

## SYNTHESE VON $\beta$ -L-RHAMNOSIDISCH VERKNÜPFTEN OLIGOSACCHARIDEN DES LIPOPOLYSACCHARIDES AUS *Shigella flexneri* SEROTYP 6\*

HANS PAULSEN UND WOLFRAM KUTSCHKER

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

(Eingegangen am 13. November 1982; angenommen am 31. Januar 1983)

### ABSTRACT

The synthesis of the trisaccharide *O*- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-L-rhamnopyranose (**14**) and the tetrasaccharide *O*-(2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[ $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)]-*O*- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-L-rhamnopyranose (**21**) is described. The latter structure has been proposed as the repeating unit of the *O*-specific side-chain of the lipopolysaccharide obtained from *Shigella flexneri* Serotype 6. The key-intermediate was 4-*O*-acetyl-2-*O*-allyl-3-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-rhamnopyranosyl bromide, which was first linked to benzyl 3,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, to give a blocked  $\beta$ -linked disaccharide. This was *O*-deacetylated and coupled with 2,3,4-tri-*O*-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl bromide at *O*-4' to afford benzyl *O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*-(2-*O*-allyl-3-*O*-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (**11**), which was deprotected to give **14**. Deallylation of **11** and coupling with 6-*O*-acetyl-2-azido-3,4-di-*O*-benzyl-2-deoxy- $\alpha$ -D-galactopyranosyl bromide led to a protected tetrasaccharide from which **21** was obtained. The method of catalysis by silver silicate was employed to obtain the  $\beta$ -glycosidic linkage of all monosaccharide units.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Synthese des Trisaccharides *O*- $\beta$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-L-rhamnopyranose (**14**) und des Tetrasaccharides *O*-(2-Acetamido-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[ $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)]-*O*- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-L-rhamnopyranose (**21**) beschrieben. Die letztere Struktur entspricht der Sequenz, wie sie für die Repeating-unit der *O*-spezifischen Kette des Lipopolysaccharides aus *Shigella flexneri* Serotyp 6 vor-

\*Professor Elvin A. Kabat mit besten Wünschen gewidmet. XLVI. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". XLV. Mitteil. siehe Zit. 1.

geschlagen wurde. Der Schlüsselbaustein ist 4-*O*-Acetyl-2-*O*-allyl-3-*O*-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosylbromid, das zunächst mit Benzyl-3,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosid zu einem blockierten Disaccharid verknüpft wird. Entacetylierung und ausschließende Glycosidierung mit 2,3,4-Tri-*O*-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosylbromid an O-4' liefert Benzyl-*O*-(2,3,4-tri-*O*-benzyl- $\beta$ -l-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4))-*O*-(2-*O*-allyl-3-*O*-benzyl- $\beta$ -l-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2))-3,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosid (**11**), dessen Entlockierung **14** ergibt. Entallylierung von **11** und Kopplung mit 6-*O*-Acetyl-2-azido-3,4-di-*O*-benzyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-galactopyranosylbromid führt zu einem blockierten Tetrasaccharid, aus dem man danach **21** erhält. Für die Herstellung der  $\beta$ -glycosidischen Bindung aller Monosaccharid-Einheiten hat sich das Verfahren der Anwendung eines Silbersilikat-Katalysators bestens bewährt.

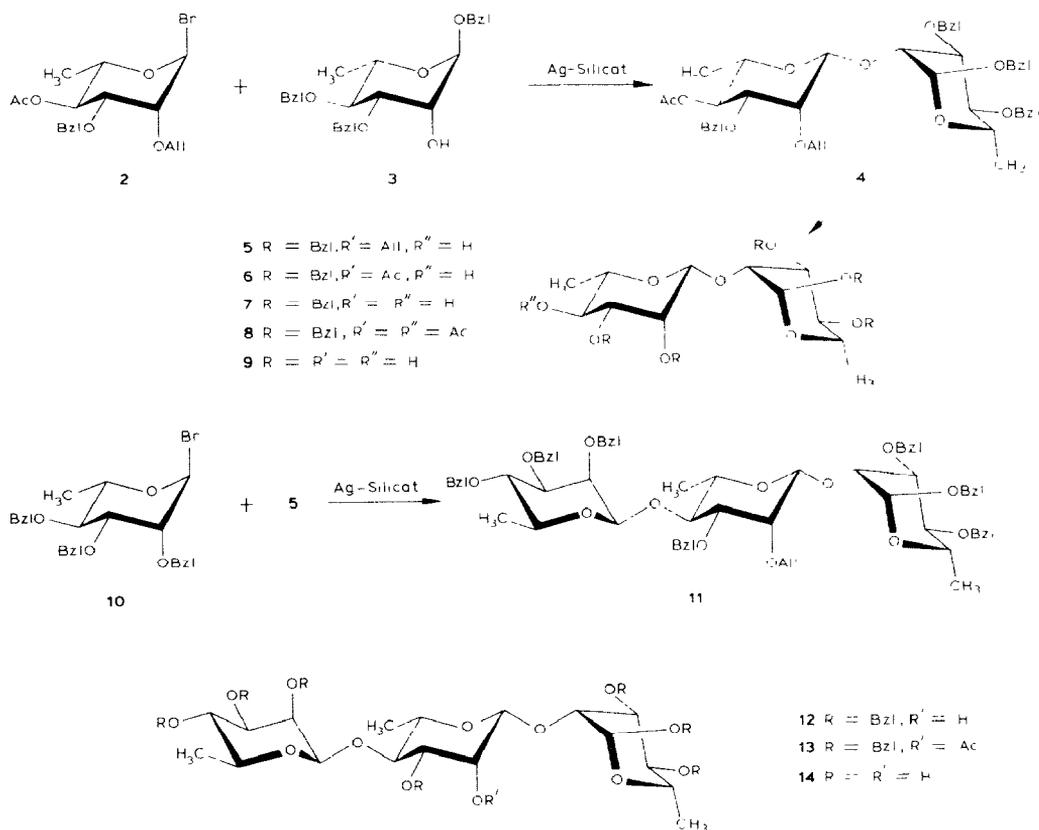
#### EINFÜHRUNG

Kürzlich haben wir eine verbesserte Synthese zur Darstellung  $\beta$ -glycosidisch verknüpfter Disaccharide von D-Mannose und l-Rhamnose vorgestellt<sup>2</sup>. Diese Synthesen benutzen den von uns neu entwickelten effektiven Silbersilikat-Katalysator<sup>3</sup>, mit dem in heterogener Phase eine Inversionsreaktion vom  $\alpha$ -Halogenid zum  $\beta$ -Glycosid möglich ist. Allerdings sind auch hier die Reaktivitäten von Ausgangshalogenid und Hydroxylkomponente nach unseren Regeln aufeinander abzustufen<sup>4</sup>. Ein gutes Syntheseobjekt um im l-Rhamnosebereich die Synthesemethode weiter zu erproben und auszubauen, ist die Darstellung der Repeating-unit der O-spezifischen Seitenkette des Lipopolysaccharides aus *Shigella flexneri* Serotype 6, für die von Katzenellenbogen *et al.*<sup>5</sup> die Struktur **1** vorgeschlagen wurde. Für die Verknüpfung der beiden Ketten-ständigen l-Rhamnose-Einheiten wird eine  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)- oder  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Verknüpfung angegeben. Über die Darstellung eines Tetrasaccharides mit  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-Verknüpfung konnten wir kürzlich berichten<sup>1</sup>. In der vorliegenden Mitteilung wird die Synthese des wesentlich schwieriger herzustellenden  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 2)-verknüpften Tetrasaccharides und einiger weiterer in dem Element vorhandener Oligosaccharid-Bausteine berichtet.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Ausgangsprodukt, das in **1** später das rhamnosidische Verzweigungsstück darstellen soll, wurde das bereits bewährte<sup>1</sup>, gemischt substituierte Halogenid **2** gewählt. Dieses besitzt die für die Anwendung der Silbersilikat-Methode notwendige hohe Reaktivität, um so eine gute Selektivität zu erreichen. Der 2-*O*-Allylsubstituent aktiviert das Halogenid noch etwas stärker als der 3-*O*-Benzylsubstituent, so daß die deaktivierende Wirkung des 4-*O*-Acetylsubstituenten gut aufgewogen wird. Als Hydroxylkomponente kommt das auf mehreren Wegen<sup>6,7</sup> gut darstellbare Benzyl-3,4-di-*O*-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosid (**3**) in Betracht. Zur Um-





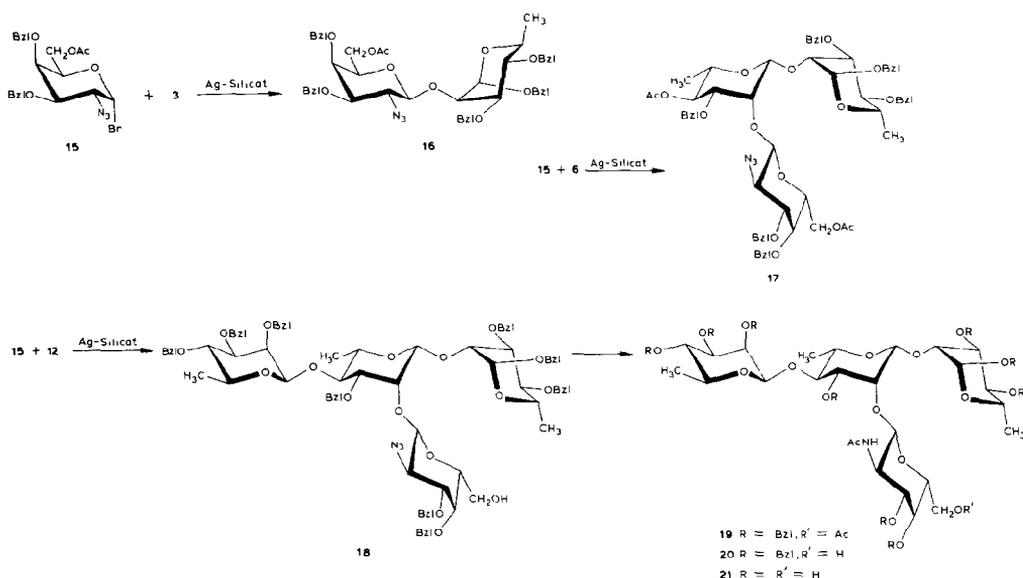
das im Monosaccharid-Bereich mit dem Phthalimid-Verfahren vergleichbare Ergebnisse liefert. Hierfür muß ein  $\alpha$ -Halogenid eines 2-Azido-2-desoxy-Zuckers eingesetzt werden, das bei Gegenwart von Silbersilikat unter Inversion zum  $\beta$ -Glycosid reagieren soll. Allerdings gelingt diese Reaktion, wie gefunden<sup>11</sup>, nur mit sehr reaktiven Halogeniden, wie 15, bei dem die Reaktivität durch zwei *O*-Benzylethergruppierungen stark erhöht ist. Das Bromid 15 läßt sich mit 3 in Dichlormethan bei Gegenwart von Silbersilikat zum  $\beta$ -glycosidisch verknüpften Disaccharid 16 umsetzen.

Unter analogen Bedingungen ergibt 15 mit dem Disaccharid 6 das Trisaccharid 17, das bereits die laufende Kette der Repeating-unit 1 enthält. Aus den <sup>1</sup>H-N.m.r.-Spektren von 16 und 17 geht aus den großen Kopplungskonstanten  $J_{1',2'}$  8,0 bzw.  $J_{1'',2''}$  8,0 Hz einwandfrei die  $\beta$ -glycosidische Bindung der 2-Azido-2-desoxy-galactose-Einheit hervor. Die Kupplungsreaktionen gelingen mit etwa 65% Ausbeute. Die Bildung eines  $\alpha$ -glycosidisch verknüpften Produktes wird nicht beobachtet. Es sei darauf hingewiesen, daß für eine entsprechende Reaktion, bei der anstelle von 15 das 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-azido-2-desoxy- $\alpha$ -D-galactopyranosylbromid<sup>12</sup> eingesetzt wird, das Silbersilikat-Verfahren zur  $\beta$ -Glycosidsynthese nicht anwendbar ist. Das acetylierte Halogenid ist, wie zu erwarten, für eine  $\beta$ -Glycosid-

synthese viel zu wenig reaktiv. Mit löslichen Katalysatoren, wie Silbertriflat, erhält man sowohl bei der Reaktion mit **15**, als auch mit der entsprechenden Triacetylverbindung nur entsprechende  $\alpha$ -glycosidische Verknüpfungsprodukte.

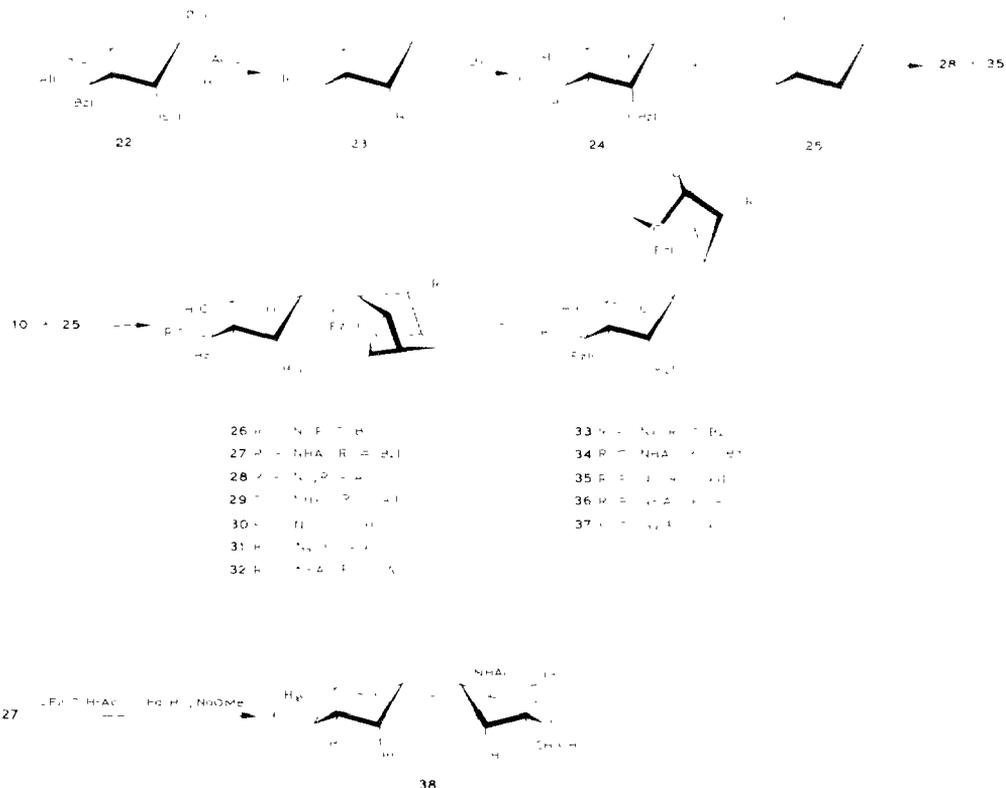
Für die Darstellung des Tetrasaccharides ist somit **15** ein geeigneter Glycyldonator. Seine Umsetzung mit **12** bei Gegenwart von Silbersilikat führt in der Tat zum gewünschten Tetrasaccharid **18**. Hierbei ist wichtig, daß das Glycosylbromid **15** über längeren Zeitraum in sehr kleinen Portionen zugegeben wird, um Nebenreaktionen, insbesondere seine teilweise Zersetzung, zu unterdrücken. Die  $\beta$ -glycosidische Bindung der 2-Azido-2-desoxy-galactose-Einheit folgt aus der großen Kopplungskonstanten  $J_{1''',2''}$  8,0 Hz.

Die Entblockierung von **18** erfolgt am günstigsten durch primäre Reduktion der Azidogruppe mit  $\text{NaBH}_4\text{-NiCl}_2$  zur Aminogruppe<sup>13</sup>. Die anschließende Acetylierung ergibt dann **19**. Durch katalytische Abspaltung der *O*-Acetylgruppe ist hieraus **20** zu erhalten, das nach hydrogenolytischer Abspaltung aller Benzylethergruppen in das vollständig entblockierte Tetrasaccharid **21** überführt werden kann. Damit steht auch dieses Tetrasaccharid, die zweite für die Repeating-unit der *O*-spezifischen Kette von *Shigella flexneri* Serotyp 6 vorgeschlagene Struktur, zur Verfügung.



Es wurden auch Untersuchungen unternommen, das  $\beta$ -glycosidisch verknüpfte Disaccharid *O*- $\beta$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy-D-galactose zu synthetisieren. Dieses Disaccharid enthält die Folgeverknüpfung der Repeating-units und kann somit gleichfalls als Glied der Gesamtkette angesehen werden. Als Ausgangsprodukte für diese Disaccharidsynthese wurden das reaktive Halogenid **10** und der 1,6-Anhydrozucker<sup>14</sup> **25** gewählt. Es war notwendig, die 1,6-

Anhydroverbindung zu benutzen, da hierin die OH-3-Gruppe reaktiver ist als bei einem Derivat in der alternativen  ${}^4C_1(D)$ -Konformation. Die Umsetzung von **10** mit **25** bei Gegenwart von Silbersilikat lieferte die beiden anomeren Produkte **26** und **33** im Verhältnis 3:1. Das gewünschte  $\beta$ -glycosidische Produkt wird zwar in großem Überschuß gebildet, die Reaktion ist jedoch weniger selektiv, da offenbar in **25** die Hydroxylgruppe etwas weniger reaktiv ist als in den Rhamnose-Derivaten **3** und **5**. Da die Trennung von **26** und **33** schwierig ist, reduziert man zunächst die Azidogruppe mit  $\text{NaBH}_4\text{-NiCl}_2$  zur Aminogruppe<sup>13</sup> und anschließende Acetylierung liefert das Gemisch **27** + **34**, das gut chromatographisch trennbar ist. Die Zuordnung beider Verbindungen zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form ergibt sich eindeutig aus den unterschiedlichen Kopplungen der C-1'-Signale im  ${}^{13}\text{C}$ -N.m.r.-Spektrum ( $J_{\text{C-1',H-1'}}$  154,8 Hz für **27** und  $J_{\text{C-1',H-1'}}$  167,32 Hz für **34**). Mit Trifluoressigsäure kann in **27** der 1,6-Anhydroring geöffnet werden. Die unmittelbar anschließende Hydrogenolyse der Benzylgruppen und darauf folgende Zemplén-Verseifung liefert dann das gewünschte, vollständig entblockierte Disaccharid **38**.



Um die Selektivität der Glycosidsynthese mit **25** noch zu verbessern, wurde ein weiterer Versuch unternommen, indem die Reaktivität des einzugesetzten Halogenides noch weiter erhöht wurde. Dies sollte durch Einführung einer Allyl-

gruppierung, wie sie in **24** vorliegt, möglich sein. Allylsubstituenten erhöhen in der Regel die Reaktivität von Halogeniden noch etwas stärker als Benzylsubstituenten. Das Bromid **24** wurde aus dem Glycosid<sup>15</sup> **22** dargestellt. Durch Acetolyse erhält man aus **22** zunächst das Acetat **23**, das mit Titanetetrabromid unter wasserfreien Bedingungen dann **24** ergibt.

Die Umsetzung von **24** mit **25** bei Gegenwart von Silbersilikat im Gemisch Dichlormethan-Toluol 1:1 ergab ein Gemisch anomerer Disaccharide (**28** und **35**) im Verhältnis 5:1. Eine Erhöhung der Selektivität war somit eingetreten, sie hielt sich aber in Grenzen. Die Anomeren **28** und **35** waren ebenfalls schwierig zu trennen. Nach Reduktion der Azidogruppe mit Schwefelwasserstoff<sup>16</sup> und *N*-Acetylierung ist das erhaltene Gemisch von **29** und **36** jedoch gut trennbar. Eine Trennung von **28** und **35** ist auch durch primäre Entallylierung mit Palladiumchlorid<sup>9</sup> und anschließende Acetylierung möglich. Das erhaltene Gemisch von **31** und **37** ist dann trennbar. Die Entallylierung der *N*-Acetylverbindung **29** gelingt. Um zum Derivat **32** zu gelangen, ist somit primär eine Entallylierung von **28** zu **30** und anschließende Acetylierung zu **31** notwendig. Im isolierten **31** kann mit Schwefelwasserstoff die Azidogruppe gut zur Aminogruppe reduziert werden, und nach *N*-Acetylierung erhält man **32**.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Allgemeine Methoden.* — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel-Fertigfolie (Merck, GF<sub>254</sub>) verfolgt. Detektion: Ansprühen mit Ethanol-Schwefelsäure 10:1 (v/v) und anschließende Wärmebehandlung. Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel 60 (70–230 mesh) bei Normaldruck, Kieselgel 60 (230–400 mesh) bei Mitteldruck, als stationäre Phase. Schmelzpunkte: Mettler Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61, unkorrigiert. Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 141 oder 241 in 10-cm Küvetten bei 589 nm. <sup>1</sup>H-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 oder WM 400. Innerer Standard: Tetramethylsilan. Die Kopplungskonstanten wurden 1. Ordnung ausgewertet. <sup>13</sup>C-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 bei 67,89 MHz und WM 400 bei 100,64 MHz. Die unentkoppelten Spektren wurden nach der "gated-decoupling"-Methode aufgenommen.

Alle Glycosidsynthesen wurden in einer Stickstoffatmosphäre unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Außerdem wurde in allen Fällen unter Lichtausschluß in Braunglaskolben gearbeitet. Sämtliche Lösungsmittel, die verwendet wurden, waren absolut wasserfrei und wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

*Darstellung des Silbersilikatkatalysators.* — Kieselgel 60 (230–400 mesh, 15 g) wird in eine Lösung von Silbernitrat (17 g, 0,1 mmol) in Wasser (100 mL) suspendiert. Natriumsilikat (48 g, 34,6 mol) in Wasser (100 mL) wird unter Rühren hinzugegeben. Es wird 15 min auf 70° erwärmt und anschließend abfiltriert. Der Rückstand wird bei 70° in einer 10%igen Silbernitratlösung (100 mL) suspendiert und 15

min gerührt. Nach Zugabe von Aceton (100 mL) wird abfiltriert. Der Rückstand wird mit Aceton (100 mL) und Toluol (100 mL) gewaschen und am Rotationsverdampfer unter Lichtausschluß *in vacuo* getrocknet. Anschließend wird das gelbe Pulver 6 h bei 70° i. Hochvac. getrocknet (Ausb. 38 g).

*Benzyl-2-O-(4-O-acetyl-2-O-allyl-3-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-3,4-di-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosid (4)*. — Die Hydroxylkomponente<sup>6</sup> **3** (1,3 g, 3 mmol) wird unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von Silbersilikat (2 g) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 2 g), wird der Ansatz 1 h unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre geführt. Das Bromid<sup>1</sup> **2** (2 g, 5 mmol), in Toluol gelöst, wird langsam hinzugetropt. Nach 2 h wird mit Dichlormethan verdünnt und über Celite abfiltriert. Es wird mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird eingengt. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 12:1, v/v), Ausb. 1,73 g (77%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} + 26,0^\circ$  (c 1,0, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,52–6,98 (m, 20 H, 4 Ph), 6,02 (m, 1 H, Allyl), 5,50 (dd, 1 H, *J*<sub>4',5'</sub> 9,7, *J*<sub>3',4'</sub> 9,8 Hz, H-4'), 5,40–5,05 (m, 2 H, Allyl), 5,01 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub> 2,4 Hz, H-1), 4,99–4,51 (m, 6 H, 5 CH<sub>2</sub>-Ph, Allyl), 4,45 (dd, 1 H, *J*<sub>2,3</sub> 3,4 Hz, H-2), 4,40 (mc, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,34 (mc, 2 H, Allyl), 4,30 (s, 1 H, H-1'), 4,24 (d, 1 H, *J* 12,0 Hz, CH<sub>2</sub>-Ph), 4,16 (dd, 1 H, *J*<sub>3,4</sub> 9,4 Hz, H-3), 3,98 (m, 1 H, *J*<sub>5,6</sub> 6,0, *J*<sub>4,5</sub> 8,8 Hz, H-5), 3,82 (d, 1 H, *J*<sub>2',3'</sub> 3,0 Hz, H-2'), 3,70 (dd, 1 H, H-4), 3,18 (dd, 1 H, H-3'), 3,02 (m, 1 H, *J*<sub>5',6'</sub> 6,0 Hz, H-5'), 1,71 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O), 1,39 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,15 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6); <sup>13</sup>C-N.m.r. (100,64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 99,46 (d, *J*<sub>C-1',H-1'</sub> 153,82 Hz, C-1'), 96,47 (d, *J*<sub>C-1,H-1</sub> 166,11 Hz, C-1).

*Anal.* Ber. für C<sub>45</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub> (752,3): C, 71,83; H, 6,91. Gef.: C, 71,78; H, 6,89.

*Benzyl-2-O-(2-O-allyl-3-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-3,4-di-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosid (5)*. — Das Disaccharid **4** (1,73 g, 2,3 mmol) wird in Methanol (10 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird eine M Natriummethoxidlösung (0,5 mL) gegeben. Die Reaktion ist bei Raumtemp. nach 6 h beendet (D.C.-Kontrolle: Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v). Es wird mit Amberlite IR-120 (H<sup>+</sup>) Ionenaustauscher neutralisiert und abfiltriert. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* abgedampft. Es bleibt ein chromatographisch einheitlicher Sirup zurück; Ausb. 1,5 g. (92%),  $[\alpha]_D^{20} + 33,2^\circ$  (c 2,0, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,55–7,19 (m, 20 H, Ph), 5,99 (m, 1 H, Allyl), 5,20 (mc, 2 H, Allyl), 4,87 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub> 2,2 Hz, H-1), 4,86–4,71 (3 H, 3 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,57–4,41 (m, 6 H, Allyl, 5 CH<sub>2</sub>-Ph, H-1'), 4,27 (m, 2 H, *J*<sub>2,3</sub> 3,2 Hz, Allyl, H-2), 3,93 (dd, *J*<sub>3,4</sub> 8,6 Hz, H-1, -3), 3,92 (d, 1 H, *J*<sub>2',3'</sub> 2,8 Hz, H-2'), 3,74 (m, 1 H, *J*<sub>5,6</sub> 6,0, *J*<sub>4,5</sub> 9,0 Hz, H-5), 3,67 (ddd, 1 H, *J*<sub>4',5'</sub> 9,6, *J*<sub>3',4'</sub> 9,4, *J*<sub>4',OH</sub> 2,2 Hz, H-4'), 3,45 (dd, 1 H, H-4), 3,22 (dd, 1 H, H-3'), 3,20 (m, 1 H, *J*<sub>5',6'</sub> 6,0 Hz, H-5'), 2,29 (d, 1 H, OH), 1,30 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,25 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6').

*Anal.* Ber. für C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>O<sub>9</sub> (710,3): C, 72,70; H, 7,04. Gef.: C, 72,68; H, 7,02.

*Benzyl-2-O-(4-O-acetyl-3-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-3,4-di-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosid (6)*. — Das Disaccharid **4** (73 mg, 0,1 mmol) wird in Toluol–Ethanol–Wasser, 7:7:1, v/v (5 mL) gelöst. Es wird Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid (20 mg) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (80 mg) hinzugegeben

und 1 h auf 80° erwärmt. (D.C.-Kontrolle: Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v). Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz, *in vacuo* eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zu einem Sirup eingeeengt. Dieser wird in Aceton (5 mL) aufgenommen und unter Rühren mit Hg<sub>2</sub>O (50 mg) und einer 10%igen Lösung von HgCl<sub>2</sub> in Aceton (1 mL) versetzt. Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Es wird *in vacuo* eingeeengt, mit Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser und einer 10%igen NaI-Lösung mehrmals gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und zu einem Sirup eingeeengt, der säulenchromatographisch (Laufmittel Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v) gereinigt wird; Ausb. 48 mg (70%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} +19,2^\circ$  (*c* 1,1 Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,50–7,05 (m, 20 H, Ph), 5,48 (dd, 1 H, *J*<sub>4',5'</sub> 9,2, *J*<sub>3',4'</sub> 9,5 Hz, H-4'), 5,02 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub> 2,0 Hz, H-1), 4,93–4,59 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-Ph), 4,55 (dd, 1 H, *J*<sub>2,3</sub> 3,5 Hz, H-2), 4,54–4,38 (m, 3 H, 3 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,31 (d, 1 H, *J*<sub>1',2'</sub> 1,0 Hz, H-1'), 4,28 (d, 1 H, *J* 12,0 Hz, CH<sub>2</sub>-Ph), 4,11 (dd, 1 H, *J*<sub>3,4</sub> 9,4 Hz, H-3), 4,10 (d, 1 H, *J*<sub>2',3'</sub> 3,4 Hz, H-2'), 3,96 (m, 1 H, *J*<sub>5,6</sub> 6,0, *J*<sub>4,5</sub> 9,0 Hz, H-5), 3,74 (dd, 1 H, H-4), 3,22 (dd, 1 H, H-3'), 3,05 (m, 1 H, *J*<sub>5',6'</sub> 6,0 Hz, H-5'), 1,73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,40 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,16 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6).

Anal. Ber. für C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>O<sub>10</sub> (712,3): C, 70,81; H, 6,74. Gef.: C, 70,79; H, 6,55.

*Benzyl-3,4-di-O-benzyl-2-O-(2,4-di-O-acetyl-3-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-α-L-rhamnopyranosid* (8). — Das Disaccharid 5 (120 mg, 0,17 mmol) wird mit Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid (20 mg) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (80 mg) in einem Gemisch aus Toluol–Ethanol–Wasser (7:7:1, v/v) (5 mL) 2 h bei 80° gerührt. Anschließend wird der Ansatz *in vacuo* eingeeengt und mit Dichlormethan (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und zu einem Sirup eingeeengt. Dieser wird in Aceton (5 mL) aufgenommen und mit Hg<sub>2</sub>O (20 mg) und einer 10%igen Lösung von HgCl<sub>2</sub> in Aceton (1 mL) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Aceton wird i. Vac. abdestilliert und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser und einer KI-Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen, getrocknet und in *in vacuo* eingeeengt. Das Diol 7,  $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$  (*c* 0,5, Chloroform), wird in Pyridin (5 mL) und Ac<sub>2</sub>O (2 mL) gelöst und 6 h bei Raumtemp. acetyliert. Nach Beendigung der Reaktion (D.C.-Kontrolle: Toluol–Ethylacetat 6:1, v/v) wird 30 min mit Wasser (1 mL) gerührt. Das Pyridin wird dann i. Hochvac. abgezogen. Es wird mehrmals mit Toluol aufgenommen und *in vacuo* eingeeengt. Der Sirup enthält mehrere Produkte, aus denen das Hauptprodukt säulenchromatographisch (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 10:1, v/v) isoliert wird; Ausb. 64 mg (50%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} +34,2^\circ$  (*c* 1,2 Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,50–7,05 (m, 20 H, 4 Ph), 5,75 (dd, 1 H, *J*<sub>1',2'</sub> 1,0, *J*<sub>2',3'</sub> 3,0 Hz, H-2'), 5,42 (dd, 1 H, *J*<sub>4',5'</sub> 9,7, *J*<sub>3',4'</sub> 9,7 Hz, H-4'), 5,07 (d, 1 H, *J*<sub>1,2</sub> 2,0 Hz, H-1), 4,47 (dd, 1 H, *J*<sub>2,3</sub> 3,2 Hz, H-2), 4,97 (m, 8 H, 8 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,14 (dd, 1 H, *J*<sub>3,4</sub> 8,4 Hz, H-3), 3,98 (m, 1 H, *J*<sub>4,5</sub> 9,2, *J*<sub>5,6</sub> 6,0 Hz, H-5), 3,73 (dd, 1 H, H-4), 3,21 (dd, 1 H, H-3'), 2,92 (m, 1 H, *J*<sub>5,6</sub> 6,0 Hz, H-5'), 1,79 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,70 (s, 3 H, CHCO), 1,44 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,14 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6).

*Anal. Ber.* für  $C_{44}H_{50}O_{11}$  (754,4): C, 70,05; H, 6,63. Gef.: C, 69,87; H, 6,70.

2-O- $\beta$ -L-Rhamnopyranosyl-L-rhamnopyranose (9). — Die Lösung von 8 (30 mg, 0,04 mmol) in absol. Methanol (3 mL) wird bei Raumtemp. mit einer 1%igen Natriummethoxid-Lösung (0,2 mL) gerührt. Nach 24 h wird mit Amberlite IR-120 ( $H^+$ ) Ionenaustauscher neutralisiert und über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird eingengt, mit Methanol (5 mL) und 1,4-Dioxan (0,5 mL) aufgenommen und 24 h mit 10% Palladiumkohle hydriert. Anschließend wird filtriert, eingengt, mit Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet; Ausb. 10 mg (81%).  $[\alpha]_D^{20} + 10,2^\circ$  (c 0,9, Methanol).

*Anal. Ber.* für  $C_{12}H_{20}O_9$  (310,0): C, 46,49; H, 7,10. Gef.: C, 46,42; H, 6,90.

Benzyl O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -l-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2-O-allyl-3-O-benzyl- $\beta$ -l-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosid (11) — Das Disaccharid 5 1,2 g, 1,7 mmol) wird mit Silbersilikat (2 g) und Molekularsiebpulver 4A (2 g) in Dichlormethan (15 mL) 1 h unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird das Bromid<sup>10</sup> 10 (1,3 g, 2,6 mmol), in Toluol (5 mL) gelöst, langsam zutropft. Es wird 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wird dann mit Dichlormethan (30 mL) verdünnt und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der verbleibende Sirup säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Toluol-Ethylacetat 15:1, v/v); Ausb. 1,26 g (66%). Sirup.  $[\alpha]_D^{20} + 17,6^\circ$  (c 2,0, Chloroform),  $^1H$ -N.m.r. (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,63–7,03 (m, 35 H, 7 Ph), 6,14 (m, 1 H, Allyl), 5,42 (m, 1 H, Allyl), 5,11–4,33 (m, 17 H,  $CH_2$ Ph, Allyl), 5,03 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2,2 Hz, H-1), 4,50 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-2), 4,48 (s, 1 H, H-1''), 4,37 (s, 1 H, H-1'), 4,20 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  8,6 Hz, H-3), 4,01 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  9,2,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,99 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,2,  $J_{4',5'}$  9,2 Hz, H-4'), 3,83 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2')\*, 3,77 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2')\*, 3,75 (dd, 1 H, H-4), 3,69 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,2,  $J_{4',5'}$  9,2 Hz, H-4')\*, 3,33 (dd, 1 H, H-3''), 3,25 (dd, 1 H, H-3'), 3,20 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5''), 3,18 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 1,41 (d, 3 H, H-6), 1,27 (d, 6 H, H-6',6'');  $^{13}C$ -N.m.r. (100,64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  100,98 (d,  $J_{C-1',H-1'}$  157,0 Hz, C-1'), 98,63 (d,  $J_{C-1',H-1}$  155,0 Hz, C-1''), 95,77 (d,  $J_{C-1',H-1}$  165,0 Hz, C-1).

*Anal. Ber.* für  $C_{70}H_{78}O_{13}$  (1126,6): C, 74,62; H, 6,92. Gef.: C, 74,30; H, 6,80.

Benzyl O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -l-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(3-O-benzyl- $\beta$ -l-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -l-rhamnopyranosid (12). — Die Verbindung 11 (900 mg, 0,8 mmol) wird in Essigsäure (10 mL) und Wasser (0,5 mL) gelöst und 24 h mit  $PdCl_2$  (280 mg) und Natriumacetat (1,1 g) kräftig gerührt. Es wird anschließend über Celite abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Toluol und Ethanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden *in vacuo* eingengt. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser und  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und zum Sirup eingengt. Dieser wird dann säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Toluol-Ethylacetat 6:1, v/v)

\*Die Zuordnung der Signale zu den beiden  $\beta$ -glycosidisch verknüpften l-Rhamnopyranosiden konnte vertauscht sein.

gereinigt; Ausb. 600 mg (69,5%). Sirup,  $[\alpha]_D^{20} +18,5^\circ$  (c 1,5, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,62–6,93 (m, 35 H, 7 Ph), 5,07 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2,0 Hz, H-1), 5,04–4,32 (m, 15 H, OH, 14  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4,59 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-2), 4,47 (s, 1 H, H-1''), 4,41 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  0,8 Hz, H-1'), 4,16 (m, 2 H,  $J_{3,4}$  9,2,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-3,2'), 4,02 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,2,  $J_{3',4'}$  8,4 Hz, H-4'), 4,00 (m, 1 H,  $J_{5,6}$  6,0,  $J_{4,5}$  9,2 Hz, H-5), 3,79 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2''), 3,76 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,0,  $J_{3',4'}$  9,2 Hz, H-4''), 3,72 (dd, 1 H, H-4), 3,42 (dd, 1 H, H-3'), 3,29 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 3,27 (dd, 1 H, H-3''), 3,19 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5''), 1,43 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,34 (d, 6 H, H<sub>3</sub>-6', H<sub>3</sub>-6'').

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{67}\text{H}_{74}\text{O}_{13}$  (1086,5): C, 74,06; H, 6,81. Gef.: C, 73,98; H, 6,75.

*Benzyl O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)-O-(2-O-acetyl-3-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid (13).* — Die Substanz 12 (20 mg, 18,41  $\mu\text{mol}$ ) wird in Pyridin (2 mL) und Acetanhydrid (1 mL) gelöst und 6 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Es wird mit Wasser (1 mL) das überschüssige Acetanhydrid zersetzt und die Reaktionslösung i. Hochvac. zum Sirup eingeengt. Dieser wird in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit Wasser und  $\text{NaHSO}_4$ -Lösung gewaschen, getrocknet und erneut eingeengt; Ausb. 20 mg (96%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} +35,2^\circ$  (c 1,0, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,58–6,93 (m, 35 H, 7 Ph), 5,81 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,2 Hz, H-2'), 5,10 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2,0 Hz, H-1), 5,03–4,55 (m, 9 H, 9  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4,50 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  2,2,  $J_{2,3}$  3,0 Hz, H-2), 4,46 (s, 2 H, H-1',1''), 4,52–4,34 (m, 5 H, 5  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4,16 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  8,6 Hz, H-3), 4,00 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  9,0,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,92 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,2,  $J_{4',5'}$  9,2 Hz, H-4''), 3,79 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2''), 3,77 (dd, 1 H, H-4), 3,72 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,2,  $J_{3',4'}$  9,2 Hz, H-4''), 3,41 (dd, 1 H, H-3'), 3,26 (dd, 1 H, H-3''), 3,19 (m, 2 H, H-5',5''), 1,86 (s, 3 H,  $\text{CHCO}$ ), 1,43 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,28 (d, 6 H, H<sub>3</sub>-6', H<sub>3</sub>-6'').

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{69}\text{H}_{76}\text{O}_{14}$  (1128,6): C, 73,43; H, 6,73. Gef.: C, 73,15; H, 6,60.

*O- $\beta$ -L-Rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-O- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O-L-rhamnopyranose (14).* — Das Trisaccharid 13 (25 mg, 23  $\mu\text{mol}$ ) wird mit 10% Palladium-Kohle in Methanol (5 mL) und 1,4-Dioxan (0,5 mL) 24 h hydriert. Anschließend wird abfiltriert und i. Hochvac. eingeengt; Ausb. 10,2 mg (95%),  $[\alpha]_D^{20} +2,0^\circ$  (c 0,5, Methanol).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{13}$  (456,1): C, 47,40; H, 7,02. Gef.: C, 46,95; H, 7,21.

*Benzyl-2-O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -L-galactopyranosyl)-3,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid (16).* — Verbindung 3 (46 mg, 0,11 mmol) wird in Dichlormethan (2 mL) gelöst und mit Silbersilikat (150 mg) sowie Molekularsieb 4A (150 mg) 1 h unter Lichtausschluß gerührt. Das Halogenid<sup>11</sup> 15 (100 mg, 0,2 mmol), in Toluol (1 mL) gelöst, wird bei Raumtemp. langsam zuge tropft (~2 h). Nach 24 h wird mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt, über Celite abfiltriert und zu einem Sirup eingeengt. Dieser wird säulen chromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Toluol-Ethylacetat 20:1, v/v) gereinigt; Ausb. 74 mg

(80%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} -39,7^\circ$  (*c* 2.0, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,43–7,05 (m, 25 H, 5 Ph), 5,22 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2.0 Hz, H-1), 5,15–4,20 (m, 10 H, 10  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4,61 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  8,0 Hz, H-1'), 4,35 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,0 Hz, H-2), 4,32 (dd, 1 H,  $J_{6'a,6'b}$  11,0,  $J_{5',6'a}$  6,6 Hz, H-6'a), 4,15 (dd, 1 H,  $J_{5',6'b}$  5,6 Hz, H-6'b), 4,13 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,4 Hz, H-3), 4,11 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  10,4 Hz, H-2'), 4,05 (dd, 1 H,  $J_{4,5}$  9,2 Hz, H-4), 3,99 (m, 1 H,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,42 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  3,0 Hz, H-4'), 3,19 (ddd, 1 H, H-5), 2,97 (dd, 1 H, H-3'), 1,61 (s, 3 H,  $\text{CHCO}$ ), 1,40 (d, 3 H,  $\text{H}_3\text{-6}$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_{10}$  (843,4): C, 69,78; H, 6,28; N, 4,98. Gef.: C, 69,58; H, 6,11; N, 5,02.

*Benzyl O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O-(4-O-acetyl-3-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid (17).* — Das Disaccharid **6** (31 mg, 43,5  $\mu\text{mol}$ ) wird mit Silbersilikat (100 mg) und Molekularsieb 4A (100 mg) 1 h in Dichlormethan (2 mL) unter Lichtausschluß gerührt. Das Bromid<sup>11</sup> **15** (100 mg, 204  $\mu\text{mol}$ ), in Toluol gelöst, wird innerhalb 1 h hinzugegeben. Nach 24 h wird mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt, abfiltriert und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 14:1, v/v) gereinigt; Ausb. 30 mg (62%). Sirup,  $[\alpha]_D^{20} +16,9^\circ$  (*c* 0,7, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,58–6,95 (m, 30 H, 6 Ph), 5,71 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,4,  $J_{3',4'}$  9,4 Hz, H-4'), 5,26 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2,8 Hz, H-1), 5,03 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  8,0 Hz, H-1''), 4,95–4,70 (m, 5 H, 5  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4,54 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  2,8 Hz, H-2), 4,41 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''a}$  6,0,  $J_{6'',a,6''b}$  11,0 Hz, H-6''a), 4,65–4,29 (m, 9 H, 7  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ , H-1', 2'), 4,22 (dd, 1 H,  $J_{5'',6''b}$  6,0 Hz, H-6''b), 4,19 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  8,0 Hz, H-3), 4,14 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  10,4 Hz, H-2''), 4,01 (m, 1 H,  $J_{5,6'}$  6,0,  $J_{4',5'}$  9,0 Hz, H-5), 3,88 (dd, 1 H, H-4), 3,39 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  3,0,  $J_{4'',5''}$  1,0 Hz, H-4''), 3,29 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-3'), 3,21 (ddd, 1 H, H-5''), 3,16 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 2,95 (dd, 1 H, H-3''), 1,64 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,58 (s, 3 H,  $\text{CHCO}$ ), 1,40 (d, 3 H,  $\text{H}_3\text{-6}$ ), 1,28 (d, 3 H,  $\text{H}_3\text{-6'}$ ).

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{15}$  (1121,5): C, 68,54; H, 6,37; N, 3,75. Gef.: C, 68,38; H, 6,32; N, 3,60.

*Benzyl O-(6-O-acetyl-2-azido-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-O-[(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 4)]-O-(3-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-3,4-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosid (18).* — Das Trisaccharid **12** (100 mg, 0,09 mmol) wird mit Silbersilikat (200 mg), Molekularsieb 4A (200 mg) und dem Bromid **15** (200 mg, 0,41 mmol), wie bei **17** beschrieben, umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung wird an Kieselgel (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 12:1, v/v) durchgeführt; Ausb. 68 mg (50%). Sirup,  $[\alpha]_D^{20} +1,0^\circ$  (*c* 1,5, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,65–6,83 (m, 45 H, 9 Ph), 5,31 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 5,28 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2,4 Hz, H-1), 5,05–4,32 (m, 20 H, 16  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ,  $\text{H}_4\text{-1}', 2', 1'', 2$ ), 4,91 (d, 1 H,  $J_{1'',2''}$  8,0 Hz, H-1''), 4,40 (dd, 1 H,  $J_{6''',a,6''',b}$  11,0,  $J_{5''',6''',b}$  6,4 Hz, H-6'''a), 4,28 (dd, 1 H, H-6'''b), 4,27 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,0,  $J_{3',4'}$  8,6 Hz, H-4'), 4,23 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 4,19 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,0,  $J_{3,4}$  8,0 Hz, H-3), 4,16 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  10,4 Hz, H-2'''), 4,01 (m, 1 H,  $J_{4,5}$

9,0,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,89 (dd, 1 H, H-4), 3,81 (d, 1 H,  $J_{2'',3''}$  3,0 Hz, H-2''), 3,67 (dd, 1 H,  $J_{4'',5''}$  9,1 Hz, H-4''), 3,46 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  2,2 Hz, H-3'), 3,43 (dd, 1 H,  $J_{3''',4''}$  2,8,  $J_{4''',5''}$  1,0 Hz, H-4'''), 3,30 (m, 2 H, H<sub>2</sub>-5', 5''), 3,28 (dd, 1 H, H-3''), 3,18 (ddd, 1 H, H-5'''), 3,00 (dd, 1 H, H-3'''), 1,61 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,47 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,30 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6')\*, 1,32 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6'')\*.

*Anal.* Ber. für C<sub>89</sub>H<sub>97</sub>N<sub>3</sub>O<sub>18</sub> (1495,7): C, 71,46; H, 6,49; N, 2,81. Gef.: C, 71,29; H, 6,42; N, 2,83.

*Benzyl O-(2-acetamido-6-O-acetyl-3,4-di-O-benzyl-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-(1→2)-O-[(2,3,4-tri-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-(1→4)]-O-(3-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-(1→2)-3,4-di-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosid (19).* — Die Verbindung **18** (10 mg, 6,7 μmol) wird mit NaBH<sub>4</sub> und NiCl<sub>2</sub>, wie bei Verbindung **27** beschrieben, reduziert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel (Laufmittel: Toluol–Ethanol 20:1, v/v); Ausb. 9 mg (88%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$  –26,85° (c 0,9, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,65–6,90 (m, 45 H, 9 Ph), 5,76 (d, 1 H,  $J_{1''',2''}$  8,0 Hz, H-1'''), 5,20 (dd, 1 H,  $J_{2'',3''}$  10,8,  $J_{3''',4''}$  2,8 Hz, H-3'''), 5,18 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz, CH<sub>2</sub>-Ph), 5,07–4,84 (m, 7 H, 6 CH<sub>2</sub>-Ph, NH), 5,05 (s, 1 H, H-1), 4,82 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2'), 4,38 (m, 12 H, 11 CH<sub>2</sub>-Ph, H-1'), 4,34 (d, 1 H,  $J_{2,3}$  3,8 Hz, H-2), 4,30 (s, 1 H, H-1''), 4,24 (dd, 1 H,  $J_{6''',a,6''b}$  11,0,  $J_{5''',2''b}$  7,0 Hz, H-6''b), 4,15 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,2 Hz, H-3), 4,12 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,2,  $J_{4',5'}$  9,2 Hz, H-4'), 4,05 (m, 1 H, H-2'''), 4,04 (dd, 1 H,  $J_{5''',6''a}$  6,0 Hz, H-6''a), 3,98 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  9,2,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,83 (d, 1 H,  $J_{2'',3''}$  2,8 Hz, H-2''), 3,81 (dd, 1 H, H-4), 3,72 (dd, 1 H,  $J_{3'',4''}$  9,4,  $J_{4'',5''}$  9,2 Hz, H-4''), 3,65 (d, 1 H,  $J_{3''',4''}$  2,4,  $J_{4''',5''}$  1,0 Hz, H-4'''), 3,54 (ddd, 1 H, H-5'''), 3,35 (dd, 1 H, H-3'), 3,22 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 3,27 (dd, 1 H, H-3''), 3,17 (m, 1 H,  $J_{5'',6''}$  6,0 Hz, H-5''), 1,54 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,52 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6), 1,47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1,43 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6'), 1,29 (d, 3 H, H<sub>3</sub>-6'').

*Anal.* Ber. für C<sub>91</sub>H<sub>101</sub>NO<sub>20</sub> (1527,7): C, 71,54; H, 6,61; N, 0,92. Gef.: C, 71,30; H, 6,58; N, 0,88.

*O-(2-Acetamido-2-desoxy-β-D-galactopyranosyl)-(1→2)-O-[(β-L-rhamnopyranosyl)-(1→4)]-O-β-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-L-rhamnopyranose (21).* — Das Tetrasaccharid **18** (30 mg, 20 mol) wird in Methanol (2 mL) gelöst und mit einer 1%igen Natriummethoxid-Lösung 4 h gerührt. Es wird mit Amberlite IR-120 (H<sup>+</sup>) Ionenaustauscher neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* eingeeengt. Der Rückstand wird in Methanol (4 mL) und 1,4-Dioxan (0,4 mL) gelöst und 24 h mit 10% Palladium-Kohle, in Gegenwart von Acetanhydrid (0,1 mL), hydriert. Es wird abfiltriert, mit Wasser aufgenommen und gegen Chloroform ausgeschüttelt. Die Wasserphase wird eingeeengt; Ausb. 10,3 mg (78%),  $[\alpha]_D^{20}$  +4,0° (c 1,0, Methanol).

*Anal.* Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>19</sub> (676,1): C, 46,19; H, 6,80; N, 2,07. Gef.: C, 46,02; H, 6,85; N, 2,01.

*1-O-Acetyl-4-O-allyl-2,3-di-O-benzyl-α-L-rhamnopyranose (23).* — Das Benzylglycosid<sup>15</sup> **22** (5 g, 10,5 mmol) wird in einem Gemisch aus Acetanhydrid und Es-

\*Die Zuordnung dieser Signale kann vertauscht sein.

sigsäure 2:1, v/v (40 mL) gelöst und mit Schwefelsäure (0,1 mL) versetzt. Es wird 3 h bei 45° gerührt (D.C.-Kontrolle: Toluol-Ethylacetat 12:1, v/v). Die Reaktion wird durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 mL) gestoppt. Es wird i. Hochvac. eingeeengt und anschließend mit Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser mehrmals gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und zu einem Sirup eingeeengt. Die saulenchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel 60 (Laufmittel: Toluol-Ethylacetat 12:1, v/v). Ausb. 2,9 g (65%)  $[\alpha]_D^{20} -30,8^\circ$  (c 1,2, Chloroform),  $^1H$ -N.m.r. (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,44–7,20 (m, 10 H, 2 Ph), 6,09 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  2,0 Hz, H-1), 5,95 (m, 1 H, Allyl), 5,23 (m, 2 H, Allyl), 4,74 (mc, 2 H, 2  $CH_2$ -Ph), 4,59 (mc, 2 H, 2  $CH_2$ -Ph), 4,41–4,14 (m, 2 H, Allyl), 3,74 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,4,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-3), 3,73 (m, 1 H,  $J_{1,5}$  9,4,  $J_{5,4}$  6,0 Hz, H-5), 3,69 (dd, 1 H, H-2), 3,52 (dd, 1 H, H-4), 2,01 (s, 3 H,  $CH_3CO$ ), 1,32 (d, 3 H, H<sub>3-6</sub>).

*Anal.* Ber. für  $C_{25}H_{30}O_6$  (426,2): C, 70,45; H, 7,04. Gef. C, 70,30; H, 6,96.

*4-O-Allyl-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylbromid (24).* — Zu einer Lösung von **23** (3,0 g, 7,04 mmol) in Dichlormethan (60 mL) und Ethylacetat (6 mL) wird Titantetrabromid (3,6 g) gegeben. Nach 30 min wird Toluol (120 mL) und Acetonitril (30 mL) hinzugegeben. Der Ansatz wird mit wasserfreiem Natriumacetat (30 g) bis zur Entfärbung gerührt. Es wird über eine mit Celite beschichtete Glasfritte abfiltriert und das Filtrat i. Hochvac. eingeeengt. Nach Zugabe von Toluol (100 mL) wird erneut abfiltriert und eingeeengt. Es wird dreimal mit Toluol aufgenommen und codestilliert. Es bleibt ein chromatographisch einheitlicher Sirup zurück; Ausb. 3,1 g (99%), Sirup,  $[\alpha]_D^{20} -124,4^\circ$  (c 1,3, Chloroform);  $^1H$ -N.m.r. (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7,45–6,97 (m, 10 H, 2 Ph), 6,45 (d, 1 H,  $J_{1,2}$  1,8 Hz, H-1), 5,80 (m, 1 H, Allyl), 4,36 (m, 5 H, 4  $CH_2$ -Ph, H-3), 4,05 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  9,4,  $J_{5,6}$  6,0 Hz, H-5), 3,90 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  3,2 Hz, H-2), 3,67 (dd, 1 H,  $J_{3,4}$  9,4 Hz, H-4), 1,27 (d, 3 H, H<sub>3-6</sub>); das Halogenid ist eine ausserst empfindliche, hochreaktive Verbindung und muß unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt werden.

*1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranosid (26) und 1,6-Anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranosid (33).* — Das Aglycon<sup>14</sup> **25** (100 mg, 0,36 mmol) wird mit Silbersilikat (250 mg) und Molekularsieb 4A (gepulvert, 200 mg) in Dichlormethan (10 mL) unter Lichtausschluß gerührt. Nach 1 h wird das Glycosylbromid **10** (300 mg, 0,6 mmol), in Toluol (2 mL) gelöst, hinzugegeben. Die Reaktion wird nach 24 h aufgearbeitet, wie es für **17** beschrieben ist. Das Gemisch der anomeren Disaccharide ist saulenchromatographisch nicht zu trennen. Aus diesem Grunde wird sofort weiter zu **27** und **34** umgesetzt.

*2-Acetamido-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranosid (27) und 2-Acetamido-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-3-O-(2,3,4-tri-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranosid (34).* — Das Disaccharidgemisch **26** und **33** wird in Dichlormethan (2 mL) und Ethanol (4 mL) gelöst. Es wird eine 4%ige  $NiCl_2$ -Lösung (0,1 mL) und  $NaBH_4$  (50 mg), in Ethanol (5 mL) gelöst, langsam hinzugegeben. Nach 10 min

wird das Gemisch mit Essigsäure (1 mL) versetzt, um überschüssiges  $\text{NaBH}_4$  zu ersetzen. Anschließend wird Acetanhydrid (1 mL) hinzugegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wird i. Hochvac. eingengt, mit Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird zu einem Sirup eingengt, der säulenchromatographisch getrennt wird (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 1:1, v/v).

**Verbindung 27.** Ausb. 150 mg (60%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +30,3^\circ$  (c 1,1, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1\% \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7,71–6,89 (m, 20 H, 4 Ph), 5,36 (dd, 1 H, H-1), 5,26–4,92 (m, 3 H, 3  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,87 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  1,4 Hz, H-2), 4,64 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  7,0 Hz, H-6a), 4,60 (s, 1 H, H-1'), 4,50–4,25 (m, 6 H, 5  $\text{CH}_2$ -Ph, h-5), 4,09 (ddd, 1 H,  $J_{3,4}$  5,0,  $J_{3,5}$  3,0 Hz, H-3), 3,98 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2'), 3,77 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,2,  $J_{3',4'}$  9,2 Hz, H-4'), 3,72 (ddd, 1 H, H-4), 3,60 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,2 Hz, H-6b), 3,48 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 3,38 (dd, 1 H, H-3), 1,75 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,52 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6');  $^{13}\text{C-N.m.r.}$  (100,64 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  103,96 ( $J_{\text{C-1}',\text{H-1}'}$  154,83 Hz, C-1'), 101,28 ( $J_{\text{C-1},\text{H-1}}$  172,98 Hz, C-1).

**Verbindung 34.** Ausb. 60 mg (20%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -57,8^\circ$  (c 1,2, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6 + 1\% \text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7,67–6,96 (m, 20 H, 4 Ph), 5,60 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  1,8 Hz, H-1'), 5,23 (dd, 1 H, H-1), 5,01–4,49 (m, 7 H, 7  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,40 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  7,0 Hz, H-6a), 4,29 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,26 (m, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,2,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 4,20 (m, 2 H, H-2,5), 4,14 (ddd, 1 H, H-3), 4,11 (m, 2 H, H-2,3'), 3,89 (dd, 1 H, H-4'), 3,58 (dd, 1 H, H-4), 3,51 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,2 Hz, H-6b), 1,61 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,31 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6').

**Anal.** Ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{NO}_{10}$  (700,3): C, 68,60; H, 6,57; N, 2,00. Gef.: C, 68,50; H, 6,38; N, 1,80.

3-O-(4-O-Allyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranose (**28**) und 3-O-(4-O-Allyl-2,3-di-O-benzyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranose (**35**). — Die Hydroxylkomponente<sup>14</sup> **25** (1,0 g, 3,6 mmol) wird mit Silbersilikat (2,0 g) und Molekularsieb 4A in Dichlormethan (20 mL) und Toluol (20 mL) 1 h unter Lichtausschluß gerührt. Die Reaktionslösung wird auf  $-15^\circ$  gekühlt. Das Bromid **24** (3,1 g, 6,9 mmol), in Toluol gelöst, wird anschließend innerhalb 1 h zugetropft. Es wird 10 h bei  $-15^\circ$  gerührt. Anschließend wird der Ansatz auf Raumtemp. gebracht und weitere 15 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Dichlormethan (50 mL) verdünnt und über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird *in vacuo* zum Sirup eingengt, der dann säulenchromatographisch aufgetrennt wird (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 14:1, v/v); Ausb. 744 mg (32%) **28**, 500 mg (22%) **28** und **35**, 30 mg (2%) **35**.

**Verbindung 28.**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +52,0^\circ$  (c 1,3, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,25–6,85 (m, 15 H, 3 Ph), 5,38 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  1,4 Hz, H-1), 5,09–4,54 (m, 4 H, 4  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,47 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  4,0,  $J_{5,6b}$  5,4 Hz, H-5), 4,43 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  7,0 Hz, H-6a), 4,42 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,38 (mc, 2 H, Allyl), 4,38 (s, 1 H, H-1'), 4,35 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,11 (mc, 1 H, Allyl), 4,08 (ddd, 1 H,  $J_{2,3}$  1,4,  $J_{3,4}$  5,0 Hz, H-3), 3,91 (dd, 1 H, H-2), 3,87 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2'), 3,84

(ddd, 1 H, H-4), 3,66 (ddd, 1 H, H-6b), 3,45 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,5,  $J_{4',5'}$  9,5 Hz, H-4'), 3,23 (dd, 1 H, H-3'), 3,19 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 1,35 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>); <sup>13</sup>C-N.m.r. (100,64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 103,40 (d,  $J_{C-1',H-1'}$  156,0 Hz, C-1'), 100,32 (d,  $J_{C-1,H-1}$  174,0 Hz, C-1).

*Verbindung 35.*  $[\alpha]_D^{20}$  -35,6° (c 1,5, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,45–6,90 (m, 15 H, 3 Ph), 5,23 (dd, 1 H, H-1), 4,77 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  2,0 Hz, H-1'), 4,23 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  6,6 Hz, H-6a), 4,11 (m, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,8,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 4,03 (ddd, 1 H,  $J_{2,3}$  1,4,  $J_{3,4}$  4,0 Hz, H-3), 3,94 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0,  $J_{3',4'}$  9,8 Hz, H-3'), 3,79 (dd, 1 H, H-2'), 3,77 (dd, 1 H, H-4'), 3,66 (ddd, 1 H, H-4), 3,39 (dd, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,0 Hz, H-6b), 2,81 (dd, 1 H, H-2), 1,25 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>); <sup>13</sup>C-N.m.r. (100,64 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 100,39 (d,  $J_{C-1,H-1}$  174,0 Hz, C-1), 97,18 (d,  $J_{C-1',H-1'}$  167,0 Hz, C-1').

*Anal.* Ber. für C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (643,3): C, 67,21; H, 6,37; N, 6,53. Gef.: C, 67,10; H, 6,25; N, 6,40.

*2-Acetamido-3-O-(4-O-allyl-2,3-di-O-benzyl-β-L-rhamnopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-β-D-galactopyranose (29) und 2-Acetamido-3-O-(4-O-allyl-2,3-di-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy-β-D-galactopyranose (36).* — Das Disaccharidgemisch aus **28** und **35** (237 mg, 0,37 mmol) wird in Pyridin (3 mL) und Wasser (3 mL) gelöst. Bei 45° wird für 1 h Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Nach dem Einengen des Reaktionsansatzes wird zweimal mit Toluol (20 mL) abgezogen. Der Rückstand wird mit Dichlormethan aufgenommen und mit einer 0,5M-methanolischen HCl-Lösung auf pH 4 eingestellt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Pyridin (3 mL) und Acetanhydrid (1,5 mL) aufgenommen. Nach 1 h wird i. Hochvac. eingeengt und mehrmals mit Toluol abgedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und zu einem Sirup eingeengt, der säulenchromatographisch aufgetrennt wird (Laufmittel: Toluol–Ethanol 12:1, v/v).

*Verbindung 29.* Ausb. 186 mg (77%), Sirup.  $[\alpha]_D^{20}$  +23,5° (c 1,3, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,72–6,94 (d, 15 H, 3 Ph), 5,83 (m, 1 H, Allyl), 5,29 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz, CH<sub>2</sub>-Ph), 5,27 (d, 1 H,  $J_{NH,2-H}$  8,0 Hz, NH), 5,21 (dd, 1 H, H-1), 5,17 (mc, 1 H, Allyl), 4,95 (m, 3 H, Allyl, CH<sub>2</sub>-Ph, H-2), 4,64 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  6,9 Hz, H-6a), 4,55 (s, 1 H, H-1'), 4,37–4,21 (m, 5 H, Allyl, 4 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,19 (m, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,0,  $J_{4,5}$  4,0,  $J_{3,5}$  3,0 Hz, H-5), 4,04 (ddd, 1 H,  $J_{2,3}$  1,4 Hz, H-3), 3,96 (m, 2 H, Allyl), 3,93 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2'), 3,69 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,3,  $J_{4',5'}$  9,3 Hz, H-4'), 3,57 (dd, 1 H, H-6b), 3,50 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 3,48 (ddd, 1 H, H-4), 3,31 (dd, 1 H, H-3), 1,56 (d, 3 H, H<sub>3-6'</sub>), 1,48 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO).

*Verbindung 36.* Ausb. 30 mg (12%), Sirup.  $[\alpha]_D^{20}$  -56,1° (c 1,4, Chloroform); <sup>1</sup>H-N.m.r. (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 7,57–7,05 (m, 15 H, 3 Ph), 5,87 (m, 1 H, Allyl), 5,45 (d, 1 H,  $J_{1',2'}$  2,0 Hz, H-1'), 5,27 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  1,4 Hz, H-1), 5,20–5,02 (m, 2 H, Allyl), 4,78 (mc, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,60–4,50 (m, 3 H, 3 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,34 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  7,0 Hz, H-6a), 4,33 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz, CH<sub>2</sub>-Ph), 4,27 (m, 2 H, 2 CH<sub>2</sub>-Ph), 4,25 (m, 1 H,  $J_{4,5}$  4,0,  $J_{5,6b}$  4,2 Hz, H-5), 4,19 (m, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,5,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'),

4,15 (dd, 1 H,  $J_{2,3}$  1,4 Hz, H-2), 4,10 (ddd, 1 H,  $J_{3,5}$  3,0 Hz, H-3), 4,05 (mc, 1 H, Allyl), 4,04 (dd, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2'), 3,98 (dd, 1 H,  $J_{4',5'}$  9,5 Hz, H-3'), 3,70 (ddd, 1 H,  $J_{3,4}$  5,0 Hz, H-4), 3,69 (dd, 1 H, H-4'), 3,49 (ddd, 1 H, H-6b), 1,78 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,25 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6').

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{NO}_{10}$  (675,3): C, 67,58; H, 6,66; N, 2,07. Gef.: C, 67,50; H, 6,60; N, 2,05.

3-O-(4-O-Acetyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-1,6-anhydro-2-azido-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranose (**31**). — Die Verbindung **28** (100 mg, 0,15 mmol) wird in Essigsäure–Wasser 20:1, v/v (5 mL) gelöst. Es wird Natriumacetat (43 mg) und Palladiumkohle (33 mg, 0,19 mmol) hinzugegeben und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird über Celite abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Ethanol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden *in vacuo* eingengt. Anschließend wird mit Pyridin (4 mL) und Acetanhydrid aufgenommen. Nach 6 h wird mit Wasser (0,5 mL) versetzt und i. Hochvac. eingengt. Es wird mit Dichlormethan aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein Sirup zurück, der säulenchromatographisch gereinigt wird (Laufmittel: Toluol–Ethylacetat 8:1, v/v); Ausb. 68 mg (82%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +76,7^\circ$  (c 1,0, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,65–6,93 (m, 15 H, 3 Ph), 5,58 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,8,  $J_{4',5'}$  9,8 Hz, H-4'), 5,25 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  1,4 Hz, H-1), 5,15 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,48 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  7,0 Hz, H-6a), 4,33 (s, 1 H, H-1'), 4,26 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,18 (m, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,0,  $J_{4,5}$  5,0 Hz, H-5), 4,17 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,05 (m, 1 H,  $J_{2,3}$  1,6 Hz, H-3), 4,04 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 3,89 (d, 1 H,  $J_{2',3'}$  3,0 Hz, H-2'), 3,79 (dd, 1 H, H-2), 3,67 (ddd, 1 H, H-4), 3,50 (ddd, 1 H, H-6b), 3,17 (dd, 1 H, H-3), 3,16 (m, 1 H,  $J_{5',6'}$  6,0 Hz, H-5'), 1,66 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1,22 (d, 3 H,  $\text{H}_3$ -6').

*Anal.* Ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_9$  (645,3): C, 65,14; H, 6,04; N, 6,51. Gef.: C, 65,01; H, 5,98; N, 6,47.

2-Acetamido-3-O-(4-O-acetyl-2,3-di-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranosyl)-1,6-anhydro-4-O-benzyl-2-desoxy- $\beta$ -D-galactopyranose (**32**). — Durch eine Lösung von **31** (45 mg, 0,07 mmol) in Pyridin (3 mL) und Wasser (3 mL) wird bei 45° Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach 3 h wird das Lösungsmittel *in vacuo* abdestilliert. Es wird anschließend in Dichlormethan aufgenommen und mit einer 0,5M-methanolischen HCl-Lösung auf pH 4 angesäuert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pyridin (2,0 mL) und Acetanhydrid (1,0 mL) aufgenommen und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird wie für **29** beschrieben aufgearbeitet. Das Hauptprodukt wird säulenchromatographisch isoliert (Toluol–Ethanol 6:1, v/v); Ausb. 17 mg (37%), Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +41,5^\circ$  (c 0,9, Chloroform);  $^1\text{H-N.m.r.}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7,59–6,90 (m, 15 H, 3 Ph), 5,66 (dd, 1 H,  $J_{3',4'}$  9,8,  $J_{4',5'}$  9,8 Hz, H-4'), 5,17 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 5,15 (dd, 1 H,  $J_{1,2}$  1,4 Hz, H-1), 5,02 (d, 1 H,  $J_{\text{NH},2}$  8,0 Hz, NH), 4,92 (d, 1 H,  $J$  12,0 Hz,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,91 (ddd, 1 H,  $J_{2,3}$  1,4 Hz, H-2), 4,62 (d, 1 H,  $J_{6a,6b}$  7,0 Hz, H-6a), 4,55 (s, 1 H, H-1'), 4,28–4,21 (m, 3 H,  $\text{CH}_2$ -Ph), 4,16 (m, 1 H,  $J_{5,6b}$  5,0,  $J_{4,5}$  4,0 Hz, H-5), 4,10 (d, 1 H,  $J$

12,0 Hz,  $CH_2$ -Ph), 4,00 (ddd, 1 H,  $J_{3,4}$  5,0,  $J_{3,5}$  3,0 Hz, H-3), 3,94 (d, 1 H,  $J_{2',3}$  3,0 Hz, H-2'), 3,56 (ddd, 1 H, H-6b), 3,55 (m, 1 H,  $J_{5',6}$  6,0 Hz, H-5'), 3,44 (ddd, 1 H, H-4), 3,29 (dd, 1 H, H-3'), 1,66 (s, 3 H,  $CH_3CO$ ), 1,45 (d, 3 H,  $H_{3-6'}$ ), 1,35 (s, 3 H,  $CH_3CO$ );  $^{13}C$ -N.m.r. (100,64 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$   $J_{C-1,H-1}$  173,86 Hz, C-1), 97,63 (d,  $J_{C-1',H-1'}$  167,32 Hz, C-1').

*Anal.* Ber. für  $C_{17}H_{13}NO_{11}$  (677,3): C, 65,61; H, 6,35; N, 2,07. Gef.: C, 65,40; H, 6,28; N, 2,00.

*2-Acetamido-2-desoxy-3-O- $\beta$ -1-rhamnopyranosyl-D-galactopyranose (37).* — Das Disaccharid **27** (60 mg, 0,1 mmol) wird in Acetanhydrid (2 mL) und Trifluoressigsäure (0,1 mL) gelöst und 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird i. Hochvac. eingengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Rückstand wird in absol. Methanol (2 mL) aufgenommen und mit 1% Natriummethoxid-Lösung (0,1 mL) 1 Tag gerührt. Es wird mit Amberlite IR-120 ( $H^+$ ) Ionenaustauscher neutralisiert, über Celite abfiltriert und *in vacuo* zum Sirup eingengt. Der Sirup wird in Methanol-1,4-Dioxan 10:1, v/v (3 mL) aufgenommen und mit 10% Palladiumkohle 1 Tag bei Normaldruck hydriert. Es wird wiederum über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Hochvac. abgedampft. Der zurückbleibende Sirup ist chromatographisch einheitlich; Ausb. 16 mg (70%).  $[\alpha]_D^{20} +8,0^\circ$  (c 0,5, Methanol).

*Anal.* Ber. für  $C_{14}H_{15}NO_{11}$  (838,0): C, 43,90; H, 6,53; N, 3,66. Gef.: C, 43,80; H, 6,30; N, 3,50.

DANK

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln für dieses Forschungsvorhaben zu Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemischen Industrie dankt W. Kutschker für die Bereitstellung eines Promotionsstipendiums.

## LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND W. KUTSCHKER *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 557–569
- 2 H. PAULSEN, W. KUTSCHKER UND O. LOCKHOFF *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3233–3241
- 3 H. PAULSEN UND O. LOCKHOFF *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3102–3114
- 4 H. PAULSEN *Angew. Chem.*, 94 (1982) 184–201, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 155–173
- 5 F. KATZENHELENBOGEN, M. MUCZYK UND F. ROMANOWSKA *Eur. J. Biochem.*, 61 (1976) 191–197
- 6 V. POZGAY, P. NANASI UND A. NISZMILYI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 828–831
- 7 V. K. HANDA, C. F. PISKORZ, J. J. BARTLOW UND K. L. MATTA *Carbohydr. Res.*, 79 (1979) 5–7
- 8 E. J. COREY UND J. W. SUGGS *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3224.
- 9 T. OGAWA, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) 1–5
- 10 I. M. J. FRECHET UND H. H. BAER, *Carbohydr. Res.*, 42 (1975) 369–372
- 11 H. PAULSEN, C. KOLAR UND W. STENZEL *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2370–2375
- 12 R. U. LEMIEUX UND R. M. RATCLIFFE *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1244–1251
- 13 H. PAULSEN UND V. SINNWEI *Chem. Ber.*, 111 (1978) 879–889
- 14 H. PAULSEN, C. KOLAR UND W. STENZEL *Angew. Chem.*, 88 (1976) 478, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 440–441.
- 15 A. LIPTAK, P. FUGEDI UND P. NANASI, *Carbohydr. Res.*, 65 (1978) 209–217
- 16 I. INOUE, Y. YAMADA, T. ADACHI UND M. SANEYOSHI *Synthesis*, (1977) 45–46