

ENTWICKLUNG EINES SYNTHESBLOCKS DER 3-*O*- β -D-GALACTO-PYRANOSYL-D-GALACTOPYRANOSE*

HANS PAULSEN, THOMAS HASENKAMP UND MICHAEL PAAL

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

(Eingegangen am 3. Januar 1985; angenommen in revidierter Form, 10. Juni 1985)

ABSTRACT

In the presence of trimethylsilyl triflate, 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetyl- β -D-galactopyranose reacted with benzyl 4-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranoside to give benzyl 2,6-di-*O*-benzyl-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranoside further converted into the synthetic block 1,2,4,6-tetra-*O*-acetyl-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranose. This, in the presence of a Lewis acid catalyst and with the corresponding glycosyl acceptors, gave 8-methoxycarbonyloctyl 3-*O*- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranoside and 8-methoxycarbonyloctyl *O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-deoxy- α -D-galactopyranoside.

ZUSAMMENFASSUNG

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- β -D-galactopyranose läßt sich mit Benzyl-4-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-benzyl- β -D-galactopyranosid bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat zum Disaccharid Benzyl-2,6-di-*O*-benzyl-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranosid umsetzen. Hieraus ist der Disaccharid-Syntheseblock 1,2,4,6-Tetra-*O*-acetyl-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranose erhältlich, der sich bei Gegenwart von Lewis-Säure Katalysatoren mit entsprechenden Glycosylakzeptoren zum 8-Methoxycarbonyloctyl-3-*O*- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranosid und zum 8-Methoxycarbonyloctyl-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosid verknüpfen läßt.

EINFÜHRUNG

Die Disaccharidsequenz *O*- β -D-Galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-*O*- β -D-galactopyranosyl kommt als Endgruppe besonders in der sogenannten Core-B-Struktur vor, die in den Proteoglycanen vorhanden ist^{2,3}. Das Disaccharid ist β -D-(1 $\rightarrow$ 4)-gly-

*LXIV. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden" LXIII. Mitteil., siehe Zit. 1.

cosidisch an *O*- β -D-Xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-L-serin gebunden³. Das gleiche Strukturelement aus zwei D-Galactoseeinheiten wird ferner in den Seitenketten der komplexeren Glycoproteine von Lymphozyten gefunden⁴. Es besteht somit ein Interesse nach einem Syntheseblock, der die Anknüpfung dieser Disaccharideinheit an andere Saccharide in einem Schritt erlaubt. Ein derartiger am anomeren Zentrum funktionalisierbarer Syntheseblock wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben und in seinen Reaktionen überprüft. Es sei noch erwähnt, daß die Einheit β -D-Galp-(1 $\rightarrow$ 3)-D-Gal innerhalb der Kette auch in Exopolysacchariden von *Klebsiella*-Typen auftritt^{5,6}.

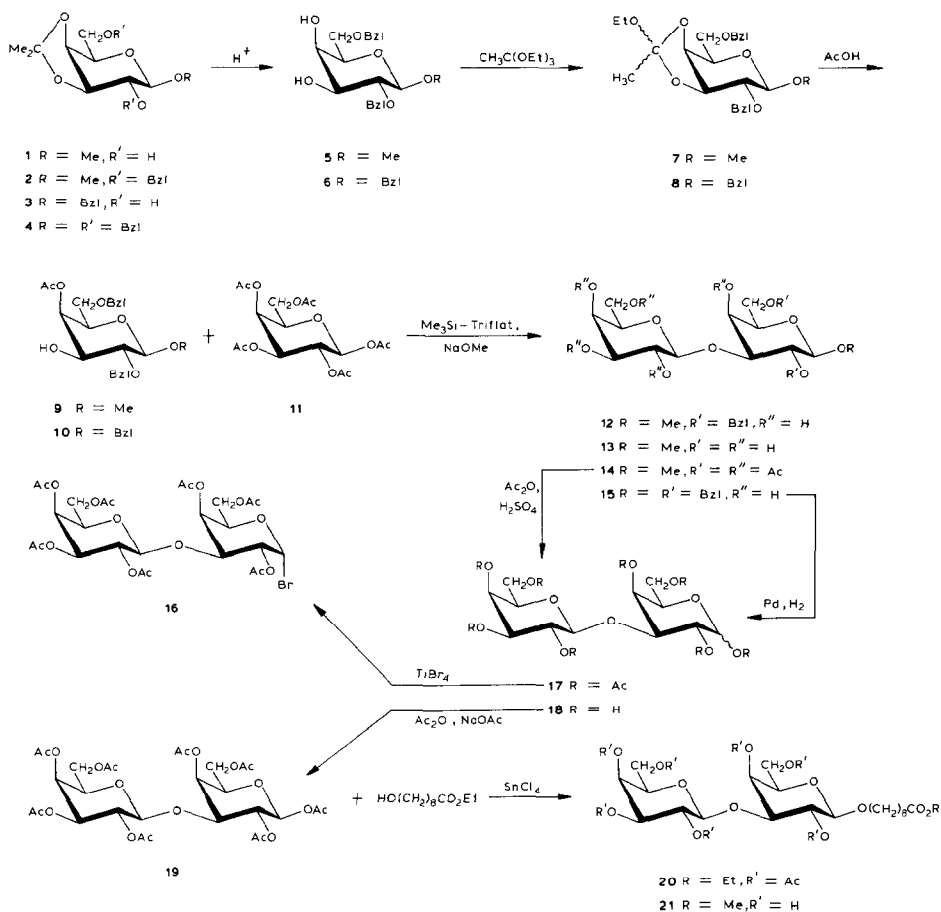
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Ausgangsprodukt für die Gewinnung des Disaccharides erwies es sich am günstigsten, von den bekannten Glycosiden **1** (Zit. 7) oder **3** (Zit. 8) auszugehen, die beide günstiger durch Isopropylidenierung unter thermodynamischen Bedingungen^{9,10} gut zugänglich sind. Die Benzylierung ergibt dann die Benzylether **2** (Zit. 11) und **4** (Zit. 12), aus denen leicht durch Hydrolyse mit Trifluoressigsäure die partiell benzylierten Verbindungen **5** (Zit. 11) und **6** (Zit. 13) erhältlich sind. Durch Umsetzung mit Triethylorthoacetat ist aus **5** der Orthoester **7** und aus **6** der Orthoester **8** darstellbar. Beide Orthoester werden unmittelbar mit wäßriger Essigsäure hydrolysiert, wobei nach der Regel von King und Allbutt¹⁴ jeweils das Produkt mit axialer *O*-Acetylgruppe (**9** oder **10**) entsteht. Mit **9** und **10** sind zwei geeignete Glycosylakzeptoren zur Herstellung der gewünschten (1 $\rightarrow$ 3)-glycosidischen Verknüpfung verfügbar.

Als Glycosyldonator wurde die 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- β -D-galactopyranose (**11**) gewählt. Nach dem von uns angegebenen Verfahren ist **11** mit **9** oder **10** bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat zu den Disacchariden umzusetzen. Die Reaktion verläuft^{15,16} mit Nachbargruppenunterstützung unter Austritt der anomeren OAc-Gruppe in **11**. Nach Entacetylierung und Reinigung gelangt man auf diesem Wege zu den beiden β -glycosidisch verknüpften Disacchariden **12** und **15** in 70–80% Ausbeute. Eine wesentliche Spaltung der Benzylether in **9** und **10** während der Trimethylsilyltriflat-Reaktion, wie sie in manchen Fällen auftreten kann, wird hier nicht beobachtet.

Das Methylglycosid **12** kann nach hydrogenolytischer Abspaltung der Benzylether-Gruppen über das Acetat **14** der Acetolyse mit Acetanhydrid–Schwefelsäure zugeführt werden. Auf diesem Wege gelangt man in 56% Ausbeute zum Octaacetat **17**, das als Anomerengemisch von α : β -Form wie 1:1 anfällt. Dieses Gemisch kann direkt für die Halogenierung mit Titanetetrabromid¹⁷ benutzt werden. Diese führt zum α -D-Glycosylbromid **16**. Damit steht ein am anomeren Zentrum funktionalisierter Synthesebaustein dieses Disaccharides für weitere Glycosidsynthesen zur Verfügung.

Will man eine Lewis-Säure-katalysierte Glycosidverknüpfung mit dem Disaccharidblock, z.B. Trimethylsilyltriflat, durchführen, so benötigt man das reine

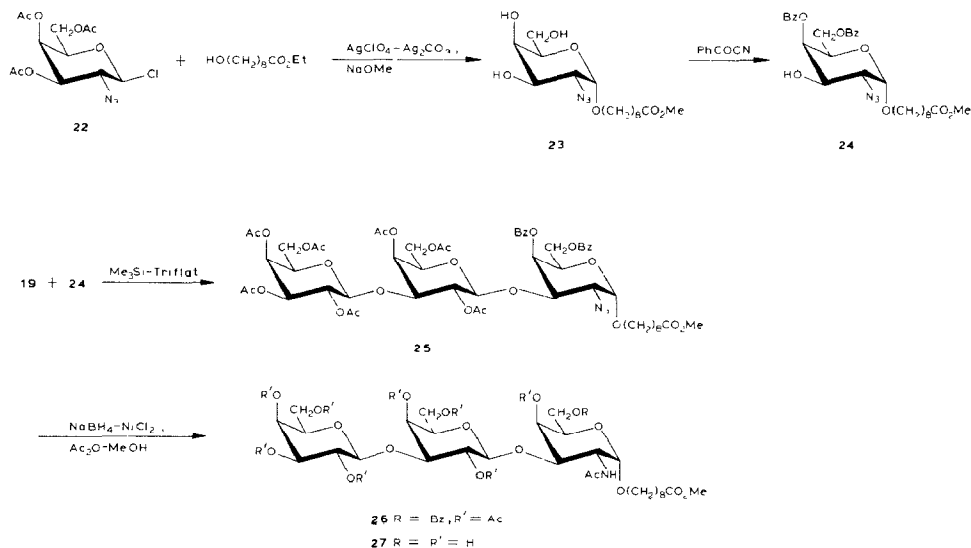


β -Acetat **19**, da derartige Reaktionen nur mit Nachbargruppenunterstützung gelingen und somit das α -Acetat nicht reagiert¹⁵. Man kann das β -Acetat **19** sehr gut aus dem Benzylglycosid **15** gewinnen. Die hydrogenolytische Abspaltung der Benzylgruppen mit Pd-C-Ameisensäure¹⁸ ergibt **18**, dessen Acetylierung mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat das gewünschte β -Acetat **19** liefert.

Das Produkt **19** wurde mit dem Spacer 8-Ethoxycarbyloctanol¹⁹ unter Lewis-Säure-Katalyse umgesetzt. Hierbei erwies sich Trimethylsilyltriflat als Katalysator als weniger günstig. Die besten Ergebnisse wurden nach Optimierung mit dem auch von Banoub und Bundle²⁰ benutzten Zinntetrachlorid erreicht. Bei -10° erhält man in 75% nur das β -verknüpfte Produkt **20**, das sich zu **21** entacetylieren läßt.

Eine weitere Glycosidsynthese mit dem Syntheseblock **19** wurde mit dem Glycosylakzeptor **24** durchgeführt. Verbindung **24** ist durch selektive Benzoylierung mit Benzoylcyamid aus **23** zugänglich²¹. Für die Darstellung des α -Glycosids

23 ist am günstigsten, wenn man für die Glycosidierungsreaktion zu **23** das β -Chlorid **22** einsetzt und mit 8-Ethoxycarbonyloctanol¹⁹ bei Gegenwart von Silberperchlorat–Silbercarbonat umsetzt. Der Anteil des α -Glycosids ist hierbei günstiger als nach dem bisherigen Verfahren²², so daß das α -Glycosid des Azidozuckers **23** isolierbar wird.



Die Glycosidsynthese von **19** mit **24** gelingt mit Trimethylsilyltriflat als Katalysator. Man gelangt dann zum Trisaccharid **25**. Nach Reduktion der Azidogruppe mit Natriumborhydrid–Nickelchlorid²³ und anschließender *N*-Acetylierung zu **26** ist eine *O*-Entacylierung zum vollständig entblockierten Trisaccharid **27** möglich. Das Trisaccharid **27** enthält die Kohlenhydratsequenz des T-Antigens, die hier am nicht reduzierenden Ende um eine weitere D-Galactoseeinheit verlängert ist. Das Disaccharid **21** und das Trisaccharid **27** können in bekannter Weise über den Spacer an Proteine angeknüpft werden²⁴ und sind dann für immunologische Tests einsetzbar.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator (Merck GF₂₅₄) verfolgt. Detektion: U.V.-Absorption, Ansprühen mit 10%iger alkoholischer H₂SO₄ und Wärmebehandlung. Laufmittelsysteme: Ethylacetat–Petrolether 60–70, Toluol–Aceton, Chloroform–Methanol. Molekularsieb 3A und 4A wurde in Perlform (Merck) eingesetzt. Präparative Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM, Merck); Verhältnis Kieselgel:Substanzgemisch 100:1. Schmelzpunkte: Leitz Heiztischmikroskop, nicht korrigiert. Optische

Drehungen: Polarimeter Perkin–Elmer 241 und 243 in 1 dm-Küvetten bei 589 nm. $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektren: Bruker WM 400, interner Standard Me_4Si . Die Zuordnung erfolgte durch Doppelresonanzexperimente oder Deuteriumaustausch. Die Auswertung der Kopplungskonstanten erfolgte nach erster Ordnung.

Methyl-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosid (1). — Methyl- β -D-galactopyranosid⁷ (170 mg, 0.87 mmol) wird in absol. *N,N*-Dimethylformamid (9 mL) mit 2,2-Dimethoxypropan (137 mg, 1.31 mmol, 1.5 eq.) und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure bei 80° 1 h gerührt. Es wird mit Triethylamin neutralisiert, eingengt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Aceton–Toluol 1:1); Ausb. 157 mg (76%), Schmp. 125°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +17.3^\circ$ (c 1.1, Chloroform); Lit.¹¹ Schmp. 130–132°, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} +21.7^\circ$ (c 1.18, Wasser).

Methyl-2,6-di-O-benzyl-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosid (2). — Darstellung nach Lit.¹¹.

*Benzyl-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosid*¹² (3). — Darstellung aus Benzyl- β -D-galactopyranosid⁸, wie bei 1 beschrieben.

Benzyl-2,6-di-O-benzyl-3,4-O-isopropyliden- β -D-galactopyranosid (4). — Darstellung nach Lit.¹³.

Methyl-2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (5). — Verbindung 2 (230 mg, 0.56 mmol) wird in 60%iger wäßriger Trifluoressigsäure (6 mL) gelöst und bei 20° 30 min gerührt. Es wird *in vacuo* eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat–Petrolether 1:1; ebenso D.c.); Ausb. 200 mg (86% bezogen auf 1), Schmp. 80–81°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +10^\circ$ (c 0.4, Chloroform); Lit.¹¹ Schmp. 83–85°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +8.6^\circ$ (c 1.08, Chloroform).

Benzyl-2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (6). — Darstellung aus 4 wie bei 5 beschrieben; R_{F} 0.28; Ausb. 1.53 g (82.5%), Schmp. 103–104°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -12.9^\circ$ (c 0.7, Chloroform); Lit.¹³ Schmp. 107°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -14.4^\circ$ (c 1.9, Dichlormethan).

Methyl-2,6-di-O-benzyl-3,4-O-(1-ethoxyethyliden)- β -D-galactopyranosid (7). — Verbindung 5 (200 mg, 0.53 mmol) wird in absol. Toluol (10 mL) gelöst, Triethylorthoacetat (867 mg, 53.4 mmol) sowie katalytische Mengen *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und 45 min bei 20° gerührt (D.c.: Ethylacetat–Petrolether 1:1; R_{F} 5 0.22, R_{F} 7 0.52). Es wird mit Triethylamin neutralisiert und *in vacuo* eingengt. Es wird mit Chloroform (50 mL) aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingengt. Das chromatographisch einheitliche Produkt wird unmittelbar weiter umgesetzt.

Benzyl-2,6-di-O-benzyl-3,4-O-(1-ethoxyethyliden)- β -D-galactopyranosid (8). — Verbindung 6 (1.22 g, 2.70 mmol) wird in absol. Toluol (60 mL) gelöst, Triethylorthoacetat (3.5 g, 21.6 mmol) sowie katalytische Mengen *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und bei 20° 1.5 h gerührt (D.c.: Ethylacetat–Petrolether 1:1; R_{F} 8 0.60). Es wird mit Triethylamin neutralisiert, *in vacuo* eingengt und mit Chloroform (100 mL) aufgenommen. Es wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingengt. Das chromatographisch einheitliche Produkt wird unmittelbar umgesetzt.

Methyl-4-O-acetyl-2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (9). — Verbindung

7 (237 mg, 0.53 mmol) wird in 80%iger wäßriger Essigsäure (25 mL) gelöst und bei 40° 10 min gerührt. Es wird *in vacuo* eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. (Ethylacetat–Petrolether 1:1, ebenso D.c.); Ausb. 198 mg (89% bezogen auf **2**), Sirup, $[\alpha]_D^{23} -9.5^\circ$ (*c* 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.38 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.5, $J_{4,5}$ 0.9 Hz, H-4), 4.99–4.46 (m, 4 H, AB-Systeme, 2 CH_2Ph), 4.43 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 3.76 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.9, $J_{5,6}$ 6.3 Hz, H-5), 3.76 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.8, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 3.68 (s, 3 H, OMe), 3.67 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 9.8 Hz, H-6a), 3.63 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.4, $J_{6a,6b}$ 9.7 Hz, H-6b), 3.57 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 9.7 Hz, H-2), 2.40 (s, 1 H, OH-3).

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_7$ (416.5): C, 66.33; H, 6.78. Gef.: C, 65.93; H, 6.52.

Benzyl-4-O-acetyl-2,6-di-O-benzyl- β -D-galactopyranosid (10). — Verbindung **8** (1.40 g, 2.70 mmol) wird in 80%iger wäßriger Essigsäure (80 mL) gelöst und 10 min bei 40° gerührt. Es wird *in vacuo* eingengt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat–Petrolether 1:1, ebenso D.c.); Ausb. 1.19 g (90% bezogen auf **6**), Sirup, $[\alpha]_D^{23} -23.1^\circ$ (*c* 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 5.38 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.5, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.05–4.66 (m, 4 H, AB-Systeme, 2 CH_2Ph), 4.57 (m, 1 H, AB-System, CHPh), 4.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7 Hz, H-1), 4.48 (m, 1 H, AB-System, CHPh), 3.75 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.9, $J_{5,6}$ 6.2 Hz, H-5), 3.73 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.8, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{3,\text{OH}}$ 2.6 Hz, H-3), 3.60 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 9.8 Hz, H-6a), 3.56 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 9.7 Hz, H-2), 3.55 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 9.7 Hz, H-6b), 2.44 (d, 1 H, $J_{3,\text{OH}}$ 2.6 Hz, OH-3), 2.06 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (492.6): C, 70.71; H, 6.55. Gef.: C, 70.32; H, 6.52.

Methyl-2,6-di-O-benzyl-3-O- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranosid (12). — Verbindung **9** (362 mg, 0.74 mmol) wird in absol. Dichlormethan (30 mL) gelöst, Molekularsieb 4A, das Acetat **11** (316 mg, 0.81 mmol) sowie Trimethylsilyltriflat (0.2 mL) zugegeben und 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird mit Triethylamin neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* eingengt. Zur chromatographischen Reinigung wird entacetyliert. Der Sirup wird in absol. Methanol (48 mL) gelöst, Natriummethoxid (1 mL) zugegeben und bei 20° gerührt. Es wird mit saurem Ionenaustauscher Lewatit CP 3050 (Merck) neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* eingengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung (Chloroform–Methanol 5:1); Ausb. 315 mg (80%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -22.1^\circ$ (*c* 2.2, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3) der durch Nachacetylierung von **12** erhaltenen Verbindung: δ 5.40 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.7, $J_{4',5'}$ 0.6 Hz, H-4'), 5.33 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 5.16 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0, $J_{2',3'}$ 10.6 Hz, H-2'), 4.94 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 3.5 Hz, H-3'), 4.88 (m, 1 H, AB-System, CHPh), 4.86 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 4.58 (m, 1 H, AB-System, CHPh), 4.52 (q, 2 H, AB-System, CH_2Ph), 4.31 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.10 (d, 1 H, $J_{5,6}$ 7.0 Hz, H-6a,6b), 3.84 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.7, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-3), 3.76 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1.0, $J_{5,6a}$ 6.5, $J_{5,6b}$ 7.0 Hz, H-5), 3.72 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 0.6, $J_{5',6a'}$ 6.0, $J_{5',6b'}$ 5.7 Hz, H-5'), 3.60 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8, $J_{2,3}$ 9.5 Hz, H-2), 3.60 (s, 3 H, OMe), 3.55 (d, 2 H, $J_{5',6'}$ 5.9 Hz, H-6a',6b'), 2.16, 2.10, 2.01, 1.98, 1.89 (5 s, 15 H, 5 OAc).

Anal. Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{11}$ (536.6): C, 60.44; H, 6.76. Gef.: C, 60.18; H, 6.65.

Benzyl-2,6-di-O-benzyl-3-O- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranosid (15). — Verbindung **10** (1.14 g, 2.32 mmol) wird in absol. Dichlormethan (60 mL) gelöst, Molekularsieb 4A, das Acetat **11** (905 mg, 2.32 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.25 mL) zugegeben und 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird mit Triethylamin neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* eingeeengt. Zur säulenchromatographischen Reinigung muß entacetyliert werden. Der Sirup wird in absol. Methanol (60 mL) gelöst, Natriummethoxid (2 mL) zugegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Danach wird mit saurem Ionenaustauscher Lewatit CP 3050 (Merck) neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* eingeeengt. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung (Chloroform-Methanol 5:1, ebenso D.c.: R_F **6** 0.72, R_F **15** 0.38); Ausb. 997 mg (70%), Schmp. 160–162°, $[\alpha]_D^{22}$ -19.5° (c 0.94, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 4.91, 4.66 (m, 2 H, AB-System, CH_2Ph), 4.81, 4.60 (2 q, 4 H, 2 AB-Systeme, 2 CH_2Ph), 4.60 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.5 Hz, H-1'), 4.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7 Hz, H-1), 4.06 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.3, $J_{4,5}$ 0.6 Hz, H-4), 3.79 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.7, $J_{3,4}$ 3.4 Hz, H-3), 3.59 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7, $J_{2,3}$ 9.6 Hz, H-2), 3.45 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 9.8, $J_{3',4'}$ 3.3 Hz, H-3').

Anal. Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{11}$ (612.7): C, 64.69; H, 6.58. Gef.: C, 64.21; H, 6.64.

2,4,6-Tri-O-acetyl-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α -D-galactopyranosylbromid (16). — Verbindung **17** (80 mg, 0.12 mmol) wird in absol. Dichlormethan (1.5 mL) und absol. Ethylacetat (0.15 mL) gelöst, TiBr_4 (400 mg, 1.09 mmol) zugegeben und bei 20° 1.5 h lang gerührt (D.c.: Ethylacetat-Petroläther 3:1; R_F **17** 0.44, R_F **16** 0.53). Es wird mit absol. Toluol verdünnt, mit wasserfreiem Natriumacetat bis zur Entfärbung des Reaktionsgemisches versetzt, filtriert und *in vacuo* eingeeengt. Das erhaltene Bromid wird unmittelbar umgesetzt.

1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- α,β -D-galactopyranose (17). — Verbindung **12** (301 mg, 0.56 mmol) wird in absol. Methanol (30 mL) gelöst, Pd-C (10%, 134 mg) zugegeben und 2 Tage lang bei Raumtemp. hydriert zu **13** (D.c.: Chloroform-Methanol 1:1, R_F 0.27). Es wird *in vacuo* eingeeengt, mit absol. Pyridin (10 mL) und Acetanhydrid (1 mL) versetzt und bei 20° gerührt. Es wird filtriert und *in vacuo* eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt **14** wird unmittelbar weiter umgesetzt. Hierzu wird in Acetanhydrid (7 mL) gelöst, bei -30° eine Mischung aus Acetanhydrid (8 mL) und konzentrierter H_2SO_4 (0.15 mL) zugegeben und 2 Tage bei -30° stehengelassen. Anschließend wird mit Triethylamin neutralisiert, *in vacuo* eingeeengt und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Das erhaltene Produkt liegt als Anomerenmischung vor, in der das α -Acetat stark überwiegt. Säulenchromatographisch wird das α -Produkt abgetrennt (Ethylacetat-Petroläther 3:1, ebenso D.c.: R_F **17** 0.34); Ausb. 181 mg (57%), Sirup, $\alpha:\beta$ -Form wie 1:1. Zur Bestimmung der optischen Drehung und des $^1\text{H-N.m.r.}$ -Spektrums wurde eine kleine Probe der reinen α -Form durch Chromatographie gewonnen; $[\alpha]_D^{23}$ $+45^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3) der α -Form: δ 6.30 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.7 Hz, H-1), 5.51 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 5.36 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.5, $J_{4,5}$

1.0 Hz, H-4), 5.31 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 10.3 Hz, H-2), 5.10 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-2'), 4.95 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.63 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 2.18, 2.14, 2.07, 2.00, 1.98 (8 s, 24 H, 8 OAc).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{38}O_{19}$ (678.6): C, 49.56; H, 5.64. Gef.: C, 49.70; H, 5.81.

1,2,4,6-Tetra-O-acetyl-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranose (19). — Verbindung **15** (1.7 g, 2.77 mmol) wird in methanolischer Ameisensäurelösung (10%, 100 mL) gelöst, unter Stickstoff zu einer Mischung von Pd-C (10%, 0.6 g) in methanolischer Ameisensäurelösung (10%, 100 mL) gegeben und bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h und 18 h wird jeweils Pd-C (10%, 0.6 g) zugefügt und nochmals 3 h bei Raumtemp. gerührt (D.c.: Chloroform-Methanol 1:1). Der Katalysator wird abfiltriert und die Lösung *in vacuo* eingeeengt. Das kristalline Produkt **18** wird zur Acetylierung in Acetanhydrid (19 mL) suspendiert, auf 80° erhitzt und wasserfreies Natriumacetat (1 g) zugegeben. Nach 3 h wird auf Eis gegossen, mit Eiswasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Ethylacetat-Petrolether 3:1, ebenso D.c.: R_F **19** 0.34); Ausb. 1.44 g (76.5%) amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{22} +19^\circ$ (c 0.2, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 5.62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1), 5.43 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.6, $J_{4',5'}$ 0.7 Hz, H-4'), 5.36 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.2, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 5.32 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-2), 5.10 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8, $J_{2',3'}$ 10.4 Hz, H-2'), 4.94 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.4, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 4.62 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 3.93 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-3), 2.17, 2.15, 2.11, 2.09, 2.07, 2.03, 1.97 (8 s, 24 H, 8 OAc).

Anal. Ber. für $C_{28}H_{38}O_{19}$ (678.6): C, 49.56; H, 5.64. Gef.: C, 49.56; H, 5.72.

8-Ethoxycarbonyloctyl-2,4,6-tri-O-acetyl-3-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranosid (20). — Verbindung **19** (100 mg, 1.47 mmol) wird in absol. Dichlormethan (2 mL) gelöst und Molekularsieb 4A zugegeben. Danach wird auf -10° gekühlt, $SnCl_4$ (38 mg, 1.47 mmol) und 8-Ethoxycarbonyloctanol (30 mg, 1.47 mmol) zugefügt und bei -10° 4 h gerührt. Durch Zugabe von Triethylamin wird neutralisiert, auf Raumtemp. erwärmt, mit Chloroform (50 mL) verdünnt, mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* eingeeengt. Das erhaltene Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Ethylacetat-Petrolether 3:1, ebenso D.c.: R_F **20** 0.47, R_F **19** 0.34); Ausb. 91 mg (75%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} -4^\circ$ (c 0.2, Chloroform); 1H -N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 5.39 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 5.37 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.5, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 5.16 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-2), 5.12 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 10.6 Hz, H-2'), 4.97 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.6, $J_{3',4'}$ 3.5 Hz, H-3'), 4.66 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.35 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.26 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2, $J_{3,4}$ 3.5 Hz, H-3), 3.65, 3.43, 2.30 (m, 5 H, Spacer), 2.19, 2.18, 2.15, 2.10, 2.09, 2.04, 2.00 (7 s, 21 H, 7 OAc), 1.60, 1.34, 1.28 (m, 16 H, Spacer).

Anal. Ber. für $C_{37}H_{56}O_{20}$ (820.8): C, 54.14; H, 6.88. Gef.: C, 53.83; H, 6.94.

8-Methoxycarbonyloctyl-3-O- β -D-galactopyranosyl- β -D-galactopyranosid (21). — Verbindung **20** (52 mg, 0.633 μ mol) wird in absol. Methanol (5 mL) gelöst, mit Natriummethoxid (0.5 mL, 1N) versetzt und 18 h lang bei Raumtemp. gerührt.

Es wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert, *in vacuo* eingengt und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform–Methanol 1:1, ebenso D.c.: R_F **21** 0.49); Ausb. 25 mg (80%), Schmp. 129°, $[\alpha]_D^{20}$ -5.6° (c 0.9, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 4.44 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.6 Hz, H-1'), 4.38 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.4 Hz, H-1), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 2.32, 1.61, 1.31 (m, 14 H, Spacer).

8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (23). — Zu einer Mischung von absol. Toluol (30 mL) und absol. Dichlormethan (30 mL) wird 8-Ethoxycarbonyloctanol (1.9 g, 9.39 mmol), Molekularsieb 4A, Ag_2CO_3 (820 mg) und AgClO_4 (80 mg) gegeben. Bei Raumtemp. wird unter Rühren **22** (2.86 g, 8.54 mmol), gelöst in absol. Toluol (22.8 mL) und absol. Dichlormethan (2.2 mL), in 2 h zugetropft; **22** und **23** sind chromatographisch nicht unterscheidbar. Es werden daher entacetylierte Proben im D.c. untersucht (D.c.: Aceton–Toluol 1:1, R_F **22** 0.79). Nach 18 h wird über Celite filtriert, *in vacuo* eingengt und mit Chloroform (200 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* zum Sirup eingengt. Es wird in absol. Methanol (15 mL) gelöst und durch Zugabe von Natriummethoxid (1%, 1 mL) in 18 h bei Raumtemp. entacetyliert. Die Reaktionsmischung wird mit saurem Ionenaustauscher Lewatit CP 3050 (Merck) neutralisiert, filtriert und *in vacuo* eingengt. Das erhaltene Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform–Methanol 5:1, ebenso D.c.: R_F **23** 0.46); Ausb. 1.43 g (46.5%), Sirup, $[\alpha]_D^{23}$ $+102.5^\circ$ (c 0.75, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3) von dem durch Acetylierung von **23** gewonnen Acetat: δ 5.45 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.2, $J_{4,5}$ 1.2 Hz, H-4), 5.37 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.2, $J_{3,4}$ 3.3 Hz, H-3), 5.06 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1), 4.21 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 1.2, $J_{5,6b}$ 6.0 Hz, H-5), 3.66 (s, 3 H, OCH_3), 3.60 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 11.2 Hz, H-2), 3.71 3.50, 2.30 (m, 4 H, Spacer), 2.14, 2.05 (3 s, 9 H, 3 OAc), 1.60 1.32 (m, 12 H, Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_7$ (375.4): C, 51.19; H, 7.79; N, 11.19. Gef.: C, 51.60; H, 7.60; N, 10.53.

8-Methoxycarbonyloctyl-2-azido-4,6-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (24). — Eine Lösung von **23** (442 mg, 1.18 mmol) in absol. Pyridin (1.3 mL) wird auf $+3^\circ$ gekühlt und in absol. Dichlormethan (1.3 mL) gelöstes Benzoylcyanid (386 mg, 2.94 mmol) innerhalb 1 h zugetropft. Es wird 24 h bei $+3^\circ$ gerührt. Durch Zugabe von Methanol (1 mL) wird überschüssiges Benzoylcyanid vernichtet und *in vacuo* zum Sirup eingengt, der anschließend an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt wird (Ethylacetat–Petrolether 2:3, ebenso D.c.: R_F **24** 0.41); Ausb. 454 mg (66%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ $+81^\circ$ (c 1.0, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.17–7.37 (m, 10 H, 2 OBz), 5.83 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.3, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 5.10 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 4.53 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 7.1, $J_{6a,6b}$ 10.5 Hz, H-6a), 4.48 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8, $J_{5,6a}$ 7.1, $J_{5,6b}$ 5.0 Hz, H-5), 4.31 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.1, $J_{6a,6b}$ 10.5 Hz, H-6b), 3.66 (s, 3 H, OCH_3), 3.63 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.5, $J_{2,3}$ 10.7 Hz, H-2), 3.75, 3.54, 2.29 (m, 4 H, Spacer), 1.60–1.30 (m, 12 H, Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_9$ (583.6): C, 61.74; H, 6.39; N, 7.20. Gef.: C, 61.67; H, 6.41; N, 7.15.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-azido-4,6-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (25). — Verbindung **24** (118 mg, 2.02 μ mol) wird in absol. Dichlormethan (2 mL) gelöst, Molekularsieb 4A, Verbindung **19** (137 mg, 0.02 μ mol) und Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (0.2 mL) zugegeben und bei Raumtemp. 5 h lang stehengelassen (D.c.: Ethylacetat–Petrolether 3:1, R_F **19** 0.41, R_F **24** 0.73, R_F **25** 0.59). Es wird mit Triethylamin neutralisiert, filtriert und *in vacuo* zum Sirup eingengt. Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Ethylacetat–Petrolether 2:1); Ausb. 109 mg (45%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +46.6^\circ$ (*c* 0.8, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.10–7.30 (m, 10 H, 2 OBz), 5.79 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.3, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.33 (dd, 1 H, $J_{3'',4''}$ 3.4, $J_{4'',5''}$ 1.0 Hz, H-4''), 5.31 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.3, $J_{4',5'}$ 0.6 Hz, H-4'), 5.11 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9, $J_{2',3'}$ 10.2 Hz, H-2'), 5.05 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.5 Hz, H-1), 5.04 (dd, 1 H, $J_{1'',2''}$ 7.8, $J_{2'',3''}$ 10.5 Hz, H-2''), 4.91 (dd, 1 H, $J_{2'',3''}$ 10.5, $J_{3'',4''}$ 3.4 Hz, H-3''), 4.67 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 7.0 Hz, H-1''), 4.52 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.9 Hz, H-1'), 3.81 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.2, $J_{3',4'}$ 3.4 Hz, H-3'), 3.75 (dd, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6, $J_{2,3}$ 10.6 Hz, H-2), 3.67 (s, 3 H, OCH_3), 2.59 (m, 2 H, Spacer), 2.15, 2.09, 2.05, 2.04, 1.99, 1.95, 1.91 (s, 21 H, 7 OAc), 1.59, 1.24 (m, 12 H, Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_{26}$ (1202.2): C, 55.95; H, 5.95; N, 3.50. Gef.: C, 56.01; H, 5.93; N, 3.37.

8-Methoxycarbonyloctyl-O-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,4,6-tri-O-acetyl- β -D-galactopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-4,6-di-O-benzoyl-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (26). — Verbindung **25** (50 mg, 0.42 μ mol) wird in Ethanol (0.5 mL) gelöst, mit ethanolischer NiCl_2 -Lösung (4% $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2% H_3BO_3 , 0.5 mL) und NaBH_4 (5 mg) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird durch Zugabe von Acetanhydrid (0.5 mL) bei Raumtemp. innerhalb von 4 h acetyliert. Zur Aufarbeitung wird über Celite filtriert, *in vacuo* eingengt und mit Chloroform (25 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, *in vacuo* eingengt und der Sirup säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Ethylacetat–Petrolether 3:1, ebenso D.c.: R_F **26** 0.23); Ausb. 43 mg (85%), Sirup, $[\alpha]_D^{20} +37.6^\circ$ (*c* 0.5, Chloroform); $^1\text{H-N.m.r.}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.20–7.30 (m, 10 H, 2 OBz), 5.97 (d, 1 H, $J_{2,\text{NH}}$ 7.5 Hz, NH), 5.77 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.0, $J_{4,5}$ 0.9 Hz, H-4), 4.95 (d, 1 H $J_{1,2}$ 3.4 Hz, H-1), 4.63 (d, 1 H, $J_{1'',2''}$ 8.0 Hz, H-1''), 4.50 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 2.31 (m, 2 H, Spacer), 2.13, 2.12, 2.05, 2.03, 2.02, 1.95, 1.91 (s, 24 H, 8 OAc), 1.59, 1.26 (m, 12 H, Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{75}\text{NO}_{27}$ (1218.2): C, 57.18; H, 6.71; N, 1.15. Gef.: C, 57.25; H, 6.12; N, 1.03.

8-Methoxycarbonyloctyl-O- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O- β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-2-acetamido-2-desoxy- α -D-galactopyranosid (27). — Verbindung **26** (15 mg, 0.123 μ mol) wird in absol. Methanol (1 mL) gelöst, mit Natriummethoxid (0.1%, 1 mL) versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Es wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert, *in vacuo* eingengt und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform–Methanol 1:2, ebenso D.c.: R_F **27** 0.6); Ausb.

7.7 mg (87%), amorphes Pulver, $[\alpha]_D^{20} +23.2^\circ$ (*c* 0.4, Methanol); $^1\text{H-N.m.r.}$ (270 MHz, D_2O ; bezogen auf Aceton, δ 2.04): δ 4.59 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.2 Hz, H-1), 4.53 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 1.92 (s, 3 H, NAc), 2.38, 1.60, 1.32 (m, 14 H, Spacer).

Anal. Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{NO}_{18}$ (715.8): C, 50.34; H, 7.46; N, 1.96. Gef.: C, 50.49; H, 7.38; N, 1.80.

DANK

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung bei den Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. PAULSEN UND H. TIETZ, *Carbohydr. Res.*, 144 (1985) 205–229.
- 2 J. MONTREUIL, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 37 (1980) 157–223.
- 3 E. L. STERN, B. LINDAHL UND L. RODÉN, *J. Biol. Chem.*, 246 (1971) 5707–5715.
- 4 R. KORNFELD, *Biochemistry*, 17 (1978) 1415–1423.
- 5 J. W. SUTHERLAND, *Surface Carbohydrates of the Prokaryotic Cell*, Academic Press, New York, 1977.
- 6 J. W. SUTHERLAND, *Biochemistry*, 9 (1970) 2180–2185.
- 7 J. L. FRAHN UND J. A. MILLS, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 1303–1305.
- 8 B. HELFERICH UND A. PORCK, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 586 (1954) 239–244.
- 9 A. HASEGAWA UND H. G. FLETCHER, JR., *Carbohydr. Res.*, 29 (1973) 209–222.
- 10 R. U. LEMIEUX UND H. DRIGUEZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4069–4075.
- 11 H. M. FLOWERS, *Carbohydr. Res.*, 39 (1975) 245–251.
- 12 A. LEVY, H. M. FLOWERS UND N. SHARON, *Carbohydr. Res.*, 4 (1967) 305–311.
- 13 S. DAVID, A. THIÉFRY UND A. VEYRIÈRES, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1981) 1796–1801.
- 14 J. F. KING UND A. D. ALLBUTT, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 1754–1769.
- 15 H. PAULSEN UND M. PAAL, *Carbohydr. Res.*, 135 (1984) 53–69.
- 16 T. OGAWA, K. BEPPU UND S. NAKABAYASHI, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) C6–C9.
- 17 H. PAULSEN, A. RICHTER, V. SINNWELL UND W. STENZEL, *Carbohydr. Res.*, 64 (1978) 339–361.
- 18 V. S. RAO UND A. S. PERLIN, *Carbohydr. Res.*, 83 (1980) 175–177.
- 19 H. J. BESTMANN, P. RAUGE UND R. KUNSTMANN, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 65–70.
- 20 J. BANOUB UND D. BUNDLE, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2091–2097.
- 21 H. PAULSEN, M. PAAL UND M. SCHULTZ, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 1759–1762.
- 22 R. U. LEMIEUX, R. M. RATCLIFFE UND D. A. BAKER, *Carbohydr. Res.*, 93 (1981) 35–41.
- 23 H. PAULSEN UND V. SINNWELL, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 879–889.
- 24 R. U. LEMIEUX, D. R. BUNDLE UND D. A. BAKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4076–4083.