1 (v/v) unter Zusatz von 1 % Triethylamin; Ausb. 6.5 g (61%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$ (c 1.16, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.95–7.07 (m, 20 H, Ph), 5.96 (m, 1 H, Allyl), 5.30 (m, 1 H, Allyl), 5.07 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 5.06 (m, 1 H, Allyl), 4.88 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.2 Hz, H-1), 4.75 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.19 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.2 Hz, H-4), 4.16 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 4.0 Hz, H-2), 4.11 (m, 1 H, Allyl), 4.04 (m, 1 H, Allyl), 4.03 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.4, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6a), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.0 Hz, H-6b), 3.45 (dd, 1 H, H-3), 3.04 (ddd, 1 H, H-5), 2.02 (s, 3 H, CH_3), 1.14 (s, 9 H, Butyl').

Anal. Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{Si}$ (680.9): C, 72.32; H, 7.11; Gef.: C, 72.69; H, 7.22.

Allyl-2-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-6-O-tert-butylidiphenylsiloxan- α -D-mannopyranosid (4). — Eine Lösung von **3** (4.0 g, 5.87 mmol) in Dichlormethan (40 mL) wird mit Molekularsieb 4A (gepulvert, 1 g) für 1 h bei Raumtemp. gerührt. Bei 0° wird Trimethylsilyltriflat (0.1 mL, 5.2 mmol) in die Lösung gespritzt und 1 h (D.c.: Toluol-Ethylacetat 20:1, v/v) bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether-*tert*-Butylmethylether 12:1 (v/v); Ausb. 3.9 g (97%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +13.2^\circ$ (c 1.27, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.92–7.06 (m, 20 H, Ph), 5.76 (m, 1 H, Allyl), 5.69 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8, $J_{1,3}$ 3.0 Hz, H-2), 5.19 (m, 1 H, Allyl), 5.09 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 5.02 (m, 1 H, Allyl), 4.95 (d, 1 H, H-1), 4.70 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.37 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.25 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 4.17 (dd, 1 H, H-3), 4.12 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.0, $J_{6a,6b}$ 10.8 Hz, H-6a), 4.03 (m, 1 H, Allyl), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.6 Hz, H-6b), 3.87 (ddd, 1 H, H-5), 3.75 (m, 1 H, Allyl), 1.84 (s, 3 H, CH_3CO), 1.21 (s, 9 H, Butyl'); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, C_6D_6): δ 96.64 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 170 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{O}_5\text{Si}$ (680.9): C, 72.32; H, 7.11; Gef.: C, 72.75; H 7.12.

Allyl-2-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl- α -D-mannopyranosid (5). — Das Glycosid **4** (3.9 g, 57.2 mmol) wird in Oxolan (30 mL) gelöst, bei 0° mit einer M-Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in Oxolan (7.4 mL, 7.4 mmol) versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und nach 12 h (D.c.: Toluol-Ethanol 25:1, v/v) eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol-Ethanol 50:1 (v/v); Ausb. 2.2 g (87%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$ (c 0.79, Chloro-

form); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, C_6D_6): δ 7.29–7.04 (m, 10 H, Ph), 5.77 (m, 1 H, Allyl), 5.61 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2), 5.21 (m, 1 H, Allyl), 5.04 (m, 1 H, Allyl), 4.99 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, H-1), 4.67 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.33 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.13 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3), 4.04 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 4.03 (m, 1 H, Allyl), 3.86–3.80 (m, 3 H, H-5, 6a, 6b), 3.77 (m, 1 H, Allyl), 1.83 (s, 3 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (442.5): C, 67.86; H, 6.83. Gef.: C, 67.84; H, 6.87.

Allyl-3,4-di-O-benzyl- α -D-mannopyranosid (6). — Verbindung **5** (2.2 g, 4.97 mmol) wird in Methanol (40 mL) gelöst, mit katalytischen Mengen einer 0.1 M Natriummethoxid-Lösung versetzt, 16 h (D.c.: Toluol–Ethanol 10:1, v/v) bei Raumtemp. belassen, mit Lewatit CNP LF (H^+) Kationenaustauscher neutralisiert und eingeeengt; Ausb. 1.99 g (100%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 109.5^\circ$ (c 1.16, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.36–7.26 (m, 10 H, Ph), 5.87 (m, 1 H, Allyl), 5.26 (m, 1 H, Allyl), 5.19 (m, 1 H, Allyl), 4.92 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 4.88 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.70 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.66 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.15 (m, 1 H, Allyl), 4.06 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.96 (m, 1 H, Allyl), 3.93 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3), 3.85 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.84 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{6a,6b}$ 11.8 Hz, H-6a), 3.78 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.0 Hz, H-6b), 3.69 (ddd, 1 H, H-5).

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (400.5): C, 68.98; H, 7.05. Gef.: C, 68.67; H, 7.13.

8-Ethoxycarbonyloctyl-6-O-acetyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (9). — Eine Lösung von 8-Ethoxycarbonyloctanol¹³ (465 mg, 2.30 mmol) in Toluol (5 mL) wird mit Molekularsieb 4A (gepulvert, 1.6 g) und Silbersilikat (1.6 g) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Bromid¹² **8** (1.28 g, 2.30 mmol) wird, in Toluol (5 mL), bei -10° langsam zugetropft. Nach 1 h (D.c.: Toluol–Ethylacetat 5:1, v/v) wird filtriert und im Hochvakuum eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 25:1 $\rightarrow$ 20:1 (v/v); Ausb. 970 mg (62%) des β -Anomeren, Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 35.5^\circ$ (c 1.6, Chloroform); das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomerenverhältnis von β : α wie 11:1; $^1\text{H-N.m.r.}$ (β -Anomer; 400 MHz, C_6D_6): δ 7.56–7.04 (m, 15 H, Ph), 5.12 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.95 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.89 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.57 (dd, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.51 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.43 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 4.4 Hz, H-6), 4.32 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.6 Hz), 4.06 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.98 (dd, 2 H, Spacer), 3.93 (ddd, 1 H, Spacer), 3.79 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.36 (dd, 1 H, H-3), 3.35 (ddd, 1 H, H-5), 3.25 (ddd, 1 H, Spacer), 2.14 (dd, 2 H, Spacer), 1.66 (s, 3 H, CH_3CO), 1.60–1.51 (m, 4 H, Spacer), 1.22–1.17 (m, 8 H, Spacer), 0.98 (t, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, C_6D_6): δ 102.31 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 154 Hz, C-1), 98.64 (d, $J_{\text{C-1,H-1}}$ 167 Hz, C-1).

Anal. Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_9$ (676.9): C, 70.98; H, 7.74. Gef.: C, 70.86; H, 7.71.

8-Methoxycarbonyloctyl-2,3,4-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (10). — Verbindung **9** (970 mg, 1.47 mmol) wird in Methanol (50 mL) gelöst und mit einer 0.1 M Natriummethoxid-Lösung auf pH 9 eingestellt. Nach 7 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol–Ethylacetat 5:1, v/v) wird mit Lewatit CNP LF (H^+) Kationenaustauscher neutralisiert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethanol 70:1 (v/v); Ausb. 697 mg (76%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 56^\circ$ (c 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ

7.48–7.23 (m, 15 H, Ph), 4.96 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.95 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.53 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.40 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.4 Hz, H-1), 4.12 (ddd, 1 H, Spacer), 3.93 (m, 2 H, $J_{5,6a}$ 2.8, $J_{5,6b}$ 5.4 Hz, H-6a,6b), 3.91 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 3.90 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 2.8 Hz, H-2), 3.67 (s, 3 H, CH₃O), 3.52 (dd, 1 H, H-3), 3.41 (ddd, 1 H, Spacer), 3.32 (ddd, 1 H, H-5), 2.29 (dd, 2 H, Spacer), 1.67–1.58 (m, 4 H, Spacer), 1.38–1.24 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für C₃₇H₄₈O₈ (620.8): C, 71.59; H, 7.79. Gef.: C, 71.31; H, 7.58.

8-Methoxycarbonyloctyl-3-O-allyl-2,4,6-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (12). — Eine Lösung von Verbindung⁵ **11** (1.89 g, 3.31 mmol) und Benzylbromid (0.79 mL, 6.63 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (50 mL) wird bei 0° mit NaH (80%) (190 mg, 6.63 mmol) portionsweise versetzt, 3 h bei 0° gerührt (D.c.: Petrolether–Ethylacetat 2:1, v/v) und 12 h bei Raumtemp. belassen. Durch Zugabe von Methanol (5 mL) bei 0° wird das restliche NaH vernichtet. Es wird im Hochvakuum eingeeengt und mehrfach mit Toluol codestilliert, in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether–Ethylacetat 9:1 (v/v): Ausb. 1.35 g (62 %), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –47° (c 1.08, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.47–7.15 (m, 15 H, Ph), 5.86 (m, 1 H, Allyl), 5.27 (m, 1 H, Allyl), 5.12 (m, 1 H, Allyl), 4.97 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.89 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.88 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.63 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.61 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.51 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.36 (s, 1 H, $J_{1,2}$ 0.4 Hz, H-1), 4.05–3.89 (m, 2 Allyl, Spacer), 3.84 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.81 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 10.6 Hz, H-6a), 3.79 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 3.73 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.0 Hz, H-6b), 3.66 (s, 3 H, CH₃O), 3.44 (ddd, 1 H, H-5), 3.41 (ddd, 1 H, Spacer), 3.40 (dd, 1 H, H-3), 2.29 (dd, 2 H, Spacer), 1.68–1.62 (m, 4 H, Spacer), 1.47–1.38 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für C₄₀H₅₂O₈ (660.8): C, 72.70; H, 7.93. Gef.: C, 72.82; H, 7.98.

8-Methoxycarbonyloctyl-2,4,6-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (13). — Verbindung **12** (1.35 g, 2.04 mmol) wird in frisch absolutiertem Oxolan (10 mL) gelöst und unter N₂-Atmosphäre belassen. Es wird [Ir(COD)(PMePh₂)₂]⁺PF₆[–] (60 mg) in Oxolan (6 mL) mit H₂ in 4 min aktiviert. Anschließend wird die farblose Lösung evakuiert sowie mit N₂ begast. Nachdem der Katalysator zugegeben ist, wird bei Raumtemp. 2 h gerührt (D.c.: Petrolether–Ethylacetat 4:1, v/v). Es wird mit Wasser (4 mL) und I₂ (2.07 g, 8.17 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt, in Ethylacetat aufgenommen, die organische Phase zweimal mit wäßriger NaHSO₃-Lösung (je 40 mL, 5%) und einmal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether–Ethylacetat 7:1 → 5:1 (v/v): Ausb. 894 mg (82 %), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ –40° (c 0.85, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.43–7.26 (m, 15 H, Ph), 5.08 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.61 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.48 (s, 1 H, $J_{1,2}$ 0.4 Hz, H-1), 3.98 (ddd, 1 H, Spacer), 3.81 (m, 2 H, $J_{2,3}$ 3.4, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 11.0 Hz, H-2,6a), 3.73 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-6b), 3.67 (ddd, 1 H, $J_{3,4}$ 10, $J_{4,5}$ 8.8 Hz, H-3), 3.65 (s, 3 H, CH₃O), 3.54 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.0 Hz, H-4), 3.44 (m, 2 H, H-5, Spacer), 2.47 (d, 1 H, OH), 2.29 (dd, 2 H, Spacer), 1.68–1.56 (m, 4 H, Spacer), 1.37–1.25 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für $C_{37}H_{48}O_8$ (620.8): C, 71.59; H, 7.79. Gef. C, 71.53; H, 7.84.

Allyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-3,4-di-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (15). — Eine Lösung von **6** (740 mg, 1.85 mmol) und 2,4,6-Trimethylpyridin (0.98 mL, 7.39 mmol) in Dichloromethan (25 mL) wird mit Molekularsieb 4A (gepulvert, 1.3 g) und Silbertrifluormethansulfonat (1.9 g, 7.39 mmol) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Bromid¹⁴ **14** (3.68 g, 7.39 mmol) wird bei -30° , gelöst in Dichlormethan (25 mL), langsam zugetropft. Danach wird auf -10° erwärmt und 14 h (D.c.: Toluol–Diethylether 1:1, v/v) belassen. Es wird filtriert, zweimal mit kalter Salzsäure (20 mL, 3%) gewaschen und mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Diethylether 2:1 (v/v); Ausb. 2.14 g (94%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 6.8^\circ$ (*c* 1.25, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.52–6.87 (m, 14 H, Ph), 6.18 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 10.6$, $J_{3'',4''} 8.8$ Hz, H-3''), 6.08 (dd, 1 H, $J_{2',3'} 10.4$, $J_{3',4'} 8.8$ Hz, H-3'), 5.63 (m, 1 H, Allyl), 5.59 (d, 1 H, $J_{1',2'}$, 8.2 Hz, H-1''), 5.35 (dd, 1 H, $J_{4'',5''} 9.8$ Hz, H-4''), 5.30 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2 Hz, H-1'), 5.29 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.06 (m, 1 H, Allyl), 4.98 (m, 1 H, Allyl), 4.83 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 4.74 (dd, 1 H, H-2''), 4.71 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.63 (d, 1 H, J_1 1.0 Hz, CHPh), 4.55 (dd, 1 H, H-2'), 4.30–4.23 (m, 5 H, $J_{5'',6''a} 4.2$, $J_{6''a,6''b} 12.4$, $J_{5',6'a} 2.2$, $J_{6'a,6'b} 12.4$, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-6''a, 2, 2 CHPh), 4.06 (dd, 1 H, $J_{5'',6''} 2.2$ Hz, H-6''b), 4.03 (dd, 1 H, $J_{5',6'b} 4.4$ Hz, H-6'b), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5,6a} 1.6$, $J_{6a,6b} 10.6$ Hz, H-6a), 3.96 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.6 Hz, H-3), 3.83 (m, 1 H, Allyl), 3.82 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6, $J_{5,6b} 7.2$ Hz, H-5), 3.54 (dd, 1 H, H-4), 3.47 (m, 1 H, Allyl), 3.40 (ddd, 1 H, H-5'), 3.32 (ddd, 1 H, H-5''), 3.14 (dd, 1 H, H-6b), 1.75, 1.70, 1.68, 1.66, 1.52, 1.49 (6 s, 18 H, CH_3CO). Die Zuordnung der Signale der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-Reste ist vertauschbar.

Anal. Ber. für $C_{63}H_{66}N_2O_{24}$ (1235.2): C, 61.26; H, 5.39; N, 2.27. Gef.: C, 61.25; H, 5.48; N, 2.21.

Allyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-3,4-di-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (16). — Eine Lösung von **15** (1.77 g, 1.4 mmol) in Methanol (100 mL) wird mit Butylamin (10 mL) versetzt und 3 d (D. c.: Chloroform–Methanol–Wasser 5:4:0.5, v/v) unter Rückfluß erhitzt. Es wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit Toluol codestilliert, in Pyridin (16 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (8 mL) versetzt. Nach 7 h bei 7° (D.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v) wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethanol 45:1→20:1 (v/v); Ausb. 976 mg (64%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 7.4^\circ$ (*c* 0.8, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$ – C_6D_6 2:1, v/v): δ 7.67 (d, 1 H, $J_{2',NH''}$ 8.3 Hz, NH''), 7.39–7.16 (m, 10 H, Ph), 5.97 (dd, 1 H, $J_{2',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 9.6 Hz, H-3''), 5.89 (d, 1 H, $J_{2',NH''}$ 8.4 Hz, NH''), 5.81 (m, 1 H, Allyl), 5.36 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.3 Hz, H-1''), 5.20 (m, 1 H, Allyl), 5.17 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 8.8, $J_{3',4'}$ 9.8 Hz, H-3'), 5.15 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 9.8 Hz, H-4''), 5.09 (m, 1 H, Allyl), 5.05 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 4.92 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.90 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1), 4.82 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.73 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.71 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.28 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 4.8, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.22 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.4, $J_{6',6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.05 (m, 1 H, Allyl),

4.10–4.01 (m, 5 H, $J_{5,6b}$ 2.4, $J_{5,6b}$ 2.2, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{1,2}$ 8.3 Hz, H-6''b, 6'b, 6a, 3.1'), 3.91 (ddd, 1 H, H-2'), 3.85 (m, 2 H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4, Allyl), 3.79 (ddd, 1 H, H-5''), 3.61 (m, 2 H, H-5, 6b), 3.49 (ddd, 1 H, H-5'), 3.45 (ddd, 1 H, H-2''), 1.96, 1.89, 1.87, 1.85, 1.84, 1.83, 1.79 (7 s, 24 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_{22}$ (1059.1): C, 57.84; H, 6.28; N, 2.65. Gef.: C, 57.87; H, 6.28; N, 2.62.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-3,4-di-O-benzyl- α -D-mannopyranose (**17**). Eine Mischung von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (30 mg) wird in frisch absolutiertem Oxolan (4 mL) bei Raumtemperatur unter H_2 -Atmosphäre aktiviert (4 min). Anschließend wird die Lösung evakuiert und mit N_2 begast. Der Katalysator wird zur Verbindung **16** (500 mg, 0.47 mmol), gelöst in Oxolan (4 mL), gegeben und 30 min unter N_2 -Atmosphäre belassen (D.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v). Es wird mit Wasser (2 mL) und I_2 (250 mg, 0.98 mmol) versetzt und 10 min bei Raumtemp. (D.c.: Toluol-Ethanol 5:1, v/v) gerührt. Es wird in Ethylacetat aufgenommen, die organische Phase wird zweimal mit NaHSO_4 -Lösung (je 60 mL, 5%) und einmal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol-Ethanol 40:1 $\rightarrow$ 30:1 $\rightarrow$ 25:1 (v/v); Ausb. 455 mg (94%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +0.85$ (c 1.05, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.3 Hz, NH'), 7.43–7.27 (m, 10 H, Ph), 6.19 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.3 Hz, NH'), 5.90 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3''), 5.37 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.2 Hz, H-1''), 5.35 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1), 5.02 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3'), 4.98 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4''), 4.88 (2 d, 2 H, J 12.2, J 11.0 Hz, 2 CHPh), 4.85 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4'), 4.81 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H, J 12.2 Hz, CHPh), 4.22 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.2, $J_{6a,6b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.21 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 4.15 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1), 4.13 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4 Hz, H-6'b), 4.04 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8.8 Hz, H-3), 3.94–3.89 (m, 2 H, H-6a, 6'a), 3.84–3.78 (m, 4 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-6'b, 5'', 5', 5), 3.73 (dd, 1 H, H-4), 3.25–3.31 (m, 2 H, H-6b, 2'), 3.13 (ddd, 1 H, H-2''), 2.04, 2.03, 2.02, 2.00, 1.95, 1.92 (6 s, 30 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{22}$ (1019.0): C, 56.58; H, 6.13; N, 2.75. Gef.: C, 56.51; H, 6.07; N, 2.70.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)]-1,3,4-tri-O-acetyl- α -D-mannopyranose (**18**). Verbindung **17** (365 mg, 0.36 mmol) wird in Methanol-Dioxan (8 mL, 2:1, v/v) bei Raumtemp. und unter Normaldruck mit Pd/C (370 mg, 10%) hydriert. Nach 3 h (D.c.: Dichlormethan-Methanol 10:1, v/v) wird filtriert, eingengt, in Pyridin (4 mL) aufgenommen, bei 0° mit Acetanhydrid versetzt und 4 h bei 7° belassen (D.c.: Dichlormethan-Methanol 10:1, v/v). Es wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan-Methanol 40:1 (v/v); Ausb. 291 mg (84%), Sirup; das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomenenverhältnis von α/β wie 4:1; $^1\text{H-N.m.r.}$ (α -Anomer: 400 MHz, CDCl_3): δ 7.35 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 7.0 Hz, NH'), 6.53 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 7.4 Hz, NH'), 6.03 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.89 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3''), 5.46 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1'), 5.42 (dd, 1 H, $J_{1,4}$ 9.8, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 5.09 (m, 2 H, $J_{3,4}$ 3.6, $J_{3,5}$ 9.8, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-3, 4'),

5.06 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 9.4 Hz, H-3'), 4.94 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 4.28 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.4, $J_{6''a,6''b}$ 2.4 Hz, H-6''a), 4.23 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.6, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.20 (dd, 1 H, H-2), 4.19 (ddd, 1 H, $J_{2',3'}$ 8.6 Hz, H-2'), 4.17 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.8, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.14 (d, 1 H, H-1'), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-6'b), 3.98 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.4 Hz, H-6''b), 3.82–3.76 (m, 2 H, H-5'',5), 3.66 (ddd, 1 H, H-5'), 3.16 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.4 Hz, H-6b), 3.06 (ddd, 1 H, H-2''), 2.11, 2.10, 2.09, 2.06, 2.05, 2.04, 2.02, 2.00, 1.98 (9 s, 33 H, CH₃CO).

Anal. Ber. für C₄₀H₅₆N₂O₂₅ (964.9): C, 49.79; H, 5.85; N, 2.90. Gef.: C, 49.72; H, 5.97; N, 2.84.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-3,4-di-O-acetyl-α-D-mannopyranosylbromid (**19**). — Das Acetat **18** (85 mg, 91.7 μmol) wird in Dichlormethan (4 mL) gelöst und bei 0° mit einer gesättigten Lösung von HBr in Dichlormethan (5 mL) versetzt. Nach 1.5 h bei 0° (D.c.: Dichlormethan–Methanol 10:1, v/v) wird im Hochvakuum eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert; das ¹H-N.m.r. zeigt eine Reinheit von 80% an; Ausb. 86.4 mg (96 %), Sirup; ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.31 (d, 1 H, $J_{2'',NH''}$ 6.8 Hz, NH''), 6.39 (d, 1 H, $J_{2',NH'}$ 9.4 Hz, NH'), 6.39 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.8 Hz, H-1), 5.87 (dd, 1 H, $J_{2',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 9.0 Hz, H-3''), 5.49 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.2 Hz, H-1''), 5.46 (m, 2 H, H-3,4), 5.06 (m, 2 H, H-3',4'), 4.91 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.2 Hz, H-4''), 4.42 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 4.28 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6'a), 4.26 (ddd, 1 H, $J_{1,2'}$ 8.4 Hz, H-2'), 4.23 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.8, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.19 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-6a), 4.12 (d, 1 H, H-1'), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-6'b), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.2 Hz, H-6''b), 3.92 (ddd, 1 H, H-5), 3.76 (ddd, 1 H, H-5''), 3.65 (ddd, 1 H, H-5'), 3.18 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.2 Hz, H-6b), 2.94 (ddd, 1 H, H-2''), 2.14, 2.08, 2.07, 2.06, 2.02, 2.01, 1.98, 1.95 (8 s, 30 H, CH₃CO).

Das Bromid ist eine empfindliche Verbindung und wird unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-3,4-di-O-acetyl-α-D-mannopyranose (**20**). — Verbindung **18** (137 mg, 0.14 mmol) wird in Oxolan–Piperidin (8 mL, 20:1 v/v) gelöst und 14 h (D.c.: Dichlormethan–Methanol 10:1, v/v) bei Raumtemp. belassen. Es wird im Hochvakuum eingeeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan–Methanol 40:1 → 30:1 (v/v); Ausb. 123 mg (94%), Sirup [α]_D²⁰ –11.5° (c 1.2, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (d, 1 H, $J_{2'',NH''}$ 6.8 Hz, NH''), 6.58 (d, 1 H, $J_{2',NH'}$ 9.8 Hz, NH'), 5.88 (dd, 1 H, $J_{2',3''}$ 10.6, $J_{3'',4''}$ 9.0 Hz, H-3''), 5.36 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.4 Hz, H-1''), 5.34 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 5.22 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-3), 5.17 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.11 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 9.0, $J_{3',4'}$ 9.4 Hz, H-3'), 5.05 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 4.88 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4''), 4.26 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.4, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6'a), 4.21 (ddd, 1 H, $J_{1,2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 4.19 (dd, 1 H, H-2) 4.16 (m, 2 H, $J_{5',6'a}$ 6.4, $J_{5',6'b}$ 3.4 Hz, H-6'a,6'b), 4.13 (d, 1 H, H-1'), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 3.96 (dd, 1 H, $J_{5'',6''b}$ 2.4 Hz, H-6''b), 3.95 (ddd, 1 H, H-5), 3.75 (ddd, 1 H, H-5''), 3.66 (ddd, 1 H, H-5'), 3.15 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.2 Hz, H-6b), 2.97 (ddd, 1 H, H-2''), 2.11, 2.10, 2.08, 2.05, 2.04, 2.02, 2.00, 1.97, 1.93 (9 s, 30 H, CH₃CO).

Anal. Ber. für $C_{38}H_{54}N_3O_{24}$ (922.8): C, 49.46; H, 5.90; N, 3.04. Gef. C, 47.85; H, 5.89; N, 2.82.

O-[(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-3,4-di-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl]chlorid (**21**). — Verbindung **20** (36 mg, 39 μ mol) wird mit Molekularsieb 4A (gepulvert, 40 mg) in Dichlormethan-Acetonitril (3 mL, 5:1, v/v) 30 min bei Raumtemp. gerührt. Ein Gemisch aus Chloroform-N,N-Dimethylformamidiniumchlorid (50 mg, 390 μ mol) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 50 mg) in Dichlormethan (3 mL, 5:1, v/v) wird 10 min bei Raumtemp. gerührt. Man gibt die Lösungen zusammen, rührt 45 min bei Raumtemp. (D.c.: Dichlormethan-Methanol 10:1, (v/v), verdünnt mit Toluol, filtriert über Celite, engt *in vacuo* ein, nimmt in Toluol auf, filtriert über Celite und engt ein; Ausb. 34,5 mg (94%), Sirup, das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt, daß das Chlorid in einer Reinheit von über 90% vorliegt; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.31 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 6.8 Hz, NH''), 6.42 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9.9 Hz, NH'), 6.05 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.86 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8, $J_{3,4'}$ 9.0 Hz, H-3''), 5.48 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1'), 5.44 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 5.34 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-3), 5.06 (m, 2 H, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-3',4'), 4.91 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.2 Hz, H-4''), 4.35 (dd, 1 H, H-2), 4.28 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6'a), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.8, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.23 (ddd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-2'), 4.20 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.8, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.13 (d, 1 H, H-1'), 4.11 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.6 Hz, H-6'b), 4.02 (ddd, 1 H, H-5), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 3.76 (ddd, 1 H, H-5''), 3.66 (ddd, 1 H, H-5'), 3.19 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.4 Hz, H-6b), 2.95 (ddd, 1 H, H-2''), 2.13, 2.08, 2.07, 2.06, 2.02, 1.98, 1.85 (7 s, 30 H, CH_3CO).

Das Chlorid ist eine empfindliche Verbindung, die unmittelbar zu Glycosidsynthesen eingesetzt wird.

O-[(2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)]-3,4-di-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl]trichloracetimidat (**22**). — Eine Lösung von **20** (73 mg, 79.1 μ mol) und Trichloracetonitril (0.16 mL, 1.6 mmol) in Dichlormethan (4 mL) wird bei 0° mit einer 0.1M Lösung von 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) in Dichlormethan (0.4 mL) gerührt. Nach 2 h bei 0° (D.c.: Dichlormethan-Methanol 10:1, v/v) wird der Ansatz unmittelbar auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Dichlormethan-Methanol 60:1 $\rightarrow$ 40:1 (v/v) gereinigt; Ausb. 70 mg (84%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +4.0^\circ$ (c 0.73, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.69 (s, 1 H, NH), 6.42 (d, 1 H, $J_{2',\text{NH}}$ 9.8 Hz, NH'), 6.26 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.92 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4'}$ 9.2 Hz, H-3''), 5.54 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1''), 5.50 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.2, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4), 5.15 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-3), 5.13 (m, 2 H, H-3',4'), 4.94 (dd, $J_{4'',5''}$ 10.2 Hz, H-4''), 4.41 (dd, 1 H, H-2), 4.28 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.6, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6'a), 4.25 (m, 2 H, $J_{1,2}$ 8.4, $J_{6a,6b}$ 12.0 Hz, H-2',6a), 4.21 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.8, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.14 (d, 1 H, H-1'), 4.12 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.6 Hz, H-6'b), 4.00 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.4 Hz, H-6'b), 3.91 (ddd, 1 H, H-5), 3.78 (ddd, 1 H, H-5''), 3.65 (ddd, 1 H, H-5'), 3.15 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.0 Hz, H-6b), 2.99 (ddd, 1 H, H-2''), 2.12, 2.10, 2.06, 2.05, 2.04, 2.02, 2.01, 1.99, 1.98, (9 s, 30 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{40}H_{54}Cl_3N_3O_{24}$ (1067.2): C, 45.02; H, 5.10; Cl, 9.97; N, 3.94. Gef.: C, 44.92; H, 5.21; Cl, 9.84; N, 3.91.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-O-(3,4-di-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→6)-2,3,4-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (23). — Eine Lösung von **10** (42 mg, 67.3 μmol) in Dichlormethan (1.5 mL) wird mit Silbertrifluormethansulfonat (22.5 mg, 87.6 μmol) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 23 mg) bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Nach 1 h wird bei Raumtemp. das Bromid **19** (86.4 mg, 87.6 μmol), gelöst in Dichlormethan (2 mL), langsam zugetropft. Nach 2 h (D.c.: Dichlormethan–Methanol 10:1, v/v) wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan–Methanol 70:1 → 30:1 (v/v); Ausb. 36.4 mg (34 %), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 20.5^\circ$ (*c* 1.05, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.24 (d, 1 H, $J_{2'',NH''}$ 10.6 Hz, NH'''), 6.45 (d, 1 H, $J_{2'',NH''}$ 10.0 Hz, NH''), 5.91 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 9.0 Hz, H-3'''), 5.36 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.4 Hz, H-1''), 5.31 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.8, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.08 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.4 Hz, H-3'), 5.06 (m, 2 H, H-3'', 4''), 5.03 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.97 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.90 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.2 Hz, H-4'''), 4.86 (d, 1 H, J 12.6 Hz, CHPh), 4.80 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.6 Hz, H-1'), 4.60 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.41 (d, 1 H, J 11.6 Hz, CHPh), 4.38 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.8 Hz, H-1), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5'',6''a}$ 5.6, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6''a), 4.26 (dd, 1 H, H-2'), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.23 (ddd, 1 H, H-2''), 4.13 (dd, $J_{5,6'b}$ 2.6 Hz, H-6'b), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.6, $J_{6'a,6'b}$ 11.6 Hz, H-6'a), 4.07 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.2 Hz, H-1'''), 3.96 (m, 2 H, $J_{5',6'a}$ 1.6 Hz, H-6''b, 6'a), 3.90 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.83 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.81 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.0 Hz, H-4), 3.75 (ddd, 1 H, H-5'''), 3.69 (m, 3 H, $J_{5,6b}$ 1.6 Hz, H-6b, 5', H-5'), 3.67 (s, 3 H, CH₃O), 3.66 (m, 2 H, H-5, Spacer), 3.51 (dd, 1 H, H-3), 2.94 (ddd, 1 H, H-2'''), 2.93 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 0.6 Hz, H-6'b), 2.30 (dd, 2 H, Spacer), 2.08, 2.07, 2.05, 2.02, 2.01, 1.95, 1.94, 1.93, 1.32 (9 s, 30 H, CH₃CO), 1.66–1.58 (m, 4 H, Spacer), 1.37–1.21 (m, 8 H, Spacer); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, CDCl₃): δ 102.91 (d, $J_{C-1'',H-1''}$ 157 Hz, C-1'''), 101.59 (d, $J_{C-1,H-1}$ 153 Hz, C-1), 96.67 (d, $J_{C-1',H-1'}$ 172 Hz, C-1'), 96.58 (d, $J_{C-1'',H-1''}$ 168 Hz, C-1'').

Anal. Ber. für C₇₅H₁₀₀N₂O₃₁ (1525.6): C, 59.05; H, 6.61; N, 1.84. Gef.: C, 58.94; H, 6.57; N, 1.81.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-O-(3,4-di-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→6)-β-D-mannopyranosid (24). — Verbindung **23** (36.4 mg, 23.8 μmol) wird in Methanol–Dioxan (4 ml, 5:1 v/v) gelöst. Nach Zugabe von Pd–C (40 mg) wird 3 h (D.c.: Dichlormethan–Methanol 10:1, v/v) unter H₂-Atmosphäre hydriert. Es wird filtriert und eingengt; Ausb. 29 mg (97%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} - 9.0^\circ$ (*c* 0.65, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (d, 1 H, $J_{2'',NH''}$ 10.0 Hz, NH'''), 6.48 (d, 1 H, $J_{2'',NH''}$ 6.4 Hz, NH''), 5.89 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 10.6, $J_{3'',4''}$ 9.0 Hz, H-3'''), 5.36 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.2 Hz, H-1''), 5.35 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.8, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 5.13 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 3.4 Hz, H-3'), 5.07 (m, 2 H, H-3'', 4''), 4.93 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 1.6 Hz, H-1'), 4.88 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 10.0 Hz, H-4'''), 4.47 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.8 Hz, H-1), 4.31 (dd, H-2'), 4.28 (m, 2 H, $J_{5'',6''a}$ 6.2, $J_{6''a,6''b}$ 12.0 Hz, H-6a, 2''), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5,6'a}$ 4.9, $J_{6'a,6'b}$ 12.0 Hz, H-6'a), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 1.8, $J_{6'a,6'b}$ 11.2 Hz, H-6'a), 4.12 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.4 Hz, H-1'''),

4.11–4.06 (m, 2 H, H-6''b, Spacer), 3.99 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.97 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.4 Hz, H-6'''b), 3.93 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, H-6a), 3.89–3.95 (m, 3 H, $J_{5,6b}$ 2.2 Hz, H-5''', 5'.6b), 3.79 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.2, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.67 (s, 3 H, CH₃O), 3.54 (dddd, 1 H, Spacer), 3.65 (dd, 1 H, H-3), 3.39 (ddd, 1 H, H-5), 2.94 (ddd, 1 H, H-2''), 2.30 (dd, 2 H, Spacer), 2.09, 2.08, 2.07, 2.05, 2.04, 2.01, 1.96, 1.94 (8 s, 30 H, CH₃CO), 1.67–1.58 (m, 4 H, Spacer), 1.39–1.23 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für C₅₄H₈₂N₇O₃₁ (1255.2): C, 51.67; H, 6.58; N, 2.23. Gef.: C, 51.59; H, 6.32; N, 2.18.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-O-(3,4-di-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→6)-2,3,4-tri-O-acetyl-β-D-mannopyranosid (25). – Zu einer Lösung von **24** (29 mg, 23.1 μmol) in Pyridin (2 mL) wird bei 0° Acetanhydrid (1 mL) gegeben. Nach 3 h bei 7° (D.c.: Dichlormethan–Methanol 20:1.5, v/v) wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan–Methanol 40:1 (s/v); Ausb. 30 mg (94%). Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -4.3^\circ$ (c 0.67, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.30 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 6.6 Hz, NH'''), 6.44 (d, 1 H, $J_{2',NH}$ 10.0 Hz, NH''), 5.91 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3'''), 5.45 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 1.0, $J_{1,3}$ 3.2 Hz, H-2), 5.38 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.2 Hz, H-1'''), 5.36 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.8, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4'), 5.22 (m, 2 H, H-3'', 4''), 5.21 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.6 Hz, H-3'), 5.17 (dd, 1 H, H-3), 4.91 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4''), 4.79 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1'), 4.63 (d, 1 H, H-1), 4.28 (m, 2 H, $J_{5,6a}$ 5.6, $J_{5,6b}$ 12.0, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-6'''a, 2''), 4.24 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6''a), 4.22 (dd, 1 H, H-2''), 4.18 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2.0, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6'a), 4.15 (d, 1 H, H-1''), 4.14 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4 Hz, H-6''b), 4.01 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.4 Hz, H-6''b), 3.88 (ddd, 1 H, Spacer), 3.77–3.72 (m, 3 H, H-5''', 5'.6a), 3.68–3.60 (m, 2 H, H-5.5''), 3.66 (s, 3 H, CH₃O), 3.56–3.51 (m, H-6b, Spacer), 3.16 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 1.0 Hz, H-6'b), 2.93 (ddd, 1 H, H-2''), 2.29 (dd, 2 H, Spacer), 2.17, 2.09, 2.08, 2.07, 2.06, 2.05, 2.02, 2.01, 1.98, 1.95, 1.88 (11 s, 39 H, CH₃CO), 1.66–1.54 (m, 4 H, Spacer), 1.37–1.20 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für C₆₀H₈₈N₇O₃₄ (1381.3): C, 52.17; H, 6.42; N, 2.03. Gef.: C, 52.07; H, 6.29; N, 1.83.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→6)]-O-α-D-mannopyranosyl-(1→6)-β-D-mannopyranosid (26). – Das Tetrasaccharid **25** (30 mg, 21.7 μmol) wird in Methanol (4 mL) gelöst und bei Raumtemp. mit katalytischen Mengen einer 0.1M Natriummethoxid-Lösung versetzt. Nach 13 h (D.c.: 2-Propanol–Wasser 6:1, v/v) wird mit Lewatit CNP LF (H⁺) Kationenaustauscher neutralisiert und abfiltriert. Es wird im Hochvakuum eingengt und über Sephadex LH 20 (Methanol) gereinigt; Ausb. 19.4 mg (98%). Sirup, $[\alpha]_D^{20} = 13.2^\circ$ (c 0.55, Methanol); ¹H-N.m.r. (400 MHz, D₂O): δ 4.86 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 4.65 (s, 1 H, $J_{1,2}$ 0.6 Hz, H-1'), 4.57 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1'''), 4.53 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1''), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 1.8, $J_{6a,6b}$ 10.6 Hz, H-6a), 4.09 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2), 3.96 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2'), 3.82 (m, 2 H, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3, Spacer), 3.68 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-2''), 3.66 (s, 3 H, CH₃O), 3.64 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2''), 3.62 (ddd, 1 H, Spacer), 3.61 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3'), 3.43 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4),

2.37 (dd, 2 H, Spacer), 2.02, 2.05 (2 s, 6 H, CH₃CO), 1.58–1.56 (m, 4 H, Spacer), 1.29–1.23 (m, 8 H, Spacer); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, D₂O): δ 101.93 (C-1''), 100.46 (C-1'), 100.08 (C-1'''), 97.44 (C-1), 76.29 (C-2), 71.03 (C-2), 70.44 (C-6a), 70.06 (C-3), 56.08 (C-2'''), 56.03 (C-2'').

Anal. Ber. für C₃₈H₆₆N₂O₂₃ (918.9): C, 49.67; H, 7.24; N, 3.05. Gef.: C, 49.46; H, 7.32; N, 2.91.

2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl-α,β-D-mannopyranose (28). — Eine Mischung von [Ir(COD)(PMePh₂)₂]₂PF₆ (30 mg) wird in frisch absolutiertem Oxolan (4 mL) bei Raumtemp. unter H₂-Atmosphäre bis zum Verschwinden der Rotfärbung (4 min) aktiviert. Anschließend wird evakuiert und mit N₂ begast. Die farblose Lösung wird zur Verbindung¹¹ **27** (402 mg, 0.75 mmol), gelöst in Oxolan (4 mL), gegeben. Nach 1.5 h unter N₂-Atmosphäre (D.c.: Toluol–Ethylacetat 5:1, v/v) wird eingeeengt und der Rückstand in Aceton–Wasser (5 mL, 10:1, v/v) aufgenommen. Nach Zugabe von HgO (245 mg, 1.13 mmol) wird die Mischung tropfenweise mit HgCl₂ (245 mg, 0.90 mmol), gelöst in Aceton–Wasser (5 mL, 10:1, v/v), versetzt. Es wird über Celite filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethylacetat 5:1 (v/v); Ausb. 342 mg (92%), Sirup; das ¹H-N.m.r. zeigt ein Anomerenverhältnis von α:β wie 8.2:1; ¹H-N.m.r. (α-Anomer; 400 MHz, CDCl₃): δ 7.38–7.16 (m, 15 H, Ph), 5.37 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 2.0, *J*_{2,3} 3.0 Hz, H-2), 5.12 (d, 1 H, H-1), 4.85 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.69 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.53 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 5.51 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.46 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.06 (ddd, 1 H, *J*_{4,5} 9.8 Hz, H-5), 4.03 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.2 Hz, H-3), 3.75 (dd, 1 H, H-4), 3.69 (m, 2 H, H-6a,6b), 2.16 (s, 3 H, CH₃CO).

Anal. Ber. für C₂₉H₃₂O₇ (492.6): C, 70.71; H, 6.55. Gef.: C, 70.62; H, 6.47.

O-(2-O-Acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-mannopyranosyl)trichloracetimidat (29). — Verbindung **28** (342 mg, 0.69 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst und zusammen mit Trichloracetonitril (1.4 mL, 13.9 mmol) und geglühtem K₂CO₃ (960 mg, 6.95 mmol) turbulent gerührt. Nach 14 h bei Raumtemp. (D.c.: Toluol–Ethylacetat 5:1, v/v) wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether–Ethylacetat 10:1 → 7:1 (v/v); Ausb. 323 mg (73%), Sirup, [α]_D²⁰ +45° (c 1, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 8.67 (s, 1 H, NH), 7.37–7.17 (m, 15 H, Ph), 6.30 (d, 1 H, *J*_{1,2} 1.6 Hz, H-1), 5.49 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 2.8 Hz, H-2), 4.86 (d, 1 H, *J* 10.5 Hz, CHPh), 4.73 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.67 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.57 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.53 (d, 1 H, *J* 10.5 Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.04 (m, 2 H, H-3,4), 3.95 (ddd, 1 H, *J*_{5,6a} 3.4, *J*_{5,6b} 1.2 Hz, H-5), 3.84 (dd, 1 H, *J*_{6a,6b} 11.0 Hz, H-6a), 3.71 (dd, 1 H, H-6b), 2.18 (s, 3 H, CH₃CO).

Anal. Ber. für: C₃₁H₃₂Cl₃NO₇ (637.0): C, 58.46; H, 5.06; Cl, 16.70; N, 2.20. Gef.: C, 58.42; H, 5.01; Cl, 16.65; N, 2.17.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-O-acetyl-3,4,6-tri-O-benzyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→3)-2,4,6-tri-O-benzyl-β-D-mannopyranosid (31). — Eine Lösung von **13** (179 mg, 0.29 mmol) in Dichlormethan (4 mL) wird mit Silbertrifluormethansulfonat (360 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 360 mg) bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Bei –10° wird das Chlorid **30** (368 mg, 0.72 mmol), gelöst in Dichlormethan (3 mL), langsam zugetropft. Es wird 15 h bei –10° (D.c.: Petrolether–Aceton 3:1, v/v) und

weitere 6 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether Aceton 11:1→9:1 (v/v): Ausb. 217 mg (69%). Sirup $[\alpha]_D^{20} = -3.4'$ (c 1.07, Chloroform). Die Umsetzung **13** mit **29** ergibt 24 % **31**; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.39–7.13 (m, 30 H, Ph), 5.49 (dd, 1 H, $J_{1,2} = 1.6$, $J_{2,3} = 3.0$ Hz, H-2'), 5.18 (d, 1 H, H-1'), 4.99 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.69 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.72 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.66 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.65 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.56 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.55 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.51 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.45 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.42 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.36 (s, 1 H, $J_{1,2} = 0.4$ Hz, H-1), 3.94 (dd, 1 H, $J_{3,4} = 8.8$ Hz, H-3'), 3.92 (dd, 1 H, $J_{3,4} = 9.4$, $J_{4,5} = 9.4$ Hz, H-4'), 3.91 (ddd, 1 H, Spacer), 3.84 (dd, 1 H, $J_{1,2} = 2.6$ Hz, H-2'), 3.76–3.73 (m, 5 H, $J_{5,6a} = 2.4$, $J_{5,6b} = 4.6$ Hz, H-4', 6a, 6b, 6'a, 3), 3.64 (s, 3 H, CH_3O), 3.61 (m, 2 H, H-5', 6'b), 3.40 (ddd, 1 H, H-5), 3.35 (ddd, 1 H, Spacer), 2.27 (dd, 2 H, Spacer), 2.06 (s, 3 H, CH_3CO), 1.63–1.56 (m, 4 H, Spacer), 1.34–1.26 (m, 8 H, Spacer); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ 101.56 (d, $J_{C-1, H-1} = 154.2$ Hz, C-1), 99.60 (d, $J_{C-1, H-1} = 173.6$ Hz, C-1').

Anal. Ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_{14}$ (1095.3): C, 72.37; H, 7.18. Gef.: C, 72.24; H, 7.15.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosyl)-(1→3)-2,4,6-tri-O-benzyl- β -D-mannopyranosid (32). – Eine Lösung von Verbindung **31** (200 mg, 0.18 mmol) in Methanol (4 mL) wird mit einer 0.1 M Natriummethoxid-Lösung auf pH 9 eingestellt. Nach 3 d bei Raumtemp. (D.c.: Petrolether Aceton 3:1, v/v) wird mit Lewatit CNPLF (H^+) Kationenaustauscher neutralisiert, filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether Aceton 9:1→7:1 (v/v): Ausb. 183 mg (95%). Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -1.8'$ (c 1.03, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.39–7.15 (m, 30 H, Ph), 5.22 (d, 1 H, $J_{1,2} = 1.2$ Hz, H-1'), 4.99 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.81 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.75 (d, 1 H, J 12.4 Hz, CHPh), 4.64 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.63 (d, 1 H, J 11.0 Hz, CHPh), 4.62 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.57 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.52 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.49 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.47 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.44 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.36 (d, 1 H, $J_{1,2} = 0.4$ Hz, H-1), 3.96 (dd, 1 H, $J_{2,3} = 3.4$ Hz, H-2'), 3.88 (ddd, 1 H, Spacer), 3.87 (dd, 1 H, $J_{2,3} = 3.0$ Hz, H-2), 3.86 (dd, 1 H, $J_{3,4} = 9.6$, $J_{4,5} = 9.6$ Hz, H-4), 3.83 (dd, 1 H, $J_{3,4} = 9.0$ Hz, H-3'), 3.76–3.73 (m, 5 H, $J_{5,6a} = 2.8$, $J_{5,6b} = 4.4$ Hz, H-6a, 6b, 3, 6'a, 4'), 3.65 (s, 3 H, CH_3O), 3.58 (m, 2 H, H-5', 6'b), 3.39 (ddd, 1 H, H-5), 3.35 (ddd, 1 H, Spacer), 2.27 (dd, 2 H, Spacer), 1.63–1.56 (m, 4 H, Spacer), 1.32–1.25 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{O}_{13}$ (1053.3): C, 72.98; H, 7.27. Gef.: C, 72.86; H, 7.31.

3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-(2,2,2-trichloroethoxycarbonylamino)- α,β -D-glucopyranose (34). – Eine Lösung von Verbindung **33** (1.45 g, 2.67 mmol) in Aceton-Wasser (10 mL, 4:1, v/v) wird 2 h bei Raumtemp. belassen (D.c.: Petrolether Aceton 2:1, v/v). Es wird eingeeengt und an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 5:1→4:1 (v/v) säulenchromatographisch gereinigt; Ausb. 1.2 g (94%). Sirup; das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 11:1.

Anal. Ber. für $C_{15}H_{20}Cl_3NO_{10}$ (480.7): C, 37.48; H, 4.19; Cl, 22.13; N, 2.91. Gef.: C, 37.35; H, 4.08; Cl, 21.67; N, 2.76.

O-[3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)- α -D-glucopyranosyl]trichloracetimidat (**35**). — Verbindung **34** (1.1 g, 2.29 mmol) wird zusammen mit Trichloracetonitril (4 mL, 39.8 mmol) und geglühtem K_2CO_3 (2 g, 14.5 mmol) in Dichlormethan (15 mL) bei Raumtemp. gerührt. Nach 14 h (D.c.: Petrolether–Aceton 2:1, v/v) wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingeeengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether–Aceton 6:1→4:1 (v/v); Ausb. 1.39 g (87%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} + 71^\circ$ (c 1, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.80 (s, 1 H, NH), 6.42 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1), 5.35 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.6 Hz, H-3), 5.25 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 5.19 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.0 Hz, NH), 4.73 [d, 1 H, J 12.0 Hz, $CH(CH_2)$], 4.70 [d, 1 H, J 12.0 Hz, $CH(CH_2)$] 4.29 (ddd, 1 H, H-2), 4.28 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.2, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6a), 4.12 (m, 2 H, H-5,6b), 2.08, 2.06 (2 s, 9 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{17}H_{20}Cl_6N_2O_{10}$ (625.1): C, 32.67; H, 3.23; Cl, 34.03; N, 4.48. Gef.: C, 32.62; H, 3.20; Cl, 33.91; N, 4.33.

Allyl-O-[3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)- β -D-glucopyranosyl]-(1→2)-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosid (**37**). — Die Verbindungen **36** (412 mg, 0.84 mmol) und **35** (893 mg, 1.43 mmol) werden in Dichlormethan (10 mL) gelöst und zusammen mit Molekularsieb 4A (gepulvert, 900 mg) bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Nach 1 h wird bei -20° eine 5 mm Lösung von Trimethylsilyltriflat in Dichlormethan (2.3 mL) langsam zugetropft. Nach 6 h wird auf Raumtemp. erwärmt (D.c.: Toluol–Ethylacetat 3:1, v/v) und nach weiteren 2 h mit Dichlormethan verdünnt. Es wird über Celite filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether–Aceton 6:1→4:1 (v/v); Ausb. 593 mg (74%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} + 13.6^\circ$ (c 0.9, Chloroform); die Umsetzung von **36** mit **33** ergibt 68% **37**; 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.44–7.24 (m, 15 H, Ph), 5.92 (m, 1 H, Allyl), 5.63 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3'), 5.29 (m, 1 H, Allyl), 5.26 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1'), 5.23 (m, 1 H, Allyl), 5.10 (d, 1 H, $J_{2,NH'}$ 7.4 Hz, NH'), 5.06 (dd, 1 H, $J_{4,5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 4.93 (d, 1 H, J 10.6 Hz, CHPh), 4.85 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.4 Hz, H-1), 4.81 (2 d, 2 H, J 11.2, J 10.6 Hz, 2 CHPh), 4.71 [d, 1 H, J 12.0 Hz, $CH(CH_2)$], 4.67 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.58 (2 d, 2 H, J 11.0 Hz, 2 CHPh), 4.56 [d, 1 H, J 12.0 Hz, $CH(CH_2)$], 4.28 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.21 (m, 2 H, H-6'b,2), 4.17 (m, 1 H, Allyl), 4.01–3.99 (m, 2 H, H-3,4), 3.97 (m, 1 H, Allyl), 3.82 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.4, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.77 (m, 2 H, $J_{5,6b}$ 1.4 Hz, H-5,5'), 3.71 (dd, 1 H, H-6b), 3.33 (ddd, 1 H, H-2'), 2.06, 2.04 (2 s, 9 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{45}H_{52}Cl_3NO_{15}$ (953.7): C, 56.70; H, 5.50; Cl, 11.16; N, 1.47. Gef.: C, 56.81; H, 5.58; Cl, 11.25; N, 1.42.

Allyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1→2)-3,4,6-tri-O-benzyl- α -D-mannopyranosid (**38**). — Eine Lösung von **37** (593 mg, 0.62 mmol) in Eisessig (33 mL) wird mit Zn-Pulver (2.9 g) turbulent gerührt. Nach 18 h bei Raumtemp. (D.c.: Petrolether–Aceton 1:1, v/v) wird mit Toluol verdünnt, filtriert und im Hochvakuum eingeeengt. Es wird in Pyridin (8 mL) gelöst und bei 0° wird Acetanhydrid (4 mL) hinzugegeben. Nach 2 h bei 7° wird im Hochvakuum eingeeengt und mit

Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether-Aceton 5:1→4:1 (v/v); Ausb. 432 mg (85%). Sirup. $[\alpha]_D^{20} + 16.2^\circ$ (c 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.39–7.21 (m, 15 H, Ph), 5.86 (m, 1 H, Allyl), 5.74 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3'), 5.50 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 7.4 Hz, NH'), 5.23 (m, 1 H, Allyl), 5.17 (m, 2 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1', Allyl), 5.00 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.8 Hz, H-4'), 4.92 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.78 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1), 4.76 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.61 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.55 (d, 1 H, J 12.0 Hz, CHPh), 4.53 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.48 (d, 1 H, J 11.4 Hz, CHPh), 4.26 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.17–4.13 (m, 3 H, H-2,6b, Allyl), 3.99–3.97 (m, 2 H, H-3,4), 3.93 (m, 1 H, Allyl), 3.79–3.69 (m, 3 H, $J_{5,6b}$ 1.6, $J_{6a,6b}$ 10.4 Hz, H-5,6a,5'), 3.66 (dd, 1 H, H-6b), 3.28 (ddd, 1 H, H-2'), 2.05, 2.03, 1.99, 1.73 (4 s, 12 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{NO}_{14}$ (819.9): C, 64.46; H, 6.52; N, 1.71. Gef.: C, 64.39; H, 6.54; N, 1.48.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1→2)-1-*O*-acetyl-3,4,6-tri-*O*-benzyl- α , β -D-mannopyranose (**39**). — Eine Mischung von $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)_2]\text{PF}_6$ (40 mg) wird in frisch absolutiertem Oxolan (4 mL) 4 min bei Raumtemp. unter H_2 -Atmosphäre gerührt. Anschließend wird evakuiert und mit N_2 begast. Der aktivierte Katalysator wird zu einer Lösung von **38** (432 mg, 0.53 mmol) in Oxolan (10 mL) gegeben. Nach 2 h unter N_2 -Atmosphäre und bei Raumtemperatur (D.c.: Petrolether-Aceton 1:1, v/v) wird *in vacuo* eingengt und mit Aceton-Wasser (5 mL, 10:1, v/v) aufgenommen. Es wird mit HgO (170 mg, 0.79 mmol) gerührt und tropfenweise mit HgCl_2 (170 mg, 0.63 mmol), gelöst in Aceton-Wasser (5 mL, 10:1, v/v), versetzt. Dann (D.c.: Petrolether-Aceton 1:1, v/v) wird über Celite filtriert, eingengt, in Pyridin (8 mL) aufgenommen und bei 0° mit Acetanhydrid (4 mL) versetzt. Nach 2 h bei 7° (D.c.: Petrolether-Aceton 1:1, v/v) wird im Hochvakuum eingengt und mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether-Aceton 3:1→2:1 (v/v); Ausb. 385 mg (89%). Sirup; das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomerenverhältnis von α/β wie 5.3:1; $^1\text{H-N.m.r.}$ (α -Anomer; 400 MHz, CDCl_3): δ 7.39–7.20 (m, 15 H, Ph), 6.00 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.0 Hz, H-1), 5.75 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.0 Hz, NH'), 5.58 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.2 Hz, H-3'), 5.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.2 Hz, H-1'), 5.06 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4'), 4.91 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.78 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.60 (d, 1 H, J 11.2 Hz, CHPh), 4.51 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.50 (s, 2 H, CH_2Ph), 4.27 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.16 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 4.12 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-2), 3.98 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.87 (dd, 1 H, H-3), 3.80 (m, 2 H, H-5,5'), 3.68–3.67 (m, 2 H, H-6a,6b), 3.59 (ddd, 1 H, H-2'), 2.02, 2.01, 2.00, 1.99, 1.82 (5 s, 15 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{51}\text{NO}_{15}$ (821.9): C, 62.84; H, 6.25; N, 1.70. Gef.: C, 62.62; H, 5.98; N, 1.67.

O-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1→2)-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α , β -D-mannopyranose (**40**). — Eine Lösung von **39** (385 mg, 0.47 mmol) in Methanol (8 mL) wird mit Pd/C (400 mg, 10%) versetzt und 3 h (D.c.: Toluol-Ethanol 2:1, v/v) bei Raumtemp. unter Normaldruck hydriert. Es wird filtriert, *in vacuo* eingengt, in Pyridin (4 mL) gelöst und bei 0° wird Acetanhydrid (2 mL) hinzugefügt. Nach 5 h bei 7° (D.c.: Petrolether-Aceton 1.5:1, v/v) wird im Hochvakuum eingengt und mehrfach mit

Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethanol 15:1 (v/v); Ausb. 305 mg (96%), Sirup; das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 5.3:1; $^1\text{H-N.m.r.}$ (α -Anomer; 400 MHz, CDCl_3): δ 6.44 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.6 Hz, NH'), 6.00 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.35 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 8.4 Hz, H-3'), 5.34 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.2, $J_{4,5}$ 10.0 Hz, H-4), 5.06 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-3), 5.05 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 10.0 Hz, H-4'), 4.88 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 4.26 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.4 Hz, H-6'a), 4.22 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 4.6, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6a), 4.21 (dd, 1 H, H-2), 4.05 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.2 Hz, H-6b), 4.02 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 4.6 Hz, H-6'b), 3.95 (ddd, 1 H, H-5), 3.89 (ddd, 1 H, H-2'), 3.75 (ddd, 1 H, H-5'), 2.14, 2.11, 2.07, 2.05, 2.04, 2.00, 1.99, 1.97 (8 s, 24 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_{18}$ (677.6): C, 49.63; H, 5.80; N, 2.07. Gef.: C, 49.49; H, 5.72; N, 2.04.

O-(*-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl*)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4,6-tri-*O*-acetyl- α,β -D-mannopyranose (**41**). — Verbindung **40** (214 mg, 0.31 mmol) wird in Oxolan–Piperidin (5 mL, 20:1, v/v) gelöst und 28 h bei Raumtemp. belassen (D.c. Toluol–Ethanol 5:1, v/v). Es wird eingengt und mehrfach im Hochvakuum mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol–Ethanol 12:1 (v/v); Ausb. 188 mg (94%), Sirup; das $^1\text{H-N.m.r.}$ zeigt ein Anomerenverhältnis von $\alpha:\beta$ wie 3:1; $^1\text{H-N.m.r.}$ (α -Anomer; 400 MHz, CDCl_3): δ 6.37 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.0 Hz, NH'), 5.50 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6, $J_{3,4}$ 9.0 Hz, H-3'), 5.23 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 5.16 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-3), 5.15 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.0 Hz, H-1), 5.03 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2 Hz, H-1'), 4.99 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.6 Hz, H-4'), 4.26 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 5.4, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.22 (dd, 1 H, H-2), 4.16 (m, 2 H, H-6a,6b), 4.05 (dd, 1 H, $J_{5,6'b}$ 2.0 Hz, H-6'b), 3.77–3.69 (m, 2 H, H-5,5'), 3.60 (ddd, 1 H, H-2'), 2.11, 2.09, 2.07, 2.06, 2.04, 2.03, 1.95 (7 s, 21 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NO}_{17}$ (635.6): C, 49.13; H, 5.87; N, 2.20. Gef.: C, 49.08; H, 5.94; N, 2.15.

O-[*O*-(2-Acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosyl]trichloracetimidat (**42**). — Eine Lösung von **41** (171 mg, 0.27 mmol) und Trichloracetonitril (0.54 mL, 5.34 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird mit geglühtem K_2CO_3 (370 mg, 2.67 mmol) versetzt und 15 h bei Raumtemp. (D.c.: Petrolether–Aceton 1.5:1, v/v) turbulent gerührt. Es wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether–Aceton 2:1 (v/v); Ausb. 183 mg (87%); Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 1.5^\circ$ (c 1.05, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.69 (s, 1 H, NH), 6.17 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.8 Hz, H-1), 5.90 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8.4 Hz, NH'), 5.41 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8, $J_{3,4}$ 9.4 Hz, H-3'), 5.38 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 10.0, $J_{4,5}$ 10.1 Hz, H-4), 5.11 (dd, 1 H, H-3), 5.05 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 4.92 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.4 Hz, H-1'), 4.41 (dd, 1 H, H-2), 4.26 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.0, $J_{6'a,6'b}$ 12.4 Hz, H-6'a), 4.22 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.2, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6a), 4.10 (m, 2 H, H-5,6b), 4.02 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 2.2 Hz, H-6'b), 3.80 (ddd, 1 H, H-2'), 3.71 (ddd, 1 H, H-5'), 2.09, 2.07, 2.06, 2.04, 2.02, 2.00, 1.97 (7 s, 21 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_{17}$ (780.0): C, 43.12; H, 4.78; Cl, 13.64; N, 3.59. Gef.: C, 42.83; H, 4.91; Cl, 13.49; N, 3.37.

8-Methoxycarbonyloctyl-*O*-(2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-desoxy- β -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-(3,4,6-tri-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2,4,6-tri-*O*-

benzyl-β-D-mannopyranosid (**43**). — Eine Lösung von **13** (66 mg, 106 μmol), **42** (141 mg, 180 μmol) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 140 mg) in Dichlormethan (7 mL) wird bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührt. Eine 0.04M Lösung von Bortrifluorid-Etherat in Dichlormethan (1.8 mL) wird langsam zugetropft. Nach 3 h (D.c.: Petrolether-Aceton 1:1, v/v) wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingeeengt. Mit Petrolether-Aceton 4:1 → 2:1 (v/v) wird chromatographisch an Kieselgel gereinigt; Ausb. 83 mg (63%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -31^\circ$ (*c* 0.62, Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 7.46–7.23 (m, 15 H, Ph), 5.14 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.4, *J*_{4,5} 9.4 Hz, H-4'), 5.06 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 5.03 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 3.2 Hz, H-3'), 5.01 (d, 1 H, *J*_{1,2} 8.2 Hz, H-1''), 4.93 (d, 1 H, *J*_{1,2'} 8.2 Hz, H-1'), 4.89–4.86 (m, 2 H, *J*_{2,3'} 9.0, *J*_{3,4'} 9.8 Hz, H-3'', 4'), 4.80 (d, 1 H, *J* 11.4 Hz, CHPh), 4.79 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CHPh), 4.70 (d, 1 H, *J* 11.4 Hz, CHPh), 4.67 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.56 (d, 1 H, *J* 11.0 Hz, CHPh), 4.50 (s, 1 H, *J*_{1,2} 0.4 Hz, H-1), 4.49 (d, 1 H, *J*_{2',NH} 8.6 Hz, NH''), 4.12 (dd, 1 H, *J*_{5,6'a} 4.8, *J*_{6'a,6'b} 11.6 Hz, H-6''a), 4.06 (dd, 1 H, H-2'), 4.01 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.6, *J*_{4,5} 9.0 Hz, H-4), 3.99 (ddd, 1 H, Spacer), 3.97–3.93 (m, 2 H, H-6a,6b), 3.85 (dd, 1 H, *J*_{5',6'b} 2.0 Hz, H-6''b), 3.84 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 3.0 Hz, H-2), 3.79 (m, 2 H, *J*_{6'a} 2.0, *J*_{5,6'b} 4.8 Hz, H-6a,6b), 3.77 (dd, 1 H, H-3), 3.75 (ddd, 1 H, H-2''), 3.65 (s, 3 H, CH₃O), 3.63 (ddd, 1 H, H-5'), 3.49 (ddd, 1 H, H-5), 3.47 (ddd, 1 H, Spacer), 2.97 (ddd, 1 H, H-5''), 2.29 (dd, 2 H, Spacer), 2.04, 2.02, 1.99, 1.98, 1.86 (5 s, 21 H, CH₃CO), 1.68–1.59 (m, 4 H, Spacer), 1.32–1.29 (m, 8 H, Spacer); ¹³C-N.m.r. (100.64 MHz, CDCl₃): δ 101.69 (d, *J*_{C-1,H-1} 150 Hz, C-1), 99.75 (d, *J*_{C-1,H-1} 173 Hz, C-1'), 99.69 (d, *J*_{C-1,H-1'} 155 Hz, C-1'').

Anal. Ber. für C₆₃H₈₃NO₂₄ (1238.3): C, 61.11; H, 6.76; N, 1.13. Gef.: C, 61.02; H, 6.71; N, 1.07.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-deoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-α-D-mannopyranosyl)-(1→3)-2,4,6-tri-O-acetyl-β-D-mannopyranosid (**44**). — Verbindung **43** (71 mg, 57 μmol) wird in Methanol (5 mL) aufgenommen, mit Pd-C (70 mg, 10%) versetzt und 2 h bei Raumtemp. (D.c.: Petrolether-Aceton 1:1, v/v) unter Normaldruck hydriert. Es wird filtriert und *in vacuo* eingeeengt, in Pyridin (3 mL) gelöst und bei 0° mit Acetanhydrid (1.5 mL) versetzt. Nach 6 h bei 7° (D.c.: Toluol-Ethanol 4:1, v/v) wird im Hochvakuum eingeeengt und mehrfach mit Toluol codestilliert. Chromatographie an Kieselgel mit Toluol-Ethylacetat 1:1 (v/v); Ausb. 54.5 mg (88%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -3.5^\circ$ (*c* 0.52; Chloroform); ¹H-N.m.r. (400 MHz, CDCl₃): δ 5.97 (d, 1 H, *J*_{1',NH} 6.8 Hz, NH''), 5.68 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 10.4, *J*_{3',4'} 9.0 Hz, H-3''), 5.45 (dd, 1 H, *J*_{1,2} 0.4, *J*_{2,3} 3.4 Hz, H-2), 5.21 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.0, *J*_{4,5} 10.0 Hz, H-4'), 5.18 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9.4, *J*_{4,5} 9.6 Hz, H-4), 5.16 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 8.4 Hz, H-1''), 4.93 (dd, 1 H, *J*_{4,5'} 10.0 Hz, H-4''), 4.93 (dd, 1 H, *J*_{2,3'} 3.4 Hz, H-3'), 4.83 (d, 1 H, *J*_{1,2} 2.2 Hz, H-1'), 4.57 (d, 1 H, H-1), 4.29 (dd, 1 H, *J*_{5',6'a} 5.4, *J*_{6'a,6'b} 12.1 Hz, H-6''a), 4.27 (dd, 1 H, *J*_{5,6'a} 5.4, *J*_{6'a,6'b} 12.0 Hz, H-6a), 4.16 (dd, 1 H, *J*_{5,6'b} 2.8 Hz, H-6b), 4.13 (m, 2 H, H-6'a,6'b), 4.04 (dd, 1 H, H-2'), 4.04 (ddd, 1 H, H-5'), 3.99 (dd, 1 H, *J*_{5',6'b} 2.2, *J*_{6'a,6'b} 12.1 Hz, H-6''b), 3.93 (dd, 1 H, H-3), 3.85 (ddd, 1 H, Spacer), 3.67 (ddd, 1 H, *J*_{5',6'a} 5.4 Hz, H-5''), 3.66 (s, 3 H, CH₃O), 3.60 (ddd, 1 H, H-5), 3.47 (ddd, 1 H, Spacer), 3.17 (ddd, 1 H, H-2''), 2.29 (dd, 2 H, Spacer), 2.29, 2.21, 2.09, 2.08, 2.08, 2.07, 2.03, 2.01, 1.99, 1.93 (9 s, 30 H, CH₃CO), 1.62–1.55 (m, 4 H, Spacer), 1.28–1.25 (m, 8 H, Spacer).

Anal. Ber. für $C_{48}H_{71}NO_{27}$ (1094.1): C, 52.70; H, 6.54; N, 1.28. Gef.: 52.67; H, 6.53; N, 1.25.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-α-D-mannopyranosyl-(1→3)-β-D-mannopyranosid (45). — Eine Lösung von Verbindung **44** (54 mg, 49 μmol) in Methanol (4 mL) wird mit einer 0.1 M Natriummethoxid-Lösung auf pH von 12 eingestellt. Nach 26 h bei Raumtemp. (D.c.: 2-Propanol–Wasser 10:1, v/v) wird wie bei **26** aufgearbeitet und über Sephadex LH 20 (Methanol) gereinigt; Ausb. 27 mg (77%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} - 6.8^\circ$ (c 0.59, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, D_2O): δ 5.17 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 1.6 Hz, H-1'), 4.70 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 0.4 Hz, H-1), 4.58 (d, 1 H, $J_{1,2''}$ 8.4 Hz, H-1''), 4.22 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.4 Hz, H-2'), 4.16 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.98–3.93 (m, 4 H, H-6a, 6'a, 3', 6'a), 3.90 (ddd, 1 H, Spacer), 3.82–3.77 (m, 4 H, $J_{5,6a}$ 4.2, $J_{5,6b}$ 7.0 Hz, H-6'', 3, 5', 6'b), 3.74 (ddd, 1 H, $J_{2,3''}$ 10.4 Hz, H-2''), 3.73 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.4, $J_{4,5}$ 9.6 Hz, H-4), 3.72 (s, 3 H, CH_3O), 3.70 (ddd, 1 H, Spacer), 3.66 (dd, 1 H, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'b), 3.60 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 8.6 Hz, H-3''), 3.56 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.8, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 3.49–3.46 (m, 2 H, H-4'', 5''), 3.44 (ddd, 1 H, H-5), 2.42 (dd, 2 H, Spacer), 2.08 s, 3 H, CH_3CO), 1.67–1.59 (m, 4 H, Spacer), 1.36–1.32 (m, 8 H, Spacer); $^{13}\text{C-N.m.r.}$ (100.46 MHz, D_2O): δ 177.95 (C=O), 174.98 (C=O), 100.10 (C-1''), 99.99 (C-1), 99.71 (C-1'), 80.78 (C-3), 77.06 (C-2'), 76.52 (C-5''), 76.44 (C-5), 73.82 (C-5'), 73.71 (C-3''), 70.74 (C-2), 70.38 (C-4'', CH_2), 69.87 (C-3'), 67.96 (C-4'), 66.72 (C-4), 61.97 (C-6'), 61.40 (C-6''), 61.10 (C-6), 55.70 (C-2''), 52.46 (CH_3O), 34.13, 29.08, 28.72, 28.67, 28.58, 25.46, 24.73 (7 CH_2), 22.78 (CH_3).

Anal. Ber. für $C_{30}H_{53}NO_{18}$ (715.7): C, 50.34; H, 7.46; N, 1.96. Gef.: C, 50.01; H, 6.13; N, 1.76.

Allyl-O-[3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-{[3,4,6-tri-O-acetyl-2-desoxy-2-(2,2,2-trichlorethoxycarbonylamino)-β-D-glucopyranosyl]-(1→4)}-3,6-di-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (46). — Eine Lösung von **7** (148 mg, 0.37 mmol), **35** (1.4 g, 2.24 mmol) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 1.4 g) in Dichlormethan (8 mL) wird bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Es wird eine 0.01 M Lösung von Trimethylsilyltriflat in Dichlormethan (2.6 mL) bei 0° langsam zugetropft. Nach 4 h (D.c.: Toluol–Ethylacetat 1:1, v/v) wird mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und eingeeengt. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether–Aceton 5:1 → 4:1 (v/v); Ausb. 348 mg (71%). Die Umsetzung von **7** mit **33** bei Gegenwart von Silbertrifluormethansulfonat ergibt 48% **46**; $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.47–7.28 (m, 10 H, Ph), 5.87 (m, 1 H, Allyl), 5.51 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 10.4, $J_{3'',4''}$ 9.4 Hz, H-3''), 5.25 (m, 1 H, Allyl), 5.17 (m, 1 H, Allyl), 5.16 (d, 1 H, $J_{2'',NH'}$ 8.0 Hz, NH''), 4.99 (dd, 1 H, $J_{4'',5''}$ 9.6 Hz, H-4''), 4.98 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2 Hz, H-1''), 4.95 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 9.6, $J_{4',5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 4.89 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-3'), 4.78 [d, 1 H, 12.0 Hz, $CH(CH_2)$], 4.77 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 2.4 Hz, H-1), 4.77–4.57 [m, 7 H, 3 $CH(CH_2)$, 3 $CHPh$, NH'], 4.54 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.2 Hz, H-1'), 4.43 (d, 1 H, $CHPh$), 4.20 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.2, $J_{6'a,6'b}$ 12.2 Hz, H-6'a), 4.17–4.09 (m, 3 H, H-6''a, 6''b, Allyl), 4.08 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 4.05 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 3.0 Hz, H-2), 3.93 (m, 1 H, Allyl), 3.91–3.88 (m, 2 H, H-3, 6'b), 3.71 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 3.8, $J_{6'a,6'b}$ 10.4 Hz, H-6a), 3.66–3.55 (m, 4 H, H-5, 2', 6b, 5''), 3.41 (ddd, 1 H, H-5'), 3.28 (ddd, 1 H, H-2''), 2.00, 1.99, 1.97, 1.97, 1.96, 1.95 (5 s, 18 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{53}H_{64}Cl_6N_2O_{24}$ (1325.8): C, 48.01; H, 4.87; Cl, 16.04; N, 2.11. Gef.: C, 47.87; H, 4.83; Cl, 15.93; N, 2.02.

Allyl-O-(3,4,6-tri-O-acetyl-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→2)-O-[(3,4,6-tri-O-acetyl-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucopyranosyl)-(1→4)]-3,6-di-O-benzyl-α-D-mannopyranosid (47). – Eine Lösung von **46** (730 mg, 0.55 mmol) in Eisessig (40 mL) wird mit Zn-Pulver (3.5 g) versetzt und turbulent bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 d (D.c.: Petrolether-Aceton 1:1, v/v) wird mit Toluol verdünnt und über Celite filtriert, im Hochvakuum eingeeengt, mehrfach mit Toluol codestilliert, in Pyridin (8 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (4 mL) bei 0° versetzt. Nach 2 h bei 7° (D.c.: Petrolether-Aceton 4:1→1.5:1, v/v), Chromatographie an Kieselgel; Ausb. 472 mg (81%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} = -1.7$ (c 0.97, Chloroform); 1H -N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.43–7.26 (m, 10 H, 2 Ph), 5.87 (m, 1 H, Allyl), 5.66 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 7.8 Hz), 5.53 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4, $J_{3,4'}$ 9.4 Hz, H-3''), 5.48 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 9.4 Hz, NH'), 5.25 (m, 1 H, Allyl), 5.19 (m, 1 H, Allyl), 5.03 (dd, 1 H, $J_{3,4'}$ 9.6, $J_{4,5'}$ 9.8 Hz, H-4'), 5.01 (dd, 1 H, $J_{4,5'}$ 10.0 Hz, H-4''), 4.99 (d, 1 H, $J_{1,2'}$ 8.0 Hz, H-1''), 4.91 (dd, 1 H, $J_{2,3'}$ 10.2 Hz, H-3'), 4.78 (d, 1 H, $J_{1,5}$ 1.8 Hz, H-1), 4.74 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.72 (d, 1 H, $J_{1,5}$ 8.2 Hz, H-1'), 4.70 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.59 (d, 1 H, J 10.8 Hz, CHPh), 4.45 (d, 1 H, J 11.8 Hz, CHPh), 4.18–4.11 (m, 5 H, H-2,6'a,6''a,6''b, Allyl), 4.07 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9.0, $J_{4,5}$ 9.4 Hz, H-4), 3.97 (ddd, 1 H, H-2'), 3.96 (m, 2 H, $J_{2,3}$ 3.2 Hz, H-3, Allyl), 3.89 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 2.2, $J_{6a,6b}$ 12.4 Hz, H-6'b), 3.71 (m, 2 H, H-5,5''), 3.64 (m, 2 H, H-6a,6b), 3.52 (ddd, 1 H, H-2''), 3.35 (ddd, 1 H, H-5'), 2.00, 1.99, 1.99, 1.98, 1.98, 1.94, 1.83, 1.79 (8 s, 24 H, CH_3CO).

Anal. Ber. für $C_{51}H_{66}N_2O_{22}$ (1059.1): C, 57.84; H, 6.28; N, 2.65. Gef.: C, 57.34; H, 5.98; N, 2.42.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung der Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Der NATO sei für eine Reisebeihilfe gedankt. Das Projekt wurde dankenswerterweise vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.

LITERATUR

- 1 H. Paulsen und C. Krogmann, *Carbohydr. Res.*, 205 (1990) 31–44.
- 2 H. Schachter, *Biochem. Cell. Biol.*, 64 (1986) 163–181.
- 3 Y. Nishikawa, W. Pegg, H. Paulsen und H. Schachter, *J. Biol. Chem.*, 263 (1988) 8270–8281.
- 4 I. Brockhausen, E. Hull, O. Hindsgaul, H. Schachter, R. N. Shah, S. W. Michnick und J. P. Carver, *J. Biol. Chem.*, 264 (1989) 11 211–11 221.
- 5 S. H. Tahir und O. Hindsgaul, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 1771–1780.
- 6 O. P. Srivastava und O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.*, 179 (1988) 137–161.
- 7 O. Hindsgaul, S. H. Tahir, O. P. Srivastava und M. Pierce, *Carbohydr. Res.*, 173 (1988) 263–272.
- 8 K. Yamashita, Y. Tachibana, T. Ohkura und A. Kobata, *J. Biol. Chem.*, 260 (1985) 3963–3969.
- 9 S. Hanessian und P. Lavallée, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2975–2977.
- 10 T. Ogawa und T. Nukuda, *Carbohydr. Res.*, 136 (1985) 135–152.
- 11 T. Ogawa, K. Beppu und S. Nakabayashi, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) c6–c9.
- 12 H. Paulsen und O. Lockhoff, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3079–3101.
- 13 R. U. Lemieux, D. R. Bundle und D. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4076–4083.

- 14 R. U. Lemieux, T. Takeda und B. Y. Chung, *ACS Symp. Ser.*, 39 (1976) 90–114.
- 15 J. J. Oltvoort, C. A. A. van Boeckel, J. H. de Koning und J. H. van Boom, *Synthesis*, (1981) 305–308.
- 16 M. A. Nashed und L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1274–1276.
- 17 R. R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 213–236; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 212–234.
- 18 H. Paulsen, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 155–173.
- 19 H. Paulsen, M. Heume und H. Nürnberger, *Carbohydr. Res.*, 200 (1990) 127–166.
- 20 T. Ogawa, K. Katano und M. Matsui, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) c3–c9.
- 21 M. Imoto, H. Yoshimura, T. Shimamoto, N. Sakaguchi, S. Kusumoto und T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60 (1987) 2205–2214.
- 22 H. Paulsen und C. Krogmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1989) 1203–1213.
- 23 T. Ogawa, S. Nakabayashi und T. Kitajima, *Carbohydr. Res.*, 114 (1983) 225–236.
- 24 V. Pozsgay, *Fuji 90 Post Symp.*, 1990, Shizuoka, Japan.
- 25 W. A. Boomer, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3372–3379.