Carbohydrate Research, 175 (1988) 283–293
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam – Printed in The Netherlands

Note

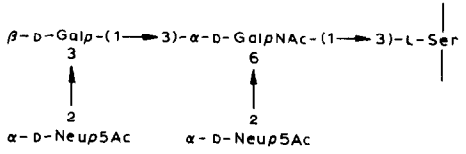
Synthese von *O*-(5-Acetamido-3,5-didesoxy-D-*glycero*-α-D-*galacto*-2-nonulopyranosylonsäure)-(2→3)-*O*-β-D-galactopyranosyl-(1→3)-2-acetamido-2-desoxy-D-galactopyranose*

HANS PAULSEN UND ULRICH VON DEESSEN

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

(Eingegangen am 9. April 1987; angenommen am 15. Juni 1987)

Die Struktur **1** kommt in zahlreichen *O*-Glycoproteinen als Basisstruktur vor. So enthält das Glycophorin fünfzehn derartiger Kohlenhydratreste an der Peptidkette gebunden[2]. Die in **1** enthaltene Core I-Struktur β-D-Gal*p*-(1→3)-α-D-GalAc*p* **1** läßt sich gut α-glycosidisch an die Hydroxylgruppe des Serins knüpfen[3] und derartige Bausteine können zum Aufbau von Glycopeptid-Segmenten benutzt werden[4]. Von den *N*-Acetylneuraminsäure enthaltenden Teilstrukturen von **1** haben wir kürzlich das Disaccharid α-Neu*p*5Ac-(2→6)-D-Gal*p*NAc synthetisiert[5]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die chemische Synthese des Trisaccharides α-Neu*p*5Ac-(2→3)-β-D-Gal*p*-(1→3)-D-Gal*p*NAc (**17**).



1

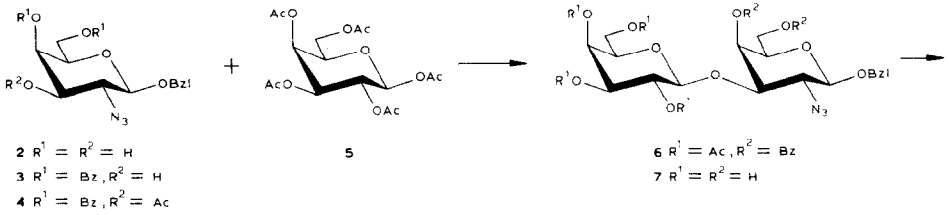
Die Glycosidsynthese mit dem Halogenid der *N*-Acetylneuraminsäure **13** läßt sich mit reaktiven primären OH-Gruppen noch so führen, daß die unerwünschte Nebenreaktion der Eliminierung zum entsprechenden ungesättigten Derivat sich in Grenzen halten läßt. Allerdings ist die Reaktion nicht stereoselektiv und liefert beide anomeren Verknüpfungsprodukte im Verhältnis ~1:1, die chromatographisch getrennt werden müssen[6]. Bei der Glycosidsynthese von **13** mit weniger

*Diese Arbeit ist Prof. Rezső Bognár mit besten Wünschen zum 75. Geburtstag gewidmet. LXXXIV. Mitteilung der Serie "Bausteine von Oligosacchariden". LXXXIII. Mitteil., siehe Zit. 1.

0008-6215/88/$ 03.50 © 1988 Elsevier Science Publishers B.V.

reaktiven sekundären OH-Gruppen tritt die unerwünschte Eliminierungsreaktion in verstärktem Maße auf und die Ausbeuten an Verknüpfungsprodukten sind begrenzt[7,8]. Diese Schwierigkeiten treten auch bei der hier beschriebenen Synthese auf. Daher ist es wichtig, einen entsprechend günstigen Glycosylakzeptor zu wählen.

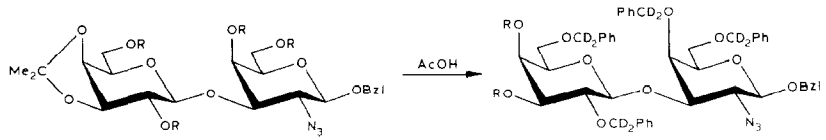
Der Glycosylakzeptor wird wie folgt synthetisiert. Ausgangsprodukt ist das Benzylglycosid der 2-Azido-2-desoxy-D-galactose[5,9] **2**. Die selektive Benzoylierung von **2** ergibt **3**. Das ^{1}H-N.m.r.-Spektrum des aus **3** erhaltenen Acetylierungsproduktes zeigt, daß in **3** die OH-3′-Gruppe unsubstituiert ist. Die Disaccharidsynthese von **3** mit dem Glycosyldonor **5** erfolgt bei Gegenwart von Trimethylsilyltriflat[10]. Das in 70% erhaltene Disaccharid **6** wird zu **7** entacyliert.



2 $R^1 = R^2 = H$
3 $R^1 = Bz, R^2 = H$
4 $R^1 = Bz, R^2 = Ac$

5

6 $R^1 = Ac, R^2 = Bz$
7 $R^1 = R^2 = H$



8 R = H
9 R = Ac
10 R = CD_2Ph

11 R = H
12 R = Ac

Es gelingt **7** mit 2,2-Dimethoxypropan selektiv in 80% in die Monoisopropyliden-Verbindung **8** zu überführen. Die Struktur von **8** ergibt sich aus dem Tetraacetat **9**. Zur Blockierung der Hydroxylgruppen wird **8** zweckmäßigerweise mit (α-$^2H_2$)Benzylbromid, das relativ leicht zugänglich ist[11], umgesetzt. Durch Einführung der partiell deuterierten Benzylethergruppierungen wird die ^{1}H-N.m.r.-spektroskopische Untersuchung der Folgeprodukte erleichtert, da in den Spektren keine Überlappung der Methylenprotonen der Benzylreste mit den Ringprotonen der Pyranoseringe eintritt. Nach saurer Abspaltung der Isopropylidengruppe steht der gewünschte Glycosylakzeptor **11** zur Verfügung. Von den beiden freien OH-Gruppen in **11** ist die OH-3′-Gruppe erheblich reaktiver als die OH-4′-Gruppe[12]. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte die Glycosidsynthese regioselektiv an der OH-3′-Gruppe erfolgen[7,8]. Durch die nicht substituierte OH-4′-Gruppe wird die Zugänglichkeit bei der Glycosidsynthese an der OH-3′-Gruppe erleichtert. Auf einem weniger günstigen Wege wurde eine **11** entsprechende Verbindung von Catelani *et al.*[9] erhalten.

Für die Trisaccharidsynthese wird **13** mit **11** am günstigsten mit dem Katalysatorsystem Silbercarbonat–Silberperchlorat 20:1 in Dichlormethan–Toluol umgesetzt. Man erhält hierbei ein Gemisch der Trisaccharide **14** und **18** im Verhältnis von ~1:1 in einer Maximal-Gesamtausbeute von 43%. Das β-D-Produkt **18** läßt sich gut chromatographisch in 22% abtrennen. Das α-D-Produkt **14** fällt zunächst im Gemisch mit dem Eliminierungsprodukt von **13** an. Eine Reindarstellung von **14** gelingt durch L.c.-Trennung in 21% Ausbeute.

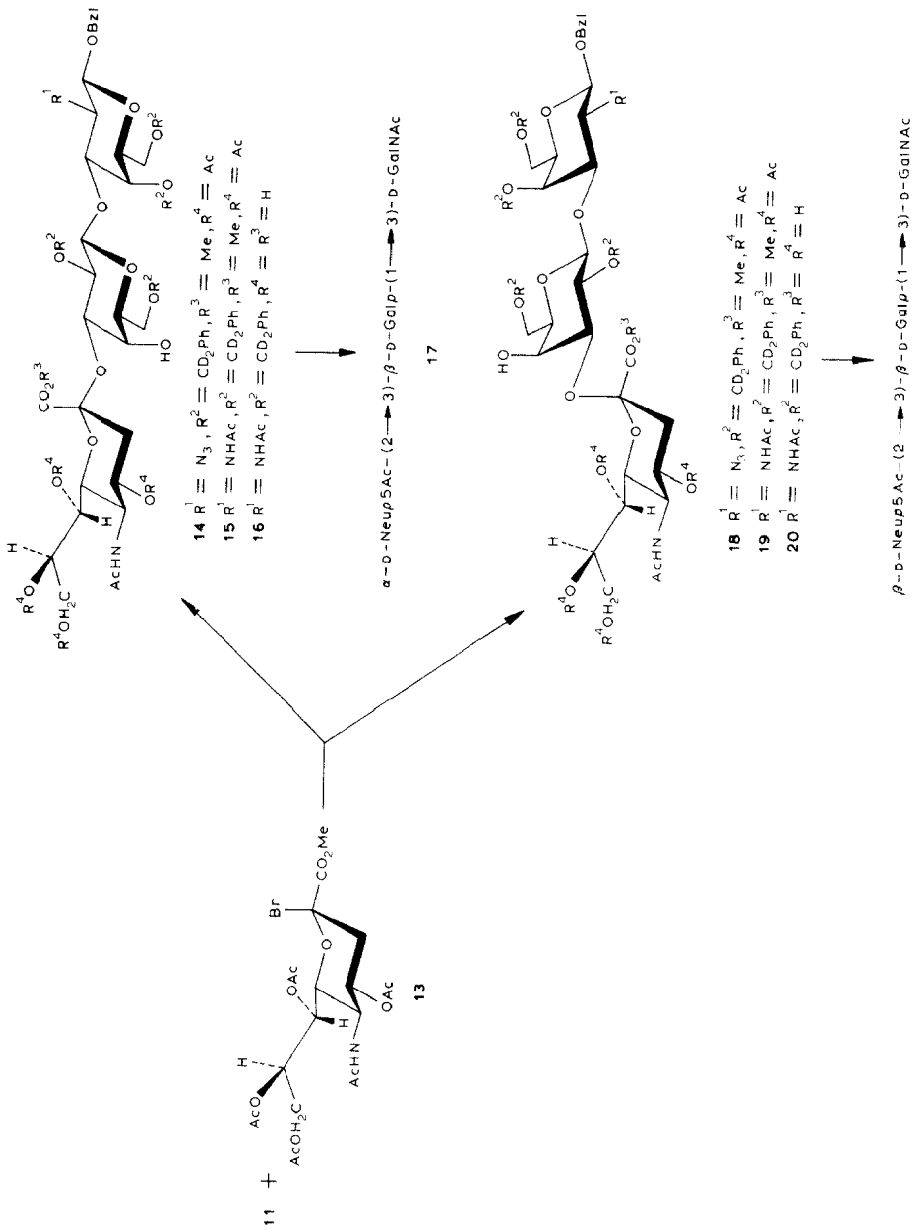
Die Zuordnung der Anomeren **14** und **18** erfolgt nach den empirischen Regeln, nach denen im α-D-Anomer das Signal von H-4″ bei höherem und das Signal von H-3″*a* bei tieferem Feld als die beiden entsprechenden Signale des β-D-Anomers liegen[6]. Man findet für H-4″ bei **14** δ 4.86 und bei **18** δ 5.42. Für H-3″*a* wird bei **14** δ 2.18 und bei **18** δ 1.95 gefunden. Die Daten sind den 2D-N.m.r.-Spektren entnommen und stellen die Zuordnung sicher.

Zur Entblockierung von **14** und **18** wird zunächst die Azidogruppe mit Schwefelwasserstoff in Pyridin–Wasser mit Zusatz von wenig Triethylamin reduziert und anschließend zu den Acetamido-Derivaten **15** und **19** *N*-acetyliert. In den Trisacchariden **15** und **19** werden mit wäßriger Natriumhydroxidlösung alle Acetylreste und der Methylester zu **16** und **20** abgespalten. Im letzten Schritt erfolgt dann die hydrogenolytische Entfernung der Benzylether-Schutzgruppen. Man gelangt auf diesem Wege zu den gewünschten freien Disacchariden **17** und **21**. Aus den 2D-N.m.r.-Spektren von **17** und **21** läßt sich die Anomeren-Zuordnung bestätigen[13]. Hierbei liegt für das α-D-Anomer das Signal von H-4″ bei höherem Feld und das Signal H-3″*e* bei tieferem Feld als die entsprechenden Signale des β-D-Anomeren (für H-4″ in **17** δ 3.53 und in **21** δ 4.01, sowie für H-3″*e* in **17** δ 2.60 und in **21** δ 2.32). Sowohl bei **17** als auch bei **21** beobachtet man in wäßriger Lösung am reduzierenden Ende ein α:β-Verhältnis von ~1:2.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Methoden. — Optische Drehungen: Perkin–Elmer Polarimeter 241 oder 243 in 1-dm-Küvetten bei 589 nm (Na-D-Linie). ^{1}H-N.m.r.-Spektren: Bruker WH 270 oder WM 400, interner Standard Tetramethylsilan (in D_2O; HOD, δ 4.64). Alle Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Aluminiumfertigfolien (Kieselgel GF_{254}; Merck) verfolgt. Detektion: U.v.-Absorption, Ansprühen mit 10%iger ethanolischer H_2SO_4 und anschließendes Erhitzen. Präparative Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh, 230–400 mesh). Alle Glycosidsynthesen wurden unter N_2-Atmosphären bei strengstem Feuchtigkeitsausschluß im Braunglaskolben durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden destilliert, für die Glycosidsynthese absolutiert und über Molekularsieb aufbewahrt.

*Benzyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-*D*-galactopyranosid* (**3**). — Benzylglycosid[5] **2** (2.0 g, 6.77 mmol; kristalline Substanz, $[\alpha]_D^{20}$ +28°, nach Zit. 8) wird in absol. Pyridin (10 mL) und absol. Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und


11
13
14 R¹ = N₃, R² = CD₂Ph, R³ = Me, R⁴ = Ac
15 R¹ = NHAc, R² = CD₂Ph, R³ = Me, R⁴ = Ac
16 R¹ = NHAc, R² = CD₂Ph, R⁴ = R³ = H
17
α-D-Neup5Ac-(2→3)-β-D-Galp-(1→3)-D-GalNAc
18 R¹ = N₃, R² = CD₂Ph, R³ = Me, R⁴ = Ac
19 R¹ = NHAc, R² = CD₂Ph, R³ = Me, R⁴ = Ac
20 R¹ = NHAc, R² = CD₂Ph, R³ = R⁴ = H
21
β-D-Neup5Ac-(2→3)-β-D-Galp-(1→3)-D-GalNAc

auf −5° abgekühlt. Das in Dichlormethan (25 mL) gelöste Benzoylcyanid (1.95 g, 14.9 mmol) wird 4 h zugetropft. Nach 24 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Ethylacetat–Petrolether 1:1.5, v/v) und überschüssiges Benzoylcyanid wird mit Methanol (20 mL) umgesetzt. Es wird *in vacuo* eingeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert und an Kieselgel chromatographiert (Petrolether–Ethylacetat 3:1, v/v); Ausb. 2.7 g (80%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −16.7° (*c* 0.46, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, $CDCl_3$): δ 7.15–7.01 (m, 5 H, Ph), 5.63 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.8, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 4.98, 4.73 (d, 2 H, *J* 11.8 Hz, CH_2Ph), 4.59 (dd, 1 H, $J_{6a,5}$ 7.0, $J_{6a,6b}$ 11.3 Hz, H-6a), 4.40 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.38 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.0 Hz, H-6b), 3.98 (ddd, 1 H, H-5), 3.76–3.70 (bm, 2 H, H-2,3), 2.80 (bs, 1 H, OH).

Anal. Ber. für $C_{27}H_{25}N_3O_7$ (503.5): C, 64.41; H, 5.00, N, 8.34. Gef.: C, 63.99; H, 4.97; N, 8.50.

*Benzyl-3-*O*-acetyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-β-*D*-galactopyranose* (**4**). — Dibenzoat **3** (20 mg, 39 μmol) wird in absol. Pyridin (1.5 mL) und Acetanhydrid (0.5 mL) gelöst und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Es wird *in vacuo* eingeengt und mit Toluol codestilliert; Ausb. 20.2 mg (95%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −25.9° (*c* 0.69, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.34–7.05 (m, 15 H, 3 Ph), 5.63 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.4, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 5.00 (d, 1 H, *J* 11.6 Hz, CH_2Ph), 4.91 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.9 Hz, H-3), 4.76 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.63 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.8, $J_{6a,6b}$ 11.4 Hz, H-6a), 4.52 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.35 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.5 Hz, H-6b), 4.09 (ddd, 1 H, H-5), 3.88 (dd, 1 H, H-2), 2.05 (s, 3 H, OAc).

Anal. Ber. für $C_{29}H_{27}N_3O_7$ (529.5): C, 65.77; H, 5.14; N, 7.93. Gef.: C, 65.79; H, 5.17; N, 7.99.

*Benzyl-2-azido-4,6-di-*O*-benzoyl-2-desoxy-3-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-β-*D*-galactopyranosyl)-β-*D*-galactopyranosid* (**6**). — Glycosylakzeptor **3** (1.58 g, 3.14 mmol), **5** (1.12 g, 2.86 mmol) und Molekularsieb 4A (Kugel, 5 g) werden in einem Braunglaskolben 6 h am Hochvakuum getrocknet. Nach Zugabe von Dichlormethan (25 mL) wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und Trimethylsilyltriflat (317.8 mg, 1.43 mmol) direkt in den Ansatz gespritzt. Die Reaktion ist nach 1 h beendet (D.c.: Petrolether–Ethylacetat 2:1, v/v); es wird mit Toluol verdünnt, mit Triethylamin neutralisiert, filtriert, *in vacuo* eingeengt und an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Petrolether–Ethylacetat 3:1, v/v); Ausb. 1.78 g (75%), farbloser Schaum, $[\alpha]_D^{20}$ +17.8° (*c* 0.36, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6) δ7.25–7.01 (m, 15 H, 3 Ph), 5.62 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.8, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.44 (dd, 1 H, $J_{1',3'}$ 10.6 Hz, H-2'), 5.43 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.4, $J_{4',5'}$ 1.0 Hz, H-4'), 5.17 (dd, 1 H, H-3'), 4.81, 4.61 (2 d, 2 H, *J* 12.0 Hz, CH_2Ph), 4.60 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, H-6a), 4.44 (d, 1 H, H-1'), 4.43 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 7.2 Hz, H-6b), 4.23 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.3 Hz, H-6'a), 4.18 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.1 Hz, H-1), 4.08 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.8 Hz, H-6b), 4.02 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-2), 3.51 (ddd, 1 H, H-5), 3.46 (ddd, 1 H, H-5'), 3.19 (dd, 1 H, H-3), 1.83, 1.76, 1.67, 1.37 (4 s, 12 H, 4 OAc).

Anal. Ber. für $C_{41}H_{43}N_3O_{16}$ (833.8): C, 59.06; H, 5.19; N, 5.04. Gef.: C, 59.11; H, 5.22; N, 5.09.

*Benzyl-2-azido-2-desoxy-3-*O*-(β-*D*-galactopyranosyl)-β-*D*-galactopyranosid*

(**7**). — Verbindung **6** (1.7 g, 2.04 mmol) wird in Methanol (25 mL) gelöst und mit 0.1M Natriummethoxidlösung (10 mL) versetzt. Nach 3 h bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v). Es wird mit Ionenaustauscher Lewatit CNP LF (H^+) neutralisiert, abfiltriert und *in vacuo* zum Sirup eingeengt; Ausb. 905 mg (97%), $[\alpha]_D^{20}$ +7.0° (*c* 0.38, Methanol).

Anal. Ber. für $C_{19}H_{27}N_3O_{10}$ (457.5): C, 49.89; H, 5.95; N, 9.18. Gef.: C, 49.92; H, 6.01; N, 9.19.

Benzyl-2-azido-2-desoxy-3-O-(3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (**8**). — Glycosid **7** (706 mg, 1.54 mmol) wird in absol. *N,N*-Dimethylformamid (16 mL) gelöst und auf 80° erwärmt. Dann werden 2,2-Dimethoxypropan (0.47 mL, 3.86 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (39 mg, 0.23 mmol) zugegeben. Nach 1 h ist die Reaktion beendet (D.c.: Toluol–Ethanol 5:1, v/v). Es wird abgekühlt, mit Triethylamin neutralisiert, *in vacuo* zum Sirup eingeengt und an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Chloroform–Methanol 2.5:1, v/v); Ausb. 628 mg (82%), Schaum, $[\alpha]_D^{23}$ +28.4° (*c* 0.62, Methanol).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{31}N_3O_{10}$ (497.5): C, 53.11; H, 6.28; N, 8.44. Gef.: C, 52.98; H, 6.01; N, 8.47.

Benzyl-4,6-di-O-acetyl-2-azido-2-desoxy-3-O-(2,6-di-O-acetyl-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl)-β-D-galactopyranosid (**9**). — Verbindung **8** (20 mg, 40 μmol) wird in absol. Pyridin (2 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.5 mL) versetzt. Nach 12 h wird *in vacuo* eingeengt und mit Toluol codestilliert; Ausb. 26 mg (98%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ +38.2° (*c* 0.28, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.20–7.03 (m, 5 H, Ph), 5.42 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.6, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 5.28 (dd, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.1, $J_{2',3'}$ 7.6 Hz, H-2'), 4.80, 4.55 (2 d, 2 H, *J* 12.0 Hz, CH_2Ph), 4.54 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 7.4, $J_{6a,6b}$ 11.6 Hz, H-6a), 4.43 (d, 1 H, H-1'), 4.40 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 4.4, $J_{6'a,6'b}$ 11.8 Hz, H-6'a), 4.30 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-6b), 4.10 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 7.3 Hz, H-6'b), 4.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.2 Hz, H-1), 3.94 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 5.4 Hz, H-3'), 3.84 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.4 Hz, H-2), 3.66 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 2.3 Hz, H-4'), 3.63 (ddd, 1 H, H-5'), 3.28 (ddd, 1 H, H-5), 3.27 (dd, 1 H, H-3), 1.85, 1.82, 1.78, 1.75 (4 s, 12 H, 4 OAc), 1.45, 1.15 (2 s, 6 H, 2 CH_3).

Anal. Ber. für $C_{30}H_{39}N_3O_{14}$ (665.6): C, 54.13; H, 5.91; N, 6.31. Gef.: C, 54.39; H, 5.99; N, 6.35.

Benzyl-2-azido-4,6-di-O-(α-$^2H_2$)benzyl-2-desoxy-3-O-[2,6-di-O-(α-$^2H_2$)benzyl-3,4-O-isopropyliden-β-D-galactopyranosyl]-β-D-galactopyranosid (**10**). — Verbindung **8** (628 mg, 1.26 mmol) wird in *N,N*-Dimethylformamid (18 mL) gelöst und auf 0° gekühlt. Nach der Zugabe von entöltem NaH (151 mg, 6.32 mmol) wird 10 min gerührt und in 15 min das in *N,N*-Dimethylformamid (2 mL) gelöste α-($^2H_2$)Benzylbromid[10] (0.75 mL, 6.32 mmol) zum Ansatz getropft. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt (D.c.: Toluol–Ethanol 10:1, v/v). Nicht verbrauchtes Benzylbromid wird mit Methanol (15 mL) umgesetzt. Es wird eingeengt, der Sirup in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gut gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet, *in vacuo* eingeengt, und an Kieselgel chromatographiert (Petrolether–Ethylacetat 4:1, v/v); Ausb. 985

mg (90%), Schaum, $[\alpha]_D^{20}$ +9.5° (*c* 0.55, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.45–7.01 (m, 25 H, 5 Ph), 4.87 (d, 1 H, *J* 12.1 Hz, CH_2Ph), 4.64 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.7 Hz, H-1'), 4.57 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.25–4.19 (m, 4 H), 3.85–3.60 (m, 6 H), 3.46 (ddd, 1 H, $J_{4',5'}$ 2.3, $J_{5',6'a}$ 4.4, $J_{5',6'b}$ 7.3 Hz, H-5'), 3.37 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.6, $J_{5,6a}$ 7.4, $J_{5,6b}$ 5.6 Hz, H-5); Lit.[9] $[\alpha]_D$ +9.5° (*c* 1.4, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{50}H_{47}D_8N_3O_{10}$ (866.0): C, 69.35; H/D, 7.32; N, 4.85. Gef.: C, 69.45; H/D, 7.35; N, 4.79.

*Benzyl-2-azido-4,6-di-*O*-(α-$^2H_2$)benzyl-2-desoxy-3-*O*-[2,6-di-*O*-(α-$^2H_2$)benzyl-β-*D*-galactopyranosyl]-β-*D*-galactopyranosid* (**11**). — Verbindung **10** (500 mg, 0.58 mmol) wird in Essigsäure (16 mL, 70%ig) aufgenommen und 2.5 h bei 70° gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (D.c.: Toluol–Ethanol 10:1, v/v) wird *in vacuo* eingeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert; Ausb. 472 mg (99%), Schaum, $[\alpha]_D^{20}$ +2.7° (*c* 0.18, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (270 MHz, C_6D_6): δ 7.40–7.15 (m, 25 H, 5 Ph), 4.87 (d, 1 H, *J* 11.9 Hz, CH_2Ph), 4.62 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.6 Hz, H-1'), 4.57 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.23 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.16 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.2 Hz, H-2), 4.08 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 2.9, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 3.75–3.60 (m, 6 H), 3.42–3.35 (m, 4 H), 2.35 (bs, 2 H, 2 OH); Lit.[9] $[\alpha]_D$ +3° (*c* 1.1, Chloroform).

Anal. Ber. für $C_{47}H_{43}D_8N_3O_{10}$ (826.0): C, 68.35; H/D, 7.19; N, 5.09. Gef.: C, 68.52; H/D, 7.24; N, 5.04.

*Benzyl-2-azido-4,6-di-*O*-(α-$^2H_2$)benzyl-2-desoxy-3-*O*-[3,4-di-*O*-acetyl-2,6-di-*O*-(α-$^2H_2$)benzyl-β-*D*-galactopyranosyl]-β-*D*-galactopyranosid* (**12**). — Verbindung **11** (20 mg, 24 μmol) wird in absol. Pyridin (2 mL) gelöst und mit Acetanhydrid (0.05 mL) versetzt. Es wird 12 h bei Raumtemp. stehengelassen, *in vacuo* eingeengt und mit Toluol codestilliert; Ausb. 21 mg (99%), $[\alpha]_D^{20}$ −9.7° (*c* 0.47, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.45–6.99 (m, 25 H, 5 Ph), 5.59 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.6, $J_{4',5'}$ 0.6 Hz, H-4'), 5.26 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.5 Hz, H-3'), 4.87 (d, 1 H, *J* 11.8 Hz, CH_2Ph), 4.69 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.58 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.22 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.7 Hz, H-1), 4.15 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.9 Hz, H-2), 4.01 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.0, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 3.82 (dd, 1 H, H-2'), 3.65 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{6a,6b}$ 9.0 Hz, H-6a), 3.61 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.6, $J_{6'a,6'b}$ 9.5 Hz, H-6'a), 3.50–3.22 (m, 5 H), 1.79, 1.59 (2 s, 6 H, 2 OAc).

Anal. Ber. für $C_{51}H_{47}D_8N_3O_{12}$ (910.0): C, 67.31; H/D, 6.98; N, 4.62. Gef.: C, 67.28; H/D, 6.88; N, 4.58.

*Methyl-(5-acetamido-4,7,8,9-tetra-*O*-acetyl-2,3,5-tridesoxy-*D*-glycero-β-*D*-galacto-2-nonulopyranosylbromid)onat* (**13**). — Die Darstellung von **13** wurde wie folgt verbessert: Der Methylester des Hexaacetats der *N*-Acetylneuraminsäure (442 mg, 0.83 mmol) wird in Dichlormethan–Ethylacetat (18 mL, 5:1, v/v) aufgenommen und mit einer Lösung von $TiBr_4$ (600 mg, 1.63 mmol) im gleichen Lösungsmittel (12 mL) versetzt. Die Reaktion ist nach 4 h bei 0–5° beendet (D.c.: Chloroform–Methanol 20:1, v/v). Es wird mit absol. Toluol (10 mL) und Dichlormethan (30 mL) verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat (20 g) beendet. Es wird über Celite filtriert, mit absol. Toluol gewaschen und *in vacuo* eingeengt; Ausb. 85%, farbloser Schaum, der unmittelbar zur Glycosidsynthese eingesetzt wird.

Benzyl-O-[*methyl*-(*5-acetamido-4,7,8,9-tetra*-O-*acetyl-3,5-didesoxy*-D-glycero-α-D-galacto-*2-nonulopyranosyl)onat*]-(*2→3*)-O-[(*2,6-di*-O-(α-$^2H_2$)*benzyl*-β-D-*galactopyranosyl*]-(*1→3*)-*2-azido-4,6-di*-O-(α-$^2H_2$)*benzyl-2-desoxy*-β-D-*galactopyranosid* (**14**). *und Benzyl*-O-[*methyl*-(*5-acetamido-4,7,8,9-tetra*-O-*acetyl-3,5-didesoxy*-D-glycero-β-D-galacto-*2-nonulopyranosyl)onat*]-(*2→3*)-O-[*2,6-di*-O(α-$^2H_2$)*benzyl*-β-D-*galactopyranosyl*]-(*1→3*)-*2-azido-4,6-di*-O-(α-$^2H_2$)*benzyl-2-desoxy*-β-D-*galactopyranosid* (**18**). — Verbindung **11** (950 mg, 1.15 mmol) wird mit Ag_2CO_3 (871 mg, 3.16 mmol), $AgClO_4$ (50.4 mg, 0.16 mmol) und gepulvertem Molekularsieb 4A (4 g) 10 h im Hochvakuum getrocknet. Das Gemisch wird in Toluol (20 mL) aufgenommen, 1 h gerührt und auf −15° abgekühlt. Das in Dichlormethan (6 mL) gelöste Bromid **13** (320 mg, 0.57 mmol) wird in 30 min zugetropft (D.c.: Chloroform–Methanol 20:1, v/V). Nach 4 h wird auf −5° erwärmt und 2 Tage gerührt. Es wird mit Dichlormethan (50 mL) verdünnt, über Celite abfiltriert und *in vacuo* zur Trockene eingeengt. Chromatographisch wird zuerst **11** abgetrennt (Petrolether–Ethylacetat 1:1.5, v/v) und anschließend das β-Produkt **18** eluiert (Toluol–Methanol 60:1, v/v). Das Trisaccharid **14** wird an einer präparativen L.c.-Säule Merck LiChrosorb Si 100 10 μm (Toluol–Ethanol 20:1, v/v; 15.75 mL/min bei 3.8 MPa) vom Eliminierungsprodukt abgetrennt.

Verbindung **14**. Ausb. 155 mg (21%), Schaum, $[\alpha]_D^{20}$ −17.5° (*c* 0.25, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.62–7.01 (m, 5 H, Ph), 5.79 (ddd, 1 H, $J_{7'',8''}$ 7.2, $J_{8'',9''a}$ 2.2, $J_{8'',9''b}$ 6.8 Hz, H-8''), 5.44 (dd, 1 H, $J_{6'',7''}$ 10.6 Hz, H-7''), 4.96 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.8 Hz, H-1'), 4.87 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CH_2Ph), 4.86 (m, 1 H, H-4''), 4.81 (dd, 1 H, $J_{9''a,9''b}$ 12.4 Hz, H-9''a), 4.58 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.44 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 9.4, $J_{3',4'}$ 3.3 Hz, H-3'), 4.39 (m, 1 H, H-5''), 4.24 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.21–4.19 (m, 4 H), 4.18 (dd, 1 H, H-9''b), 4.17 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0 Hz, H-2), 4.13 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 0.8 Hz, H-4'), 4.09 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.6, $J_{4,5}$ 0.5 Hz, H-4), 3.96 (dd, 1 H, $J_{5'',6''}$ 10.6 Hz, H-6''), 3.86 (dd, 1 H, H-2'), 3.70 (dd, 1 H, $J_{5,6a}$ 6.2, $J_{6a,6b}$ 9.4 Hz, H-6a), 3.63 (dd, 1 H, $J_{5,6b}$ 6.4 Hz, H-6b), 3.50 (dd, 1 H, H-3), 3.41 (s, 3 H, Me), 3.39 (ddd, 1 H, H-5), 2.97 (bs, 1 H, OH), 2.68 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 4.6, $J_{3''e,3''a}$ 12.8 Hz, H-3''*e*), 2.18 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 11.6 Hz, H-3''*a*), 2.05, 1.91, 1.78, 1.60, 1.58 (5 s, 15 H, 5 Ac).

Anal. Ber. für $C_{27}H_{70}D_8N_4O_{22}$ (1299.4): C, 61.93; H/D, 6.66; N, 4.31. Gef.: C, 61.81; H/D, 6.42; N, 4.28.

Verbindung **18**. Ausb. 162 mg (22%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −16.2° (*c* 0.37, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.69–7.10 (m, 5 H, Ph), 5.71 (ddd, 1 H, $J_{7'',8''}$ 4.1, $J_{8'',9''a}$ 2.6, $J_{8'',9''b}$ 8.0 Hz, H-8''), 5.67 (dd, 1 H, $J_{6'',7''}$ 2.6 Hz, H-7''), 5.42 (ddd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 11.8, $J_{3''e,4''}$ 4.4, $J_{4'',5''}$ 10.8 Hz, H-4''), 5.38 (dd, 1 H, $J_{9''a,9''b}$ 12.4 Hz, H-9''a), 4.86 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CH_2Ph), 4.85 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.4 Hz, H-1'), 4.65 (dd, 1 H, $J_{6'',5''}$ 10.4 Hz, H-6''), 4.59 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.53 (ddd, 1 H, $J_{5'',NH}$ 10.0 Hz, H-5''), 4.43 (d, 1 H, NH), 4.37 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 9.4, $J_{3',4'}$ 3.0 Hz, H-3'), 4.30 (dd, 1 H, H-9''b), 4.26 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.0 Hz, H-1), 4.23 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.0, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 4.13 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.6 Hz, H-2), 4.10 (dd, 1 H, $J_{4',5'}$ 0.6 Hz, H-4'), 4.01–3.90 (m, 5 H), 3.69 (dd, 1 H, $J_{5',6'a}$ 6.1, $J_{6'a,6'b}$ 9.2 Hz, H-6'a), 3.63 (dd, 1 H, $J_{5',6'b}$ 6.3 Hz, H-6'b), 3.38 (ddd, 1 H, H-5'), 3.33 (dd, 1 H, H-3), 3.21 (s, 3 H, Me), 2.65 (dd, 1 H, $J_{3''e,3''a}$

13.6 Hz, H-3″*e*), 1.98 (s, 3 H, OAc), 1.95 (dd, 1 H, H-3″*a*), 1.92, 1.71, 1.62, 1.58 (4 s, 12 H, 4 Ac).

Anal. Ber. für $C_{67}H_{70}D_8N_4O_{22}$ (1299.4): C, 61.93; H/D, 6.66; N, 4.31. Gef.: C, 62.08; H/D, 6.71; N, 4.28.

Benzyl-O-[*methyl-(5-acetamido-4,7,8,9-tetra*-O-*acetyl-3,5-didesoxy*-D-glycero-α-D-galacto-*2-nonulopyranosyl)onat*]-*(2→3)*-O-[*(2,6-di*-O-*(α-$^2H_2$)benzyl-β*-D-*galactopyranosyl*]-*(1→3)-2-acetamido-4,6-di*-O-*(α-$^2H_2$)benzyl-2-desoxy-β*-D-*galactopyranosid* (**15**). — Trisaccharid **14** (100 mg, 77 μmol) wird in Pyridin–Wasser (8 mL, 2:1, v/v) gelöst und mit Triethylamin (0.05 mL) versetzt. In diese Lösung wird bei Raumtemp. 45 min H_2S-Gas eingeleitet und 24 h gerührt (D.c.: Chloroform–Methanol 20:1, v/v). Es wird mit Toluol verdünnt, *in vacuo* eingeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert. Der Schwefel wird säulenchromatographisch abgetrennt (Chloroform–Methanol 200:1, v/v) und anschließend das H_2S eluiert (Chloroform–Methanol 50:1, v/v). Es wird in Methanol (4 mL) aufgenommen und mit methanolischer HCl bis pH 2–3 angesäuert. Dann wird *in vacuo* bis zur Trockene eingeengt und in Methanol–Acetanhydrid (6 mL, 5:1, v/v) innerhalb von 20 h bei Raumtemp. acetyliert (D.c.: Chloroform–Methanol 20:1, v/v). Die Lösung wird mit Toluol verdünnt, eingeengt und mehrmals mit Toluol codestilliert; Ausb. 83 mg (82%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −19.5° (*c* 0.8, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.61–7.01 (m, 5 H, Ph), 5.79 (ddd, 1 H, $J_{7'',8''}$ 6.8, $J_{8'',9''a}$ 2.4, $J_{8'',9''b}$ 7.2 Hz, H-8″), 5.48 (dd, 1 H, $J_{6'',7''}$ 2.3 Hz, H-7″), 5.22 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.1 Hz, H-1), 4.97 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.4 Hz, H-1′), 4.95 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CH_2Ph), 4.89–4.79 (m, 5 H), 4.75 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.49 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 9.4, $J_{3,4}$ 3.1 Hz, H-3), 4.49 (d, 1 H, *J* 10.0 Hz, NH), 4.35 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 1.0 Hz, H-4), 4.23 (dd, 1 H, H-2), 4.21 (dd, 1 H, $J_{9''a,9''b}$ 12.4 Hz, H-9″b), 4.11 (d, 1 H, *J* 10.1 Hz, NH), 4.01–3.75 (m, 8 H), 3.39 (s, 3 H, Me), 2.85 (bs, 1 H, OH), 2.72 (dd, 1 H, $J_{3''e,3''a}$ 12.8, $J_{3''e,4''}$ 11.0 Hz, H-3″*e*), 2.13 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 4.8 Hz, H-3″*a*), 2.05, 1.99, 1.85, 1.61, 1.60, 1.59 (6 s, 18 H, 6 Ac).

Anal. Ber. für $C_{69}H_{74}D_8N_2O_{33}$ (1315.5): C, 63.00; H/D, 6.98; B, 2.13. Gef.: C, 63.28; H/D, 7.01; N, 2.10.

Benzyl-O-*(5-acetamido-3,5-didesoxy*-D-glycero-α-D-galacto-*2-nonulopyranosylonsäure)-(2→3)*-O-[*2,6-di*-O-*(α-$^2H_2$)benzyl-β*-D-*galactopyranosyl*]-*(1→3)-2-acetamido-4,6-di*-O-*(α-$^2H_2$)benzyl-2-desoxy-β*-D-*galactopyranosid* (**16**). — Eine Lösung von Verbindung **15** (61.4 mg, 47 μmol) in Methanol (4 mL) wird mit einer M NaOH-Lösung (0.5 mL) versetzt. Die Reaktion ist nach 4 h bei Raumtemp. beendet (D.c.: Butanol–Essigsäure–Wasser 5:2:2, v/v). Es wird mit Ionenaustauscher Lewatit CNP LF (H^+) neutralisiert, filtriert und *in vacuo* zum Sirup eingeengt; Ausb. 51.8 mg (98%), $[\alpha]_D^{20}$ −13.0° (*c* 0.5, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, CD_3OD): δ 7.45–7.19 (m, 5 H, Ph), 4.82, 4.57 (2 d, 2 H, *J* 12.8 Hz, CH_2Ph), 4.54 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.9 Hz, H-1), 4.41–4.31 (m, 2 H), 4.10 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{3,4}$ 3.2 Hz, H-3), 4.07 (dd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8 Hz, H-4), 3.96 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.0, $J_{4',5'}$ 0.6 Hz, H-4′), 3.81–3.40 (m, 13 H), 2.65 (dd, 1 H, $J_{3''e,3''a}$ 13.2, $J_{3''e,4''}$ 11.4 Hz, H-3″*e*), 1.95 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 4.8 Hz, H-3″*a*), 2.01, 1.79 (2 s, 6 H, 2 NAc).

Anal. Ber. für $C_{60}H_{64}D_8N_2O_{19}$ (1133.3): C, 63.59; H/D, 7.11; N, 2.47. Gef.:

C, 63.41; H/D, 7.01; N, 2.39.

O-*(5-Acetamido-3,5-didesoxy*-D-glycero-α-D-galacto-*2-nonulopyranosylonsäure)-(2→3)*-O-β-D-*galactopyranosyl-(1→3)-2-acetamido-2-desoxy*-D-*galactopyranose* (**17**). — Verbindung **16** (45.6 mg, 40 μmol) wird in Methanol–Wasser (8 mL, 2:1, v/v) gelöst und mit Pd–C-Katalysator (80 mg, 10% Pd-Gehalt) versetzt. Unter Rühren wird 24 h bei Raumtemperatur mit 2.0 MPa H_2-Überdruck hydriert (D.c.: Butanol–Essigsäure–Wasser 5:2:2, v/v). Es wird mit Methanol und Wasser verdünnt, filtriert und *in vacuo* bei 25° (Badtemp.) eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung an Sephadex G-10 wird erneut auf die Hälfte des Volumens eingeengt und das Produkt gefriergetrocknet; Ausb. 21.7 mg (80%), amorphe Substanz, $[\alpha]_D^{20}$ +19.1° (*c* 0.27, Wasser), das α,β-Verhältnis beträgt 1:2; ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, D_2O): δ 5.06 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1α), 4.49 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.3 Hz, H-1β), 4.40 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-1'), 4.11 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.8 Hz, H-2α), 3.82 (m, 1 H, H-2β), 3.53 (m, 1 H, H-4''), 3.38 (m, 1 H, H-2'), 2.60 (dd, 1 H, $J_{3''e,3''a}$ 12.2, $J_{3''e,4''}$ 4.4 Hz, H-3''*e*), 1.87 (bs, 6 H, 2 NAc), 1.62 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 11.2 Hz, H-3''*a*).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{42}N_2O_{19}$ (674.6): C, 44.51; H, 6.27; N, 4.15. Gef.: C, 44.60; H, 6.29; N, 4.13.

Benzyl-O-[*methyl-(5-acetamido-4,7,8,9-tetra*-O-*acetyl-3,5-didesoxy*-D-glycero-β-D-galacto-*2-nonulopyranosyl)onat*]-*(2→3)*-O-[*2,6-di*-O-*(α-*$^2H_2$*)benzyl-β*-D-*galactopyranosyl*]-*(1→3)-2-acetamido-4,6-di*-O-*(α-*$^2H_2$*)benzyl-2-desoxy-β*-D-*galactopyranosid* (**19**). — Verbindung **18** (120 mg, 92 μmol) wird analog zur Darstellung von **15** umgesetzt; Ausb. 104 mg (86%), Sirup, $[\alpha]_D^{20}$ −20.6° (*c* 0.45, Chloroform); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, C_6D_6): δ 7.55–7.00 (m, 5 H, Ph), 5.87–5.85 (m, 2 H), 5.82 (m, 1 H, H-8''), 5.79 (m, 1 H, H-7''), 5.47 (ddd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 11.5, $J_{3''e,4''}$ 4.6, $J_{4'',5''}$ 10.4 Hz, H-4''), 5.18 (dd, 1 H, $J_{5'',6''}$ 10.4, $J_{6'',7''}$ 2.2 Hz, H-6''), 5.17 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 8.0 Hz, H-1'), 5.06 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 10.0, $J_{3,4}$ 3.0 Hz, H-3), 4.95 (d, 1 H, *J* 12.0 Hz, CH_2Ph), 4.90–4.80 (m, 2 H), 4.88 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.8 Hz, H-1), 4.68 (m, 1 H, H-5''), 4.54 (d, 1 H, CH_2Ph), 4.44 (ddd, 1 H, $J_{4,5}$ 0.8, $J_{5,6a}$ 6.0, $J_{5,6b}$ 6.8 Hz, H-5), 4.30–4.25 (m, 2 H), 4.24 (dd, 1 H, H-4), 3.95–3.62 (m, 7 H), 3.80 (dd, 1 H, $J_{2',3'}$ 10.0 Hz, H-2'), 3.41 (s, 3 H, Me), 2.96 (dd, 1 H, $J_{3''e,3''a}$ 12.1 Hz, H-3''*e*), 2.11 (s, 3 H, Ac), 2.08 (dd, 1 H, H-3''*a*), 1.99, 1.88, 1.81, 1.70, 1.59 (5 s, 15 H, 3 Ac).

Anal. Ber. für $C_{69}H_{47}D_8N_2O_{23}$ (1315.4): C, 63.00; H/D, 6.98; N, 2.13. Gef.: C, 63.15; H/D, 7.01; N, 2.11.

Benzyl-O-*(5-acetamido-3,5-didesoxy*-D-glycero-β-D-galacto-*2-nonulopyranosylonsäure)-(2→3)*-O-[*2,6-di*-O-*(α-*$^2H_2$*)benzyl-β*-D-*galactopyranosyl*]-*(1→3)-2-acetamido-4,6-di*-O-*(α-*$^2H_2$*)benzyl-2-desoxy-β*-D-*galactopyranosid* (**20**). — Verbindung **19** (67.9 mg, 52 μmol) wird analog wie bei **16** zu **20** umgesetzt; Ausb. 56.6 mg (97%), $[\alpha]_D^{20}$ −5.4° (*c* 0.43, Methanol); ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, CD_3OD): δ 7.58–7.19 (m, 5 H, Ph), 4.81, 4.51 (2 d, 2 H, *J* 11.9 Hz, CH_2Ph), 4.50 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.4 Hz, H-1'), 4.39–4.31 (m, 2 H), 4.34 (m, 1 H, H-5''), 4.32 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 7.9 Hz, H-1), 4.18 (dd, 1 H, $J_{3',4'}$ 3.2, $J_{4',5'}$ 0.6 Hz, H-4'), 4.04 (m, 1 H, H-4''), 3.80–3.50 (m, 12 H), 3.40–3.35 (m, 2 H), 2.74 (dd, 1 H, $J_{3''e,3''a}$ 13.0, $J_{3''e,4''}$ 11.2 Hz, H-3''*e*), 1.95, 1.65 (2 s, 6 H, 2 NAc), 1.62 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 4.7 Hz, H-3''*a*).

Anal. Ber. für $C_{60}H_{64}D_8N_2O_{19}$ (1133.3): C, 63.59; H/D, 7.11; N, 2.47. Gef.: C, 63.61; H/D, 7.15; N, 2.50.

O-*(5-Acetamido-3,5-didesoxy*-D-glycero-*β*-D-galacto-*2-nonulopyranosylon-säure)-(2→3)*-O-*β*-D-*galactopyranosyl-(1→3)-2-acetamido-2-desoxy*-D-*galacto-pyranose* (**21**). — Verbindung **20** (51.2 mg, 45 μmol) wird wie bei **17** beschrieben umgesetzt; Ausb. 25.9 mg (85%), amorphe Substanz, $[\alpha]_D^{20}$ +5.7° (*c* 0.45, Wasser), das α,β-Verhältnis beträgt 1:2; ^{1}H-N.m.r. (400 MHz, D_2O): δ 5.09 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 3.6 Hz, H-1α), 4.53 (d, 1 H, $J_{1,2}$ 8.4 Hz, H-1β), 4.39 (d, 1 H, $J_{1',2'}$ 7.6 Hz, H-1'), 4.12 (dd, 1 H, $J_{2,3}$ 11.0 Hz, H-2α), 4.01 (m, 1 H, H-4''), 3.90 (dd, 1 H, $J_{3,4}$ 3.0 Hz, H-3α), 3.82 (m, 1 H, H-2β), 3.45 (m, 1 H, H-2'), 2.32 (d, 1 H, $J_{3''e,3''a}$ *12.8*, $J_{3''e,4''}$ 4.8 Hz, H-3''*e*), 1.95, 1.94 (2 s, 6 H, 2 NAc), 1.53 (dd, 1 H, $J_{3''a,4''}$ 11.0 Hz, H-3''*a*).

Anal. Ber. für $C_{25}H_{42}N_2O_{19}$ (674.6): C, 44.51; H, 6.27; N, 4.15. Gef.: C, 44.61; H, 6.25; N, 4.13.

DANK

Frau M. Raatz sei für ihre engagierte Mitarbeit gedankt. Dr. V. Sinnwell danken wir für die Aufnahme der 2D-N.m.r.-Spektren, Dr. Y. Shitori, MECT, Tokio, sind wie für die Bereitstellung von *N*-Acetylneuraminsäure zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1 H. PAULSEN, B. HELPAP UND J. P. LORENTZEN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1987) 431–437.
2 R. SCHAUER, *Sialic Acids, Cell. Biol. Monogr.*, Vol. 10, Springer, Wien, 1982; siehe weitere Literatur.
3 H. PAULSEN UND J.-P. HÖLCK, *Carbohydr. Res.*, 109 (1982) 89–107; H. PAULSEN UND M. PAAL, *Carbohydr. Res.*, 135 (1984) 71–84; V. V. BENCOMO, J. C. JACQUINET UND P. SINAŸ, *Carbohydr. Res.*, 116 (1983), c9–c12.
4 H. PAULSEN UND M. SCHULTZ, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1986) 1435–1447; *Carbohydr. Res.*, 159 (1987) 37–52; V. V. BENCOMO UND P. SINAŸ, *Glycoconjugate J.*, 1 (1984) 5–8.
5 H. PAULSEN, U. VON DEESSEN UND H. TIETZ, *Carbohydr. Res.*, 137 (1985) 63–77.
6 H. PAULSEN UND H. TIETZ, *Carbohydr. Res.*, 125 (1984) 47–64.
7 T. OGAWA UND M. SUGIMOTO, *Carbohydr. Res.*, 135 (1985) c5–c9.
8 H. PAULSEN UND U. VON DEESSEN, *Carbohydr. Res.*, 146 (1986) 147–153.
9 G. CATELANI, A. MARRA, F. PAQUET UND P. SINAŸ, *Carbohydr. Res.*, 155 (1986) 131–140; *Gazz. Chim. Ital.*, 115 (1985) 565–567.
10 H. PAULSEN UND M. PAAL, *Carbohydr. Res.*, 135 (1984) 53–69.
11 H. PAULSEN, W. RÖBEN UND F. R. HEIKER, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3679–3680.
12 H. PAULSEN, D. HADAMCZYK, W. KUTSCHKER UND A. BÜNSCH, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1985) 129–141.
13 U. DABROWSKI, H. FRIBOLIN, R. BROSSMER UND M. SUPP, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 4637–4640.