

SYNTHESE VON OLIGOSACCHARID-DETERMINANTEN MIT AMID-SPACER VOM TYP DES T'-ANTIGENS*

HANS PAULSEN, JEAN-CLAUDE JACQUINET UND WOLFGANG RUST

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

(Eingegangen am 30. Juli 1981; angenommen am 30. November 1981)

ABSTRACT

The hapten of the T-antigen was synthesized with a peptide-like amide-spacer as 2-(4-methoxycarbonylbutanecarboxamido)ethyl 2-acetamido-2-deoxy-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- α -D-galactopyranoside and coupled with serum albumin to give a synthetic antigen. Other *O*- β -D-galactopyranosyl haptens, 2-(4-methoxycarbonylbutanecarboxamido)ethyl 2-acetamido-2-deoxy-4-*O*- β -D-galactopyranosyl- α -D-galactopyranoside, *O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)]-2-acetamido-2-deoxy- α -D-galactopyranoside, and 2-acetamido-2-deoxy-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- α -D-glucopyranoside, the last compound being the determinant of the Lewis Le^c antigen, were also synthesized.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Hapten des T-Antigens wurde mit einem peptidähnlichen Amidspacer als [2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- α -D-galactopyranosid synthetisiert. Durch Kupplung mit Serumalbumin wird ein synthetisches Antigen erhalten. Als weitere-*O*- β -D-galactopyranosylierte Haptene wurden [2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-4-*O*- β -D-galactopyranosyl- α -D-galactopyranosid, *O*- β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 3)-*O*-[β -D-galactopyranosyl-(1 \rightarrow 4)]-2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosid und -2-acetamido-2-desoxy-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- α -D-glucopyranosid dargestellt. Die letztere Verbindung ist die Determinante des Lewis Le^c-Antigens.

EINFÜHRUNG

Bei der Behandlung von M- und N-Blutgruppen-aktiven Glycoproteinen der menschlichen Erythrozyten mit Neuraminidase werden stufenweise die *N*-Acetylneuraminsäure-Reste abgespalten, und es wird das sogenannte T-Antigen freigelegt, das als solches nicht im menschlichen Körper vorkommt^{2,3}. Im Serum findet man

*XXXVII. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". XXXVI. Mitteil., siehe Zit. 1.

jedoch normalerweise T-Antikörper, die durch eine Stimulierung durch Bakterien der Darmflora mit T-antigenen Strukturen gebildet werden⁴. Das T-Antigen wird aufgrund seines Auftretens in Tumorzellen als ein Tumor-assoziiertes Antigen angesehen^{5,6}. Die Receptorstruktur des T-Antigens ist bekannt, so daß es von erheblichem Interesse ist, die Determinante im Hinblick auf die Gewinnung künstlicher Antigene zu synthetisieren.

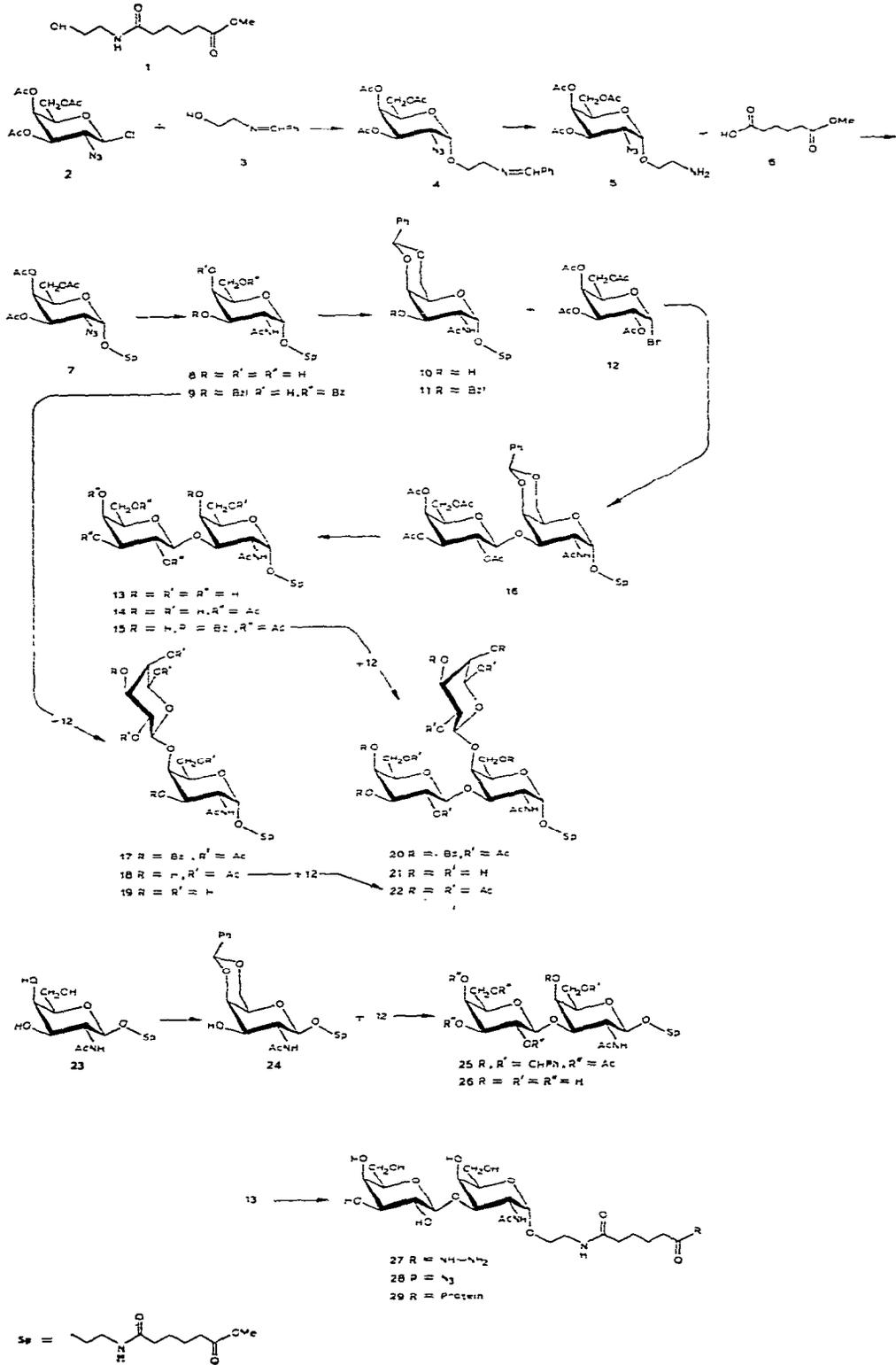
Das T-Antigen besitzt als Receptor die Sequenz β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)-D-GalNAc, die kovalent über eine α -D-glycosidische Bindung über die Hydroxylgruppe des Serins oder Threonins an Peptidstrukturen gebunden ist^{2,5}. Hierbei ist noch offen, ob für die Bindung des T-Antikörpers nur das Disaccharid oder auch noch Peptidstrukturen verantwortlich gemacht werden können⁷. Die Disaccharid-Einheit ist auch in verschiedensten anderen Glycoproteinen als Saccharid-Kette aufgefunden worden⁸. Wir haben jetzt verschiedene in β -D-glycosidischer Bindung mit D-Galactose besetzte Derivate der 2-Acetamido-2-desoxy-D-galactose und -D-glucose synthetisiert. Als Spacer wird ein neuer Amid-Spacer an die Aminozucker gekuppelt. Dieser ist für die Verknüpfung mit Proteinen und somit für die Darstellung synthetischer Antigene geeignet.

DISKUSSION UND ERGEBNISSE

Synthese von β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- α -D-GalpNAc- und β -D-Galp-(1 \rightarrow 4)- α -D-GalpNAc-Verbindungen. — Von Lemieux *et al.*^{9,10} wurde bei ihren Synthesen als Spacer von geeigneter Länge eine Kette von neun Kohlenstoffatomen verwendet, wodurch ein Abstand von etwa 140 nm erreicht wird. Sie stellten die Glycoside von 8-Methoxycarbonyloctanol her, die später an Festkörper oder Proteine gekuppelt wurden. Dieser Spacer zeigt eine geringe Antigenität; er weist aber partielle hydrophobe Bindungseigenschaften auf¹¹. Ein Spacer mit einer hydrophilen Amidgruppe von gleicher Länge ist das Amid **1**, das leicht aus 2-Aminoethanol und Adipinsäuremonomethylester bei Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid darstellbar ist. Wir versuchten, diesen peptidartigen Spacer an Aminozucker zu kuppeln und dann hieraus entsprechende Oligosaccharid-Haptene aufzubauen.

Die Hydroxylgruppe in **1** erwies sich als überraschend wenig reaktiv. 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosylbromid¹² liefert bei Gegenwart von Silbersalzen überwiegend Hydrolysenprodukte. Es erfolgt offensichtlich eine bevorzugte Reaktion mit der Amidcarbonylgruppe zum hochempfindlichen Imidat¹³, das unmittelbar gespalten wird und dann Hydrolysenprodukte bildet. Mit Quecksilbersalzen verläuft die Reaktion nicht stereoselektiv; man erhält ein Gemisch von α - und β -D-Glycosid. Ein günstigeres Anomerenverhältnis ergibt sich beim Einsatz des β -D-Chlorides¹² **2** bei Gegenwart von Quecksilbersalzen mit α : β -Form wie 5:1. Jedoch ist die Ausbeute nicht über 40% zu steigern.

Diese Schwierigkeiten sind zu überwinden, indem nicht **1** sondern die Schiff'sche Base des 2-Aminoethanols **3** für die Glycosidierungs-Reaktion mit dem β -D-Chlorid **2** eingesetzt wird. Die Schiff'sche Base **3** ist zwar empfindlich, läßt sich aber gut hand-



haben. Die Glycosidierung gelingt mit Silbercarbonat–Silbertriflat 6:1 in Dichlormethan–Toluol bei Raumtemperatur. Das erhaltene Produkt **4** wird unmittelbar zum Amin **5** gespalten und mit Adipinsäuremonomethylester bei Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid umgesetzt zum Amid **7**. Die Gesamtausbeute über diese drei Stufen beträgt 75%, bezogen auf das Chlorid **2**. Das Anomerenverhältnis $\alpha:\beta$ beträgt etwa 5:1. Eine Reinigung ist nach Reduktion der Azidogruppe mit Zink–Acetanhydrid und anschließender Entacetylierung mit katalytischen Mengen Natrium in Methanol möglich. Man erhält dann das reine α -**8** neben wenig β -D-Glycosid **23**.

Für die β -glycosidische Anknüpfung von D-Galactose erwies es sich am günstigsten, **8** in die Benzylidenverbindung **10** zu überführen. Diese reagiert mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosylbromid (**12**) bei Gegenwart von Quecksilbercyanid–Quecksilberbromid 10:1 in Nitromethan–Benzol in guter Ausbeute (86%) und hoher Stereoselektivität zum Disaccharid **16**. Selektiv läßt sich mit Essigsäure die Benzylidengruppierung abspalten zu **14**. Die alkalische Abspaltung der *O*-Acetylgruppen liefert dann das gewünschte, entblockierte Hapten des T-Antigens **13**, das α -D-glycosidisch an den Spacer gebunden ist.

Da auch ein entsprechendes β -D-verknüpftes Produkt von Interesse ist, wurde der Anteil an β -D-Produkt **23** in vollständig analoger Reaktion in **24** überführt und dann mit dem D-Galactosederivat **12** ganz entsprechend zum Disaccharid **25** geknüpft. Die gleichermaßen durchgeführte Entblockierung von **25** liefert das freie T-Hapten **26** mit β -D-glycosidisch verknüpftem Spacer.

Weiterhin sollte das am OH-4 von **8** β -glycosidisch mit D-Galactose verknüpfte Disaccharid hergestellt werden. Eine OH-4-Gruppe ist bei der 2-Amino-2-desoxy-D-glucose außerordentlich wenig reaktiv, wenn die benachbarte OH-3-Gruppe durch einen Acyl-Rest blockiert ist^{14,15}. Die Reaktivität ist wesentlich besser, wenn der Acyl-Rest durch einen Etherrest ausgetauscht wird¹⁵. Vorversuche mit entsprechenden Verbindungen der 2-Amino-2-desoxy-D-galactosereihe zeigten, daß auch hier eine entsprechende Beeinflussung der Reaktivität der OH-4-Gruppe zu beobachten ist. Es wurde daher **10** zum 3-Benzylether **11** benzyliert. Die saure Hydrolyse von **11** und anschließende selektive Benzoylierung mit Benzoylcyanid führt zur OH-4-freien Verbindung **9**. Im N.m.r.-Spektrum von **9** in Dimethylsulfoxyd erscheint das Proton von OH-4 bei δ 5,02 mit einer Kopplungskonstanten von 5,0 Hz.

Die Verknüpfungsreaktion von **9** mit **12** gelingt mit Quecksilbercyanid–Quecksilberbromid (10:1) in gleicher Weise mit hoher Ausbeute. Zur Abtrennung eines Nebenproduktes wird das Disaccharid entacyliert. Man erhält **17** nach Reacetylierung dann in 76% Ausbeute. Das Anomerenverhältnis $\beta:\alpha$ -Form beträgt 25:1. Dieses ist für die Herstellung einer (1→4)-Verknüpfung ein sehr befriedigendes Ergebnis. Bei dem erwähnten Nebenprodukt handelt es sich um ein 4-Acetat von **9**, das durch eine *Trans-O*-acetylierung von **9** mit dem Bromid **12** gebildet wird. Derartige *Trans-O*-acetylierungsreaktionen von Halogenzuckern wurden schon mehrfach beobachtet^{16,17}.

Zur Entblockierung wird in **17** zunächst hydrogenolytisch die Benzylether-

gruppe abgespalten zum kristallinen Pentaacetat **18**. Die Entacetylierung mit Natrium in Methanol liefert dann das freie Hapten **19**.

Zur Gewinnung eines Trisaccharides, in dem zwei D-Galactose-Reste an OH-3 und OH-4 von **8** geknüpft sind, ergeben sich verschiedene Reaktionswege. Eine Anknüpfung beider D-Galactose-Reste in einem Reaktionsschritt mit einer Verbindung, bei der OH-3 und OH-4 unsubstituiert sind, führt, wie Vorversuche zeigten, zu unbefriedigenden Ergebnissen. Es ist eine stufenweise Anknüpfung der D-Galactose-Reste notwendig, wobei der Weg über das Disaccharid **15** oder das Disaccharid **18** eingeschlagen werden kann. Beide Wege wurden überprüft.

Die OH-4-freie Verbindung **15** ist durch selektive Benzoylierung von **14** mit Benzoylcyanid zu erhalten. Die Kondensation von **15** mit dem Bromid **12** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen liefert das Trisaccharid **20** in 76% Ausbeute in kristalliner Form. Im $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum einer Chloroformlösung sind deutlich die zwei Dubletts der anomeren Protonen bei δ 4,69 und 5,04, beide mit der Kopplungskonstante 7,8 Hz, zu erkennen. Hierdurch wird die Anwesenheit von zwei β -D-verknüpften Einheiten bewiesen. Der andere Teil des Spektrums steht ebenfalls mit der angegebenen Struktur in guter Übereinstimmung.

Im Gegensatz hierzu verläuft die Umsetzung des Disaccharides **18** mit dem Bromid **12** äußerst schwierig. Es muß in Nitromethan ein großer Überschuß von **12** eingesetzt werden und nach mehreren Tagen Reaktionszeit ist nicht mehr als 40% des reinen Disaccharides **22** zu gewinnen. Etwa 44% nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wird zurückgewonnen. Das $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum des Trisaccharides **22** spricht eindeutig für die angegebene Struktur.

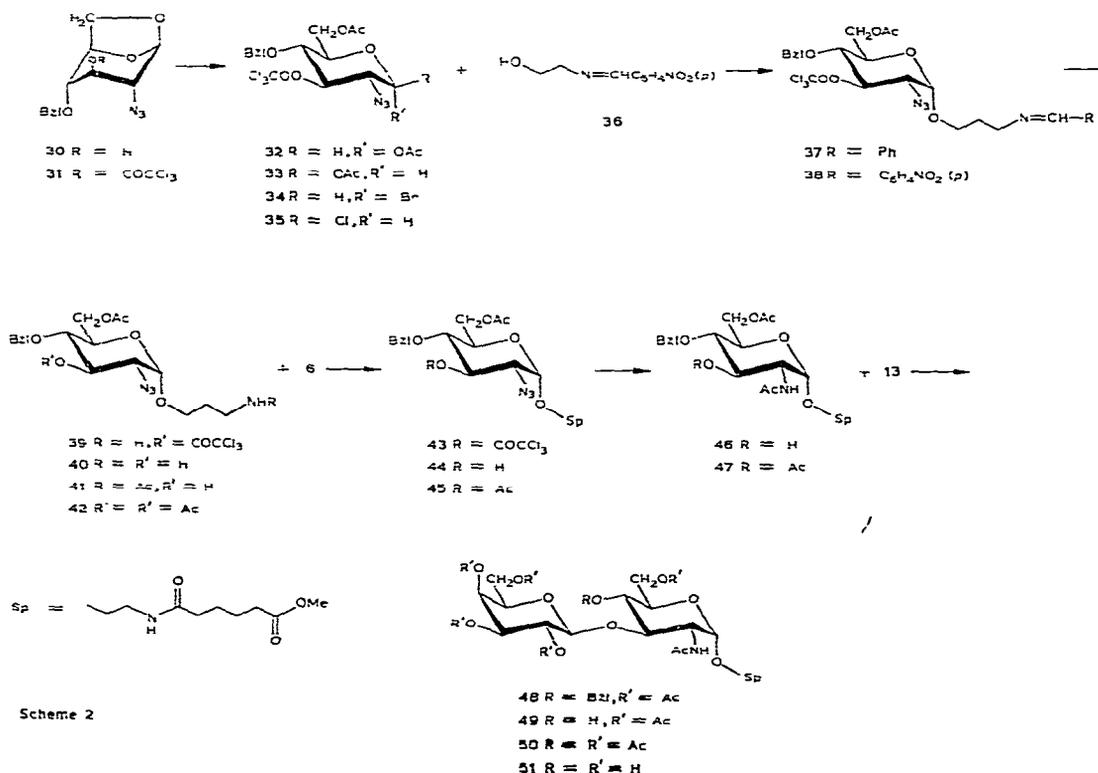
Die äußerst geringe Reaktivität der OH-3-Gruppe in **18** ist sehr bemerkenswert. Sobald die OH-4-Gruppe mit einem Saccharid-Rest besetzt ist, dürfte die OH-3-Gruppe für weitere Glycosidierungsreaktionen erheblich abgeschirmt sein. Wie ein Molekülmodell zeigt, sind sterische Gründe für diese Behinderung der Reaktion maßgebend. An vergleichbaren Verbindungen wurden ebenfalls Reaktionsbehinderungen gefunden^{14,18}. Diese Befunde zeigen, daß bei zweifach an OH-3 und OH-4 zu glycosylierenden *galacto*-Verbindungen die Reihenfolge der Einführung der beiden Reste von erheblicher Bedeutung ist. Es sollte stets primär die OH-3- vor der OH-4-Gruppe umgesetzt werden. Als weiteres interessantes Ergebnis dieser Arbeit kann hervorgehoben werden, daß wie sich zeigen ließ, eine axiale OH-4-Gruppe von 2-Amino-2-desoxy-D-galactose in der $^4\text{C}_1(\text{D})$ -Konformation eine absolut normale Reaktivität aufweist, wenn die Schutzgruppen entsprechend gewählt werden. Aus den obigen Beispielen geht hervor, daß sowohl elektronische Effekte, wie auch sterische Effekte für eine geringe Reaktivität von Hydroxylgruppen verantwortlich sein können.

Die beiden Komponenten **20** und **22** ließen sich alkalisch entacetylieren. Man erhält in beiden Fällen das reine entblockierte Trisaccharid **21**. Im N.m.r.-Spektrum einer DimethylsulfoxydLösung sind die drei Dubletts der anomeren Protonen bei δ 4,34 (7,6 Hz), 4,50 (7,4 Hz) und 4,76 (3,5 Hz) zu erkennen. Sie zeigen, daß zwei β -verknüpfte D-Galactose-Reste und ein α -verknüpfter 2-Amino-2-desoxy-D-galactose-Rest vorliegen.

Alle Hapten sind über den Spacer an Proteine verknüpfbar. So läßt sich das T-Hapten mit Hydrazin bei Raumtemperatur ohne Spaltung der Amid-Bindung in das Hydrazid **27** überführen. Die Kupplung erfolgt dann in der beschriebenen Weise⁹. Hierzu wird das Hydrazid in das Azid **28** umgewandelt, das dann direkt an Serumalbumin ankuppelbar ist. Das so erhaltene synthetische Antigen **29** wird durch Ultrafiltration dialysiert und gefriergetrocknet.

Bei der Immunisierung von Kaninchen mit dem T-Antigen **29** werden hohe Titerwerte an T-Antikörpern im Serum gefunden. Eine Überprüfung der Hemmwirkung auf die Reaktion von ¹²⁵I-markiertem Antigen **29** mit menschlichen T-Antikörpern durch die verschiedenen Haptene im Radioimmunoassay ergab die folgenden Befunde¹⁹: Das Hapten **13** und Antigen **29** hemmen wie erwartet sehr stark. Die Haptene **19**, **21** und das unten beschriebene **51** weisen keine Hemmwirkung auf. Mit der β -Verbindung **26** wird eine schwache Hemmwirkung gefunden.

Synthese von β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- α -D-GlcpNAc-Verbindungen. — Neben dem Spacer-gebundenen Hapten β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)- α -D-GalNAc haben wir auch das analoge Hapten β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)-D-GlcNAc in α -D-glycosidischer Bindung, an den oben diskutierten Amid-Spacer geknüpft, synthetisiert. Dieses Hapten ist in der Regel in Glycoproteinen nicht direkt an Peptidketten geknüpft. β -D-Galp-(1 \rightarrow 3)-D-GlcNAc ist die Determinante des Antigens Le^c des Lewis-Systems²⁰. Das Lewis Le^c-Antigen stellt die Vorstufe bei der Biosynthese der anderen Lewis-Antigene dar. Die gleiche



Disaccharid-Anordnung ist auch in den ABH-blutgruppenaktiven Substanzen der Type I enthalten²¹ und kann auch hier als eine biogenetische Vorstufe dieser Antigene angesehen werden.

Eine α -glycosidische Verknüpfung des 2-Amino-2-desoxy-D-glucose-Restes zum Spacer läßt sich nur mit dem von uns entwickelten Azid-Verfahren stereoselektiv herstellen²². Als Ausgangsprodukt wird daher der 1,6-Anhydrozucker **30** gewählt. Die OH-3-Gruppe, an die nach selektiver Entblockierung später die D-Galactose geknüpft werden soll, ist am günstigsten durch die Trichloracetylgruppe zu schützen. Diese Gruppe ist selektiv neben normalen Acetylgruppen abspaltbar²³.

In **31** läßt sich der 1,6-Anhydroring gut acetolytisch öffnen. Man erhält hierbei ein Gemisch der anomeren Acetate **32** und **33**, in dem die α -D-Form **33** im Verhältnis 5:1 überwiegt. An **33** ist überprüfbar, daß die Trichloracetylgruppe mit ammoniakalischer Etherlösung selektiv neben den beiden anderen Acetylgruppen abgespalten werden kann. Das Gemisch **32** und **33** liefert mit Titanetetrabromid²⁴ einheitlich das α -D-Bromid **34**. Dieses wird durch Inversion mit Tetraethylammoniumchlorid in das relativ stabile β -D-Chlorid **35** überführt, das kristallin zu isolieren ist und für eine α -D-Glycosidsynthese eingesetzt werden kann.

Die direkte Umsetzung von **35** mit dem Spacer **1** bei Gegenwart von Silberkatalysatoren führt auch hier bevorzugt zur Imidatbildung¹³. Sehr gut läßt sich die Umsetzung mit der Schiff'schen Base **3** oder **36** durchführen. Bei Gegenwart von Silbercarbonat-Silberperchlorat 6:1 erhält man in Dichlormethan-Toluol in 77% Ausbeute ausschließlich α -D-glycosidisches Produkt. Die Schiff'schen Basen **37** oder **38** sind nicht zu isolieren; sie werden unmittelbar zum Amin **39** hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung von **39** wird ein kleiner Teil unter Abspaltung der Trichloracetylgruppe zu **40** hydrolysiert. Beide Substanzen **39** und **40** können aber für die weiteren Umsetzungen verwendet werden. Die Acetylierung von **40** mit Acetanhydrid in Toluol ergibt das *N*-Acetylderivat **41**. Die Acetylierung von **40** in Pyridin liefert dagegen das Diacetat **42**. Alle Strukturen sind durch ¹H-N.m.r.-Spektren abgesichert. Die α -D-glycosidische Bindung folgt aus der kleinen Kopplung von $J_{1,2}$ 3.5 Hz.

Durch Kupplung von **39** mit Adipinsäuremonomethylester bei Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid erhält man **43**. In entsprechender Reaktion ist aus **40** das Amid **44** erhältlich, das gleichermaßen durch selektive Abspaltung der Trichloracetylgruppe mit Ammoniak-Ether aus **43** dargestellt werden kann.

Eine Glycosidsynthese der Azidoverbindung **44** mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- α -D-galactopyranosylbromid (**12**) führt nicht zum Erfolg. Es tritt praktisch keine Umsetzung ein. Die OH-3-Gruppe wird vermutlich durch die benachbarte Azidogruppe in ihrer Reaktivität stark abgeschwächt. Einen entsprechenden Effekt hatten wir schon bei ähnlichen Anordnungen beobachtet²⁵, wenn auch die Gründe für die Desaktivierung nicht ganz einzusehen sind. Die Azidogruppe in **44** wird daher mit Nickelborhydrid reduziert und *N*-acetyliert zu **46**. Mit **46** gelingt jetzt die Glycosidsynthese mit **12** ohne Schwierigkeiten. Die besten Ergebnisse werden mit dem Katalysator Quecksilbercyanid-Quecksilberbromid 5:1 in Nitromethan-Toluol bei 60° erzielt. Man erhält in 72% ausschließlich das β -D-verknüpfte Disaccharid **48**. Im

$^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrum von **48** wird durch das Dublett von H-1' bei δ 4,76 mit einer Diaxialkopplung von $J_{1',2'}$ 8,0 Hz die β -D-glycosidische Verknüpfung der Saccharid-Reste angezeigt.

Zur Entblockierung wird zunächst hydrogenolytisch die eine Benzylethergruppe abgespalten zu **49**. Die Nachacetylierung ergibt das Heptaacetat **50**. Die Gewinnung des vollständig entblockierten Produktes **51** gelingt durch Behandlung von **49** mit katalytischen Mengen Natrium in Methanol. Damit steht das gewünschte Hapten, über einen Spacer gebunden, für Kupplungsreaktionen zur Verfügung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen werden dünnschichtchromatographisch verfolgt an Alu-Fertigfolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck). Anfärbung: 10% H₂SO₄ und erhitzen. Säulenchromatographie erfolgt an Silicagel Merck 60. Alle Lösungsmittel werden destilliert, absoliert und über Molekularsieb 4 A aufbewahrt. Für die Reaktionen werden die Glasgefäße 4 h bei 120° getrocknet und über P₂O₅ im Exsikkator abgekühlt. Bei den Glycosidierungsreaktionen mit **12** wird eine Lösung von **12** in absol. Benzol langsam durch einen Tropftrichter, der eine Schicht von 4 A Molekularsieb in Perlenform enthält, eingetropft. Unter diesen Bedingungen tritt praktisch keine Hydrolyse ein. Die organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, die wässrigen Phasen werden mit dem entsprechenden organischen Lösungsmittel zurückextrahiert. $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren: Bruker WH 270; in CDCl₃ Lösung, interner Standard Me₄Si; in Me₂SO-*d*₆ Lösung, externer Standard Me₄Si. Optische Drehung: Perkin-Elmer 243-Polarimeter für Lösungen in 1 dm-Zellen. Schmelzpunkt: Mettler FP 61.

2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethanol (1). — Bei Raumtemp. werden unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von Adipinsäuremonomethylester (1,60 g, 10 mmol), pulverisiertes Molekularsieb 3 A (500 mg) und Ethanolamin (0,60 mL, 10 mmol) in absol. *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) 20 h gerührt. Es wird filtriert und *in vacuo* eingengt zum Sirup. Eine Reinigung über eine kurze SiO₂-Säule (50 g, Chloroform-Methanol 12:1, v/v) ergibt ein reines Produkt. Kristalle bilden sich beim langen Stehen bei -10°, Schmp. 16° (Ausb. 1,60 g, 80%); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl₃): δ 6,47 (m, 1 H, NH), 3,70 (m, 2 H, CH₂-1), 3,65 (s, 3 H, OMe), 3,51 (s, 1 H, OH), 3,39 (m, 2 H, CH₂-2), 2,34 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,23 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,65 (m, 4 H, CH₂-4 und -5).

Anal. Ber. für C₉H₁₇NO₄: C, 53,19; H, 8,43; N, 6,89. Gef.: C, 53,29; H, 8,22; N, 6,66.

2-(Benzylidenamino)ethanol (3). — Eine Mischung von frisch destilliertem Benzaldehyd (5 mL, 49 mmol) und Aminoethanol (3,6 mL, 1,25 äquiv.) werden 30 min bei 80° unter Rühren erhitzt. Es wird abgekühlt, mit Toluol (100 mL) verdünnt, mit 5% wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und zum Sirup *in vacuo* eingengt. Der farblose Sirup kristallisiert langsam bei -20° (Ausb. 7,62 g); Schmp. -14°. Die Verbindung ist gegenüber Wasser und

Säuren sehr empfindlich und muß frisch dargestellt unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy- α - (8) und - β -D-galactopyranosid (23). — In einer Mischung von Dichlormethan (20 mL) und Toluol (20 mL) werden unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß (brauner Kolben) **3** (2,40 g, 16 mmol), Ag_2CO_3 (5,52 g, 20 mmol), Silbertriflat (0,90 g, 3,5 mmol) und gepulvertes Molekularsieb 4 A (500 mg) 2 h gerührt. Dann wird in einer Portion 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-azido-2-desoxy- β -D-galactopyranosylchlorid¹² (**2**) (2,80 g, 8 mmol) hinzugefügt und weitere 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. (D.c.: Essigester-Hexan 2:1, v/v). Es wird filtriert, Dichlormethan (100 mL) zugefügt, mit wenig wässr. NaHCO_3 - und 10% NaCl -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und *in vacuo* eingeengt. Der Sirup von **4** wird direkt weiterverarbeitet. Der Versuch einer Reinigung an einer SiO_2 -Säule führt zur intensiven Spaltung der Schiff'schen Base. Der Sirup von **4** wird mit 60% Essigsäure 15 min auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen wird *in vacuo* eingeengt und unmittelbar an einer SiO_2 -Säule (80 g) gereinigt (Chloroform-Methanol 7:1, v/v). Falls der Sirup noch Ethanolamin enthält, kann dies durch Ausschütteln einer Chloroformlösung mit wässr. NaHCO_3 - und NaCl -Lösung entfernt werden. Der erhaltene Sirup von **5** (Ausb. 2,41 g, 80% bezogen auf **2**) wird unmittelbar weiter umgesetzt. In *N,N*-Dimethylformamid (20 mL) wird gut gereinigter Sirup von **5** (2,41 g, 6,44 mmol) mit Adipinsäuremonomethylester (**6**) (1,92 g, 12 mmol) und Dicyclohexylcarbodiimid (1,650 g, 8 mmol) 5 h kräftig bei 0° gerührt (D.c. Dichlormethan-Methanol 15:1, v/v). Es wird filtriert, *in vacuo* zur Trockne eingeengt, in Chloroform aufgenommen, gegen wässr. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und zum Sirup **7** eingeengt, der so weiterverarbeitet wird. Der Sirup **7** wird in Essigsäure-Acetanhydrid 1:1 (v/v, 40 mL) gelöst und bei Raumtemp. 30 min mit Zinkpulver (5 g) gerührt. (D.c.: Dichlormethan-Methanol 12:1, v/v). Es wird filtriert, *in vacuo* eingeengt, in Toluol (50 mL) gelöst und durch eine kleine SiO_2 -Säule (2 g) filtriert und wieder *in vacuo* eingeengt. Zur O-Entacetylierung wird in absol. Methanol (40 mL) gelöst, Natrium (15 mg) zugefügt und 1 h bei Raumtemp. gehalten. Es wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert und *in vacuo* eingeengt. Die halb feste Masse wird an einer SiO_2 -Säule (100 g) gereinigt (Dichlormethan-Methanol 4:1, v/v). Das Hauptprodukt (schnelle Phase) **8** kristallisiert aus Methanol-Ether (Ausb. 1,52 g, 37,5% bezogen auf **2**), Schmp. 206°, $[\alpha]_D^{20} + 104^\circ$, (c 1, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,78 (t, 1 H, J 6,0 Hz, NH-Spacer), 7,49 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,9 Hz, NHAc), 4,58 (t, 1 H, $J_{6,\text{OH}}$ 5,6 Hz, OH-6), 4,57 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,52 (d, 1 H, $J_{4,\text{OH}}$ 4,2 Hz, OH-4), 4,41 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 6,8 Hz, OH-3), 4,06 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 11,0, $J_{2,\text{NH}}$ 8,9 Hz, H-2), 3,71 (m, 1 H, H-4), 3,56 (s, 3 H, OMe), 2,28 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,07 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,84 (s, 3 H, NAc), 1,48 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_9$: C, 50,24; H, 7,44; N, 6,89. Gef.: C, 50,19; H, 7,39; N, 6,91.

Das Nebenprodukt **23** ergibt aus Ethanol ein Gel (Ausb. 305 mg, 7,5% be-

zogen auf 2), $[\alpha]_D^{20} + 10,5^\circ$ (*c* 1, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,66 (t, 1 H, *J* 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,62 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,6 Hz, NHAc), 4,60 (t, 1 H, $J_{6,\text{OH}}$ 5,6 Hz, OH-6), 4,58 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 6,3 Hz, OH-3), 4,48 (d, 1 H, $J_{4,\text{OH}}$ 4,1 Hz, OH-4), 4,24 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,5 Hz, H-1), 3,58 (s, 3 H, OMe), 2,28 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,06 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,82 (s, 3 H, NAc), 1,47 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_9$: C, 50,24; H, 7,44; N, 6,89. Gef.: C, 49,99; H, 7,62; N, 6,80.

2-[(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-benzoyl-3-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (9). — Eine Lösung von 11 (450 mg) in 60% Essigsäure (20 mL) wird 30 min bei 80° gerührt (D.c.: Chloroform–Methanol 10:1, v/v). Es wird *in vacuo* eingengt, mit Wasser (3×10 mL) und Toluol (3×10 mL) nachdestilliert und der erhaltene Sirup (378 mg, 99%) über P_2O_5 getrocknet. Das Produkt wird in einer Mischung von Pyridin (10 mL) und Dichlormethan (5 mL) gelöst und Benzoylcyanid (260 mg, 2 mmol) zugefügt. Nach dem D.c. ist die Reaktion nach 6 h bei Raumtemp. beendet. Es wird Methanol (10 mL) zugefügt und *in vacuo* eingengt. Der Rückstand wird an einer SiO_2 -Säule (30 g) gereinigt (Chloroform–Methanol 14:1, v/v). Die Kristallisation erfolgt aus Ethanol (Ausb. 381 mg, 83%), Schmp. 211° , $[\alpha]_D^{20} + 72^\circ$ (*c* 1, Chloroform–Methanol 1:1, v/v); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,78 (t, 1 H, *J* 5,0 Hz, NH-Spacer), 7,66 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,6 Hz, NHAc), 7,30, 7,51, 7,66 und 7,96 (4 m, arom.), 5,02 (d, 1 H, $J_{4,\text{OH}}$ 5,0 Hz, OH-4), 4,68 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 4,57 (q, AB-System, O- CH_2Ph), 4,37 (q, 1 H, $J_{3,4}$ 2,8 Hz, H-4), 4,34 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8, $J_{2,3}$ 11,2, $J_{2,\text{NH}}$ 8,6 Hz, H-2), 3,65 (q, 1 H, $J_{2,3}$ 11,2, $J_{3,4}$ 2,8 Hz, H-3), 3,55 (s, 3 H, OMe), 2,24 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,06 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,87 (s, 3 H, NAc), 1,46 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{10}$: C, 61,99; H, 6,71; N, 4,66. Gef.: C, 61,89; H, 6,78; N, 4,61.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (10). — Bei Raumtemp. werden unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluß 8 (1,75 g), Benzaldehyd (20 mL, frisch dest.) und Zinkchlorid (1,50 g, geschmolzen) 24 h kräftig gerührt. Es wird in kalten Ether (150 mL) gegeben und 3 h bei -15° gehalten. Der Ether wird dekantiert, der Rückstand mit Ether behandelt, wiederum dekantiert und in Chloroform (150 mL) gelöst. Es wird mit 5% NH_4Cl -, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingengt. Der Rückstand kristallisiert aus Ethanol (Ausb. 1,702 g, 80%), Schmp. 221° , $[\alpha]_D^{20} + 110^\circ$ (*c* 0,5, Chloroform–Methanol 1:1, v/v); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,78 (t, 1 H, *J* 5,5 Hz, NH-Spacer), 7,60 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,5 Hz, NHAc), 7,34 und 7,45 (2 m, arom.), 5,56 (s, 1 H, CHPh), 4,71 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 7,3 Hz, OH-3), 4,69 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 4,13 (q, 1 H, $J_{3,4}$ 3,4, $J_{4,5}$ 0,7 Hz, H-4), 4,07 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,4, $J_{2,3}$ 8,5 Hz, H-2), 4,01 (m, 2 H, H-5 und -6), 3,79 (m, 1 H, $J_{2,3}$ 11,1, $J_{3,4}$ 3,4, $J_{3,\text{OH}}$ 7,5 Hz, 3-H), 3,65 (m, H-6), 3,55 (s, 3 H, OMe), 2,28 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,07 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,83 (s, 3 H, NAc), 1,47 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{34}N_2O_9$: C, 58,29; H, 6,93; N, 5,66. Gef.: C, 58,17; H, 7,09; N, 5,61.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-3-O-benzyl-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (**11**). — In *N,N*-Dimethylformamid (25 mL) wird **10** (495 mg, 1 mmol) unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. mit BaO (1,38 g, 9 mmol), Ba(OH)₂ · 8 H₂O (315 mg, 1 mmol) und Benzylbromid (0,6 mL, 6 mmol) umgesetzt. Nach 7 h wird Methanol (3 mL) zugefügt, 0,5 h gerührt und mit Chloroform (150 mL) verdünnt. Die Suspension wird mit 10% Essigsäure geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung und Wasser geschüttelt. Eine Rückextraktion des Wassers mit Chloroform ist notwendig. Der nach dem Einengen der Chloroformphase erhaltene Sirup wird an einer SiO₂-Säule (40 g) gereinigt (Dichlormethan–Methanol 14:1, v/v). Die Kristallisation erfolgt aus Ethanol (Ausb. 456 mg, 78%), Schmp. 209°, $[\alpha]_D^{20} +125^\circ$ (*c* 1,0, Chloroform–Methanol 1:1, v/v); ¹H-N.m.r. (270 MHz, Me₂SO-*d*₆): δ 7,82 (t, 1 H, *J* 5,3 Hz, NH-Spacer), 7,76 (d, 1 H, *J*_{2,NH} 8,2 Hz, NHAc), 7,35 (m, 10 H, 2 Ph), 5,62 (s, 1 H, CHPh), 4,75 (d, *J*_{1,2} 3,2 Hz, H-1), 4,58 (AB-System, 2 H, CH₂PH), 4,29 (m, 1 H, *J*_{1,2} 3,2, *J*_{2,3} 11,6, *J*_{2,NH} 8,2 Hz, H-2), 3,82 (q, 1 H, *J*_{2,3} 11,2, *J*_{3,4} 3,0 Hz, H-3), 3,56 (s, 3 H, OMe), 2,31 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,10 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,87 (s, 3 H, NAc), 1,51 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für $C_{31}H_{40}N_2O_9$: C, 63,68; H, 6,90; N, 4,79. Gef.: C, 63,96; H, 7,12; N, 4,80.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-3-O- β -D-galactopyranosyl- α -D-galactopyranosid (**13**). — Verbindung **16** (650 mg) wird in 60% Essigsäure (20 mL) gelöst und 30 min bei 80° gerührt (D.c. Chloroform–Methanol 10:1, v/v). Es wird *in vacuo* zur Trockne eingeengt und mit Wasser und Toluol nachdestilliert (585 mg). Zur Entacetylierung wird der Sirup in Methanol (15 mL) mit Natrium (10 mg) 2 h behandelt. Die Mischung wird mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher neutralisiert und *in vacuo* eingeengt. Der Rückstand kristallisiert aus Methanol. Die erhaltenen Nadeln sind äußerst hygroskopisch (Ausb. 359 mg, 80%), Schmp. 191°, $[\alpha]_D^{20} +76,5^\circ$ (*c* 1, Wasser–Methanol 9:1, v/v); ¹H-N.m.r. (270 MHz, Me₂SO-*d*₆): δ 7,82 (t, 1 H, *J* 5,0 Hz, NH-Spacer), 7,47 (d, 1 H, *J*_{2,NH} 8,4 Hz, NHAc), 4,74 (d, 1 H, *J*_{3',OH} 5,5 Hz, OH-3'), 4,67 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 4,62 (t, 1 H, *J*_{6,OH_a} 5,4 Hz, OH-6_a), 4,55 (t, 1 H, *J*_{6,OH_b} 5,4 Hz, OH-6_b), 4,37 (d, 1 H, *J* 4,4 Hz, OH), 4,31 (d, 1 H, *J* 4,8 Hz, OH), 4,30 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,3 Hz, H-1'), 4,29 (d, 1 H, *J* 4,6 Hz, OH), 4,24 (m, 1 H, *J*_{1,2} 3,5, *J*_{2,3} 12,0, *J*_{2,NH} 8,4 Hz, H-2), 3,95 (m, 1 H, H-4), 3,57 (s, 3 H, OMe), 2,30 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,09 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,84 (s, 3 H, NAc), 1,50 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{40}N_2O_{14}$: C, 48,59; H, 7,09; N, 4,93. Gef.: C, 48,40; H, 7,29; N, 4,86.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranosid (**14**). — Die Verbindung **16** (361 mg) wird in 60% Essigsäure (15 mL) gelöst und 30 min unter Rühren auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird *in vacuo* eingeengt und mit Wasser (5 ×

10 mL) nachdestilliert (Ausb. 320 mg, 98%), amorphe Substanz, $[\alpha]_D^{20} + 51^\circ$ (*c* 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 6,64 (t, 1 H, J 5,4 Hz, NH-Spacer), 6,41 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9,3 Hz, NHAc), 5,38 (q, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 5,19 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8, $J_{2',3'}$ 10,2 Hz, H-2'), 5,02 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,2, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3'), 4,88 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 4,68 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8 Hz, H-1'), 4,51 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7, $J_{2,3}$ 10,8, $J_{2,\text{NH}}$ 9,3 Hz, H-2), 3,67 (s, 3 H, OMe), 3,07 (s breit, 2 H, OH), 2,35 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,24 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,16, 2,10, 2,05, 2,02, 1,98 (5 s, 15 H, 4 OAc, 1 NAc); 1,67 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für: $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{18}$: C, 50,54; H, 6,57; N, 3,80. Gef.: C, 50,38; H, 6,69; N, 3,74.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-benzoyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranosid (15). — Eine Lösung von 14 (225 mg, 0,3 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit Pyridin (5 mL) und Benzoylcyanid (78 mg, 0,6 mmol) versetzt und 7 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird Methanol (5 mL) zugefügt, eine weitere h gerührt und *in vacuo* zur Trockne eingeengt. Der Sirup wird an einer SiO_2 -Säule (20 g) gereinigt (Dichlormethan–Methanol 14:1, v/v). Aus Ethylacetat–Ether sind Kristallnadeln zu erhalten (Ausb. 212 mg, 83%), $[\alpha]_D^{20} + 42^\circ$ (*c* 1, Chloroform–Methanol 1:1, v/v); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 8,03 (m, 2 H, Ph- H_o), 7,58, 7,45 (2 m, 3 H, Ph- H_m , Ph- H_p), 6,30 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9,1 Hz, NHAc), 6,11 (t, 1 H, J 5,3 Hz, NH-Spacer), 5,38 (q, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,6, $J_{4',5'}$ 0,2 Hz, H-4'), 5,22 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,9, $J_{2',3'}$ 10,5 Hz, H-2'), 5,01 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,4, $J_{3',4'}$ 3,6 Hz, H-3'), 4,88 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 4,68 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,9 Hz, H-1'), 3,66 (s, 3 H, OMe), 2,33 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,19 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,17, 2,10, 2,04, 2,02, 1,99 (5 s, 15 H, 4 OAc, 1 NAc), 1,64 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{19}$: C, 54,28; H, 6,23; N, 3,33. Gef.: C, 54,28; H, 6,17; N, 3,29.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranosid (16). — Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wird eine Mischung von 10 (494 mg, 1 mmol), $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (512 mg, 2 mmol) und HgBr_2 (36 mg, 0,1 mmol) in Nitromethan (absol., 12 mL) und Benzol (absol., 4 mL) 30 min bei 80° gerührt. Dann wird tropfenweise über 4 h 12 (822 mg, 2 mmol) in Benzol (absol., 8 mL) zugefügt. Es wird weitere 6 h bei 80° gerührt. Nach Abkühlen wird filtriert, mit Chloroform (100 mL) gewaschen, die organische Phase mit 10% KI-Lösung, ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser ausgeschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* zur Trockne eingeengt. Der Sirup wird an einer SiO_2 -Säule (80 g) gereinigt (Dichlormethan–Methanol 14:1, v/v) (Ausb. 708 mg, 86%), amorphe Substanz, $[\alpha]_D^{20} + 81^\circ$ (*c* 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,92, 7,35 (2 m, 5 H, Ph), 6,41 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,4 Hz, NHAc), 6,30 (t, 1 H, NH-Spacer), 5,53 (s, 1 H, CHPh), 5,38 (q, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,2, $J_{4',5'}$ 0,6 Hz, H-4'), 5,19 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8, $J_{2',3'}$ 10,4 Hz, H-2'), 5,00 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 4,99 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,4, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3'), 4,76 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8 Hz, H-1'), 4,58 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,4, $J_{2,3}$ 11,1, $J_{2,\text{NH}}$ 8,4 Hz, H-2), 4,28 (q, 1 H, H-4), 3,66 (s, 3 H,

OMe), 2,35 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,21 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,14, 2,06, 2,03, 2,01, 1,94 (5 s, 15 H, 4 OAc, 1 NAc), 1,65 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$: C, 55,33; H, 6,35; N, 3,40. Gef.: C, 55,10; H, 6,42; N, 3,39.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-acetyl-3-O-benzyl-2-desoxy-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranosid (17). — Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von **9**, (300 mg, 0,5 mmol) in Nitromethan-absol. Benzol 2:1 (v/v, 18 mL) mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (256 mg, 1 mmol) und HgBr_2 (36 mg, 0,1 mmol) bei 55–60° gerührt. Dann wird innerhalb von 4 h eine Lösung von **12** (411 mg, 1 mmol) eingetropft und weiter 8 h bei 60° und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird Chloroform (10 mL) zugefügt, filtriert, mit Chloroform gewaschen und *in vacuo* eingeengt. Der Rückstand, der noch Quecksilbersalze enthält, wird in Chloroform (30 mL) gelöst, die organische Phase mit 10% wässr. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingeengt. Da das Produkt chromatographisch nicht zu reinigen ist, wird die Verbindung entacetyliert. Die Mischung wird in Methanol (20 mL) mit katalytischer Menge Natrium (5 mg) 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird mit Amberlite IR-120 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, gewaschen und *in vacuo* eingeengt. Das Produkt wird an einer SiO_2 -Säule (50 g) gereinigt (Chloroform-Methanol 3:1, v/v) und ergibt zwei reine Substanzen. Das Hauptprodukt (langsame Zone) wird nach Trocknen mit Pyridin-Acetanhydrid 2:1, v/v (15 mL) 24 h acetyliert. Es ergibt sich nach dem Einengen ein Produkt, das zur Entfärbung über eine kurze SiO_2 -Säule (10 g) gegeben wird (Chloroform-Methanol 14:1, v/v) (Ausb. 331 mg, 76%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 61^\circ$ (c 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,35 (m, 5 H, Ph), 6,10 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 5,87 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9,2 Hz, NHAc), 5,35 (q, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,4, $J_{4',5'}$ 0,9 Hz, H-4'), 5,18 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,9, $J_{2',3'}$ 10,5 Hz, H-2'), 4,95 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,5, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3'), 4,82 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 4,70 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,9 Hz, H-1'), 4,61 (q, AB-System, 2 H, OCH_2Ph), 4,41 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 10,7, $J_{2,\text{NH}}$ 9,2 Hz, H-2), 3,65 (s, 3 H, OMe), 3,56 (q, 1 H, $J_{2,3}$ 10,7, $J_{3,4}$ 3,0 Hz, H-3), 3,46 (m, 2 H, CH_2), 2,36 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,22 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,15, 2,13, 2,06, 2,04, 1,97, 1,96 (6 s, 18 H, 5 OAc und 1 NAc) 1,68 (m, 4 H, 2 CH_2). Bei sehr starker Signalverstärkung sind zusätzlich Signale des α -D-Produktes erkennbar mit δ 5,28 (q, J 3,4 und 0,6 Hz) und 5,08 (q, J 3,6 und 11,2 Hz, H α -2'); das Verhältnis β : α -Produkt \approx 25:1.

Anal. Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{19}$: C, 55,29; H, 6,50; N, 3,22. Gef.: C, 55,05; H, 6,61; N, 3,20.

Das nach der Säulentrennung erhaltene Nebenprodukt wird entacetyliert. Es kristallisiert aus Ethylacetat-Ethanol (Ausb. 30 mg, 12%), Schmp. 143°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 95^\circ$ (c 1, Methanol). Es ist [2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-3-O-benzyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosid, das auch durch alkalische Hydrolyse von **9** erhältlich ist; $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,80 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,63 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 9,2 Hz, NHAc), 7,30 (m, 5 H, Ph), 4,69 (d, 1 H, $J_{4,\text{OH}}$ 4,8 Hz, OH-4), 4,68 (t, 1 H, $J_{6,\text{OH}}$ 5,0 Hz, OH-6), 4,61 (d, 1 H, $J_{1,2}$

3,6 Hz, H-1), 4,54 (m, AB-System, 2 H, OCH₂Ph), 4,30 (m, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6, $J_{2,3}$ 10,8, $J_{2,NH}$ 9,2 Hz, H-2), 4,04 (m, 1 H, $J_{3,4}$ 3,5 Hz, H-4), 3,56 (s, 3 H, OMe), 2,29 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,09 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,84 (s, 3 H, NAc), 1,49 (m, 4 H, CH₂).

Anal. Ber. für C₂₄H₃₆N₂O₉: C, 58,05; H, 7,31; N, 5,64. Gef.: C, 58,09; H, 7,50; N, 5,63.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-acetyl-2-desoxy-4-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-α-D-galactopyranosid (18). — Eine Mischung von 17 (260 mg) in absol. Aceton (frisch nach Erhitzen über CrO₃ destilliert) und Pd-C (10%, 250 mg), wird 3 h bei Raumtemp. hydriert. Es wird filtriert, *in vacuo* eingengt und mit Toluol dreimal nachdestilliert. Das Produkt wird an einer kurzen SiO₂-Säule (10 g) gereinigt (Chloroform-Methanol 11:1, v/v). Der erhaltene Sirup kristallisiert aus Ethylacetat-Hexan (Ausb. 201 mg, 86%), Schmp. 151°, $[\alpha]_D^{20} +44^\circ$ (*c* 1, Chloroform-Methanol 1:1, v/v); ¹H-N.m.r. (270 MHz, Me₂SO-*d*₆): δ 7,82 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,39 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 8,6 Hz, NHAc), 5,23 (q, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,6, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 5,15 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 9,6, $J_{3',4'}$ 3,6 Hz, H-3'), 4,90 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,2 Hz, H-1'), 4,88 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,2, $J_{2',3'}$ 9,5 Hz, H-2'), 4,72 (d, 1 H, $J_{3,OH}$ 4,3 Hz, OH-3), 4,61 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1'), 3,55 (s, 3 H, OMe), 2,28 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,07 (m, 2 H, CH₂CONH), 2,11, 2,01, 1,98, 1,97, 1,90, 1,84 (6 s, 18 H, 5 OAc und 1 NAc), 1,47 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für C₃₃H₅₀N₂O₁₉: C, 50,90; H, 6,47; N, 3,60. Gef.: C, 50,86; H, 6,46; N, 3,57.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-4-O-β-D-galactopyranosyl-α-D-galactopyranosid (19). — Die Verbindung 18 (120 mg) wird in absol. Methanol (10 mL) gelöst und unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit Natrium (5 mg) versetzt und 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, mit Methanol gewaschen und *in vacuo* eingengt (Ausb. 72 mg, 82%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +46^\circ$ (*c* 1, Wasser); ¹H-N.m.r. (270 MHz, Me₂SO-*d*₆ mit D₂O ausgetauscht): δ 7,77 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,67 (d, 1 H, $J_{2,NH}$ 8,5 Hz, NHAc), 4,62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,23 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,6 Hz, H-1'), 3,56 (s, 3 H, OMe), 2,26 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,09 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,84 (s, 3 H, NAc), 1,49 (m, 4 H, 2CH₂).

Anal. Ber. für C₂₃H₄₀N₂O₁₄: C, 48,59; H, 7,09; N, 4,93. Gef.: C, 48,43; H, 7,25; N, 4,81.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]-2-acetamido-6-O-benzoyl-2-desoxy-α-D-galactopyranosid (20). — Eine Mischung von 15 (171 mg, 0,2 mmol), Hg(CN)₂ (130 mg, 0,5 mmol) und HgBr₂ (18 mg, 0,05 mmol) wird in Nitromethan (4 mL) und Benzol (2 mL) unter Feuchtigkeitsausschluß 30 min kräftig gerührt. Es wird innerhalb von 4 h dann 12 (166 mg, 0,4 mmol) in Benzol (3 mL) zugetropft. Die Mischung wird weitere 8 h bei 80° und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird filtriert, mit Chloroform (20 mL) gewaschen und *in vacuo* eingengt. Der Rückstand wird in Chloroform (100 mL) gelöst, mit 10% KI-Lösung, gesättigter

NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit NaSO₄ getrocknet und *in vacuo* eingengt. Die Reinigung erfolgt an einer SiO₂-Säule (35 g) (Dichlormethan–Methanol 14:1, v/v) und ergibt 198 mg Rohprodukt. Der Rohsirup kristallisiert sehr langsam aus einer Mischung von Ethylacetat–Ether–Hexan (Ausb. 180 mg, 76%), Schmp. 149°, $[\alpha]_D^{20} + 22^\circ$ (*c* 1, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 8,03, 7,59, 7,45 (3 m, 5 Ph), 6,23 (d, 1 H, *J*_{2,NH} 10,0 Hz, NHAc), 5,96 (t, 1 H, *J* 5,6 Hz, NH-Spacer), 5,40 (q, 2 H, *J*_{3',4'} 3,4, *J*_{4',5'} 0,8 Hz, H-4',-4"), 5,24 (q, 1 H, *J*_{1',2'} 8,0, *J*_{2',3'} 10,4 Hz, H-2' oder -2"), 5,15 (q, 1 H, *J*_{1',2'} 7,8, *J*_{2',3'} 10,6 Hz, H-2' oder -2"), 5,08 (q, 1 H, *J*_{2',3'} 10,1, *J*_{3',4'} 3,5 Hz, H-3' oder -3"), 5,05 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,8 Hz, H-1' oder -1"), 5,01 (q, 1 H, *J*_{2',3'} 10,3, *J*_{3',4'} 3,4 Hz, H-3' oder -3"), 4,75 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,7 Hz, H-1), 4,69 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,8 Hz, H-1' oder -1"), 3,64 (s, 3 H, OMe), 2,34 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,15 (m, 2 H, CH₂CONH), 2,21, 2,19, 2,15, 2,04, 2,03, 1,99, 1,98, 1,96 (8 s, 27 H, 8 OAc, 1 NAc), 1,63 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für C₅₂H₇₀N₂O₂₈: C, 53,33; H, 6,03; N, 2,39. Gef.: C, 53,13; H, 5,94; N, 2,36.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-O-β-D-galactopyranosyl-(1→3)-O-[β-D-galactopyranosyl-(1→4)]-2-acetamido-2-desoxy-α-D-galactopyranosid (**21**). — Verbindung **20** (120 mg) wird in absol. Methanol (12 mL) gelöst, Natrium (5 mg) wird zugefügt und 3 h unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. stehengelassen (D.c.: Methanol–Chloroform 2:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H⁺) Ionenaustauscher neutralisiert, filtriert, nachgewaschen und *in vacuo* zur Trockne eingengt. Der Sirup wird an einer kurzen SiO₂-Säule (5 g) gereinigt (Ethylacetat–Methanol–Wasser 5:3:1, v/v). Nach dem Einengen ergibt sich ein amorphes Glas (Ausb. 59 mg, 80%), $[\alpha]_D^{20} + 61^\circ$ (*c* 0,5, Wasser); ¹H-N.m.r. (270 MHz, Me₂SO-*d*₆): δ 7,81 (t, 1 H, *J* 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,47 (d, 1 H, *J*_{2,NH} 7,8 Hz, NHAc), 4,76 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 4,50 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,4 Hz, H-1' oder -1"), 4,34 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,6 Hz, H-1' oder -1"), 3,55 (s, 3 H, OMe), 2,29 (m, 2 H, CH₂CO₂Me), 2,08 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,82 (s, 3 H, NAc), 1,49 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für C₂₉H₅₀NO₁₉: C, 47,67; H, 6,90; N, 3,83. Gef.: C, 47,40; H, 7,17; N, 3,75.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→3)-O-[(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-galactopyranosyl)-(1→4)]-2-acetamido-6-O-acetyl-2-desoxy-α-D-galactopyranosid (**22**). — Bei Raumtemp. unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden **18** (78 mg, 0,1 mmol), Hg(CN)₂ (53 mg, 0,2 mmol) und HgBr₂ (7 mg, 0,02 mmol) in Nitromethan (3 mL) 20 min gerührt. Dann wird unter kräftigem Rühren innerhalb von 4 h **12** (82 mg, 0,2 mmol) in Nitromethan eingetropt. Nach 24 und 48 h werden jeweils weiteres **12** (41 mg, 0,1 mmol) und Hg(CN)₂ (27 mg, 0,1 mmol) zugefügt. Nach insgesamt 3 Tagen Rühren wird mit Chloroform (10 mL) verdünnt, filtriert und *in vacuo* eingengt. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, mit 10% KI-Lösung, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen (Rückextraktion ist nach jedem Schritt notwendig). Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird *in vacuo* eingengt. Der Rückstand wird an einer SiO₂-Säule (30 g) fraktioniert (Chloroform–Methanol 11:1, v/v). Es werden zwei Fraktionen erhalten. Die lang-

semere ist das Ausgangsprodukt **14** (35 mg Kristalle), Schmp. 151°. Die schnellere ist **26** (Ausb. 45 mg, 40%), Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 31^\circ$ (*c* 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 6,18 (d, 1 H, $J_{2,\text{H}}$ 9,9 Hz, NHAc), 6,10 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 5,38 (m, 2 H, $J_{3',4'}$ 3,2 und 3,4 Hz, H-4' und -4"), 5,18 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0, $J_{2',3'}$ 10,4 Hz, H-2' oder -2"), 5,13 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,6, $J_{2',3'}$ 10,6 Hz, H-2' oder -2"), 5,04 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,4, $J_{3',4'}$ 3,3 Hz, H-3' oder -3"), 4,99 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,3, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3' oder -3"), 4,98 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8 Hz, H-1' oder -1"), 4,72 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Hz, H-1), 4,66 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,7 Hz, H-1' oder -1"), 3,66 (s, 3 H, OMe), 3,45 (m, 2 H, CH_2), 2,35 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,21 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,20, 2,17, 2,14, 2,06, 2,04, 2,02, 1,99, 1,97, 1,96 (10 s, 30 H, 9 OAc, 1 NAc), 1,67 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{28}$: C, 50,90; H, 6,18; N, 2,53. Gef.: C, 50,74; H, 6,31; N, 2,46.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy- β -D-galactopyranosid (**24**). — Eine Mischung von **23** (250 mg), Benzaldehyd (dest., 10 mL) und Zinkchlorid (geschm., 200 mg) wird unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß 24 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Es wird unter Rühren in kaltem Ether (100 mL) eingegossen und dann 3 h bei -15° gekühlt. Der Ether wird dekantiert und der Rückstand wird in Chloroform (50 mL) gelöst. Es wird mit 5% wässr. NH_4Cl -Lösung, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingengt. Der Rückstand kristallisiert aus Ethanol (Ausb. 230 mg, 76%), Schmp. 186°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 16,5^\circ$ (*c* 0,5, Chloroform-Methanol 1:1, v/v); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,72 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,68 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,8 Hz, NHAc), 7,50, 7,39 (2 m, 5 H, Ph), 5,61 (s, 1 H, *CHPh*), 4,92 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 6,2 Hz, OH-3), 4,43 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,1 Hz, H-1), 4,12 (q, 1 H, $J_{3,4}$ 3,2 Hz, H-4), 3,59 (s, 3 H, OMe), 3,20 (m, 2 H, CH_2), 2,31 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,10 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,85 (s, 3 H, NAc), 1,50 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9$: C, 58,29; H, 6,93; N, 5,66. Gef.: C, 58,08; H, 6,97; N, 5,62.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranosid (**25**). — Es werden **24** (165 mg, 0,33 mmol), $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (150 mg, 0,6 mmol) und HgBr_2 (20 mg, 0,06 mmol) in Nitromethan (absol., 5 mL) und Benzol (absol., 2 mL) 30 min bei 60° gerührt und dann innerhalb von 4 h **12** (250 mg, 0,6 mmol) in Benzol (absol., 4 mL) eingetropft. Nach 5 h Rühren wird abgekühlt, filtriert, mit Chloroform (80 mL) gewaschen und die organische Phase mit 10% KI-Lösung, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird *in vacuo* eingengt. Der Rückstand wird an einer SiO_2 -Säule (30 g) gereinigt (Dichlormethan-Methanol 12:1, v/v) (Ausb. 215 mg, 75% amorphe Substanz), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 23^\circ$ (*c* 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,53, 7,36 (2 m, 5 H, Ph), 6,40 (t, 1 H, J 5,4 Hz, NH-Spacer), 6,24 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 7,0 Hz, NHAc), 5,56 (s, 1 H, *CHPh*), 5,37 (q, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,4, $J_{4',5'}$ 0,8 Hz, H-4'), 5,22 (q, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,8, $J_{2',3'}$ 10,0 Hz, H-2'), 5,11 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,2 Hz, H-1), 4,95 (q, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,2, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3'), 4,78 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7,9 Hz, H-1'), 4,60 (q, 1 H, $J_{2,3}$ 11,0, $J_{3,4}$ 3,3 Hz, H-3),

3,63 (s, 3 H, OMe), 2,28 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,15 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,14, 2,04, 2,02, 1,99, 1,96 (5 s, 15 H, 4 OAc, 1 NAc), 1,61 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{18}$: C, 55,33; H, 6,35; N, 3,40. Gef.: C, 55,33; H, 6,44; N, 3,38.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-3-O- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranosid (26). — Verbindung 25 (200 mg) wird in 60% Essigsäure (15 mL) gelöst und 30 min bei 80° gerührt (D.c. Chloroform-Methanol 10:1, v/v). Nach Abkühlen wird *in vacuo* eingeeengt und mit Wasser (2 \times 10 mL) und Toluol (3 \times 10 mL) nachdestilliert. Der Rückstand wird in Methanol (15 mL) gelöst und mit Natrium (5 mg) 20 h stehengelassen. Es wird mit Amberlite IR-100 (H^+) Ionenaustauscher neutralisiert und nach Waschen *in vacuo* eingeeengt. Eine Lösung in Wasser (10 mL) ergibt gefriergetrocknet ein weißes Pulver (Ausb. 124 mg, 90%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 3^\circ$ (c 1, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,70 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,62 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,6 Hz, NHAc), 4,76 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 5,2 Hz, OH-3'), 4,64 (t, 1 H, $J_{6,\text{OH}}$ 5,6 Hz, OH-6), 4,53 (t, 1 H, $J_{6,\text{OH}}$ 5,6 Hz, OH-6), 4,42 (d, 1 H, J 4,4 Hz, OH), 4,39 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,2 Hz, H-1'), 4,35 (d, 1 H, J 4,0 Hz, OH), 4,17 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7,6 Hz, H-1), 4,06 (d, 1 H, J 2,8 Hz, OH), 3,55 (s, 3 H, OMe), 2,29 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 2,06, (m, 2 H, CH_2CONH), 1,78 (s, 3 H, NAc), 1,48 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{14}$: C, 48,59; H, 7,09; N, 4,93. Gef.: C, 48,40; H, 7,28; N, 4,89.

[2-(4-Hydrazinocarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-3-O- β -D-galactopyranosyl- α -D-galactopyranosid (27). — Verbindung 16 (290 mg) wird in 80% Hydrazinhydrat (1 mL) 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird *in vacuo* unter 30° eingeeengt. Das erhaltene Glas wird an einer SiO_2 -Säule (25 g) mit dem Laufmittel Eisessig-Methanol-Wasser 5:3:3 (v/v) gereinigt. Nach Trocknen im Hochvak. ergibt sich ein Schaum (Ausb. 245 mg, 84%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 75^\circ$ (c 1, Wasser); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): δ 7,81 (t, 1 H, J 5,6 Hz, NH-Spacer), 7,49 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 8,2 Hz, NHAc), 4,65 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,29 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7,4 Hz, H-1'), 2,06 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,98 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$), 1,81 (s, 3 H, NAc), 1,44 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{13}$: C, 46,37; H, 7,09; N, 9,85. Gef.: C, 46,30; H, 7,15; N, 9,57.

Kupplung von 27 an das Protein. — Die Kupplung wird völlig analog nach den gegebenen Vorschriften durchgeführt. Das Hydrazid 27 (116 mg) wird danach in das Azid 28 überführt, das unmittelbar mit Humanserumalbumin (210 mg, Calbiochem-Behring) umgesetzt wird. Nach Ultrafiltration wird das synthetische Antigen 29 (261 mg) erhalten, das \sim 30–31 Haptenreste per mol Serumalbumin enthält.

1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloracetyl- β -D-glucopyranose (31). — Eine Lösung von 30 (Zit. 21, 10 g, 36,1 mmol) in Pyridin (100 mL) wird auf -10° gekühlt und langsam Trichloressigsäureanhydrid (33,8 g, 109,5 mmol) hinzugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Dichlormethan (200 mL) verdünnt und auf Eiswasser (200 mL) gegossen. Die organische Phase wird zweimal

mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Kristallisation aus Ether–Hexan (Ausb. 13,0 g, 85,5%), Schmp. 94° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +56,0^\circ$ (c 1, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,47–7,30 (m, 5 H, PhCH_2), 5,59 (s, 1 H, H-1), 5,10 (dd, 1 H, $J_{2,3} = J_{3,4}$ 2,7 Hz, H-3), 4,85 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 12,2 Hz, PhCH_a), 4,73 (d, 1 H, PhCH_a), 4,02 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 7,9 Hz, H-6a), 3,81 (dd, 1 H, H-6b), 3,76 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 0,9, $J_{5,6b}$ 5,7 Hz, H-5), 3,41 (dd, 1 H, H-4), 3,30 (d, 1 H, H-2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_5$: C, 42,63; H, 3,34; Cl, 25,16; N, 9,94. Gef.: C, 42,48; H, 3,33; Cl, 25,32; N, 9,69.

1,6-Di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α - (32) und - β -D-glucopyranose (33). — Zu einer Lösung von **31** (9,0 g, 21,3 mmol) in Essigsäureanhydrid (90 mL) gibt man bei Raumtemp. konz. H_2SO_4 (0,5 mL) und rührt 1 h. Es wird mit Chloroform (200 mL) verdünnt, mit NaHCO_3 -Eiswasser ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und mit Toluol mehrmals *in vacuo* eingengt. Das Anomerenmisch 31 + 32 liegt als Sirup im Verhältnis 5:1 vor (Ausb. 10,4 g, 93%). Zu analytischen Zwecken werden die Anomeren säulenchromatographisch an SiO_2 (Toluol–Ethylacetat 9:1, v/v) getrennt. Die Komponente **32** (β -Form) hat den größeren R_F -Wert.

Verbindung 32 (α -D-Anomer). Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +103,3^\circ$ (c 1,5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,39–7,29 (m, 5 H, PhCH_2), 6,35 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,8 Hz, H-1), 5,62 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,1 Hz, H-3), 4,81 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 10,4 Hz, PhCH_a), 4,52 (d, 1 H, PhCH_b), 4,32 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,4 Hz, H-6a), 4,19 (dd, 1 H, H-6b), 4,02 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,3, $J_{5,6b}$ 3,4 Hz, H-5), 3,83 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,9 Hz, H-4), 3,67 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,4 Hz, H-2), 2,21, 2,01 (s, 6 H, 2 OAc).

Verbindung 33 (β -D-Anomer). Sirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +16,7^\circ$ (c 0,85, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,39–7,29 (m, 5 H, PhCH_2), 5,60 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,4 Hz, H-1), 5,17 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8,5 Hz, H-3), 4,75 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 10,6 Hz, PhCH_a), 4,50 (d, 1 H, PhCH_b), 4,34 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,2 Hz, H-6a), 4,24 (dd, 1 H, H-6b), 3,85–3,69 (m, 3 H, $J_{2,3}$ 10,2, $J_{5,6a}$ 1,9, $J_{5,6b}$ 3,9 Hz, H-2, -4, -5), 2,21, 2,01 (s, 6 H, 2 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_8$: C, 43,49; H, 3,84; Cl, 20,27; N, 8,01. Gef.: C, 43,50; H, 3,87; Cl, 20,46; N, 8,09.

1,6-Di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α, β -D-glucopyranose. — In eine Lösung von **32** + **33** (100 mg, 0,19 mmol) in Diethylether (10 mL) leitet man 1 h Ammoniak ein. Es wird filtriert, eingengt, mit Chloroform aufgenommen und mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird zum Sirup eingengt (Ausb. 65 mg, 90%); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3) (α -D-Anomer): δ 7,42–7,29 (m, 5 H, PhCH_2), 6,01 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,80 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 11,2 Hz, PhCH_a), 4,72 (d, 1 H, PhCH_b), 4,29 (dd, 2 H, H-6a,b), 4,10 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8,8 Hz, H-3), 4,27 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,4, $J_{5,6b}$ 3,4 Hz, H-5), 3,53 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,9 Hz, H-4), 3,50 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,2 Hz, H-2), 2,13, 2,06 (s, 6 H, 2 OAc). (β -D-Anomer): δ 5,49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,4 Hz, H-1).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7$: C, 53,82; H, 5,58; N, 11,08. Gef.: C, 53,68; H, 5,47; N, 10,82.

6-O-Acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosylbromid (34). — Zu einer Lösung von **32** + **33** (10 g, 19,1 mmol) in Dichlormethan-Ethylacetat 10:1 (v/v, 110 mL) gibt man festes TiBr_4 (10 g, 27,2 mmol). Nach 24 h wird erneut TiBr_4 hinzugefügt (5 g, 13,6 mmol). Nach weiteren 24 h verdünnt man mit Toluol (350 mL) und gibt unter kräftigem Rühren wasserfreies Natriumacetat (40 g) hinzu. Nachdem die Reaktionsmischung farblos geworden ist, wird filtriert. Nach dem Einengen *in vacuo* erhält man einen geblichen Sirup, der hydrolyseempfindlich ist und möglichst schnell weiter umgesetzt wird (Ausb. 9,5 g, 90%), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 124,7^\circ$ (*c* 0,55, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,42–7,29 (m, 5 H, PhCH_2), 6,75 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,9 Hz, H-1), 5,60 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,2 Hz, H-3), 4,86 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 10,8 Hz, PhCH_a), 4,54 (d, 1 H, PhCH_b), 4,45–4,15 (m, 3 H, H-5, -6ab), 3,87 (dd, 1 H, H-4), 3,82 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,2 Hz, H-2), 2,07 (s, 3 H, OAc).

6-O-Acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- β -D-glucopyranosylchlorid (35). — Zu einer Lösung von **34** (8,5 g, 15,6 mmol) in Aceton:tril (500 mL), gibt man getrocknetes Tetraethylammoniumchlorid (8 g, 48,3 mmol). Die Bildung von **35** wird polarimetrisch verfolgt. Nach etwa 20 min hat der Drehwert ein Minimum erreicht und die Inversion wird durch Zugabe von Toluol-Diethylether 3:2 (v/v, 2 L) gestoppt. Der Ansatz wird fünfmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Einengen erhält man einen gelben Sirup, der langsam aus Diethylether kristallisiert (Ausb. 6,3 g, 80%), Schmp. 96° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 21,8^\circ$ (*c* 0,9, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,41–7,29 (m, 5 H, PhCH_2), 5,16 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8,8 Hz, H-1), 5,11 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,2 Hz, H-3), 4,75 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 10,7 Hz, PhCH_a), 4,51 (d, 1 H, PhCH_b), 4,38 (dd, 1 H, $J_{6a, 6b}$ 12,3 Hz, H-6a), 4,20 (dd, 1 H, H-6b), 3,84 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,8 Hz, H-4), 3,76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,0 Hz, H-2), 3,69 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,2, $J_{5,6b}$ 4,4 Hz, H-5), 2,07 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_6$: C, 40,74; H, 3,42; Cl, 28,30; N, 8,38. Gef.: C, 40,88; H, 3,42; Cl, 28,14; N, 8,18.

2-(p-Nitrobenzylidenamino)ethanol (36). — Eine Lösung von 2-Aminoethanol (1,5 g, 24,6 mmol) und *p*-Nitrobenzaldehyd (3,7 g, 24,6 mmol) in Ethanol (20 mL) wird 20 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird im Hochvak. mehrmals mit Toluol eingengt. Kristallisation aus Ethylacetat-Hexan gibt gelbliche Nadeln (Ausb. 4,1 g, 85%), Schmp. 83° .

Anal. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 55,67; H, 5,19; N, 14,43. Gef.: C, 55,89; H, 5,18; N, 14,20.

(2-Aminoethyl)-6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosid (39). — Zu einer Lösung von **3** (230 mg, 1,5 mmol) oder **36** (300 mg, 1,5 mmol) in Toluol (20 mL) gibt man bei Raumtemp. unter Rühren gepulvertes Molekularsieb 4 A (2 g) und Ag_2CO_3 (600 mg). Es wird 0,5 h gerührt und unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß AgClO_4 hinzugefügt. Dann wird innerhalb von 0,5 h eine Lösung von **35** (500 mg, 1 mmol) in Dichlormethan (20 mL) eingetropfelt. Unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß wird drei Tage gerührt. Man verdünnt mit Dichlormethan, filtriert, wäscht mit NaHCO_3 -Lösung, trocknet über MgSO_4 und engt zum Sirup ein. Die erhaltenen Produkte **36** oder **37** werden unmittelbar hydroly-

siert. Dazu wird in Trifluoressigsäure–Wasser 9:1 (v/v, 10 mL) gelöst und nach 1 h im Hochvak. eingengt. Das Produkt wird an einer SiO₂-Säule (Chloroform–Methanol 7:1, v/v) gereinigt. Man erhält aus 3 270 mg (52%) **39** und 95 mg (25%) **40**, und aus 36 250 mg (48%) **39** und 105 mg (28%) **40**. Durch Abspaltung der Trichloressigsäuregruppe bei der Aufarbeitung wird **40** gebildet.

Verbindung 39. $[\alpha]_D^{20} + 85,7^\circ$ (*c* 1,05, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 7,39–7,29 (m, 5 H, PhCH₂), 5,16 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 5,11 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9,0 Hz, H-3), 4,74 (d, 1 H, *J*_{PhCHa, PhCHb} 10,3 Hz, PhCHa), 4,54 (d, 1 H, PhCHb), 4,43 (dd, 1 H, *J*_{6a,6b} 12,2 Hz, H-6a), 4,27 (dd, 1 H, H-6b), 3,48 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10,3 Hz, H-2), 2,07 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für C₁₉H₂₃Cl₃N₄O₇: C, 43,40; H, 4,41; Cl, 20,23; N, 10,66. Gef.: C, 43,28; H, 4,40; Cl, 20,51; N, 10,45.

(2-Aminoethyl)-6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (**40**). — In eine Lösung von **39** (200 mg, 0,38 mmol) in Diethylether (10 mL) wird Ammoniak geleitet. Nach 1 h wird filtriert, eingengt, in Chloroform aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und zum Sirup eingengt (Ausb. 130 mg, 90%); $[\alpha]_D^{20} + 77,2^\circ$ (*c* 1,0, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 7,44–7,29 (m, 5 H, PhCH₂) 4,89 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 4,87 (d, 1 H, *J*_{PhCHa, PhCHb} 11,0 Hz, PhCHa), 4,67 (d, 1 H, PhCHb), 4,13 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 8,8 Hz, H-3), 4,37–4,18 (m, 2 H, H-6ab), 3,84 (ddd, 1 H, H-5), 3,42 (dd, 1 H, *J*_{4,5} 9,9 Hz, H-4), 3,22 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10,2 Hz, H-2), 2,04 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für C₁₇H₂₄N₄O₆: C, 53,68; H, 6,36; N, 14,73. Gef.: C, 53,63; H, 6,30; N, 14,51.

(2-Acetamidoethyl)-6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (**41**). — Eine Lösung von **40** (50 mg, 0,14 mmol) in Toluol (2 mL) wird mit Essigsäureanhydrid (0,5 mL) 1 h bei 50° gerührt. Es wird im Hochvak. mehrmals mit Toluol zum Sirup eingengt (Ausb. 52 mg, 94%); $[\alpha]_D^{20} + 79,6^\circ$ (*c* 0,47, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 7,42–7,27 (m, 5 H, PhCH₂), 6,06 (m, 1 H, NHAc), 4,88 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 4,78 (d, 1 H, *J*_{PhCHa, PhCHb} 11,1 Hz, PhCHa), 4,73 (d, 1 H, PhCHb), 4,33 (dd, 1 H, *J*_{6a,6b} 12,0 Hz, H-6a), 4,24 (dd, 1 H, H-6b), 4,12 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 8,7 Hz, H-3), 3,84 (ddd, 1 H, *J*_{5,6a} 2,3, *J*_{5,6b} 4,7 Hz, H-5), 3,42 (dd, 1 H, *J*_{4,5} 10,0 Hz, H-4), 3,19 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10,3 Hz, H-2), 2,05 (s, 3 H, OAc), 1,97 (s, 3 H, NHAc).

Anal. Ber. für C₁₉H₂₆N₄O₇: C, 54,02; H, 6,20; N, 13,26. Gef.: C, 54,33; H, 6,13; N, 13,06.

(2-Acetamidoethyl)-3,6-di-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (**42**). — Eine Lösung von **41** (20 mg, 0,04 mmol) in Pyridin (2 mL) wird mit Essigsäureanhydrid (0,2 mL) versetzt. Nach 24 h wird zum Sirup eingengt und mehrmals mit Toluol im Hochvak. abgezogen (Ausb. 21 mg, 95%), $[\alpha]_D^{20} + 106,7^\circ$ (*c* 0,6, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 7,44–7,30 (m, 5 H, PhCH₂), 6,12 (m, 1 H, NHAc), 5,57 (dd, 1 H, *J*_{3,4} 9,0 Hz, H-3), 4,97 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,5 Hz, H-1), 4,71 (d, 1 H, *J*_{PhCHa, PhCHb} 11,1 Hz, PhCHa), 4,58 (d, 1 H, PhCHb), 4,33 (dd, 1 H, *J*_{6a,6b} 12,0 Hz, H-6a), 4,26 (dd, 1 H, H-6b), 3,93 (ddd, 1 H, *J*_{5,6a} 2,5, *J*_{5,6b} 4,4

Hz, H-5), 3,59 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,9 Hz, H-4), 3,13 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,7 Hz, H-2), 2,08, 2,07 (s, 6 H, 2 OAc), 1,99 (s, 3 H, NHAc).

Anal. Ber. für $C_{21}H_{28}N_4O_8$: C, 54,30; H, 6,08; N, 12,06. Gef.: C, 54,13; H, 5,98; N, 11,84.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-trichloroacetyl- α -D-glucopyranosid (43). — Zu einer Lösung von 39 (500 mg, 0,95 mmol) in Acetonitril-Pyridin 1:1 (v/v, 10 mL) gibt man unter Rühren festes Dicyclocarbodiimid (260 mg, 1,26 mmol). Es wird in 10 min eine Lösung von Adipinsäuremonomethylester (6) (180 mg, 1,13 mmol) in Acetonitril-Pyridin 1:1 (v/v, 2 mL) eingetropft und bei Raumtemp. 5 h gerührt. Es wird filtriert, eingengt, mit Chloroform aufgenommen, mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und zum Sirup eingengt. Eine Probe wird an einer SiO_2 -Säule (Toluol-Ethanol 9:1, v/v) gereinigt (Ausb. 520 mg, 82%), $[\alpha]_D^{20} +91,1^\circ$ (c 0,9, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,41–7,29 (m, 5 H, $PhCH_2$), 6,10 (m, 1 H, NH), 5,61 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8,8 Hz, H-3), 5,06 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,4 Hz, H-1), 4,80 (d, 1 H, $J_{PhCHa, PhCHb}$ 10,6 Hz, $PhCHa$), 4,53 (d, 1 H, $PhCHb$), 4,34 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,2 Hz, H-6a), 4,24 (dd, 1 H, H-6b), 3,76 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,9 Hz, H-4), 3,66 (s, 3 H, OCH_3), 3,31 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,7 Hz, H-2), 2,31 (m, 2 H, $CH_2CO_2CH_3$), 2,22 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,07 (s, 3 H, OAc), 1,65 (m, 4 H, $2CH_2$).

Anal. Ber. für $C_{26}H_{33}Cl_3N_4O_{10}$: C, 46,75; H, 4,98; Cl, 15,92; N, 8,39. Gef.: C, 46,98; H, 5,12; Cl, 15,75; N, 8,21.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-6-O-acetyl-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (44). — (a) Durch eine Lösung von 43 (400 mg, 0,6 mmol) in Diethylether (20 mL) leitet man 1 h Ammoniak, filtriert, engt ein, nimmt mit Chloroform auf, schüttelt mit Wasser aus, trocknet über $MgSO_4$ und engt zum Sirup ein, der aus Diethylether-Hexan kristallisiert (Ausb. 305 mg, 97%).

(b) Eine Lösung von 40 (400 mg, 1,05 mmol) in Acetonitril-Pyridin 1:1 (v/v, 10 mL) wird mit Dicyclocarbodiimid (280 mg, 1,36 mmol) versetzt. Es wird eine Lösung von Adipinsäuremonomethylester (6) (200 mg, 1,25 mmol) in Acetonitril-Pyridin 1:1 (v/v, 2 mL) eingetropft und bei Raumtemp. 5 h gerührt. Es wird filtriert, eingengt, in Chloroform aufgenommen, mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und mehrmals mit Toluol im Hochvak. eingengt. Kristallisation aus Diethylether-Hexan (Ausb. 468 mg, 85%), Schmp. 99° , $[\alpha]_D^{20} +98,7^\circ$ (c 1,0, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,41–7,29 (m, 5 H, $PhCH_2$), 6,05 (m, 1 H, NH), 4,89 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,80 (d, 1 H, $J_{PhCHa, PhCHb}$ 11,3 Hz, $PhCHa$), 4,70 (d, 1 H, $PhCHb$), 4,33 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,0 Hz, H-6a), 4,24 (dd, 1 H, H-6b), 4,14 (ddd, 1 H, $J_{3,4}$ 8,6 Hz, H-3), 3,85 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,4, $J_{5,6b}$ 4,6 Hz, H-5), 3,66 (s, 3 H, OCH_3), 3,42 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 9,9 Hz, H-4), 3,21 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,3 Hz, H-2), 2,96 (d, 1 H, $J_{3,OH}$ 3,3 Hz, OH-3), 2,33 (m, 2 H, $CH_2CO_2CH_3$), 2,21 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,07 (s, 3 H, OAc), 1,65 (m, 4 H, $2CH_2$).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{34}N_4O_9$: C, 55,16; H, 6,56; N, 10,72. Gef.: C, 55,14; H, 6,60; N, 10,76.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-3,6-di-O-acetyl-2-azido-4-O-

benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (45). — Zu einer Lösung von **44** (60 mg, 0,11 mmol) in Pyridin (5 mL) gibt man Essigsäureanhydrid (0,5 mL), rührt 24 h bei Raumtemp. und engt mehrmals mit Toluol im Hochvak. zum Sirup ein (Ausb. 56 mg, 90%): $[\alpha]_D^{20} + 57,1^\circ$ (c 0,7, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,41–7,30 (m, 5 H, PhCH_2), 6,02 (m, 1 H, NH), 5,58 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,0 Hz, H-3), 4,99 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,65 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 11,0 Hz, PhCH_a), 4,59 (d, 1 H, PhCH_b), 4,33 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,1 Hz, H-6a), 4,26 (dd, 1 H, H-6b), 3,94 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,5, $J_{5,6b}$ 4,4 Hz, H-5), 3,67 (s, 3 H, OCH_3), 3,13 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,6 Hz, H-2), 2,34 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2,22 (m, 2 H, CH_2CONH), 1,95, 1,90 (s, 6 H, 2 OAc), 1,67 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{10}$: C, 55,31; H, 6,43; N, 9,92. Gef.: C, 55,26; H, 6,32; N, 9,63.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (46). — Zu einer Lösung von **44** (250 mg, 0,47 mmol) in einer eingestellten Lösung (55 mL) von $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (40 g) und Borsäure (20 g) in Ethanol (1 L) gibt man eine Suspension von Natriumborant (120 mg) in Ethanol (12 mL). Nach 0,5 h ist die Reaktion beendet und die Schwarzfärbung verschwindet. Nach Zugabe von Essigsäureanhydrid (20 mL) wird 6 h gerührt. Es wird eingeeengt, mit Chloroform–Wasser geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und zum Sirup eingeeengt. Kristallisation aus Diethylether–Hexan (Ausb. 225 mg, 88%), Schmp. 144° , $[\alpha]_D^{20} + 62,2^\circ$ (c 1,0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,39–7,28 (m, 5 H, PhCH_2), 7,05 (d, 1 H, $J_{2, \text{NHAc}}$ 7,8 Hz, NHAc), 6,15 (m, 1 H, NH), 4,94 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 11,0 Hz, PhCH_a), 4,80 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,67 (d, 1 H, PhCH_b), 4,31 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,0 Hz, H-6a), 4,24 (dd, 1 H, H-6b), 4,08 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,3 Hz, H-2), 3,87 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 8,5 Hz, H-3), 3,78 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,3, $J_{5,6b}$ 4,3 Hz, H-5), 3,67 (s, 3 H, OCH_3), 3,47 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10,2 Hz, H-4), 2,34 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2,24 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,13, 2,04 (s, 6 H, OAc und NHAc), 1,65 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_{10}$: C, 58,09; H, 6,94; N, 5,21. Gef.: C, 57,94; H, 7,04; N, 5,22.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-3,6-di-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosid (47). — Zu einer Lösung von **46** (30 mg, 56 μmol) in Pyridin (3 mL) gibt man Essigsäureanhydrid (0,3 mL) und rührt 24 h bei Raumtemp. Es wird im Hochvak. mehrmals mit Toluol eingeeengt. Nach Reinigung an einer SiO_2 -Säule (Dichlormethan–Methanol 15:1, v/v) erhält man einen farblosen Sirup (Ausb. 30 mg, 92%), $[\alpha]_D^{20} + 65,8^\circ$ (c 1,16, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,41–7,36 (m, 5 H, PhCH_2), 6,44 (d, 1 H, $J_{2, \text{NHAc}}$ 9,7 Hz, NHAc), 6,40 (m, 1 H, NH), 5,26 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 9,0 Hz, H-3), 4,79 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,71 (d, 1 H, $J_{\text{PhCH}_a, \text{PhCH}_b}$ 11,1 Hz, PhCH_a), 4,56 (d, 1 H, PhCH_b), 4,35 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,0 Hz, H-6a), 4,28 (ddd, 1 H, $J_{2,3}$ 10,8 Hz, H-2), 4,22 (dd, 1 H, H-6b), 3,87 (ddd, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,3, $J_{5,6b}$ 4,3 Hz, H-5), 3,66 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10,0 Hz, H-4), 3,65 (s, 3 H, OCH_3), 2,34 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2,24 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,07, 2,01, 1,99 (s, 9 H, 2 OAc und NHAc), 1,67 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{39}N_2O_{11}$: C, 58,02; H, 6,78; N, 4,83. Gef.: C, 58,29; H, 6,63; N, 4,55.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-acetyl-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (48). — Zu einer Lösung von 46 (150 mg, 0,28 mmol) in Nitromethan-Toluol 1:1 (v/v, 10 mL) gibt man ein Gemisch von $Hg(CN)_2$ - $HgBr_2$ 5:1 (720 mg), Molekularsieb 4 A (500 mg) und tropft unter Rühren innerhalb von 8 h bei 60° eine Lösung von 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-galactopyranosylbromid (12) (350 mg, 0,85 mmol) in Toluol (4 mL) hinzu. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert, eingengt, mit Chloroform-wässr. KI-Lösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und zum Sirup eingengt. Nach Reinigung an einer SiO_2 -Säule (Dichlormethan-Methanol 15:1, v/v) kristallisiert die Substanz aus Dichlormethan-Diethylether-Hexan (Ausb. 175 mg, 72%), Schmp. 70°, $[\alpha]_D^{20} + 22,9^\circ$ (c 1,2, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7,42–7,29 (m, 5 H, $PhCH_2$), 6,66 (d, 1 H, $J_{2,NHAc}$ 10,0 Hz, $NHAc$), 6,08 (m, 1 H, NH), 5,38 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 0,6 Hz, H-4'), 5,22 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,4 Hz, H-2'), 5,02 (d, 1 H, $J_{PhCHa,PhCHb}$ 10,3 Hz, $PhCHa$), 5,01 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,4 Hz, H-3'), 4,76 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0 Hz, H-1'), 4,65 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,5 Hz, H-1), 4,49 (d, 1 H, $PhCHb$), 4,37–4,22 (m, 3 H, $J_{2,3}$ 10,5 Hz, H-6ab, -2), 4,12–3,88 (m, 4 H, $J_{3,4}$ 8,8 Hz, H-3, -5', -6'ab), 3,79 (ddd, 1 H, H-5), 3,66 (s, 3 H, OCH_3), 3,50 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 10,0 Hz, H-4), 2,33 (m, 2 H, $CH_2CO_2CH_3$), 2,23 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,15, 2,10, 2,07, 2,03, 1,99 (s, 18 H, 5 OAc und $NHAc$), 1,65 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $C_{40}H_{55}N_2O_{19}$: C, 55,36; H, 6,39; N, 3,23. Gef.: C, 55,15; H, 6,58; N, 3,19.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-6-O-acetyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (49). — Zu einer Lösung von 48 (93 mg, 0,11 mmol) in Methanol (5 mL) gibt man 9,71% Palladium-Kohle (100 mg). Es wird 3 h bei Raumtemp. in einer Wasserstoffatmosphäre (1 atm) gerührt. Es wird filtriert und eingengt. Kristallisation aus Dichlormethan-Diethylether-Hexan (Ausb. 79 mg, 95%), Schmp. 84,5°, $[\alpha]_D^{20} + 36,8^\circ$ (c 1,0, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 6,53 (d, 1 H, $J_{2,NHAc}$ 9,5 Hz, $NHAc$), 6,09 (m, 1 H, NH), 6,87 (dd, 1 H, H-4'), 6,72 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10,5 Hz, H-2'), 5,02 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3,3 Hz, H-3'), 4,75 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3,6 Hz, H-1), 4,60 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8,0 Hz, H-1'), 4,41 (dd, 1 H, $J_{6a,6b}$ 12,0 Hz, H-6a), 4,26 (dd, 1 H, H-6b), 4,21–3,99 (m, 5 H, H-2, -3, -5', -6'ab), 3,82–3,73 (m, 1 H, $J_{5,6a}$ 2,0, $J_{5,6b}$ 4,9 Hz, H-5), 3,68 (s, 3 H, OCH_3), 3,58 (dd, 1 H, H-4), 2,38 (m, 2 H, $CH_2CO_2CH_3$), 2,26 (m, 2 H, CH_2CONH), 2,15, 2,10, 2,09, 2,05, 2,04, 1,97, (s, 18 H, 5 OAc und $NHAc$), 1,68 (m, 4 H, 2 CH_2).

Anal. Ber. für $C_{33}H_{49}N_2O_{19}$: C, 50,96; H, 6,35; N, 3,60. Gef.: C, 50,69; H, 6,42; N, 3,47.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-4,6-di-O-acetyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-glucopyranosid (50). — Zu einer Lösung von 49 (20 mg, 26 μ mol) in Pyridin (2 mL) gibt man Essigsäure-

anhydrid (0,2 mL) und rührt bei Raumtemp. Es wird mehrmals mit Toluol eingeeengt und an einer SiO₂-Säule (Dichlormethan-Methanol 15:1, v/v) gereinigt (Ausb. 20 mg, 95%), $[\alpha]_D^{20} + 28,8^\circ$ (*c* 0,8, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, CDCl₃): δ 6,60 (d, 1 H, *J*_{2,NHAc} 10,0 Hz, NHAc), 6,05 (m, 1 H, NH), 5,36 (dd, 1 H, *J*_{4',5'} 0,6 Hz, H-4'), 5,06 (dd, 1 H, *J*_{2',3'} 10,4 Hz, H-2'), 4,97 (dd, 1 H, *J*_{3',4'} 3,1 Hz, H-3'), 4,87 (dd, 1 H, *J*_{4,5} 9,9 Hz, H-4), 4,73 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,4 Hz, H-1), 4,61 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,5 Hz, H-1'), 4,35 (ddd, 1 H, *J*_{2,3} 10,2 Hz, H-2), 4,25–3,56 (m, 7 H, *J*_{3,4} 9,3 Hz, H-3, -5, -6ab, -5', -6'ab), 3,67 (s, 3 H, OCH₃), 2,38 (m, 2 H, CH₂CO₂CH₃), 2,26 (m, 2 H, CH₂CONH), 2,13, 2,08, 2,07, 2,05, 2,04, 2,03, 1,96 (s, 21 H, 6 OAc und NHAc), 1,67 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für C₃₅H₅₁N₂O₂₀: C, 51,28; H, 6,27; N, 3,42. Gef.: C, 51,09; H, 6,18; N, 3,19.

[2-(4-Methoxycarbonylbutancarboxamido)ethyl]-2-acetamido-2-desoxy-3-O-β-D-galactopyranosyl-α-D-glucopyranosid (51). — Eine Lösung von 49 (30 mg, 39 μmol) in Methanol (3 mL) wird mit 0,1 mL einer Lösung von Natrium (20 mg) in Methanol (20 mL) versetzt. Nach 1 h (D.c.: Ethylacetat-Methanol-Wasser 5:3:1, v/v) wird mit Ionenaustauscher Dowex 50W-X8 neutralisiert und eingeeengt. Kristallisation aus Methanol-Dichlormethan-Diethylether (Ausb. 20 mg, 92%), Schmp. 170,5°, $[\alpha]_D^{20} + 45,3^\circ$ (*c* 0,65, Chloroform); ¹H-N.m.r. (270 MHz, D₂O): δ 4,70 (d, 1 H, *J*_{1,2} 3,6 Hz, H-1), 4,29 (d, 1 H, *J*_{1',2'} 7,8 Hz, H-1'), 3,97 (dd, 1 H, *J*_{2,3} 10,4 Hz, H-2), 3,78 (dd, 1 H, *J*_{3',4'} 3,4 Hz, H-4'), 3,54 (s, 3 H, OCH₃), 3,75–3,15 (m, 17 H), 2,28 (m, 2 H, CH₂CO₂CH₃), 2,15 (m, 2 H, CH₂CONH), 1,88 (s, 3 H, NHAc), 1,47 (m, 4 H, 2 CH₂).

Anal. Ber. für C₂₃H₄₀N₂O₁₄: C, 48,59; H, 7,09; N, 4,93. Gef.: C, 48,72; H, 7,11; N, 4,78.

DANK

Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung dankt J.-C. Jacquinet für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Bereitstellung von Sachmitteln zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND A. BÜNSCH, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, (1981) 2204–2215.
- 2 P. VAITH UND G. UHLENBRUCK, *Z. Immunitätsforsch.*, 154 (1978) 1–14 und siehe hier weitere Literatur.
- 3 G. F. SPRINGER, P. R. DESAI, H. J. YANG, H. SCHACHTER UND S. NARASIMHAN, in J. MOHN (Redakt.), *Human Bood Groups*, Karger, Basel 1976, SS. 179–187.
- 4 K. B. FRASER, *J. Pathol. Bacteriol.*, 70 (1955) 13–33.
- 5 G. F. SPRINGER, P. R. DESAI, H. J. YANG UND M. S. MURTHY, *Clin. Immunol. Immunopathol.*, 7 (1977) 426–441.
- 6 G. F. SPRINGER, M. S. MURTHY, H. TEGTMEYER UND E. F. SCALON, *Prog. Allergy*, 26 (1979) 42–96.
- 7 E. LISOWSKA UND K. WASNIEWSKA, *Eur. J. Biochem.*, 88 (1978) 247–252.
- 8 J. MONTREUIL, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 37 (1980) 158–223.
- 9 R. U. LEMIEUX, D. R. BUNDLE UND D. A. BAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4076–4083.

- 10 R. U. LEMIEUX, D. A. BAKER UND D. R. BUNDLE, *Can. J. Biochem.*, 55 (1977) 507–512.
- 11 R. U. LEMIEUX, P. H. BOULLANGER, D. R. BUNDLE, D. A. BAKER, A. NAGPURKAR UND A. VENOT, *Nouv. J. Chim.*, (1978) 321–329.
- 12 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 507–512.
- 13 J. R. POUIGNY UND P. SINAÏ, *Carbohydr. Res.*, 47 (1976) 69–79.
- 14 P. SINAÏ, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 1437–1452.
- 15 J.-C. JACQUINET, *Thèse de Doctorat*, Université d'Orléans, France, 1978.
- 16 J.-C. JACQUINET UND P. SINAÏ, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1979) 314–318.
- 17 K. HEYNS, R. HARRISON UND H. PAULSEN, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 271–279.
- 18 J.-C. JACQUINET UND P. SINAÏ, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1979) 319–322.
- 19 W. HÖPPNER, private Mitteilung.
- 20 R. U. LEMIEUX, J. LEPENDU UND O. HINDSGAUL, *J. Antibiot. Suppl.*, 32 (1979) 21–31.
- 21 H. PAULSEN UND Č. KOLÁŘ, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3190–3202.
- 22 H. PAULSEN UND W. STENZEL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2334–2347; 2348–2357.
- 23 H. PAULSEN UND H. BÜNSCH, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3126–3145.
- 24 H. PAULSEN UND M. ARMBRUST, unveröffentlicht.